

# HUTNIK

CZASOPISMO POŚWIĘCONE SPRAWOM HUTNICTWA POLSKIEGO

ROK XIII

KATOWICE 1946

ZESZYT 2

inż. J. KWIATKOWSKI

## O produkcji magnezu



Magnez i jego stopy należą do najmłodszych i najlżejszych metali technicznych. C. wł. jego w stanie czystym wynosi 1,7 zaś w stopach o podstawie magnezowej typu „Elektron“ — 1,8.

Magnez po raz pierwszy został otrzymany w roku 1808 przez Davy'ego w postaci amalgamatu, a następnie przez Bussy'ego w roku 1830, drogą redukcji bezwodnego chlorku magnezu parą potasu.

Poważniejsze prace nad produkcją magnezu w skali przemysłowej prowadzili Caron i Saint Clair Devill, którzy w roku 1857 podali główne zasady jego wydobywania, a mianowicie, redukowano bezwodny chlorek magnezu zamiast potasem — sodem w obecności  $\text{CaF}_2$ , a następnie metal oddestylowywano.

Powyższy sposób otrzymywania magnezu znalazł początkowo przemysłowe zastosowanie we Francji, Anglii i U. S. A., gdzie wybudowano małe fabryczki, odpowiednio pod Paryżem, w „Patricroft“ k/Manchesterem i w Bostonie. Koncepcje Davy'ego otrzymywania magnezu na drodze elektrolitycznej podjęli Faraday, a później Bunsen, któremu udało się w skali laboratoryjnej, otrzymać metaliczny magnez przez elektrolizę stopionego, bezwodnego chlorku magnezu.

W roku 1886 został po raz pierwszy skonstruowany elektrolizer przez Fischer'a i Grätzel'a o charakterze przemysłowym i opierając się na tym typie, wybudowano pierwszą fabrykę magnezu w Hamelingen k/Bremy. Ponieważ sposób elektrolitycznego otrzymywania magnezu okazał się w technice łatwiejszym do przeprowadzenia, a zatem i rentowniejszym, przeto wyrugował on poprzednią metodę chemiczną, redukcyjną, a z biegiem lat stał się jedynym przemysłowym sposobem fabrykacji magnezu w świecie. Pierwsze stopy magnezowe ukazały się na międzynarodowej wystawie we Frankfurcie n/M pod nazwą „Elektro-me-

tall“, wyprodukowane przez fabrykę Griesheim-Elektron, które z uwagi na lekkość i dobre własności wytrzymałościowe, wróżyły duże zastosowanie w przemyśle — szczególnie w awiacji i automobilizmie.

Do roku 1914 Niemcy były jedynym państwem, które produkowało magnez i jego stopy, strzegąc zadrośnie wszystkich tajemnic fabrykacji. Dopiero potrzeby wojenne zmusiły państwa koalicyjne do przystąpienia do gruntownych prac nad opracowaniem metody otrzymywania magnezu, w rezultacie czego we Francji w zakładach Claveaux i Saint Jean de Maurienne przystąpiono w roku 1916 do fabrykacji magnezu, zaś w tymże czasie w starych zakładach Patricroft w Anglii oraz w U. S. A. przystąpiono do montowania nowych hut magnezu.

Już w roku 1917 na terenie Anglii i U. S. A. stanęło gotowych 5 fabryk magnezu, z których największą produkcję daje Dow. Chemical Company.

W tym czasie Niemcy pozbawione surowca aluminiowego rozwijają produkcję magnezu, stosując jego stopy do szybko rozwijającego się przemysłu samolotowego i samochodowego oraz pirotechnicznego. Po pierwszej wojnie światowej I. G. Farbenindustrie w Niemczech i J. d'Alais Froges et Camergue we Francji udoskonalają sposoby produkcji magnezu i jego stopów, znajdując dla nich coraz szersze zastosowanie w przemyśle przetwórczym (samoloty, samochody), chemicznym (syntezy organiczne), metalurgicznym (odtleniacz stali i metali kolorowych), w pirotechnice (rakiety), włókienniczym (wrzeciona i t. d.), przy budowie okrętów (podstawy do maszyn, przyrządy pomiarowe itp), w fotografii, radiotechnice i w całym szeregu innych drobnych aparatach, jak np. przy budowie aparatów telefonicznych, rafonefonów, syren samochodowych itp. Ostatnia

wojna światowa — jakkolwiek brak jeszcze danych statystycznych — musiała z całą pewnością spowodować silny rozwój przemysłu magnezowego i jego stopów wśród państw wojujących, wobec niebywałego dotąd zastosowania w tak ogromnych rozmiarach zrzutów bomb zapalających, rakiet i tak szalonej rozbudowy lotnictwa, automobilizmu i innego sprzętu, gdzie stopy te mają szerokie zastosowanie.

### Rudy magnezowe

Magnezu w stanie czystym, samorodnym, nie spotyka się nigdzie w przyrodzie, natomiast występuje on dość obficie w postaci różnorodnych związków, stanowiąc jako pierwiastek ok. 1,94% składu skorupy ziemskiej. Z pomiędzy metali przemysłowych, zajmuje on trzecie miejsce po aluminium i żelazie (co do procentowej zawartości w skorupie ziemskiej), zaś jako pierwiastek — ósme miejsce, co ilustrują niżej podane tabelki nr. 1 i 2.

Tabela 1.

Zawartość pierwiastków w skorupie ziemskiej w procentach

L. p.	Pierwiastek	Zawartość w %
1.	Tlen	49,42
2.	Krzem	25,75
3.	Aluminium	7,51
4.	Żelazo	4,70
5.	Wapń	3,39
6.	Sód	2,64
7.	Potas	2,40
8.	Magnez	1,94
9.	Inne	2,15
		Suma 100,00

Tablica 2.

Zawartość metali przemysłowych w skorupie ziemskiej

L. p.	Metale	Procentowa zawartość
1.	Aluminium	7,51
2.	Żelazo	4,70
3.	Magnez	1,94
4.	Tytan	0,58
5.	Mangan	0,08
6.	Chrom	0,0333
7.	Nikiel	0,018
8.	Vanad	0,016
9.	Miedź	0,010
10.	Cynk	0,0057
11.	Wolfram	0,0050
12.	Ołów	0,0008
13.	Molibden	0,00072
14.	Cyna	0,00060
15.	Antymon	0,00023

L. p.	Metale	Procentowa zawartość
16.	Kadm	0,000011
17.	Srebro	0,000004
18.	Bismut	0,0000034
19.	Rtęć	0,0000027
20.	Złoto	0,0000001
21.	Platyna	0,00000002

### 1) Związki chlorowe

- Biszofit ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) występuje w morzach i jeziorach słonych jako sól rozpuszczona, zaś w stanie stałym często w postaci cienkich przerostów w złożach soli potasowych, kizerytów lub karnalitów.
- Karnalit ( $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Duże pokłady znajdują się w Niemczech w Strassfurcie, w Rosji (złoża solikamskie) i innych krajach ( $KCl = 26,8\%$ ;  $MgCl_2 = 34,3\%$ ;  $H_2O = 38,9\%$ ).
- Tachyhydrit ( $2 MgCl_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12 H_2O$ ). Występuje często w postaci cienkich przerostów naprzemian w złożach karnalitu (Strassfurt) i Kizerytu. ( $Mg = 9,7\%$ ;  $Ca = 7,7\%$ ;  $Cl = 40,9\%$ ;  $H_2O = 42,2\%$ ).

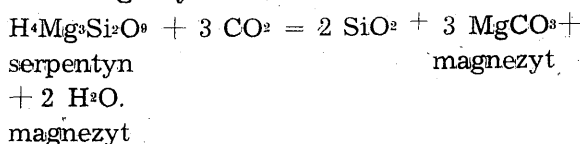
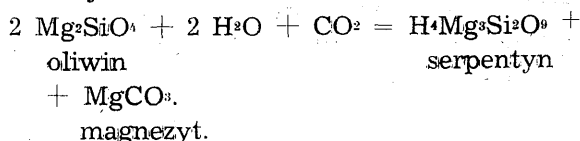
### 2) Związki siarkowe

- Vanthofit ( $3 Na_2 SO_4 \cdot MgSO_4$ ).
- Langbeinit ( $K_2SO_4 \cdot 2 MgSO_4$ ) występuje w sąsiedztwie złóż soli potasowych i karnalitów.
- Kizeryt ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) występuje przy pokładach soli potasowych i karnalitach (Stassfurt, Kałusz, Stebnik).
- Hexahydrit ( $MgSO_4 \cdot 6 H_2O$ ) występuje w brytyjskiej Columbii ( $MgO = 17,5\%$ ;  $SO_3 = 34,5\%$ ;  $H_2O = 46,4\%$ ;  $SiO_2 = 1,8\%$ ).
- Epsomit ( $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ ) występuje w Strassfurcie, Kanadzie i innych miejscowościach.
- Cupromagnesit ( $Cu, Mg SO_4 \cdot 7 H_2O$ ).
- Mooreit ( $8 Mg, Mn, Zn SO_4 \cdot 11 H_2O$ ) występuje też ostatni w kopalniach cynku w stanie Now Jersey w postaci biało-szklistych kryształów ( $MgO = 25,4\%$ ;  $MnO = 11,9\%$ ;  $ZnO = 24,5\%$ ;  $SO_3 = 11\%$ ;  $H_2O = 27\%$ ).
- Kainit ( $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3 H_2O$ ).
- Polihalit ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2 CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ ).
- Leonit ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4 H_2O$ ).
- Leweit ( $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2,5 H_2O$ ).
- Astrakanit ( $Na_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4 H_2O$ ).
- Szenit ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6 H_2O$ ).

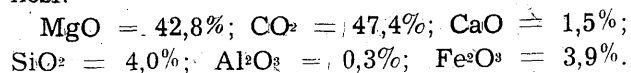
- o) Busingaulsit  $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .  
 p) Krugit  $(\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O})$ .  
 r) Pikeringit  $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot 24 \text{H}_2\text{O})$ .  
 s) Redingtonit  $(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Mg}) \text{O} \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe})_2 \text{O}_3 \cdot 4 \text{SO}_3 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$ .  
 t) Sonomait  $(3 \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SO}_3 \cdot 33 \text{H}_2\text{O})$ .  
 u) Dumreicherit  $(4 \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SO}_3 \cdot 36 \text{H}_2\text{O})$ .  
 w) Aromit  $(6 \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9 \text{SO}_3 \cdot 54 \text{H}_2\text{O})$ .  
 i wreszcie Stiwenit  $(\text{Al}_2 \cdot \text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O})$  Rubrit  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$  i wiele innych połączeń.

### 3) Związki węglanowe

- a) Magnezyt  $(\text{MgCO}_3)$  występuje w Rosji, Austrii, Czechosłowacji, Polsce, Grecji, Jugosławii, Italii, U. S. A., Kanadzie, Mandżurii, Małej Azji, Indiach bryt. zwykle z serpentynami w sąsiedztwie oliwinów tak, że niektórzy geolodzy sądzą nawet, iż serpentyn i magnezyt tworzą się równocześnie z oliwinu w/g reakcji:



Przeciętny skład chemiczny magnezytu wynosi:



Światowa produkcja w roku 1934 wynosiła 1.600.000 ton z czego Austria i Węgry wydobyły 230.036 ton, Czechosłowacja 83.000 ton, Rosja 482.000 ton, U.S.A. 91.000 ton, Grecja 70.000 ton, i Mandżuria 75.660 ton.

W tym okresie cena eksportowa cegieł magnezytowych do różnych krajów, wahała się od 320 do 620 szylingów/1 t. (do Polski 350 szylingów/1 t., do Meksyku 620 szylingów).

- b) Dolomit  $(\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3)$  o przeciętnym składzie chemicznym:  $\text{MgCO}_3 = 37,3\%$ ;  $\text{CaCO}_3 = 57,2\%$ ;  $\text{SiO}_2 = 2,8\%$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1,1\%$ . Wilgoć = 1,6%. Występuje obficie w różnych krajach, jak w Rosji, Polsce, Austrii, Italii, Szwajcarii itd. Powstał on prawdopodobnie wg. reakcji (K. Redlich)  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 = \text{Mg} \cdot \text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{CaSO}_4$ .

- c) Northupit  $(2 \text{MgCO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{NaCl})$  o przeciętnym składzie chem.:  $\text{MgO} = 15,9\%$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 35,5\%$ ;  $\text{CO}_2 = 33,5\%$ ;  $\text{SO}_3 = 15\%$ , występuje razem z northupitem w Kalifornii.

- d) Artynit  $(\text{MgOH})_2 \text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  o średnim składzie chemicznym:  $\text{MgO} = 41,3\%$ ;  $\text{CO}_2 = 22,3\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 35,0\%$  występuje w kopalniach azbestu we Włoszech.

- e) Hydromagnezyt  $\text{Mg}_2(\text{MgOH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  o przeciętnym składzie chem.:  $\text{MgO} = 43,5\%$ ;  $\text{CO}_2 = 36,3\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 20,3\%$ , występuje we Włoszech w złożach serpentynów, azbestu i kalcytu.

- f) Brungnatelit  $[(\text{MgOH})_2\text{CO}_3 \cdot 4 \text{Mg}(\text{OH})_2 \text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$  i Stychtyt  $[(\text{MgOH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ , występuje w serpentynach, pierwszy w Lombardii, drugi w Tasmanii.

### 4) Związki krzemowe

Należą do nich: Oliwin  $(\text{Mg}_2\text{SiO}_4)$ ; Serpentytyn  $(\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9)$ ; Laukotyl  $(\text{Mg}_3(\text{Al}, \text{Fe})\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9)$ ; Iskhyldyt  $(\text{Mg}_{15}\text{H}_{20}\text{Si}_{11}\text{O}_4)$ ; Zeblicyt  $(6 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O})$ ; Limbachit  $(3 \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O})$ ; Pilolit  $(\text{Mg}_2\text{AlH}_3\text{Si}_5\text{O}_{21})$  i Pikrosmin  $(\text{Mg}_4\text{H}_4\text{Si}_5\text{O}_{15})$  oraz wiele innych, bardzo złożonych związków krzemowych.

Pozatym występują jeszcze związki borowe (Ludwigit  $3 \text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ), fosforowe (Wagnezyt —  $\text{Mg}(\text{MgF})\text{PO}_3$ ), arsenowe (Roselit —  $(\text{Ca Mg Co})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) i szereg innych.

Z powyższego zestawienia poszczególnych grup minerałów widać, że magnez jest dość rozpowszechniony w przyrodzie i występuje w połączeniu z różnymi grupami kwasowymi w postaci pojedynczych lub bardzo złożonych soli. Do produkcji magnezu stosuje się obecnie wyłącznie związki chlorowe i węglanowe z uwagi na wielkość zalegania pokładów tych rud, jak i prostotę ich przeróbki do elektrolizy. Niemniej jednak należy zauważyć, że przydatność tego lub innego rodzaju rudy do produkcji magnezu nie należy z góry przesądzać, gdyż zależy to w pierwszym rzędzie od metody, jaka w przyszłości może być w tym celu opracowana, szczególnie, gdy będzie chodziło o ewentualną produkcję innego pierwiastka, który wchodzi w skład danego minerału.

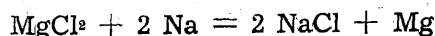
Obecnie mówimy o eksploatacji rud chlorowych i węglanowych do produkcji magnezu jedynie tylko dlatego, że do ich przeróbki są dostosowane metody i powszechnie stosowane w wielkim przemyśle.

## Metody otrzymywania magnezu

Otrzymywanie czystego magnezu metalicznego następcza bardzo wiele trudności, to też liczni badacze, chcąc je ominąć szukali najrozmaitszych dróg, aby dojść do celu możliwie łatwym i krótkim sposobem. Stąd powstała niezliczona ilość różnych mniej lub więcej udanych koncepcji, wydano wiele patentów możliwych lub nienadających się do realizacji, a z powodzi tych pomysłów wyłaniają się w syntezie trzy zasadnicze kierunki, wg. których płynęła twórcza myśl ludzka do odnalezienia najlepszej metody przemysłowego otrzymywania magnezu.

Pierwszy kierunek, to sposób produkowania metalu na drodze chemicznej przez redukcję bezwodnego chlorku magnezu ( $MgCl_2$ ) parą potasu lub sodem w tyglu grafitowym w obecności  $CaF_2$  w temp. czerwonego żaru. Fluorek wapnia używano tu w tym celu, ażeby powstające kulki magnezu łatwiej zlewały się ze sobą i tworzyły zbitą masę metalu.

Proces ten przebiegał wg. następującej reakcji:



Metoda otrzymywania magnezu na drodze chemicznej nie znalazła szerszego zastosowania w przemyśle (poza paroma małymi, krótko pracującymi w zaraniu tworzenia się przemysłu magnezowego fabryczkami) z uwagi na konieczność stosowania do tego celu zbyt kosztownego środka redukującego (K, Na).

Drugi kierunek, który do tej pory rozwija się, lecz nie zdołał wyjść jeszcze poza ramy prób laboratoryjnych lub półtechnicznych, to sposób otrzymywania magnezu na drodze elektrotermicznej.

W zasadzie, ogólnie biorąc polega on na tym, że  $MgO$  lub inny związek poddaje się w piecu elektrycznym przy b. wysokiej temperaturze redukcji za pomocą różnych środków redukujących, a powstającą parę magnezu, skrapla się szybko w specjalnym zbiorniku (intensywnie ochłodzonym wodą) w postaci drobnego pyłu, którego średnica nie dochodzi do 0,1 mikrona. Z uwagi na to, że podejścia do rozwiązania tego zagadnienia są bardzo interesujące, a niektóre z nich wróżą dość pomyślne horoskopy na przyszłość, będę się starał poniżej możliwie wyczerpująco omówić każdą z nich osobno.

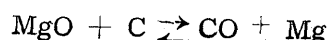
### 1) Redukcja $MgO$ za pomocą węgla (C)

Otrzymywanie magnezu drogą bezpośredniej redukcji  $MgO$  węglem wzbudza duże zainteresowanie w świecie przemysłowym, z uwagi

na dużą prostotę samego procesu jak i spodziewaną stąd niską cenę samej produkcji tego metalu. Sam proces przeprowadza się w ten sposób, że wypalony, dobrze zmielony magnezyt miesza się z proszkiem węgla drzewnego, sprasowuje mieszaninę w drobne kostki, załadowuje do pieca elektrycznego i ogrzewa powyżej  $2000^\circ C$ .

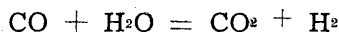
Piec ten jest silnie uszczelniony i zabezpieczony od wkradania się z zewnątrz dziłkiego powietrza, po czym z samej przestrzeni reakcyjnej usuwa się gazy pompą próżniową.

Po dojściu — wewnątrz pieca — temperatury do  $1800^\circ C$ , rozpoczyna się reakcja wg. równania:



przyczym magnez wydziela się w postaci pary i wędruje wraz z  $CO$  do komory, gdzie metal ochładza się i skrapla w postaci drobnego pyłu. Jednak badania laboratoryjne amerykańskich uczonych wykazały, że skoro pary magnezu i  $CO$  opuszczą strefę reakcyjną i zaczną się oziębiać np. poniżej  $1800^\circ C$ , wówczas reakcja odwraca się na lewo i tworzy się ponownie  $MgO$  i  $C$ . Mimo zastosowania tu b. szybkiego sposobu kondensacji pary  $Mg$ , zdołano uzyskać zaledwie 20% metalu w postaci subtelnego proszku, nadającego się do przetopienia w bloki, reszta zaś 80% stanowiła pył powierzchniowo oksydowany, podobny do niebieskiego pyłu w metalurgii cynku. Ustalono zatem, że reakcja przebiega korzystnie na prawo w temp. powyżej  $2000^\circ C$ , zaś poniżej  $1800^\circ C$  odwraca się. Proces ten prowadzony jest zwykle przy dużej próżni dochodzącej do 2 mm sł. Hg. Dalsze badania nad otrzymaniem magnezu z  $MgO$  drogą redukcji węglem prowadziło Austr.-Amerykańskie Towarzystwo Magnezytowe i na przestrzeni ostatnich lat przed wojną (1935—1938) doprowadziło je do dość interesujących wyników. Najpierw ustalono, że reakcja  $MgO + C = CO + Mg$  przebiega najkorzystniej w temp.  $2200—2300^\circ C$ , przy czym chcąc zapobiec reoksydacji przy ochładzaniu pary magnezu, zaczęto stosować gaz obojętny w postaci wodoru. Sposób ten nie dał pożądanego wyniku, gdyż tworzące się kuleczki metalu były pokryte błoną pyłu  $MgO$ , co utrudniało stapianie metalu. Dopiero gdy zaczęto ochładzać gwałtownie pary magnezu zaraz po wyjściu ich z pieca od temp.  $2300^\circ C$  do temp.  $200^\circ C$  w strumieniu wodoru t. zn. gdy b. szybko przekroczono zakres temperatur dla fazy gazowej metalu, wówczas zdołano uzyskać ok. 95% metalu w postaci pyłu, który po uwolnieniu go na filtry od miesza-

niny gazu  $\text{CO} + \text{H}_2$  aglomeruje się i poddaje procesowi destylacji. W ten sposób tylko ok. 5% pary magnezu uległo reoksydacji. zamiast 80% — gdy nie stosowano inertnego gazu i szybkiego sposobu ochładzania. (Samó stapianie otrzymywanego pyłu drogą normalną napotykało na znaczne trudności! Wychodzącą z filtra mieszaninę gazów  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$  zadaje się parą wodną, utlenia się  $\text{CO}$  na  $\text{CO}_2$  wg. reakcji:



poczym w wodzie pod ciśnieniami rozpuszcza się  $\text{CO}_2$  i usuwa z procesu a wolny wodór osuszony od  $\text{H}_2\text{O}$  zwraca do procesu.

Zaglomerowany pył, który wg. F. Hansging' posiada od 5—10% zanieczyszczeń głównie w postaci  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  i  $\text{Si}$  poddaje się procesowi destylacji, celem usunięcia tych zanieczyszczeń i otrzymania magnezu w postaci kuleczek dochodzących do średnicy 10—20 mm. Otrzymany w tej postaci magnez już łatwo przetapia się i odlewa w bloki. Sam proces destylacji, polega na tym, że aglomerat umieszcza się w rurze destylacyjnej, podgrzewa go do temp.  $675^\circ\text{C}$  (powyżej punktu topliwości) a po usunięciu powietrza i zastąpieniu go gazem obojętnym (najlepiej argonem wg. J. Herenguel'a) wytwarza się próżnię dochodzącą do ciśnienia 2—10 mm sł. Hg.

Przy powyższej temperaturze i ciśnieniu, pary metalu wydzielają się intensywnie i przechodzą do oziębiacza, gdzie na jego ściankach skraplają się w postaci kuleczek lub dużych dendrytów, spadających stopniowo na dno zbiornika.

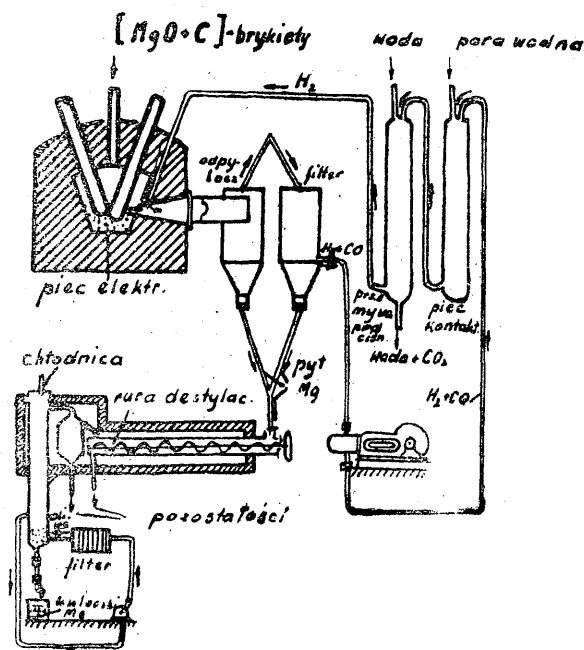
Ponieważ kuleczki te lub dendryty posiadają na swej powierzchni drobniutkie zanieczyszczenia, przeto dno oziębiacza wypełnia się olejem skalnym, za pomocą którego spłukuje się je i osadza na błotniarce. Reszta gros zanieczyszczeń zostaje w rurze destylacyjnej i odpływa. W ten sposób otrzymany magnez jest metalem b. czystym i zawiera ok. 99,97—99,98% Mg.

Zużycie energii elektrycznej na proces redukcji wynosi wg. w/wym. Tow. Austr.-Amerykańskiego ok. 24—25 KWh/1 kg Mg.

Sam proces redukcji  $\text{MgO}$  wg. metody Tow. A.-Am. przedstawiony jest na rys. 1. Należy nadmienić, że z uwagi na dużą prężność pary magnezu proces rafinacji tego metalu można również bardzo korzystnie prowadzić w temp. poniżej punktu topliwości ( $652^\circ\text{C}$ ) t. zn. przez sublimację. Proces ten został opracowany między innymi przez J. Herenguel'a i G. Chaudron'a i polega na tym, że po usunięciu z aparatu powietrza, a zastąpieniu go argonem wy-

tworzą się próżnię dochodzącą do 0,01 mm sł. Hg. Po nagraniu poddanego sublimacji surowego magnezu do temp.  $600^\circ\text{C}$ , wydzielające się intensywnie pary magnezu idą do kondensatora, gdzie skrapla się je w postaci drobnych błyszczących dendrytów. Temperatura w kondensatorze nie może być niższa od  $400^\circ\text{C}$ , gdyż

Rys. 1.



Schemat produkcji Mg

w/g. Tow. Austr.-Ameryk.

wówczas tworzy się b. drobniutki pył łącznie z dendrytami, które później trudno jest przetopić, jak również nie może podnieść się znacznie wyżej ponad  $400^\circ\text{C}$ , gdyż wówczas pary metalu nie skraplają się lecz uciekają do pompy. Wszelkie zanieczyszczenia znajdujące się w surowym magnezie pozostają po skończonym procesie na dnie aparatu. Otrzymany w ten sposób magnez posiada wysoką czystość dochodzącą do 99,99% Mg.

Na stopień czystości zarówno w procesie destylacji (powyżej  $652^\circ\text{C}$ ) jak i sublimacji (poniżej  $652^\circ\text{C}$ ) wpływa w dużym stopniu szybkość wydzielania się par metalu, które przy bardzo intensywnym powstawaniu mogą łatwo porywać ze sobą cząsteczki zanieczyszczeń do kondensatorów i tam osadzają się razem z magnezem. Dlatego odpowiedni dobór temperatury i ciśnienia w obydwu procesach odgrywa tu decydującą rolę. Dla ilustracji podajemy poniżej tabelkę prężności pary magnezu przy odpowiednich temperaturach:

Tabela 3.

## Prężność pary magnezu.

Sublimacja (magnez stały)			Destylacja (magnez stopiony)	
l p.	T <sup>0</sup> abs.	p. 10 <sup>3</sup> n.m. sł. Hg	T <sup>0</sup> abs.	p. w mm sł. Hg
1.	573	0,0275	1012	10
2.	623	0,308	1023	12
3.	673	2,55	1078	27
4.	723	15,2	1124	50
5.	773	71,8	1147	67
6.	823	442,0	1149	70
7.	873	927,0	1156	76
8.	—	—	1160	80
9.	—	—	1163	84
10.	—	—	1171	91
11.	—	—	1181	104
12.	—	—	1215	153
13.	—	—	1271	274
14.	—	—	1279	300

Dla par magnezu w stanie stałym obliczona jest prężność ze wzoru w/g (Kundsen'a)

$$\log p = - (7636/T) + 2,5 \log T - 2,949 \cdot 10^{-3} T + 0,874 \cdot 10^{-6} T^2 + 3,268$$

zaś dla płynnego metalu (w/g H. Hartman'a)

$$\log p = - (7115/T) + 8,037.$$

Ważną też jest przy procesie destylacji i sublimacji kwestia ilości ciepła jaką trzeba doprowadzić do aparatu celem przeprowadzenia magnezu w fazę gazową. W poniższej tablicy 4 podano zestawienie obliczeń przez różnych autorów zużycia ciepła na 1 gramatom metalu.

## Oznaczenie:

L = ciepło parowania lub sublimacji w kal./gramatom przy abs. temp. I.

L<sup>α</sup> = " " " " " przy ptk. wrzenia w T<sub>w</sub>

L<sup>β</sup> = " " " " " przy ptk. topl. w T<sub>t</sub>.

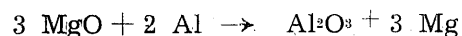
L<sup>0</sup> = " " " " " przy O<sup>0</sup> abs.

## 2) Redukcja MgO za pomocą Al.

Na sposób otrzymywania magnezu drogą redukcji jako tlenku za pomocą aluminium wydano szereg patentów, które jakkolwiek w zasadzie nie różnią się między sobą, to jednak z uwagi na ich podejście do rozwiązania tego zagadnienia zasługują na omówienie:

a) Metoda C Matignon'a polega na tym, że drobno sproszkowane aluminium i MgO miesza się dokładnie w bębnie, po czym z mieszaniny tej wygniata się na prasie brykiety, które załadowuje się do stalowej rury próżniowej. Zawartość tę podgrzewa się do temp. 1200<sup>0</sup> C i wówczas

proces przebiega w/g reakcji — (początek reakcji już przy temp. 900<sup>0</sup> C)



Parę magnezu szybko odprowadza się do kondensatora i tam osadza w postaci kryształów, przerabianych znanym już sposobem, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wraz z zanieczyszczeniami periodycznie z rury usuwa.

b) Metoda L. Waldo polega na tym, że do mieszaniny MgO i sproszkowanego Al dodaje się 3% MgS przez co obniża się temp. reakcji do 1050<sup>0</sup> C i zmniejsza próżnię do 2—4 mm sł. Hg., dalszy przebieg operacji jak wyżej.

c) Metoda G. N. Kirsebom różni się od powyższych tem, że do stopionego w tyglu aluminium wrzuca się kostki MgO, gdzie powstały wskutek reakcji magnez, tworzy z aluminium stop Al-Mg, zaś Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wypływa na powierzchnię tworząc żużel. Do stopu tego wlewa się następnie stopiony ołów lub kadm, wskutek czego magnez opuszcza Al, a tworzy nowy stop z Pb albo z Cd. W rezultacie tego powstana w tyglu dwie oddzielne warstwy metalu: czysty Al — stop Pb — Mg lub Al — stop Cd — Mg, które to stopy jako gątkowo cięższe osiadają na dnie naczynia, zaś Al wypływa na powierzchnię (pod powłokę żużla).

Ze stopu Pb — Mg otrzymuje się magnez drogą elektrolizy stopionych chlorków

(Mg, Na i K), gdzie stop ten służy jako anoda, na której wydzielający się chlor łączy się z Mg na MgCl<sub>2</sub>, ten zaś pod wpływem prądu rozkłada się i czysty metal wypływa na powierzchnię elektrolitu.

Ze stopu zaś Cd — Mg, otrzymuje się metal przez destylację lub sublimację.

Sposobu bezpośredniego otrzymywania magnezu ze stopu Al—Mg drogą sublimacji lub destylacji autor nie podaje, jakkolwiek różnice prężności par Mg i Al w danych temperaturach, — jak wynika z załączonej tablicy 5 — są bardzo duże i wszystko wskazywałoby na to, że proces ten powinien dać wyniki pozytywne.

**TABELA 4.**  
Zestawienie ciepła parowania i sublimacji magnezu.

Ciepło parowania (destylacja)			Ciepło sublimacji		
L w kal.	Sposób obliczenia	Autor	L w kal.	Sposób obliczenia	Autor
$L = 34800 - 2,025 T$	Obliczone ze wzoru na ciśnienie par	A. Amman	$L = 36560 - 1,23 T - 2$ $- 0,665 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2$ $- 0,678 \cdot 10^5 \cdot T^{-1}$	Na podstawie obliczeń z danych teoret. i doświadczalnych	K. Kelley
$L = 35870 - 2,43 T$ $L_s = 32517$	Obliczone z danych doświadczalnych i teoret.	K. Kelley			
$L_s = 32000$	"	A. Eucken	$L_{298,1^{\circ}} = 35907$	"	"
$L_s = 32800$	Z pomiarów ciśnienia pary	H. Hartmann	$L_f = 33962$	Obliczone z ciśnienia pary	F. Coleman
$L_s = 32540$ $L_s = 32840$	" i interpolacji wzorów	E. Baur R. Brummer	$L_o = 34848$	Obliczone ze wzoru: $L_o = 4,575 A - \int_0^T C_p \text{ gaz} \cdot dT + \int_0^T C_p \text{ state} \cdot dT$ $A = 7527$ $C_p \text{ gaz} = 5/2 R$ ; $\int_0^T C_p \text{ st} \cdot dT = 719,3$	
$L_s = 31500$	Obliczone dla zakresu temp. 1160° abs. — pkt. wrzenia	A. Amman T. Zurrer			
$L_f = 32950$	Obliczone ze wzoru	"			
$L_f = 33250$	$L_f = 32800 + [(7 - 5/2 R) (1150 - 924)]$	F. Coleman	$L_o = 34935$	Na podstawie obliczeń ogólnych ciśnień par	"
$L_f = 33832$	Obliczone na podstawie ciepła sublimacji i c. topienia	"	$L_o = 35330$	Z obliczeń ciśnienia par płynnego magnezu	K. Clusius
$L_o = 34800$	Obliczone z krzywej ciśnienia pary	A. Eucken			

Tabela 5

Ciśnienie par aluminium i magnezu w zależności od temperatury, określone wg. Johnston'a, Millera, Hartmana i Kunse'a

p	Alumin. → (temp. wrzenia wg L. Watterberga 2130°C)		Magnez → (tem. wrzenia wg Leitgebela 1097°C)		
	temp. T abs.°C	Prężność par w mm sł. Hg	Prężność par w mm sł. Hg	Temp. T abs.°C	Temp. T abs.°C
	Johnson	Miller	Hartman i Kunsen		
1.	—	298	7.10 <sup>-29</sup>	—	—
2.	—	573	3,4.10 <sup>-11</sup>	0,0275.10 <sup>-3</sup>	573
3.	—	773	3,0.10 <sup>-6</sup>	71,80.10 <sup>-3</sup>	773
4.	—	932	0,00062	927,0.10 <sup>-3</sup>	873
5.	1003	—	10 <sup>-3</sup>	10,0	1012
6.	1103	—	10 <sup>-2</sup>	50,0	1124
7.	1225	1158	10 <sup>-1</sup>	76,0	1156
8.	1363	1303	1	153,0	1215
9.	1553	1493	10	300,0	1279
10.	1713	1663	50	—	—
11.	1793	1748	100	—	—
12.	—	1908	300	—	—
13.	—	1988	500	—	—
14.	2073	2073	760	—	—

Np. w 500°C, — a zatem w zakresie temperatury zbliżonej do temp. procesu sublimacji, prężność pary magnezu jest o  $\frac{71,8 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}}$

= ok 24000 razy większa od prężności pary aluminium, zaś w zakresie temperatury zbliżonej do destylacji o  $\frac{10}{10^{-3}} = 10.000$  razy większa.

Wchodzi tu prawdopodobnie w grę mała różnica ciężarów właściwych metali w danej temperaturze, gdzie szybko wydzielające się pary magnezu łatwo porywają ze sobą cząsteczki Al i jego pary (zresztą minimalne ilości).

Jak widać z załączonej tabeli 6 różnice c. wł. w podanym zakresie temperatury praktycznie utrzymują się na tym samym poziomie.

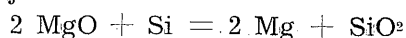
Tabela 6

Ciężary właściwe Al i Mg w różnych temperaturach

Metal	20°C	650°C	700°C	750°C
Magnez	1,7	1,6	1,54	1,47
Aluminium	2,7	2,39	2,38	2,36

### 3) Redukcja MgO za pomocą krzemu (Si pod postacią stopu Fe—Si).

Na otrzymanie magnezu sposobem redukcji MgO krzemem wydano bardzo wiele patentów. Według metody A. Wacker'a wrzuca się do kąpieli stopu Fe—Si ogrzanego do temp. ok. 1450°C równoważną ilość MgO wskutek czego przebiega reakcja:

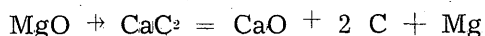


Ponieważ przytym powstają uboczne reakcje i tworzy się Mg<sup>2</sup> Si, dodaje się do kąpieli ok. 25% nadmiaru MgO, który częściowo zapobiega ich powstawaniu. Proces ten prowadzi się w próżni przy gazie obojętnym, przyczym parę metalu zbiera się jak wyżej.

Jednak nadmiar samego MgO nie rozwiązuje całkiem zagadnienia, gdyż SiO<sub>2</sub> ma silną tendencję do tworzenia ortosylicatów, przeto Societe Generale du Magnesium daje do kąpieli palonego dolomitu, wskutek czego przebiega reakcja:  $2 (\text{MgO} \cdot \text{CaO}) + \text{Si} = 2 \text{Mg} + 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , gdzie tworzący się żużel wskutek zbyt wysokiej temp. topliwości zbiera się na powierzchni w stanie stałym, para zaś idzie do kondensacji. Inne wnioski patentowe nie wprowadzają z tej dziedziny specjalnych nowości, ograniczają się tylko do wprowadzenia metody tej do pracy ruchem ciągłym. (I. G. Farbenindustrie) i stałego odciągania przy pomocy wodoru, pary magnezu.

### 4) Redukcja MgO za pomocą CaC<sub>2</sub>

Według metody C. Matignon'a i Geutil'a miele się na drobny proszek MgO lub MgCO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub> względnie MgSO<sub>4</sub> i miesza starannie z miazgą zmieloną CaC<sub>2</sub> i poddaje żarzeniu w temp. 1200—1600°C. Wówczas powstaje reakcja według równania:



przyczym magnez idzie do kondensacji zaś CaO i C usuwa się z pieca. W czasie procesu nie wolno przekroczyć temp. ponad 1750°C, gdyż wówczas reakcja odwraca się na lewo i tworzy się ponownie CaC<sub>2</sub>. W wypadku zastosowania w piecu próżni do 2—10 mm sł. Hg, wówczas można obniżyć temp. procesu do 1000°C. Dodatek CaF<sub>2</sub> również wpływa korzystnie na przebieg procesu.

Na zakończenie omawiania metod produkcji magnezu drogą redukcji jego związków różnymi reduktorami należy nadmienić, że wszystkie powyższe prace aż do wybuchu minionej wojny nie zdołały rozwinąć się i wyjść poza ramy studiów na skalę laboratoryjną lub półtechniczną, jakkolwiek niektóre z tych metod np. redukcja MgO za pomocą węgla lub CaC<sub>2</sub> są interesujące i zdawałoby się, że nic nie stoi na przeszkodzie do ich realizacji w skali przemysłowej. Po bliższym jednak zapoznaniu się z powyższym zagadnieniem musi się dojść do wniosku, że przy obecnie rozporządzalnych materiałach konstrukcyjnych trudno byłoby zbudować aparaty przemysłowe, któreby sprostały zadaniu utrzymania b. wysokich temperatur przy



prawie idealnej próżni. Poza tym kwestia rentowności tych metod nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniona, gdyż nieznaną jest sama wydajność procesu jak i zużycie energii i amortyzacja aparatury. W obecnym stanie (abstrahując tu od możliwości pewnych zdobyczy naukowych w czasie wojny) należy jednak uważać elektrolityczną metodę otrzymywania magnezu za jedyną przemysłową metodę, na której opiera się produkcję przemysł magnezowy całego świata. Z kolei więc przystąpimy teraz do szczegółowego omówienia procesów związanych z produkcją magnezu drogą elektrolizy.

#### 4) Przygotowanie surowca do elektrolizy

Jak już wyżej wspominałem, do przemysłowej fabrykacji magnezu stosuje się obecnie tylko jego związki węglanowe i chlorowe, magnezyt, dolomit, karnalit i biszofit. Z uwagi na to, że do elektrolizy stosuje się materiał bardzo czysty, przeto wydobywany z kopalń surowiec, który — jak wszystkie przemysłowe kopaliny — zawiera mniejsze lub większe ilości domieszek obcych związków — poddaje się przeróbce celem otrzymania odpowiedniego produktu.

a) Przygotowanie karnalitu do elektrolizy.

Jak już wyżej podano czysty karnalit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) odpowiada składowi chemicznemu.

$\text{KCl} = 26,8\%$ ;  $\text{MgCl}_2 = 34,3\%$ ;  $\text{H}_2\text{O} = 38,9\%$ , czyli  $38,3\% \text{ Cl}$ ;  $14,1\% \text{ K}$ ;  $8,7\% \text{ Mg}$  i  $39,0\% \text{ H}_2\text{O}$ . Karnalit zaś naturalny, wydobywany z kopalń zależnie od miejsca złóż — posiada od 40 do 80% czystego karnalitu, odpowiadającego powyższemu wzorowi. Resztę zaś stanowią różne i o różnym składzie procentowym domieszki jak:  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ił i inne związki. Usunięcie zanieczyszczeń nierozpuszczalnych w wodzie nie następuje żadnymi trudnościami i uskutecznia się tę operację w ten sposób, że kopalniany karnalit rozpuszcza się w wodzie, po czym roztwór przepuszcza przez filter, gdzie osadza się ił i inne nierozpuszczalne składniki, zaś klarowny filtrat idzie do wyparek próżniowych celem oddzielenia karnalitu od innych soli na drodze krystalizacji frakcyjnej. Ponieważ najpoważniejszą domieszką karnalitu surowego jest chlorek potasu, przeto produkcja jego w powyższym procesie jako produktu ubocznego przyczyniła się poważnie do rozwoju potężnego przemysłu potasowych nawozów sztucznych. Z krystalizacji frakcyjnej otrzymać można karnalit

„sztuczny“ dwojakiego typu:  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - 6 \text{H}_2\text{O}$  i  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , których przeciętny skład chemiczny wynosi:

#### Pierwszy typ

$\text{H}_2\text{O} = 39,5\% - 43\%$ ;  $\text{MgCl}_2 = 31,4 - 32,8\%$ ;  
 $\text{KCl} = 19,65 - 26,9\%$ ;  $\text{MgSO}_4 = 0,12 - 0,9\%$ ;  
 $\text{NaCl} = 0,8 - 5,10\%$ ; inne =  $0,1 - 0,15\%$ .

#### Drugi typ

$\text{H}_2\text{O} = 34,35\%$ ;  $\text{MgCl}_2 = 30,35\%$ ;  $\text{KCl} = 22,85\%$ ;  
 $\text{NaCl} = 10,93\%$ ; inne = resztę.

Karnalit o powyższym składzie nie może być bezpośrednio użyty do elektrolizy z uwagi na zawartość w nim szkodliwych substancji jak:  $\text{MgSO}_4$ , sole żelaza i  $\text{H}_2\text{O}$ , które należy usunąć.

Szkodliwy wpływ  $\text{MgSO}_4$  polega na tym, że w czasie elektrolizy reaguje on z wydzielającym się metalem według reakcji



wskutek czego traci się magnez podwójnie: raz na reakcję, drugi — że powstający  $\text{MgO}$  otula kuleczki  $\text{Mg}$  (utrudnia ich zlewanie się) i przechodzi razem z nim na dno do szlamu. Dlatego przed elektrolizą topi się karnalit w tyglu grafitowym lub w piecu elektrycznym, podgrzewa do temp.  $700-750^\circ\text{C}$  i zadaje sproszkowanym węglem drzewnym, miesza całą zawartość wskutek czego przebiega reakcja:



gdzie  $\text{CO}$  i  $\text{SO}_2$  wychodzą na powierzchnię i spalają się, zaś  $\text{MgO}$  opada, tworząc szlam na dnie naczynia. Należy przy tym zaznaczyć, że powyższa reakcja przebiega dość szybko i burzliwie a w wypadku istnienia większych zawartości siarczanów w karnalicie, węgiel należy dawkować, aby stopiona sól wskutek burzenia nie wyleciała z tygla. Gdy w obecności węgla zawartość naczynia uspokoi się, świadczy to o tym, że reakcja dobiegła do końca. Tygiel z karnalitem pozostawia się jeszcze przez pewien czas w spokoju, aby  $\text{MgO}$  zdołało osiąść na dnie, po czym zbiera się z powierzchni nadmiar węgla, a z dna szlam, zaś pozostałość idzie do elektrolizy (po usunięciu jeszcze innych domieszek o czym niżej).

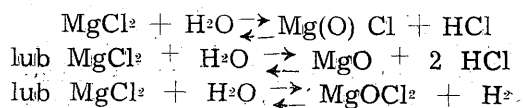
Szkodliwy wpływ soli żelaza w karnalicie objawia się w tym, że w pierwszym okresie elektrolizy wydajność prądowa procesu równa się praktycznie zeru, czyli magnezu de facto nie otrzymuje się. Pochodzi to stąd, że w czasie procesu ze stopionych soli żelaza wydziela się na katodzie gąbczasta masa żelaza, w której w postaci drobniutkich kro-

pelek rozsiany jest wraz z MgO magnez, co z jednej strony, utrudnia koagulacje magnezu, z drugiej zaś doprowadza do zwarcia wanny. Dopiero usunięcie z elektrolizera tej gąbczastej masy powoduje zwiększenie wydajności procesu i doprowadzenie jej do biegu normalnego. Świadczy to o tym, że tylko drogą wstępnej elektrolizy można usunąć sole żelaza z elektrolitu, które swą obecnością przekreślają cały proces elektrolizy. W wypadku stałego zasilania elektrolizera karnalitem zanieczyszczonym żelazem, proces elektrolizy nie pójdzie. Dlatego główny wysiłek idzie w tym kierunku, ażeby, żelazo usunąć na drodze chemicznej, jeszcze przed odwadnianiem karnalitu, a następnie nie używać naczyń żelaznych, któreby zanieczyszczały produkt. Z prac Ałabyszewa i innych widać, że gdy karnalit zawiera np. 0,7% Fe, to po 2 godz. i 45 minutach elektrolizy wydajność prądowa równała się zeru.

Otrzymał on natomiast na katodzie gąbczastą masę, która oprócz żelaza zawierała ok. 7—10% Mg. Gdy procent Fe w elektrolicie spadł do 0,3%, wówczas wydajność prądowa podniosła się do 15,6%. W następnym etapie pracy (oczyszczania elektrolitu z Fe), gdy zawartość Fe spadła do 0,049% — wydajność prądowa podniosła się do 80%.

Na podstawie wielokrotnie przeprowadzonych badań przez Ałabyszewa i innych zostało ustalone, że zawartość Fe w elektrolicie do wielkości 0,1% praktycznie przekreśla całą elektrolizę, zaś w granicach 0,1—0,05% — proces mało wydajny ze względu na prąd; zaś zawartość Fe poniżej 0,05% na wydajność prądową nie wpływa.

Szkodliwy wpływ H<sub>2</sub>O na jakość stopianego karnalitu pochodzi stąd, że woda czy to konstytucyjna czy to z powietrza w zetknięciu się z MgCl<sub>2</sub> wywołuje hydrolizę chlorku według reakcji:



W każdym wypadku tworzą się tlenki lub tlenochlorki, przez co powstają potrójne straty:

- 1) Przepada MgCl<sub>2</sub>, z którego otrzymuje się magnez.
- 2) Tlenki lub tlenochlorki zwiększają wiązkość elektrolitu, oblepiają wydzielające się kuleczki magnezu, z którymi opadają na dno, powodując straty metalu, a tym samym obniża się wydajność prądowa.

3) Wskutek zwiększania się pojemności szlamu, ubywa w wannie ilość użytecznego elektrolitu, gdyż szlam taki zawiera przeciętnie: Mg = ok. 7,28%; C = ok. 9,91%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = ok. 3,2%; MgO + Mg(OH)Cl + MgOCl<sub>2</sub> = ok. 35,6%; elektrolit = ok. 44,0%.

Niezależnie od tego powstający przy hydrolizie HCl częściowo rozpuszcza się w elektrolicie, skutkiem czego rozkłada się na H<sub>2</sub> i Cl<sub>2</sub>, przy czym wodór wędruje do przestrzeni katodowej i tam spala się z tlenkiem wywołując wybuchy.

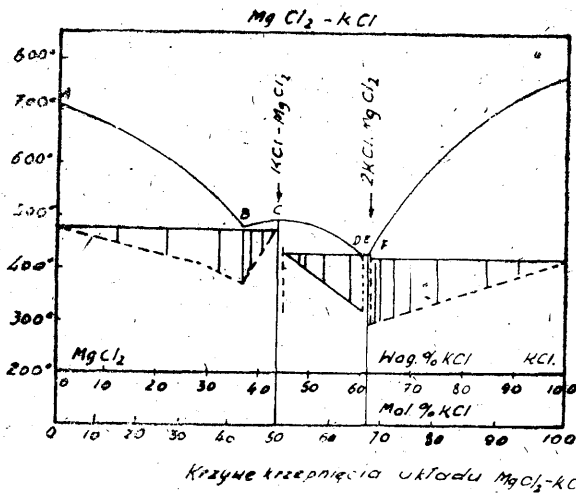
Przy silniejszych eksplozjach magnez jest czasem przetrzucany do przestrzeni anodowej, gdzie ulega schlorowaniu (Mg + Cl<sub>2</sub> → MgCl<sub>2</sub>). Wobec tak widocznego wpływu szkodliwych domieszek na pracę elektrolizera, cały wysiłek przy przygotowaniu karnalitu winien iść w kierunku ich całkowitego usunięcia względnie ograniczenia do takiej wielkości, ażeby nie wpływały już ujemnie na proces.

Samo przygotowanie karnalitu do elektrolizy uskutecznia się w dwojaki sposób:

1) Otrzymany z krystalizacji frakcyjnej karnalit załadowuje się do tygla grafitowego lub pieca elektrycznego — stopniowo, małymi porcjami — gdzie stapia się go we własnej wodzie konstytucyjnej w temp. ok. 110°C (punkt topliwości zależy od % zawartości wilgoci w kryształach). Gdy zawartość tygla, po stopieniu ogrzewa się w dalszym ciągu zaczyna się ona silnie burzyć i wydzielać parę wodną — czyli mówi się, że nastąpił proces odwadniania karnalitu przez stapianie go we własnej wodzie konstytucyjnej. W miarę tego jak ubywa w tyglu cieczy, dorzuca się porcję świeżego karnalitu i proces odwadniania prowadzi dalej aż do momentu, kiedy zawartość tygla przy danej temperaturze przestaje się burzyć itd.

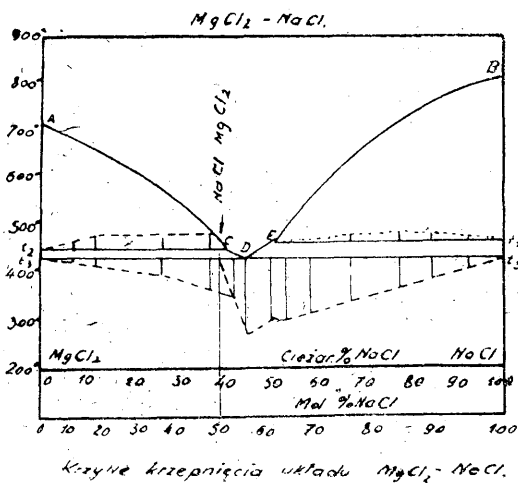
Po uzyskaniu odpowiedniej objętości karnalitu w tyglu, temperaturę pieca podnosi się wyżej i odwadnia następne drobiny H<sub>2</sub>O, przy czym wydzielanie się pary wodnej jest połączone w dalszym ciągu z burzeniem się cieczy. W miarę ubywania drobin H<sub>2</sub>O punkt wrzenia cieczy podnosi się, wobec tego chcąc ją utrzymać w stanie płynnym musi się ją stale podgrzewać do coraz wyższych temperatur, aż uzyska się kompletne odwodnienie — co ujawnia się w tym, że przy wzroście temperatury ciecz jest spokojna. Kompletne odwodnienie i stopienie bezwodnych chlorków (MgCl<sub>2</sub>) i KCl następnie przy temperaturze ok. 470—475°C co widać z załączonego wykresu 1,2 i 3.

Hykres 1.



Gdy karnalit posiada szkodliwą domieszkę siarczanu magnezu, to podgrzewa się go w tyglu do temp. 700—750°C, zadaje sproszkowanym węglem i postępuje jak wyżej. Samo zaś usuwanie żelaza skuteczniejszą się już w razie konieczności — w elektrolizerze lub wstępnej wannie. Ten sposób odwadniania karnalitu jest dosyć kłopotliwy i drogi, gdyż trzeba używać do tego celu tygli grafitowych, które szybko zużywają się wskutek wnikiwania stopionej soli w pory naczynia, gdzie chlorek rozkłada się powodując kruszenie ścian, a zatem całego tygla. Stosowanie do tego celu żelaznych naczyń jak wyparki, nie jest wskazane wskutek tego, że począwszy od temp. 183°C, następuje stopniowy rozkład  $MgCl_2$  na powierzchni ścianek naczynia, wskutek czego powstający  $HCl$  silnie nadgryza je i niszczy, a karnalit wzbogaca się w żelazo, które wpływa ujemnie na elektrolizę. Prowadzenie odwadniania karnalitu w piecach

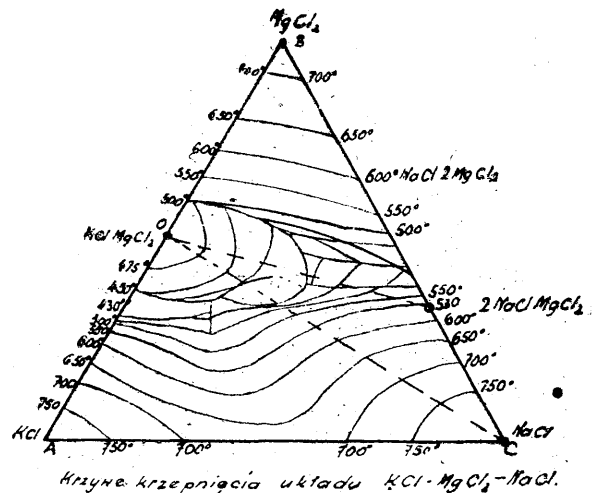
Hykres 2.



otwartych (pudlowych) za pomocą gazów spalinowych ma tę ujemną stronę, że przy odbieraniu dwóch ostatnich drobin wody, chlorek magnezu hydrolizuje na powierzchni wskutek czego powstaje dużo szlamu, a zatem straty  $MgCl_2$ .

2) Drugi sposób przygotowania karnalitu do elektrolizy polega na tym, że produkt załaduje się do obrotowej suszarni bębnowej, wyłożonej od wewnątrz materiałem ceramicznym, gdzie w przeciwprądzie do gorącego powietrza lub gazów spalinowych poddaje się go procesowi odwadniania w stanie sypkim. Jest teraz bardzo ważną rzeczą ustalić warunki, w jakich należy ten proces przeprowadzić z uwagi na to, że idący do odwadniania produkt zawiera zarówno wodę mechaniczną jak i konstytucyjną, którą on traci w różnych zakresach temperatur

Hykres 3.



bez przechodzenia w stan płynny. Dość obszerne prace w tej dziedzinie przeprowadził I. Laszenko, który na podstawie poczynionych obserwacji i otrzymywanych wyników doszedł do wniosku, że najlepiej jest karnalit przed podaniem samemu procesowi odwadniania podsuszyć w strumieniu gorących gazów spalinowych, ażeby w ten sposób uwolnić się od wody mechanicznej, która wpływa silnie na stąpienie się, względnie zbrylanie produktu, co pociąga za sobą przyklepanie się jego do ścian suszarek, a w końcu do przerwy całego procesu. Zbrylanie się produktu ma jeszcze poza tym ten skutek ujemny w dalszym stadium odwadniania, że powstającą wewnątrz takiej kulki parą wodną — ( $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  traci drobiny wody ze wzrostem temperatur) — z trudem dostaje się na zewnątrz, a wskutek tego

zwiększa się jej prężność, co w konsekwencji ułatwia rozkład chlorku magnezu. Chcąc temu zapobiec, należy stosować do odwadniania produkt w stanie drobno krystalicznym, oraz gorące powietrze względnie gazy spalinowe o minimalnej wilgotności, a zatem najniższej prężności pary wodnej (o czym niżej) w danej temperaturze.

W tym celu I. Laszenko podsuszał karnalit w suszarce bębnowej, obrotowej w różnych zakresach temperatur, i przy niejednakowym zasypie produktu w ciągu 1 godziny. Z badań tych wynika, że osuszając materiał przy temperaturze gazów wlotowych od 180—283°C, zaś wylotowych 70 — 128°C przy załadunku 75 kg/godz. odciąga się ogółem od 11—32,8% H<sub>2</sub>O, przy czym ze wzrostem temperatury gazów wlotowych ilość MgO w produkcji wzrasta od 0,57—3,14%.

Przy załadunku 100 kg/godz. karnalitu i zastosowaniu temp. gazów wlotowych od 193—314°C zaś wylotowych od 92—160°C ubyło wilgoci od 10—21,8% zaś ilość MgO w produkcie wynosiła odpowiednio od 0,11—2,09%. Gdy załadowywano materiał 125 kg/godz. to przy temp. gazów wlotowych 197—274°C, a wylotowych 89—115°C ubyło wilgoci ogółem od 9,6—20,8% przy zawartości MgO od 0,72—1,48%. Stąd wynika wniosek, że ze wzrostem temperatury gazów wlotowych do suszarni przy jednakowym załadunku produktu w ciągu godziny, wzrasta procent odparowanej wody jak i zawartości w nim MgO i odwrotnie ze wzrostem załadowywanych porcji (przy tej samej mniej więcej temp. gazów wlotowych) następuje spadek MgO w produkcie i zmniejsza się ubytek wody. Należy przy tym nadmienić, że wyżej wymieniony autor stosując do powyższych badań karnalit o składzie: H<sub>2</sub>O = 42,96%; MgCl<sub>2</sub> = 31,80%; MgSO<sub>4</sub> = 0,08%; KCl = 19,65%; NaCl = 4,27% resztę = 1,24%, otrzymywał w wymienionych warunkach termicznych, produkt zbrylony i przylepiający się do ścian suszarni na długości od 1,5—2 m licząc od miejsca wsypu produktu — co w rezultacie doprowadzało zawsze do zabijania się jej, a dalej do zatrzymywania procesu. Dopiero obniżanie ogólnej procentowej zawartości H<sub>2</sub>O w karnalicie poniżej 39% zmniejszyło jego skłonność do przylepiania się do ścian, a zastosowanie mechanicznych odbijaczy (młotków) usuwało całkowicie narosty i proces mógł iść bez przerwy ruchem ciągłym. Podwyższanie znów temperatury gazów spalinowych przy wlocie do suszarni do temp. 340—345°C dopro-

wadzało do stapiania się materiału. Na marginesie powyższych badań należy zauważyć, że tworzenie się narostów przy samym wsypie do suszarni było wynikiem wyraszania się wody z gazów przy zetknięciu się ze świeżo wsypwanym zimnym karnalitem, a nie tylko skutkiem większej zawartości H<sub>2</sub>O w samym wyjściowym produkcie, tym bardziej, że gazy te przy wylocie z suszarni zawierają duże ilości pary wodnej. Główna myśl przewodnia powinna iść w tym kierunku, ażeby gazy spalinowe, opuszczające suszarnię nie stykały się bezpośrednio z produktem zimnym, lecz podgrzany do około 80—90°C, co łatwo da się skutecznie przy odpowiednio skonstruowanym zasypie materiału do suszarni. W ten sposób większe wahania procentowej zawartości wody mechanicznej w kryształach nie powodują zlepiania się materiału, a co najważniejsze — unika się tworzenia narostów i stosowania mechanicznych odbijaczy. Wyszuszonego materiał otrzymuje się drobnoziarnisty, a zatem najodpowiedniejszy do dalszej przeróbki. Jeżeli chodzi o procentową zawartość MgO w produkcie, to zasadniczy wpływ na jego tworzenie się posiada oprócz gruboziarnistości (o czym wyżej) i temperatury przede wszystkim grubość warstwy materiału w suszarni. Im warstwa jest grubsza, tym więcej MgO otrzymamy w gotowym materiale — co jest zupełnie zrozumiałe, gdy uwzględnimy, że nagrzane od ścian suszarni warstewki produktu tracą wodę, powodują zwiększenie się jej koncentracji w warstwach wyżej położonych co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia rozkładu chlorku magnezu.

Karnalit podsuszony w warunkach jak opisano wyżej, podaje autor (J. Laszenko) odwodnieniu w tejże samej suszarce bębnowej i otrzymuje następujące wyniki: przy temperaturze gazów wlotowych od 230—270° C a wylotowych od 133—149° C zostało usuniętych od 8,5-9,0% wody konstytucyjnej, czyli produkt zawierał średnio do 3,1 mola H<sub>2</sub>O i ok. 0,82% MgO. Przy temperaturze gazów wlotowych od 300—348° C, a wylotowych od 153—164° C otrzymuje się od 18—19% odparowania wody, czyli produkt dochodzi do zawartości średnio 2,7 mola H<sub>2</sub>O i ok. 1,2% MgO. Gdy temperaturę gazów wlotowych została podwyższona do 350—355° C, następowało stapianie się materiału, wobec czego badania ograniczono tylko do temperatury 348° C. Ponieważ stopień odwadniania karnalitu był niedostateczny przy jednorazowym jego przepuszczaniu przez suszarnię (suszarnia za krótka przy danych obro-

tach i kącie pochylenia) gdyż pozostało jeszcze w produkcji 2,7 mol.  $H_2O$ , przeto zawrócono go i poddano ponownie odwodnieniu w następujących warunkach: przy temp. gazów wlotowych 265—345° C, a wylotowych 145—200° C usunięto średnio 9,9%  $H_2O$ , a zatem pozostało w produkcji 1,35 mol.  $H_2O$  i 1,4%  $MgO$ . Przy temp. gazów wlotowych 360—390° C, a wylotowych 160—190° C usunięto średnio 8,9%  $H_2O$ , a zatem pozostało w produkcji 1,3 mol.  $H_2O$  i 1,8%  $MgO$ .

Skoro podwyższono temp. odwadniania do 390—430° C, odebrano 9,5%  $H_2O$ , a w produkcji pozostało 1,0 mol.  $H_2O$  i 3,1%  $MgO$ . Dalsze podwyższanie temp. do 450—455° C doprowadzało do topienia się karnalitu. Tym razem nie uzyskano też dostatecznego odwodnienia produktu (1,0 mol.  $H_2O$ ), przeto został on zawrócony i poddany po raz trzeci w tejże samej suszarni odwodnieniu w temp. 340—400° C (zyskuje 6,6% odwodnienia, przy zawartości 0,64 mol.  $H_2O$  i 2,8%  $MgO$  w materiale) i temp. 400—440° C, wskutek czego usunięto 9,0  $H_2O$  a w produkcji pozostało 0,2 mol.  $H_2O$  i 3,6%  $MgO$ . Gdy przepuszczono poraz czwarty tenże materiał przez suszarnię w temp. 390—410° C usunięto jeszcze ok. 2% wody, zaś %  $MgO$  wzrósł tylko kosztem ubytku  $H_2O$ , dochodząc do 4%. Ostateczna analiza odwodnionego w powyższy sposób karnalitu, jako średnia z kilkunastu prób (przerobiono 4.444 kg surowca) była następująca:  $H_2O = 0,92\%$ ;  $MgO = 3,11\%$ ;  $MgSO_4 = 1,19\%$ ;  $MgCl_2 = 45,6\%$ ;  $KCl = 43,08\%$ ;  $NaCl = 3,49\%$ ;  $Fe_2O_3 = 0,27\%$ ;  $C = 0,95\%$ ; nierozp. = 1,39%; Materiał o powyższym składzie nie może być użyty bezpośrednio do elektrolizy, gdyż zawiera  $MgSO_4$  oraz  $H_2O$ , a poza tym, będąc w stanie sproszkowanym chciwie pochłania wilgoć z powietrza, co jeszcze bardziej obniża jego wartość. Przeto bezpośrednio po odwodnieniu produkt ten stapia się w tyglu, odpędza resztki wody i usuwa siarczan sposobem podanym wyżej, a klarowną sól wlewa się albo wprost do elektrolizera albo odlewa w bloki, które są już łatwiejsze do przechowania. Należy zauważyć, że prowadzenie procesu odwadniania powyższym sposobem w czterech etapach, jakkolwiek prowadzi do celu, to jednak z punktu widzenia przemysłowego jest kłopotliwe i nie daje tych korzyści jakie można by uzyskać z procesu ciągłego, łatwego tu do zastosowania. Do opisanych wyżej badań użyto suszarnię, o wewn. średnicy 620 mm i długości 8000 mm przy 1,1 obr./min.

Produkt przechodził przez suszarnię w ciągu

50 min. zaś gorące gazy z szybkością od 1—6 m/sek. W ciągu jednego przelotu materiału przez suszarnię zużywano czas na podgrzewanie go do temp. procesu i na samo odwadnianie, wskutek czego po czterokrotnym przepuszczeniu go przez aparat zużytkowano każdorazowo tylko nieznaczny czas na usuwanie wody — resztę zaś na samo podgrzewanie, co w danym wypadku uskuteczono niepotrzebnie trójrotnie. Cały proces mógłby być przeprowadzony jednorazowo w suszarni nieco dłuższej przy zastosowaniu gazów wlotowych o temp. maks. 400° C, przy czym spadek temp. na całej długości winien być tak dobrany, ażeby gazy wylotowe posiadały nie wyżej jak 110° C. Poza tym kwestia kąta pochylenia suszarni, jak również odpowiedni dobór szybkości gazów spalinowych będzie odgrywać dużą rolę przy ustalaniu optymalnych warunków pracy w tym aparacie. Z tego ustalenia wypływać też będzie odpowiednia różnica temp. jaka winna być zachowana pomiędzy gazami wlotowymi i wylotowymi, a temp. produktu wychodzącego i wchodzącego, przy którym uzyskuje się dobry odbiór ciepła i syplki, niezbrulony materiał.

W pracach doświadczalnych w/wym. autora różnica temp. pomiędzy gazem wlotowym a wychodzącym z suszarni produktem dochodziła do 183° C, zaś wylotowym gazem, a wchodzącym produktem ok. 135—180° C, co świadczy o słabym wykorzystaniu ciepła spalin. b) Przygotowanie biszofitu ( $MgCl_2 \cdot 6 H_2O$  do elektrolizy). Prowadzenie elektrolizy na samym karnalicie ma tę złą stronę, że w miarę ubywania z elektrolitu  $MgCl_2$  rośnie w nim koncentracja  $KCl$  lub  $NaCl$  (drugi typ karnalitu) wskutek czego zaczyna wydzielać się  $Na$  lub  $K$ , które zanieczyszczają metal. Dodawanie do wanny elektrolitycznej następnym porcją karnalitu nie rozwiązuje zagadnienia na dłuższą metę, gdyż  $MgCl_2$  zużywa się stale, podczas gdy inne sole elektrolitu pozostają i wypełniają stopniowo elektrolizer. W konsekwencji prowadzi to do zupełnego usuwania elektrolitu z wanny i napełniania jej świeżym karnalitem. Z prac I. Szczerbakowa i A. Oettel'a wynika, że proces elektrolizy czystego karnalitu można zupełnie bezpiecznie prowadzić do zawartości ok. 20%  $MgCl_2$  w elektrolizie. Gdy zawartość chlorku magnezu spadnie do 13,8% (Oettel) lub 9,5—12,5% (Szczerbakow) wówczas w magnezie spotyka się ok. 0,1—0,11%  $K$ , lub  $Na$  do 0,5%. Stąd wynika konieczność stałego zasilania elektrolizera czystym  $MgCl_2$ , aby móc prowadzić proces bez przerwy i przy mniejwięcej

stałej jego optymalnej koncentracji (a przynajmniej bardzo rzadko usuwać elektrolit z wanny) i nie narażać się na stałe i częste przerwy w ruchu wskutek usuwania zużytego karnalitu z wanny — co jest operacją kosztowną i prowadzi do szybkiego zużywania elektrolizera. Przygotowanie chlorku magnezu do elektrolizy można skutecznie w/g trzech zasadniczo metod:

1) Przez odwadnianie kryształów  $MgCl_2$

6  $H_2O$  do  $MgCl_2 \cdot 2 H_2O + MgCl_2 \cdot H_2O$  najpierw w strumieniu gorącego powietrza lub gazów spalinowych w stanie sypkim lub przez ich przetapianie w wodzie krystalizacyjnej, po czym przez odbieranie następnych drobin wody w strumieniu  $HCl$  gaz. lub  $Cl_2$  w obecności  $C$ , lub mieszaniny tych gazów z powietrzem w suzarni obrotowej, typu jaki stosowano przy odwadnianiu karnalitu.

c. d. n.

Doc. Dr. J. KAMECKI

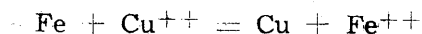
## Ochrona za pomocą powłok metalicznych

### Ochrona za pomocą powłok metalicznych

Do jednej z najczęściej stosowanych sposobów ochrony metali przed korozją należy niewątpliwie pokrycie metalu ulegającego korozji metalem pod tym względem odporniejszym. Ochronna powłoka metaliczna może działać albo przez proste odcięcie dostępu czynników korozyjnych albo, jeżeli powłoka nie jest całkowicie szczelna, na drodze elektrochemicznej.

Jak wiadomo metale można uszeregować w tak zwany szereg napięciowy metali, który podaje wartości potencjałów normalnych, czyli wartości potencjałów danych metali zanurzonych do roztworów, w których aktywność jonów odnośnego metalu wynosi 1 gramodrobinę na 1 litr roztworu. Wartości liczbowe szeregu ustalamy w ten sposób, że potencjał elektrody normalnej wodorowej zakładamy równy zeru. Metale, które wodór np. z roztworów kwasów rugują, będą posiadały wartości ujemne; metale wydzielane z roztworów przez wodór, dodatnie. Dla przypomnienia podaję w tabelce 1 wartości potencjałów normalnych dla niektórych metali.

kazywały metale, które posiadają najbardziej ujemne wartości potencjałów normalnych. Im względna wartość potencjału jest większa, tym tendencja przechodzenia w stan jonowy jest słabsza. Jeżeli zatem zanurzymy metal o potencjale normalnym ujemnym np. żelazo do roztworu siarczanu miedzi, metalu, który posiada potencjał dodatni, to żelazo przejdzie częściowo do roztworu kosztem jonów miedzi, które zoobojętnione wydzielią się na żelazie jako miedź metaliczna. Reakcja przebiega według równania:



Cynk z potencjałem jeszcze bardziej ujemnym niż żelazo będzie wytrącał nie tylko miedź, lecz również i żelazo z roztworów ich soli.

Szereg napięciowy metali pozwoli nam również łatwo zrozumieć dlaczego nieuszczelna powłoka miedziana i cynkowa na żelazie będą się zachowywać różnie pod względem elektrochemicznym. Dopóki powłoka miedziana będzie szczelna, to dzięki mechanicznemu odcięciu żelaza od czynników korozyjnych, be-

Tabela 1.

### Potencjały normalne.

Pt/Pt	+ 0,86 Wolta	Co/Co <sup>++</sup>	— 0,23
Ag/Ag <sup>+</sup>	+ 0,80	Fe/Fe <sup>++</sup>	— 0,34
Hg/Hg <sup>+</sup>	+ 0,79	Cd/Cd <sup>++</sup>	— 4,42
Cu/Cu <sup>++</sup>	+ 0,347	Zn/Zn <sup>++</sup>	— 0,77
H <sub>2</sub> /H <sup>+</sup>	0,0	Al/Al <sup>+++</sup>	— 1,337
Pb/Pb <sup>++</sup>	— 0,132	Mg/Mg <sup>++</sup>	— 1,8
Sn/Sn <sup>++</sup>	— 0,146	Na/Na <sup>+</sup>	— 2,71

Powyższy szereg napięciowy metali podaje zarazem tendencję przechodzenia metalu do roztworu w postaci jonowej. Największą tendencję przechodzenia w stan jonowy będą wy-

dzie swe zadanie ochronne spełniała dobrze; jeżeli jednak powłoka zostanie uszkodzona lub od razu będzie porowata, to w razie zetknięcia elektrolitem powstaną lokalne krótko-

spięte ogniwka, w których miedź będzie katodą a żelazo (wskutek dużej tendencji wysyłania jonów do roztworu) anodą. Obecność miedzi w drugim wypadku wcale nie utrudnia korozji a nawet ją przyspiesza. Inaczej zachowa się nieszczelna pokrywa cynkowa na żelazie czy stali. Wprawdzie i w tym wypadku powstaną krótko spięte ogniwka lokalne, lecz cynk będzie anodą i przechodzi do roztworu. Korozja żelaza — katody nie nastąpi, dopóki będzie istnieć dostatecznie duża powierzchnia cynkowa.

Na podstawie powyższych przykładów możemy podzielić wszystkie metale na dwie grupy. Jedna z nich obejmie metale, których potencjały normalne są wyższe od potencjału danego metalu na którym mamy wytworzyć powłokę ochronną, druga te, których potencjały są niższe. Wnioski wyprowadzone z powyższego podziału nie zawsze jednak będą słuszne. Omówiony szereg napięciowy metali podaje wartości potencjałów metali zanurzonych do roztworów 1 molarnych odpowiednich jonów. W rzeczywistości roztwory, które wywołują korozję posiadają z reguły skład całkowicie odmienny. Tymczasem wartość potencjału danego metalu zależy między innymi od koncentracji jonów odnośnego metalu i im ta koncentracja jest niższa, tym bardziej wartość potencjału przesuwana się ku wartościom ujemnym. Nic dziwnego zatem, że metale posiadające wartości potencjałów normalnych niewiele różne, łatwo w zależności od warunków odgrywają względem siebie rolę albo Katody albo anody. Przykłady takich par metali poznamy później.

Stopień korozji i jej szybkość zależą jeszcze od szeregu innych czynników, lecz ich omawianie zaprowadziło by nas za daleko od tematu, to też ograniczę się tylko do wymienienia niektórych z nich. Są to zjawiska nadmiernego napięcia, polaryzacji ogniwek lokalnych oraz pasywacji. Uwzględnienie tych wszystkich czynników pozwala dopiero na wyprowadzenie pewnych wniosków z szeregu napięciowego metali.

Po tych paru luźnych uwagach natury bardziej ogólnej przejdziemy do właściwego tematu to jest opisu otrzymywania i własności korozyjnych ochronnych powłok metalicznych. Powłoki metaliczne można uzyskiwać w sposób różnorodny, przy czym zależnie od metody uzyskuje się powłoki o różnej wartości ochronnej jak i różnych własnościach mechanicznych. Poważną rolę odgrywają również względy ekonomiczne związane zarówno z samą metodą

uzyskiwania powłoki, jak i jej grubością. Dopiero uwzględnienie tych wszystkich okoliczności, oraz przeznaczenia powłoki pozwala na korzystny wybór jednej z opisanych metod.

Metody te są następujące:

- 1) pokrycie mechaniczne (platerowanie),
- 2) powlekanie przez zanurzanie do stopionego metalu,
- 3) powlekanie przez natryskiwanie (szupowanie),
- 4) cementacja,
- 5) powlekanie galwaniczne i tak zwane „chemiczne“ (właściwie jedno i drugie powlekanie odbywa się na drodze elektrochemicznej; różnica polega na tym, że pokrywanie t. zw. „chemiczne“ następuje bez zastosowania z zewnątrz energii elektrycznej, natomiast pokrycie galwaniczne zachodzi kosztem doprowadzonej energii elektrycznej.

W dalszym ciągu omówimy kolejno niektóre najważniejsze szczegóły związane z powyższymi metodami.

### 1. Platerowanie.

Platerowanie (pokrywanie mechaniczne) jest jedną z najstarszych metod pokrywania metali, znaną nawet przez ludy pierwotne, jak o tym świadczy znalezisko G. H. Stanleya (J. S. African Chem. Inst., 14, 52, 1931; E. Hedges, Protective films on metals, London, 1937, str. 359), który w ruinach Zimbabwe w Afryce znalazł paciorki z rdzeniem miedzianym powleczone cienką warstewką brązu.

Zasada platerowania jest prosta: metal, który ma być pokryty okłada się foliami metalu ochronnego i prasuje względnie walcuje. Grubość uzyskanej w ten sposób powłoki zależy od grubości folii jak i stopnia zwalcowania. Uzyskiwane w ten sposób powłoki są gęste, zbite i najczęściej wolne od pór, co je korzystnie wyróżnia od powłok uzyskiwanych na innych drogach. Są one z reguły grubsze od innych, przez co kosztowniejsze i rzadziej stosowane.

Szersze zastosowanie znalazła powyższa metoda dla celów otrzymywania folii ołowianej pocynowanej. Aby zaoszczędzić drogiej cyny, używa się niejednokrotnie blach ołowianych obłożonych cyną i wywalcowanych.

Glin (aluminium) czysty (99,95%) jest wysoce odporny względem czynników korozyjnych atmosferycznych, lecz jest miękki i mało odporny mechanicznie. Własności stopów są wręcz przeciwne, posiadają one dobre własności me-

chaniczne, lecz są mało odporne na korozję. Jeżeli jednak stop glinu pokryje się blachą czystego glinu i zwalcuje, to uzyskuje się tworzywo, które łączy odporność przeciwko korozji czystego glinu wraz z dobrymi własnościami mechanicznymi stopu. Obłożone w ten sposób czystym glinem lautal i duraluminium znalazły zastosowanie w Niemczech pod nazwą Allautal i Duralplat oraz w Stanach Zjednoczonych pod nazwą Alclad.

Platerowanie stosuje się wreszcie do bardzo trwałego srebrzenia i złocenia przedmiotów z miedzi względnie jej stopów.

## 2. Powlekanie przez zanurzanie do stopionego metalu.

Metoda ta również jest znana od kilku stuleci — jej odmianą jest następowanie, które w dobie dzisiejszej posiada zastosowanie ograniczone do tak zwanego „bielenia“ czyli cynowania miedzi. W tym celu oczyszcza się najpierw miedź przez zanurzenie do zimnego kwasu solnego (1:1), następnie przenosi do roztworu chlorku cynku i na koniec ogrzewa do temperatury topnienia cyny. Następnie posypuje kawałkami cyny lub nalewa cyny stopionej i rozciera pakułami, dodając w razie potrzeby roztworu chlorku cynkowego celem oczyszczenia powierzchni miedzi. Po pocynowaniu myje się przedmiot w rozcieńczonym roztworze sody a następnie w wodzie. Proces wymaga dużej biegłości od robotnika, lecz za to daje dobre, szczelne powłoki.

Bez porównania większe zastosowanie znalazła metoda powlekania przez zanurzanie oczyszczonego poprzednio przedmiotu do kąpeli ze stopionego metalu. Metoda ta nadaje się tylko do określonych par metali. Przede wszystkim metal, który utworzy powłokę, powinien posiadać niski punkt topnienia, co jest wskazane nie tylko dlatego, aby metal zanurzony nie zmienił swych własności mechanicznych wskutek przegrzania, lecz również ze względu na fakt rozpuszczalności jednego metalu w drugim, która rośnie silnie wraz ze wzrostem temperatury. Wyraźna rozpuszczalność metalu zanurzonego w stopionym metalu prowadzi zarówno do straty masy tegoż metalu jak i zmiany składu kąpeli. Z tych względów metoda ta nadaje się przede wszystkim do uzyskiwania powłok takich metali jak: Sn, Zn, Pb i t. p.; powłoki natomiast metali wysokotopliwych jak srebra, miedzi, niklu i chromu uzyskuje się na innych drogach. Powłoka powinna być ze względów ekonomicznych możliwie cienka, a z drugiej strony jednostajna i ciągła. Powstawania po-

średniej warstwy stopu metalu kąpeli wraz z metalem zanurzonym zapewnia właśnie tę ciągłość filmu.

W wypadku zanurzania żelaza do stopionego cynku czy cyny powłoka powstaje łatwo, lecz w innych wypadkach może to nie następować. W takich wypadkach dodaje się małe ilości trzeciego metalu, który daje łatwo stopy zarówno z metalem kąpeli jak i metalem zanurzonego przedmiotu. W ogólności istnieje zatem przejściowa powłoka stopu pomiędzy metalem zasadniczym a wierzchnią warstwą czystego metalu kąpeli. Jednakże należy zaznaczyć, że uformowanie warstewki stopu jest koniecznym warunkiem powstania dobrej warstewki ochronnej. Wystarcza w niektórych wypadkach, aby metal był starannie oczyszczony i aby był dobrze zwilżany przez metal stopiony. W każdym razie obecność warstewki stopu jest niezaprzeczenie korzystna, gdyż poza wyżej wymienionymi względami zapobiega ona złuszczeniu się powłoki metalicznej a nawet, jeżeli odejdzie zewnętrzna warstewka czystego metalu to pozostaje jeszcze ochronna powłoka stopu.

Konieczną wstępną czynnością, konieczną zresztą we wszystkich metodach uzyskiwania powłok metalicznych jest staranne oczyszczenie metalu mającego być pokrytym. Głównymi zanieczyszczeniami są tłuszcze i tlenki. Tłuszcz można usunąć roztworami takimi jak benzol, czterochlorek węgla, trójchloroetylen i t. p. lub przez traktowanie na gorąco roztworami alkalicznymi lub wreszcie przez elektrochemiczne katodowe oczyszczanie w roztworze alkalicznym. Traktowanie katodowe usuwa zarazem łuski tlenkowe, gdyż bańki wywiązującego się wodoru mechanicznie odrywają kawałki tlenkowe, przy czym zachodzi częściowo redukcja tlenku do metalu. Rdzę usuwa się również na drodze mechanicznej przez szcietkowanie lub piaskowanie za pomocą dmuchawy. Często również stosuje się działanie kwasami czyli bejcowanie (ang. pickling). Jeżeli żelazo pokryte warstwą tlenków zanurzymy do rozcieńczonych kwasów siarkowego czy solnego, to następuje rozpuszczanie się przede wszystkim warstwy tlenkowej przylegającej bezpośrednio do metalu i zbudowanej z FeO. Aby zmniejszyć nieunikniony przy tym atak kwasu na metal, dodaje się do kwasu substancji zmniejszających wydatnie szybkość rozpuszczania się metali w kwasach czyli t. zw. inhibitorów.

Niekorzystną stroną powlekania metali przez zanurzanie do stopionych metali jest trudność



regulowania grubości powłoki, co ma zwłaszcza duże znaczenie ekonomiczne. Z reguły powłoki uzyskane na tej drodze są grubsze niż otrzymane na drodze elektrochemicznej. W pewnych wypadkach np. powlekania drutów czy blach można nadmiar metalu powłoki usuwać mechanicznie przez ścieranie automatyczne i utrzymywać w przybliżeniu jedną i tę samą grubość warstwy. Z małymi przedmiotami jest to jednak prawie niemożliwe do wykonania.

Przejdziemy teraz do omówienia sposobu wykonania i zastosowania powlekania na gorąco niektórymi ważniejszymi metalami.

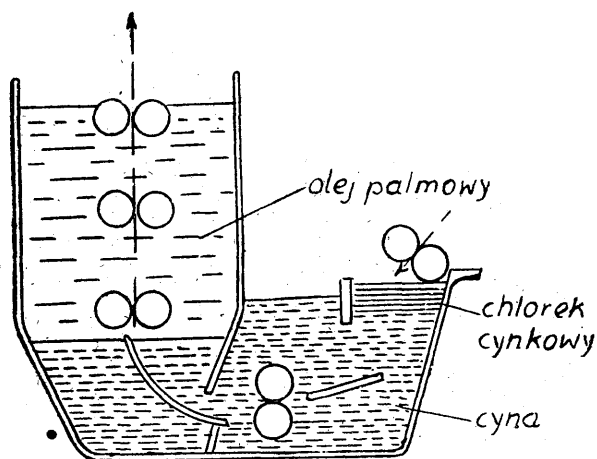
### Cynowanie.

Jednym z najwięcej dotąd używanych metali do powlekania przez zanurzenie jest cyna. Powłoka cynowa posiada bowiem nie tylko dobre własności mechaniczne, lecz również dużą odporność względem czynników korozyjnych. Powłoki cynowe łatwo uzyskać na gorąco dzięki niskiemu punktowi topnienia, oraz łatwości tworzenia stopów z szeregiem metali. Powłoka cynowa wytrzymuje nawet brutalne deformacje mechaniczne bez poważniejszej szkody — dalej odporna jest nie tylko na działanie czynników korozyjnych atmosferycznych, lecz również i względem materiałów spożywczych. Małe ilości rozpuszczonych związków cyny nie są dla zdrowia szkodliwe, co wysuwa ją na pierwsze miejsce pomiędzy metalami używanymi w przemyśle konserwowym. Do wyrobu puszek stosuje się blachę, stalową pocynowaną. Fabrykacja blach tego typu rozpada się na dwa stadia: 1 — otrzymanie blachy, 2 — cynowanie. Pierwsze stadium nie należy do tematu to też od razu przejdę do opisu cynowania. Po ostatnim bejcowaniu (tzw. białe bejcowanie) przemywa się blachy i przechowuje w wodzie słabo zakwaszonej kwasem solnym w zbiornikach położonych tuż przy wannie z cyną. Wanna do cynowania posiada kształt przedstawiony schematycznie na rys. 1.

Blacha czy drut mające być pocynowane wchodzi przez warstwę stopionego chlorku cynkowego — następnie do stopionej cyny i na koniec przez warstwę oleju palmowego. Chlorek cynku ma za zadanie usuwać ostatnie ślady utlenienia stali; olej palmowy zapewnia gładkość powłoki cynowej i zapobiega utlenieniu cyny. Z oleju przechodzi blacha między walce bawelniane, usuwające nadmiar oleju i polerujące blachę. Cienka powłoczka oleju pozostaje na blasze i zwiększa odporność przeciw korozji w okresie magazynowania. Większe trudności

napotyka cynowanie żelaza lanego. Powierzchnia jego zawiera cząstki grafitu i krzemionki na których powłoka cynowa, nawet o ile powstanie to posiada tendencję odpadania. Aby uzyskać dobrą powłokę oczyszcza się powierzchnię dmuchawą piaskową, następnie czasem bejcuje w 4%  $H_2F_3$ , myje i wreszcie pokrywa powierzchnię na drodze elektrochemicznej warstwą czystego żelaza.

Cynowanie miedzi przebiega w zasadzie podobnie do cynowania stali, lecz ze względu na to, że miedź bardzo łatwo rozpuszcza się w stopionej cynie, temperatura kąpieli musi być możliwie niska i czas zanurzenia krótki.



Rys. 1. Wanna do cynowania (wg Hedyesa)

Mała zawartość miedzi aż do 1% w kąpielu cynowej wzmaga gładkość powłoki, stąd, jeżeli rozpoczyna się cynowanie cyną czystą, to dodaje się nieco Cu do kąpielu. Zbyt duży procent miedzi w kąpielu jest jednak szkodliwy, gdyż cierpi na tym wygląd powłoki.

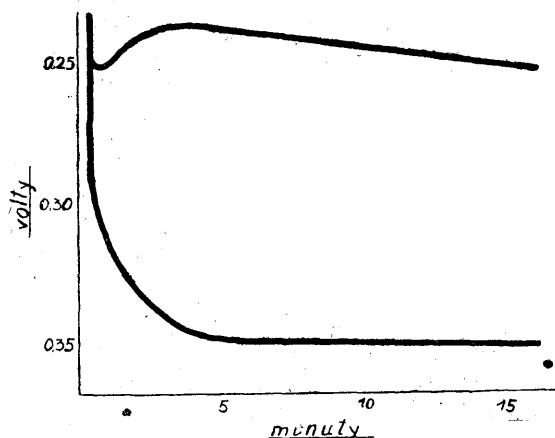
Najważniejszą własnością powłoki cynowej jest jej grubość. Określenie przeciętnej grubości warstwy następuje łatwo na drodze chemicznej. Próbkę pobraną z różnych miejsc blachy rozpuszcza się w kwasie solnym w atmosferze  $CO_2$  i miareczkuje roztworem jodu w KL. W powyższej metodzie oznacza się całą zawartość cyny w próbce, a więc cyny związanej w stopie jak i cyny wolnej z warstwy zewnętrznej. Wolną cynę oznacza się przez zanurzenie pocynowanej próbki do wrzącego roztworu ołowinu sodowego na 2 minuty. Następnie próbkę wyjmuję, przemywa, suszy i waży. Operację powyższą przeprowadza się aż do uzyskania stałej wagi. Strata masy podaje ilość wolnej cyny. Ta metoda wraz z powyższą opisaną oznaczeniem całkowitej zawartości cyny pozwala obliczyć zawartość cyny związanej w powłoce.

Największą wadą powłok ochronnych jest występowanie otworków. W miarę wzrostu grubości warstwy ilość tych pór zmniejsza się widocznie, lecz grube powłoki są kosztowne, stąd problem zwalczania nieszczelności powłok jest najbardziej palącym zagadnieniem przemysłu pokryw ochronnych, a więc i przemysłu blach pocynowanych. W związku z tym powstaje kwestia wykrycia tych otworów powłoki. Służy do tego o ile chodzi o żelazo pocynowane, reakcja jonu żelazowego z żelazocjankiem potasu, której wynikiem jest powstanie ciemno niebieskiego osadu tzw. błękitu Turnbulla. Sposobów przeprowadzenia tej reakcji jest wiele, lecz ich zasada polega na rozproszaniu na badanej próbce żelatyny zawierającej żelazocjanek potasowy i nieco kwasu; po 24 godz. w miejscach, gdzie na żelazie powłoka cynowa jest nieszczelna powstają plamki niebieskie. Wówczas można przyłożyć płytkę szklaną z wyryśwaną na niej podziałką, i obliczyć średnią liczbę plamek na  $\text{cm}^2$ . Blacha dobrej jakości wykazuje nie więcej jak 1—3 plamek  $\text{cm}^2$ , średniej jakości 4—12, złej więcej niż 12. Inna próba polega na ogrzewaniu odtłuszczonej próbki przez okres około 6 godz. w wodzie destylowanej ogrzewanej do 95—100°. Po tym okresie plamki rdzy wskazują położenie otworów w powłoce.

Warstwa cynowa na żelazie czy stali składa się, jak o tym już wspomniałem, z dwóch warstw: warstwy przylegającej bezpośrednio do żelaza, warstwy stopu cyny z żelazem o składzie  $\text{FeSn}_2$ , oraz warstwy zewnętrznej zbudowanej z czystej cyny. Wskutek tego rozróżniamy w powłoce tzw. normalne pory, kiedy otwór przebiega przez obie warstwy aż do żelaza i pory potencjałowe, gdy otwór jest tylko w warstwie czystej cyny. Sprawa powstawania tych otworów, ich wpływu nie jest do dzisiaj całkowicie wyjaśniona i czeka na rozwiązanie.

Problem korozji blach żelaznych czy stalowych pocynowanych jest bardzo ważny dla przemysłu konserwowego, gdyż występujące z reguły pory w powłoce cynowej powodują powstanie lokalnych ogniwek  $\text{Fe/Sn}$  krótko spiętych, których działalność, jeżeli Fe było by anodą, prowadziło by do przebicia puszek. Z szeregu napięciowego metali wynikałoby, że Fe powinno być anodą. Jednakże w cieczach i masach konserwowych koncentracje jonów są całkowicie różne od tych, dla których oznaczono potencjały normalne. Stąd też porządek szeregu napięciowego może być odmienny i cyna staje się anodą. Kohman i Sanborn (Ind. Eng. Chem.,

20, 76, 1373 1928) zauważyli np., że cyna jest anodą względem żelaza w sokach owocowych. Pełniejsze światło na ten problem rzuciły badania Hoara (Trans. Faraday Soc. 30, 472/1934), który mierzył potencjały żelaza i cyny zanurzonych do kwaśnych roztworów w zależności od czasu. Typowy wynik jednego z jego badań podaje rys. 2, który przedstawia zmianę potencjału cyny i żelaza zanurzonych do 0,1 kwasu szczawiowego w zależności od czasu. Silny spadek potencjału jaki obserwujemy w pierwszych chwilach powstaje niewątpliwie wskutek rozpuszczania powłoki tlenkowej istniejącej z reguły na cynie i żelazie znajdujących się w powietrzu. Interesującym jest fakt, że spadek ten jest silniejszy dla cyny i że cyna za tym w kwasie szczawiowym będzie względem żelaza anodą.



Rys. 2. Potencjały cyny i żelaza w 0,1 m kwasie szczawianym (wg Hedgessa)

To zachowanie się cyny występuje również i w roztworach innych kwasów organicznych np. kwasie cytrynowym. Natomiast w kwasie siarkowym cyna, zgodnie ze swym położeniem w szeregu napięciowym, posiada potencjał wyższy niż żelazo, czyli jest katodą i przyspiesza korozję żelaza czy stali. Różne zachowanie się cyny w kwasie siarkowym i kwasach organicznych tłumaczy się faktem, że cyna w kwasie siarkowym tworzy jony proste, podczas gdy w kwasie szczawiowym i cytrynowym kompleksowe. Poza zjawiskami pasywacji i aktywacji cyny i żelaza, oraz możliwością powstawania jonów kompleksowych, wymienić należy jeszcze jeden czynnik często pomijany, jest to skład i struktura użytej stali. Zwłaszcza niebezpieczną okazała się obecność siarki. Równoczesna obecność miedzi zmniejsza jednak to niebezpieczeństwo i stale posiadające stosunek wagowy miedzi do siarki większy od 2 należą do stali wolno korodujących.

### Cynkowanie.

Pokrycie żelaza czy stali cynkiem powoduje zmniejszenie korozji z dwóch względów: 1 — odcina zetknięcie czynników korozyjnych z żelazem, 2 — w razie uszkodzenia czy nieszczelności powłoki cynkowej powstają ogniwka lokalne, w których cynk, zgodnie ze swym położeniem w szeregu napięciowym, odgrywa z reguły rolę anody i powstrzymuje korozję swoim kosztem.

Zastosowanie cynku do cynkowania jest znane od czasu doświadczeń Melouina w 1741. W 1836 Sorel rozwinął technikę cynkowania, której zasady pozostały niezmienione do dzisiejszego dnia. Przedmiot, który ma się pocynkować kąpie się w rozcieńczonym kwasie siarkowym, przemywa wodą, znowu kąpie w kwasie solnym, suszy i zanurza do kąpieli stopionego cynku pokrytego warstwą chlorku amonu. Temperatura topnienia cynku wynosi blisko  $419^{\circ}$  — temperatura kąpieli zwykle  $450^{\circ}$ . W tej temp. mogą zachodzić zmiany strukturalne w stali np. odhartowywanie, stąd cynkowanie nie nadaje się np. do pokrywania sprężyn. Cynkowanie drutów, blach itp. odbywa się automatycznie, w sposób ciągły. Cynkowanie przedmiotów drobnych wykonuje się przez zanurzenie ręczne. Nadmiar cynku usuwa się w zależności od rodzaju przedmiotów w różny sposób np. centryfugowanie, ścieranie szmatami azbestowymi, przepuszczanie przez walce o regulowanej odległości itp.

Warstwy cynkowe zdradzają czasem tendencję do opadania, aby tego uniknąć stosuje się dla materiałów narażonych na późniejsze deformacje metody zmodyfikowane. W metodzie „Crapo“ drut przechodzi najpierw przez kąpiel stopionego ołowiu, którego powierzchnia pokryta jest stopionymi solami (np.  $\text{KCN} + \text{NaCN} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Następnie drut kąpie się w kwasie i wprowadza w zwykły sposób do kąpieli cynkowej. Druty pokryte w ten sposób dają się giąć silnie bez szkody dla warstwy ochronnej.

Stopiony cynk rozpuszcza względnie łatwo żelazo i atakuje zarówno ściany wanny jak i zanurzone przedmioty. Graniczna rozpuszczalność żelaza w cynku wynosi wg. Peircego około 0,1% w  $450^{\circ}$ . Kąpiel staje się zatem wnet nasyconym roztworem żelaza w cynku i wydziela nadmiar żelaza w postaci związku  $\text{FeZn}$  opadającego na dno kąpieli. Nadmiar tego związku musi się usuwać periodycznie. Ołów mało rozpuszczalny w cynku tworzy warstwę na dnie wanny i czasem jest celowo dodawany.

aby zmniejszyć atak cynku na dno wanny, mogące być łatwo przegrzana. Dodatek glinu do cynku wpływa korzystnie i czyni cynk łatwiej płynny, co powoduje powstawanie na przedmiotach powłok cienkich, a zatem bardziej jednostajnych. Zwłaszcza stosuje się dodatek glinu w wypadku cynkowania małych przedmiotów o skomplikowanych kształtach.

Ważnym zagadnieniem jest wpływ domieszek innych metali, nie tylko ze względu na ich wpływ na własności mechaniczne, lecz również z powodu ich wpływu na własności korozyjne. Jeżeli chodzi o korozję w roztworach kwaśnych, to wg. Prosta nawet niewielka domieszka ołowiu, cyny, kadmu, miedzi, arsenu czy żelaza działa silnie, szkodliwie i wzmacnia rozpuszczalność. Nie tak źle przedstawiają się stosunki, jeżeli chodzi o korozję atmosferyczną. Według Prosta ołów, cyna, kadm, arsen i żelazo nie wywierają poważnego efektu na szybkość korozji cynku — przyspiesza korozję antymon. Obecność domieszek ma również wpływ na wygląd powłoki cynkowej. Charakterystyczny wygląd błyszczący powłoki cynkowej uzyskuje się w razie użycia bądź czystego cynku, bądź z dodatkami Pb i Bi, szary wygląd powłoki powstaje prawdopodobnie, jeżeli żelazo rozpuści zaabsorbuje wodór w czasie bejcowania. Wygląd błyszczący o dużych kryształach jest często żądany, lecz nie powinien być jedynym kryterium dobroci powłoki, gdyż duże kryształy wskazują raczej na cienkość powłoki, a poza tym powłoka cynkowa jest zwłaszcza cienka w pobliżu granic wielkich kryształów. Mikrofotografia pozwala wyróżnić w powłoce cynkowej dwie a nawet trzy wyraźne warstwy. Bezpośrednio w zetknięciu z żelazem występuje warstwa połączenia o składzie  $\text{FeZn}_3$ , warstwa następna zawiera przede wszystkim  $\text{FeZn}$ , warstwa wierzchnia wreszcie cynk. Warstwa połączenia cynku z żelazem jest krucha, co wywiera zwłaszcza niekorzystny wpływ przy gięciu. Grubość warstwy cynkowej pozwala określić próbą Preeca. Po odfuszczeniu zanurza się badaną próbkę do roztworu  $\text{CuSO}_4$  na 1 minutę, wyjmuje, przykłada w bieżącej wodzie i przez słabe tarcie uwalnia od straconej miedzi. Takie postępowanie powtarza się aż próbka wykaże trwałą powłokę miedzi, co wskazuje na to, że żelazo zostało odsłonięte. Liczba zanurzeń jest miarą grubości powłoki. Próba ma oczywiście tylko znaczenie praktyczne. Ilościowe wyniki uzyskuje się na drodze elektrochemicznej.

### Ołowianie.

Powłoki ołowiane dają dobrą ochronę względem kwasu siarkowego i siarkowego, poza tym odznaczają się dobrymi własnościami mechanicznymi oraz stanowią niezły podkład pod farby. Zanurzanie stali lub miedzi do stopionego czystego ołowiu nie daje dobrych powłok, gdyż czysty ołów w tych warunkach nie tworzy stopu z wymienionymi metalami. Jeżeli się nawet bardzo starannie oczyści powierzchnię żelaza, to jednak powłoka jest niezadawalająca. To też zazwyczaj dodaje się do kąpeli z ołowiu metalu, który tworzy stopy zarówno z ołowiem jak i metalem mającym być pokrytym — stosuje się do tego antymon lub cynę, lub też obydwie te metale razem. Dodatek stosuje się albo wprost do kąpeli ołowianej, lub też najpierw wykonuje się wstępne pocynowanie i następnie dopiero ołowianie. Sposób Baskerville'a polega na zanurzeniu przemytego w kwasie metalu do roztworu  $SbCl_3$ , przy czym na żelazie strąca się warstewka antymonu. Po zanurzeniu do stopionego ołowiu, powłoka antymonu służy jako łącznik. Do budowy zbiorników benzyny, nafty, olejów i farb stosuje się blachę stalową pokrytą stopem 75% Pb + 25% Sn, który jest bardziej odporny pod względem korozyjnym.

### Powlekanie glinem (aluminium)

Glin ze względu na odporność względem czynników korozyjnych utleniających, oraz łatwość tworzenia stopów z żelazem wydawałby się szczególnie nadawać do celów pokrywania żelaza na gorąco. W praktyce krycie glinem jest trudne i wymaga zachowania odpowiednich środków ostrożności. Trudności powstają wskutek łatwego powstawania trwałej powłoczki tlenkowej na glinie i wskutek dużej ilości łatwo powstającego związku żelaza z glinem. To też dawniej stosowano nie bezpośrednio glinowanie przez zanurzanie do kąpeli stopionego glinu, lecz kaloryzację, metodę, którą omówimy później. Jednak w nowszych czasach zainteresowanie stalą pokrytą glinem, zwróciło uwagę na metody bezpośrednie. Główną trudność tj. łatwe powstawanie filmu tlenkowego usunięto przez stapianie glinu pod warstwą np. kryolitu lub przez usunięcie tlenu z nad kąpeli gazem obojętnym np.  $H_2$ ,  $N_2$  itp. Grubość kruchej warstwy połączenia  $Al_3Fe$  rośnie z czasem i wzrostem temperatury: w  $900^\circ$  cała powłoka składa się ze związku. Stąd też temperatura kąpeli powinna być możliwie niska, a czas zanurzania możliwie krótki. Stal pokryta glinem może znaleźć szereg zastosowań,

zwłaszcza interesującą wydaje się możliwość zastąpienia blachy pocynowanej w przemyśle konserwowym. Dotychczasowe badania wskazują na tą możliwość przy starannym unikaniu porowatej powłoki, jeszcze w wyższym stopniu, niż to zachodzi w wypadku blach pocynowanych.

### 3) Powlekanie przez natryskiwanie — szupowanie

Zastosowanie tej metody datuje się od doświadczeń M. V. Schooppa (Rev. Met., 7,585/1910). Metoda polega na natryskiwaniu strumieniem rozpylonego stopionego metalu powierzchni, mającej być pokrytą. Natryskiwanie odbywa się przy pomocy sprężonego powietrza lub innego gazu. Strumień metalu kieruje się za pomocą tzw. pistoletu Schooppa na żądane miejsce, co pozwala na zastosowanie metody do krycia „in situ” np. do pokrywania mostów, części okrętów itp.

Są trzy zasadnicze typy pistoletów używane obecnie. W jednym z nich metal w postaci drutu podchodzi w sposób ciągły w sferę płomienia CO-tlenowego lub acetyleno-tlenowego. Płomień jest otoczony stożkowym strumieniem powietrza czy innego gazu, który rozprasza metal w miarę jak się topi i pędzi dalej w postaci drobnego pyłu. Stopienie metalu może również zachodzić w łuku elektrycznym. W drugim typie aparatów, stopiony metal znajduje się w zbiorniku ogrzewanym palnikiem Bunsena. Stopiony metal spływa pod wpływem własnego ciężaru do dmuchawki. Palnik przegrzewa również sprężony gaz kierowany do dmuchawki.

W trzecim typie aparatów, metal wprowadza się jako proszek, który jest topiony w płomieniu tleno-wodorowym lub tleno-acetylenowym i pędzony sprężonym gazem na przedmiot. Tego typu aparatu używa się zwłaszcza do cynkowania, gdyż pył cynkowy jest otrzymywany tanio jako produkt uboczny.

Turner i Ballard (J. Inst. Metals 32, 291/1924) studiowali mikroskopowo strukturę powłoki metalicznej uzyskanej przez natryskiwanie na szklaną powierzchnię. Obrazy mikroskopowe były podobne do uzyskanych przez uderzenie kropel deszczu o szybę. Autorzy wnioskowali z tego, że w momencie zderzenia z przedmiotem cząsteczki metalu były stopione, lub bardzo plastyczne. Z drugiej strony fakt, że można pokryć przez natryskiwanie papier, bez jego zwęglenia zdawałby się wskazywać na to, że cząsteczki metalu są ochłodzone poniżej temp.

topnienia, a rozplaszczają się na cienkie łuski wskutek siły uderzenia. Według Rollasona (J. Inst. Metals, 60/1937) (Adrance copy) cząsteczki metalu są całkowicie stopione w płomieniu i wolno następnie stygną w strumieniu gazu. Jeżeli pistolet jest trzymany w niewielkiej odległości od przedmiotu cząstki metalu są w stanie stopionym w chwili uderzenia o przedmiot. Po rozplaszczeniu się na przedmiocie łuski metalu są szybko studzone przez strumień gazu i tylko niewielka część ciepła uchodzi do przedmiotu natryskiwanego. Stąd też nawet papier nie ulega w tych warunkach zwęgleniu. Jeżeli pistolety trzyma się w większej odległości, cząsteczki metaliczne zastygają lecąc, lecz posiadają na tyle energii kinetycznej, że rozplaszczają się silnie tworząc dość jednolitą pokrywę. Jeżeli odległość jest jeszcze większa, cząstki rozpylonego metalu nie pokrywają już jednolicie przedmiotu i tworzą pokrywy silnie porowate. Również wtrącenia niemetaliczne, tlenkowe w powłoce prowadzą do jej porowatości. Użycie gazu obojętnego zamiast powietrza zmniejsza to niebezpieczeństwo, jednak przy odpowiedniej obsłudze nawet przy użyciu sprężonego powietrza, uzyskuje się jednolitą powłokę. Kawałki sodu można np. tak szczelnie pokryć ołowiem, że sód nie reaguje z wodą. Z trzech wyżej wymienionych metod natryskiwania najbardziej porowate powłoki daje metoda przy użyciu sproszkowanego metalu. Twardość powłok jest różna; na ogół powłoki otrzymane przy pomocy sprężonego azotu są miększe, niż otrzymane za pomocą sprężonego powietrza. Różnica jest zwłaszcza wyraźna przy metalach względnie stopach twardych. Korzyści szupowania są różnorodne. Przede wszystkim metodę tą można zastosować na miejscu, następnie można ograniczyć się do pokrycia dowolnego miejsca, warstwą o dowolnej grubości. Dalszą zaletą jest, że powłoka przychodzi na gotowy przedmiot i nie zmienia jego własności mechanicznych. Grubość powłoki można regulować we względnie wąskich granicach. Wreszcie nadaje się bez większych trudności do pokrywania stopów glinu. Poza ochroną przedmiotów metalowych, szupowanie może być zastosowane do celów dekoracji przedmiotów drewnianych, papieru itd.

#### 4) Cementacja

Cementacja pod pewnymi względami przypomina metodę pokrywania przez zanurzenie do stopionych metali, lecz metal w procesie cementacji nie jest użyty w stanie stopionym, lecz sproszkowanym. W proszku tym jest za-

nurzony przedmiot mający być pokryty i całość ogrzewa się poniżej temperatury topnienia obu metali przez parę godzin. Zachodzi przy tym dyfuzja metalu sproszkowanego i powstaje ochronna warstewka stopu. Sam mechanizm cementacji nie jest w zupełności jasny; według jednych główną rolę odgrywa tutaj prężność pary cementującego metalu, według innych, dokładne zetknięcie obu metali. Za ostatnim sposobem tłumaczenia przemawia fakt, że stopienie dwóch metali może zajść w temperaturze wyższej od temperatury eutektycznej tych metali, lecz niższej od temperatury topnienia łatwiej topliwego pierwiastka. Liczne badania pozwoliły określić temperatury, w których szybkość dyfuzji osiąga wartości mające znaczenie praktyczne i tak znaleziono dla Zn 250°, Sb 350°, Al 650° Sn 230°, Si 500°, Mn 600°, Be 600° itd.

Metoda cementacji jest ograniczona do metali zdolnych do formowania stopów z metalem cementującym. W praktyce na większą skalę znalazły zastosowanie 3 rodzaje cementacji; są to szerardyzacja, kaloryzacja i cementacja chromem. Cementacja nadaje się szczególnie do małych przedmiotów. Powłoka uzyskana w procesie cementacji składa się głównie z połączeń chemicznych obu metali, które są z reguły kruche, stąd metoda ta nie nadaje się dla celów ochrony przedmiotów mogących ulegać deformacjom i odkształceniom mechanicznym.

#### Szerardyzacja

Szerardyzacja czyli cementacja żelaza cynkiem została odkryta przypadkowo przez She-rarda przy próbowaniu pyłu cynkowego jako substancji obojętnej względem żelaza i stali. Od 1910 rozpoczyna się jej szersze zastosowanie. Charakter otrzymanej powłoki zależy w dużym stopniu od czasu trwania ogrzewania i temperatury. Najczęściej stosuje się temperaturę 350—375°. Cynk topi się w 419°. Do cementacji stosuje się pył cynkowy, otrzymywany jako produkt uboczny przy otrzymywaniu cynku. Pył ten zawiera około 85—90% Zn i 5—8% ZnO.

Wymiary przedmiotów po cementacji ulegają nieznacznym zmianom w przeciwieństwie do zmian spowodowanych zanurzeniem do stopionych metali. Badanie mikroskopowe powłoki wskazuje, że mamy tu do czynienia z powłoką złożoną przede wszystkim z połączenia żelaza z cynkiem  $FeZn_{10}$  (7,8% Fe). Jeżeli temperaturą cementacji jest wyższa i czas cementacji dłuższy pojawia się druga warstwa bez-

pośrednio w zetknięciu z żelazem prawdopodobnie o składzie FeZn<sup>s</sup>. Stopy cynku i żelaza są podobnie jak czysty cynk, anodą względem żelaza, tylko różnica potencjałów jest mniejsza, niż w przypadku Zn/Fe. Wobec czynników korozyjnych atmosferycznych wykazuje powłoka uzyskana przez szarardyzację własności ochronne, dzięki powstawaniu zbitej warstewki tlenków cynku i żelaza. Jeżeli jednak zawartość Fe w warstwie ochronnej wzrośnie do 15%, to tworzy się luźna czerwona warstwa tlenkowa, która nie chroni przed korozją.

### Kaloryzacja

Cementacja metali glinem nosi nazwę kaloryzacji. Dawniej wykonywano ją w sposób następujący: przedmioty układano do bębna wypełnionego częściowo sproszkowanym glinem i tlenkiem glinu z dodatkiem chlorku amonowego. Glin topi się w 659°, lecz temperaturę kaloryzacji stosowano wyższą od 700° do 950°. Powietrze z bębna było wypędzone wodorem. Obecnie częściej jest stosowana kaloryzacja w dwóch stadiach. Najpierw zanurza się przedmioty do stopionego glinu a następnie wygrzewa. Wynik jest podobny do rezultatów zwykłej pojedynczej cementacji.

Metale kaloryzowane znalazły zastosowanie przede wszystkim w wysokich temperaturach i w atmosferze utleniającej. W temp. nie przekraczających 900° żelazo kaloryzowane jest bardzo trwałe, w jeszcze wyższych temp. dyfuzja glinu w głąb żelaza staje się szybka i powłoka traci własności ochronne. Dalszą zaletą powłok uzyskanych przez kaloryzację jest ich odporność względem gazów zawierających związki siarki. Powłoki analogiczne do uzyskiwanych przez kaloryzację uzyskuje się również i na innych drogach. Często uzyskuje się powłokę glinu przez natryskiwanie lub maluje farbą glinową, zawierającą glin sproszkowany. Jeżeli tak pokryte przedmioty zostaną ogrzane do wysokiej temp., to glin dyfunduje w głąb metalu i wytwarza powłokę stopu glinu z metalem.

### Powlekanie elektrochemiczne

Drugą najważniejszą grupę metod uzyskiwania ochronnych powłok metalicznych stanowią metody elektrochemiczne, które możemy podzielić na dwie podgrupy: 1) metody elektrochemiczne bez użycia energii elektrycznej z zewnątrz (tzw. metody „chemiczne”) i 2) metody elektrochemiczne z użyciem energii elektrycznej z zewnątrz.

### 1) Metody „chemiczne” pokrywania metali

Metody te opierają się na opisanym poprzednio zjawisku wypierania metali szlachetniejszych z roztworu przez metale mniej szlachetne. Postępowanie jest bardzo proste — oczyszczony i odtłuszczony przedmiot zanurza się do roztworu odpowiedniej soli i po paru lub kilkunastu minutach wyjmuje przedmiot powleczony cienką warstewką metalu szlachetniejszego. Uzyskane w ten sposób powłoki są bardzo cienkie, gdyż z chwilą pokrycia metalu zanika możliwość wymiany między metalem przedmiotu, a metalem w roztworze.

Tablica potencjałów normalnych pozwala przewidywać do pewnego stopnia, który metal może wytrącać drugi, jednak nie mówi w jakim stanie ten metal się wytrąci. Miedź np. wytrąca między innymi żelazo i cynk. Jednak, podczas gdy na żelazie powstaje względnie trwała warstewka miedzi, to na cynku tworzy się warstewka porowata, nie przylegająca i dająca się łatwo zetrzeć. Bez porównania większe zastosowanie znalazły metody elektrochemiczne polegające na użyciu z zewnątrz energii elektrycznej — czyli tak zwane galwaniczne powlekanie.

### 2) Powlekanie galwaniczne

W tej metodzie przedmiot metaliczny, który ma być pokryty, zanurza się do odpowiedniego elektrolitu, łączy z źródłem prądu w ten sposób, aby dany przedmiot był katodą i przepuszczał prąd. Jako wynik elektrolizy powstaje na katodzie warstwa wydzielonego metalu. Jako anoda służy elektroda, z metalu którego roztwór poddaje się elektrolizie. Elektroda ta naturalnie rozpuszcza się w ciągu elektrolizy co zapobiega zubożeniu elektrolitu, wskutek wydzielania się metalu na katodzie. W niektórych wypadkach stosuje się anody nierozpuszczalne np. z grafitu.

Regulując gęstość prądu i czas elektrolizy można zmieniać w szerokich granicach grubość osadu i jego strukturę. Możliwość dokładnego regulowania grubości powłoki jest jedną z najważniejszych zalet tego sposobu pokrywania metali. Również do zalet należy przeprowadzanie procesu w niskich temp. (poniżej 100°), wskutek czego własności mechaniczne metalu nie ulegają zmianie. Absorpcja wodoru przez metale w ciągu elektrolizy czyni je kruchymi, jednak już przez ogrzanie w gorącej wodzie można najczęściej wódór wypędzić. Największe zastosowanie jak dotąd znalazło galwaniczne powlekanie miedzią, niklem, chromem, cyn-

kiem, kadmem — dla celów dekoracji i ochrony przed korozją powlekanie srebrem, złotem i platyną. Szereg innych metali również nadaje się dobrze do galwanicznego powlekania; niektóre jednak metale np. glin wymagają pokonania poważnych trudności. W takich wypadkach stosuje się galwaniczne powlekanie nie w roztworach wodnych soli, lecz w stopionych solach lub rzadziej w roztworach niewodnych.

Jakkolwiek katodowe wydzielenie metalu wydaje się prostym procesem, to jednak uzyskanie dobrych powłok galwanicznych wymaga starannego przestrzegania przepisów, gdyż charakter powłoki silnie zależy od składu kąpieli, gęstość prądu, temperatury i innych czynników. Celem jest uzyskanie warstwy gładkiej, jednolitej i dobrze przylegającej do metalu. Tymczasem metal może się wydzielać na katodzie w postaci dużych, odosobnionych kryształów czy drzewek krystalicznych, lub jednolicie na całej powierzchni katody lecz w formie porowatej gąbki. Forma gąbczasta powstaje szczególnie łatwo w roztworze obojętnym, przy dużej gęstości prądu. Wywiązywanie się wodoru w tych wypadkach powoduje wzbogacenie roztworu w jony hydroksylowe OH, które reagują z jonami metalu i tworzą wodorotlenki. Nagromadzenie się jonów OH pochodzi stąd, że przy dużych gęstościach prądu jony metalu mogą być szybciej rozładowywane niż mogą być dostarczane przez dyfuzję i część prądu używa się na rozładowanie jonów wodoru. Przez mieszanie roztworu i obrót katody, zwiększa się dopływ jonów metalu do elektrody, co pozwala na zwiększenie gęstości prądu. Najlepsze powłoki, wolne całkowicie od gąbki uzyskuje się zwykle przez elektrolizę roztworów soli kompleksowych np. cyjanków. Warunkiem powstawania twardego i gładkiego osadu jest wydzielenie metalu w postaci drobnoziarnistej. Spełnienie tego warunku wymaga wytworzenia wielkiej liczby zarodków i małej szybkości indywidualnych kryształków. Na szybkość rośnięcia wpływa wybitnie dodatek niektórych substancji, a zwłaszcza małe ilości ciał koloidalnych. Te ostatnie wydzielają się razem z metalem i zatrzymują mechanicznie rozrost ziaren. Na twardość osadu posiada również wybitny wpływ gęstość prądu. Przy małych gęstościach prądu powstaje osad grubokrystaliczny, mięki — wraz z wzrostem gęstości prądu aż do wartości granicznej, osad staje się coraz bardziej drobnoziarnisty i twardy — powyżej wartości granicznej, osad staje się jak to już wspominałem gąbczasty. Hunt (J. Physical Chem.

36, 1006/1932) sądzi, że struktura krystaliczna osadu galwanicznego jest określona przez stosunek koncentracji jonów metalu do innych składników w warstwie elektrolitu, stykającej się bezpośrednio z elektrodą. Jeżeli wartość tego stosunku jest duża, to wpływ innych składników jest niewielki i powstaje osad grubokrystaliczny. Jeżeli jonów danego metalu jest niewiele lub substancje koloidalne wędrują elektroforetycznie w głąb osadu katody, występują przeszkody w swobodnym rozrastaniu się kryształów i raczej powstają nowe zarodki — tworzy się osad drobnokrystaliczny. Schlötter (Z. Metallk. 27, 236/1935) wykazał, że wydzielone galwanicznie osady nie są zupełnie czyste, lecz zawierają niewielkie ilości substancji, których charakter zależy od anjonu. Przez zmianę anjonu elektrolitu jest przeto możliwy dalszy wpływ na własności powłoki.

Warto wspomnieć o wynikach Hothersalla (J. Electrodepositors techn, Soc. 11, 143/1936), który zbadał na drodze metalograficznej osady galwaniczne miedzi, cyny i niklu na różnych metalach i znalazł, że w pewnych wypadkach wydzielony elektrolitycznie metal kontynuuje siatkę krystaliczną metalu, na którym został wydzielony. Twardość powłok otrzymanych na drodze galwanicznej zmienia się w szerokich granicach zależnie od warunków elektrolizy. W skali Brinella posiadają osady galwaniczne następujące twardości (pomiaru Macnaughtama, Hothersalla, Atkinsona i Rapera).

Sn	8— 9
Cd	12— 53
Zn	40— 50
Ag	60—130
Cu	40—300
Fe	140—350
Ni	125—550
Cr	400—950
Pt	606—642

Jednakowa grubość powłoki ochronnej na przedmiocie jest charakterystyczną cechą dobrej, ekonomicznej pokrywy. W wypadku galwanicznego powlekania metali wymaga to zachowanie ostrożności. Części przedmiotu zwrócone w stronę anody powlekają się grubszą warstwą metalu niż części po przeciwnej stronie. Również grubsze warstwy mogą powstawać na częściach wypukłych. Spowodowane to jest nierównomierną gęstością prądu. To niebezpieczeństwo zmniejsza się przez odpowiednie umieszczenie anody względem katody lub co jeszcze lepiej, przez ciągły ruch katody,

albo wreszcie przez dobór elektrolitu w którym rośnięcie wypukłych części występuje w słabym stopniu.

Powłoki galwaniczne mogą być porowate w różnym stopniu. Ze względu na odporność przeciw korozji ważnym jest oznaczenie porowatości tych powłok, które w zasadzie nie różni się od oznaczenia porowatości powłok, otrzymanych na innych drogach. Oznaczanie grubości warstwy jest względnie proste, gdyż nie mamy tu pośredniej warstwy stopu czy związku. Szybka metoda polega np. na rozpuszczaniu powłoki w odpowiednim rozczynniku, który nie atakuje metalu leżącego pod powłoką i oznaczeniu straty masy. Z innych ciekawszych metod trzeba wspomnieć o metodzie kropłowej, która polega na rozpuszczaniu powłoki odczynnikami spadającym kroplami i notowaniu czasu potrzebnego do przebicia powłoki.

Przyleganie powłoki ochronnej zależy od kilku czynników, których znajomość jest niekompletną. W każdym razie do najważniejszych należy staranne oczyszczenie metalu, zarówno od tłuszczów jak i resztek środków czyszczących. Przyleganie jest lepsze na szorstkich powierzchniach zwłaszcza powierzchniach trawionych. Powłoki osadzone na metalach polerowanych zdradzają często tendencję odpadania, co prawdopodobnie jest spowodowane zewnętrzną warstewką polerowanego metalu, warstewką o strukturze silnie zmienionej i różnej od struktury wnętrza metalu. Trawienie usuwa tę powłoczkę, usuwa zatem jeden z czynników odpadania powłoki. Po tych paru ogólnych uwagach przejdziemy do krótkiego opisu galwanicznego powlekania niektórymi metalami.

### Cynkowanie galwaniczne.

Z położenia cynku w szeregu napięciowym metali możnaby sądzić, że nie można go wydzielić z roztworów wodnych z zadawalającą wydajnością, gdyż większa część prądu winna się zużywać na wydzielenie wodoru. Dzięki jednak wysokiemu nadmiernemu napięciu wodoru na cynku, wydzielenie cynku przebiega wydajnie zarówno z roztworów zakwaszonych kwasem siarkowym, jak i roztworów cyjanku cynkowo potasowego. Uzyskane w ten sposób powłoki posiadają budowę prostszą niż powłoki uzyskane przez zanurzanie do stopionego cynku, gdyż nie posiadają warstwy stopowej w dostrzegalnej ilości. Pewne powody przemawiają za tym, że taka warstwa istnieje, ale nie przekracza ona grubości kilku warstw drobi-

nowych. Reszta powłoki składa się z cynku o zawartości 99,85—99,90 cynku z odrobiną zanieczyszczeń zależnie od anjonu i pewną ilością rozpuszczonego wodoru. Własności mechaniczne i antykorozyjne są dobre. Odporność względem czynników korozyjnych powłoki podwyższa obecność rtęci do 2%.

### Kadmowanie galwaniczne.

Do kadmowania używa się z reguły roztworów cyjanokadmianu sodowego. Jakkolwiek można go wydzielić, i z roztworów kwaśnych chlorków i siarczanów. Ochrona jaką daje powłoka kadmowa jest natury elektrochemicznej, podobnie jak to ma miejsce z pokrywą cynkową. Ponieważ kadm jest bliżej w szeregu napięciowym żelaza niż cynk, stąd różnica potencjałów Cd/Fe jest mniejsza niż różnica potencjałów Zn/Fe i wolniejsze rozpuszczanie anodowe kadmu w ciągu korozji. Z drugiej strony powoduje to działanie ochronne kadmu ograniczone do mniejszej powierzchni niż działanie cynku. Własności antykorozyjne powłok kadmowych polepsza się niekiedy przez ogrzewanie do 200°—300°. Powłoka kadmowa przyjmuje barwę żółtą wskutek częściowego utlenienia.

Rosnące zastosowanie kadmowania galwanicznego spowodowało dyskusję korzyści cynkowania i kadmowania. Własności ochronne okazały się wyraźnie zależne od rodzaju czynników korozyjnych, od stopnia ich agresywności. Tłumaczy się to tym, że szybkość niszczenia powłoki kadmowej jest mniejsza niż cynkowej, lecz z drugiej strony, w wypadku porowatego osadu ochrona przez cynk jest wydajniejsza.

### Niklowanie galwaniczne.

Niklowanie znalazło szerokie zastosowanie zwłaszcza dla pokrywania brązu, żelaza i stali. Nikiel jest katodą względem żelaza, stąd nieciągłość powłoki, względnie jej porowatość powoduje szybką korozję żelaza. Jednak gładkość i twardość powłoki niklowej, łatwość uzyskania silnego połysku spowodowały szerokie zastosowanie niklowania.

Niklowanie zwykle przeprowadza się w roztworze siarczanu niklowego słabo zakwaszonego. Można go, wydzielać wprost na stali, lecz korzystniej jest przedtem zastosować pomiedziowanie. Jeżeli przedmiot ma być narażony na działanie ostrych warunków atmosferycznych stosuje się nawet potrójną warstwę niklu i miedzi.



Handlowe pokrywy niklowe posiadają z reguły nieco żelaza pochodzącego z nieczystych anod niklowych. Obecność niewielkiej ilości żelaza działa pod pewnymi względami korzystnie, gdyż powoduje powstawanie powłoki bardziej białej, gęstej i drobnoziarnistej. Jednakże istnieje niebezpieczeństwo wtrącen cząstek zasadowych soli żelaza, co wiedzie do porowatej pokrywy.

Pokrywa nikłowa chroni dopóki jest szczelna, dlatego też stosuje się najpierw powłokę miedzianą a następnie dopiero nikłową względnie grubą rzędu 0,003 cm. Mikrostruktura pokrywy nikłowej wyróżnia się drobnoziarnistością. Twardość zależy od warunków przeprowadzenia elektrolizy i przyjmuje wartości od 125 do 559 w skali Brinella. Charakterystyczną własność powłok niklowych stanowią napięcia, które powodują w razie przerwania pokrywy odpadanie jej w postaci zwitków.

#### Chromowanie galwaniczne.

Ochrona metali przez galwaniczne pochromowanie znalazła w ostatnich latach szerokie zastosowanie i uzyskała dużą popularność. Roztwór w tym celu używany zawiera z reguły kwas chromowy i nieco siarczanu chromowego. Anody stanowią elektrody nierozpuszczalne np. z ołowiu. Szerokie zastosowanie powłok chromowych spowodowały przede wszystkim zdolność uzyskiwania powłok z silnym połyskiem, możliwość zatrzymywania go bez śladu ściemnienia nawet w ciężkich warunkach, oraz wyjątkowa twardość. Odporność przeciw korozji spowodowana jest trwałą i łatwą pasywacją chromu w powietrzu. Powłoka chromowa jest jednak porowata, stąd w praktyce daje się najczęściej najpierw powłokę miedzianą czy nikłową, czy też obydwie i na to dopiero cienką warstwę chromu. Jeżeli chodzi o ochronę nie tylko przeciw korozji, lecz także przeciw abrazyj dają się powłokę Cr grubszą.

Twardość powłoki chromowej pozwala ją zastosować do pokrywania płyt drukarskich. Odporność chemiczna względem czynników utleniających nawet w wysokich temp. pozwala je zastosować w przemyśle szklanym i ceramicznym jak też, dzięki dużej odporności chromu względem połączeń siarki, do powlekania przedmiotów narażonych na działanie gazów zawierających siarkę. Wysoka zdolność odbijania światła powłok chromowych w połączeniu z zdolnością zachowywania go nawet w ostrych warunkach atmosferycznych, umożliwiło zastosowanie ich do wyrobu reflektorów samochodowych i t. p. celów.

#### Cynowanie galwaniczne.

Początkowo katodowe wydzielanie cyny znalazło zastosowanie przede wszystkim do rafinacji nieczystej cyny. W procesie rafinacji chodziło przede wszystkim o czystość wydzielonego osadu, a nie jego własności fizyczne. Wraz ze wzrostem wymagań co do jakości materiału a zarazem jego taniości nasunęła się potrzeba uzyskiwania ochronnych powłok cynowych cienkich, a przy tym gęstych, gładkich i dobrze przylegających.

Celem uzyskania powłok cynowych używa się kąpeli alkalicznych i kwaśnych. Kąpiel cynowa alkaliczna znalazła zastosowanie od 1850, przy czym zasadniczym jej składnikiem był początkowo cynin sodowy. Później zastosowano cynian sodowy. Powłoka uzyskana z tych kąpeli była gładka, gęsta i jednolita. Wadą metody była konieczność pracy przynajmniej przy 70°. Kąpiel kwaśną wprowadzono późno (1915—1917) i skład jej opierał się na doświadczeniach rafinacji cyny w U. S. A.

Roztwór zawiera kwaśny fluorokrzemian cyny oraz dodatek pewnych substancji organicznych. Inne przepisy podają jako składniki kąpeli sól cynową, kwas siarkowy i ciała organiczne.

#### Powlekanie ołowiem.

Pokrycie ołowiem nadaje się specjalnie do zabezpieczenia przed działaniem siarkowodoru i kwasu siarkowego. W tym celu poddaje się elektrolizie roztwory flutokrzemianów, fluoboranów, dwutlionianów lub nadchloranów ołowiu z dodatkiem substancji organicznej. Roztwory soli prostych nie nadają się do tego celu, gdyż z nich ołów wydziela się łatwo w postaci osadu grubokrystalicznego t. zw. drzewka.

#### Srebrzenie i złocenie.

Srebrzenie i złocenie było najwcześniejszą formą zastosowania powłok galwanicznych. Powłoki te służą przede wszystkim do celów zdobniczych, niemniej jednak zarazem chronią dobrze przed korozją. Nieco gorsze własności posiada pod tym względem srebro, które posiada wadę ciemnienia w powietrzu zawierającym siarkowodor.

W ten sposób w króciutkim zarysie spróbowałem przedstawić najważniejsze metody powlekania metali innymi metalami o korzystniejszych własnościach antykorozyjnych. Zagadnienie nie daje się wyczerpać w tak krótkim referacie. Z natury rzeczy niektóre rozdziały zostały kosztem innych szerzej omówio-

ne; inne zbyte w paru słowach. Sądzę jednak, że ten szczupły i skromny obraz jaki naszkicowałem, pozwoli przynajmniej z grubsza zo-

rientować się co do bogactwa tematu i jego ważności dla racjonalnego zwalczania korozji metali.

inż. SCHILLAK AL. i GERLICH F.

## Kalibrowanie stali resorowej

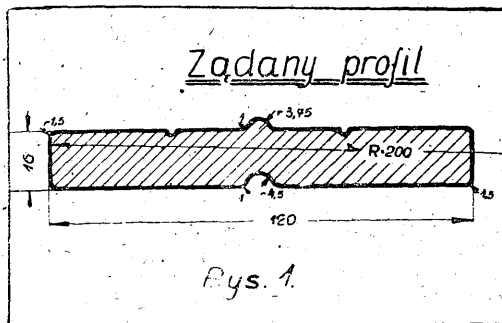
Najważniejszym czynnikiem mającym bezpośredni wpływ na jakość produkcji, a pośrednio także na jej wielkość, jest rodzaj i sposób kalibrowania. Jest to jednakże dziedzina trudna i rzadko poruszana w literaturze. Umiejętność bowiem kalibrowania, nawet w wypadku żelaza handlowego, należy do mało opanowanych dziedzin techniki, a jeszcze gorzej przedstawia się ona w wypadku stali stopowych. Mimo, bowiem znacznego postępu jest ona jeszcze w wielu wypadkach tajemnicą poszczególnych walcowni, zazdrośnie chowaną i opartą w dużej mierze na empiryzmie.

Artykuł niniejszy ma być artykułem wstępnym, do cyklu artykułów, omawiających ciekawe zagadnienia z tej dziedziny. Tematem naszych pierwszych rozważań jest kalibrowanie stali resorowej, używanej do budowy taboru kolejowego. Pragniemy tu przedstawić sposób opracowany przez technologa p. Gerlicha, a zastosowany na hucie Kościuszko, przed rokiem 1939, z bardzo dobrymi wynikami.

Skład chemiczny tej stali odpowiada analizie:

C%	Mn%	Si%	P + S%
0,40—0,55	0,7—1,0	0,9—2	0,07

Normalnie przy resorach wagonowych wartość Si nie przekracza 1,5%, przy parowozach natomiast dochodzi do 2%. Wytrzymałość nie może być mniejsza od 80 kg na mm<sup>2</sup>. Dopuszczalne odchylenie wymiarów (tolerancja) wynoszą w grubości profilu plus minus 0,25 mm w szerokości minus 1 mm. Przekrój gotowej taśmy resorowej przedstawia nam rysunek 1.



Rys. 1.

Osobliwością jej jest znajdujący się w środku dolnej płaszczyzny żłobek i odpowiadający

mu, na stronie przeciwnej, symetrycznie umiejscowiony grzbiecik, oraz zaokrąglenie ścian bocznych.

Zaokrąglenie to stanowi odcinek koła o promieniu  $r = 200$  mm.

Przy małej grubości profilu, możemy przyjąć, że wielkość łuku  $f$  odpowiadająca kątowi  $\lambda$  równa się w tym wypadku cięciwie, to jest grubości profilu  $b = 16$  mm. Przy takim założeniu wielkość kąta środkowego  $\lambda$  będzie:

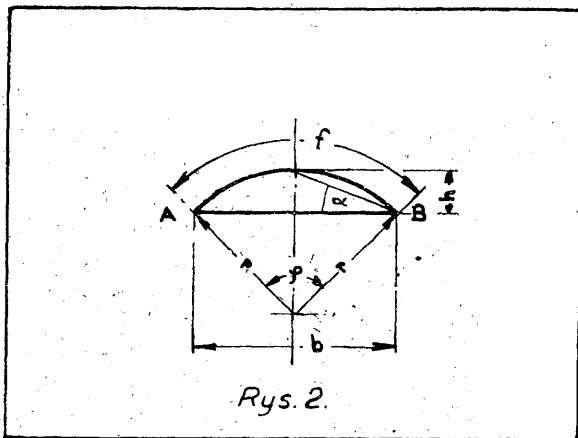
$$\lambda = \frac{180 \cdot f}{\pi \cdot r} = \frac{180 \cdot 16}{\pi \cdot 200} = \frac{72}{15,7} = 4,6^\circ$$

Strzałkę ugięcia  $h$  odpowiadającą kątowi  $\lambda$  obliczymy ze wzoru:

$$h = r (1 - \cos \frac{1}{2} \lambda) = 200 (1 - \cos 2,3^\circ) = 0,16$$

$$h \approx 0,16 \text{ mm.}$$

Przepisana i ujęta tolerancją szerokość wyniesie więc w części środkowej profilu  $120 \pm 0$  mm na krawędziach natomiast  $120 \pm 0,32 = 119,68$  mm.

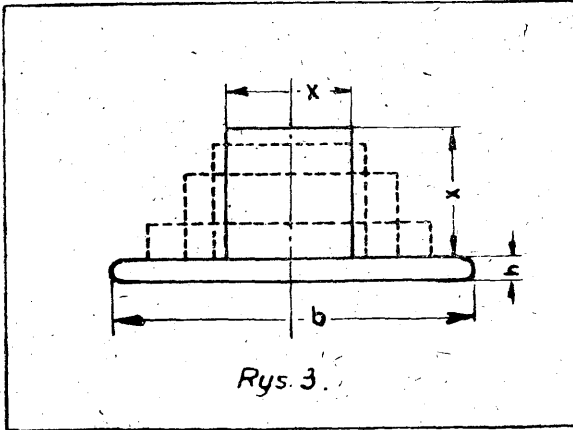


Utrzymanie tej tolerancji, przy założonych zaokrągleniach krawędzi i przy centrycznym a równocześnie symetrycznym układzie żłobka i grzbietu wzdłuż całego pasa walcowanego profilu nastęrcza poważne trudności walcownikom.

Normalnie, przy walcowaniu tego rodzaju profilu, wychodzimy z kwadratu, znajdując przybliżoną wielkość jego boku ze wzoru:

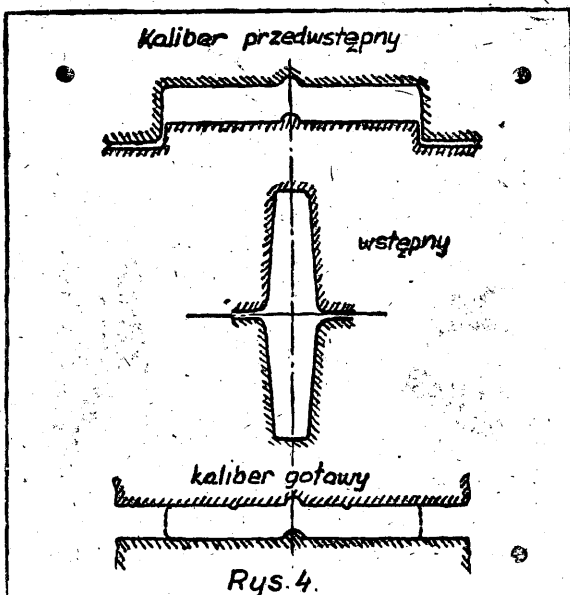
$$x = \frac{(b + h) \cdot 2}{3} \quad x = \frac{(120 + 16) \cdot 2}{3} = 91 \text{ mm}$$

i przewalcowujemy go w walcach schodkowych, na żelazo płaskie, by następnie po przepuszczeniu sztuki przez wykrój sztorcowy nadać jej ostateczny kształt w kalibrach wykańczających.



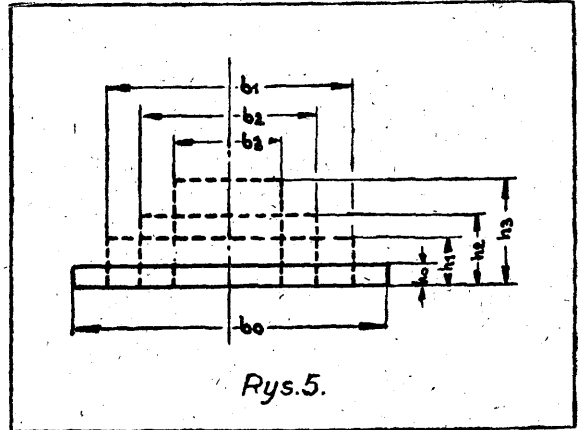
Rys. 3.

Zamiast walców schodkowych stosuje się często walce o kalibrach zamkniętych, w formie zwyczajnych skrzynek, o szerokości 6—10 mm większych od wysokości kalibra sztorcowego. Są to kalibry przedwstępne, przygotowawcze. Kaliber sztorcowy stanowi przy tym programie walcowania kaliber wstępny. Przy tym systemie po uzyskaniu odpowiedniej grubości, przepuszczamy sztukę w ostatnim przechodzie przez gładkie polery, bez ograniczenia bocznego, skutkiem czego sztaba może się dowolnie rozszerzać i otrzymać wymagane boczne zaokrąglenie (patrz rysunek 4). W walcach wygładzających dajemy przy tym ciśnienie zawsze jednakowe, które przy grubości 16 mm wynosi 1,5 mm. Przy takim ciśnieniu sztuka rozszerza się minimalnie i normalnie rozszerzanie to nie wychodzi poza granice tolerancji.



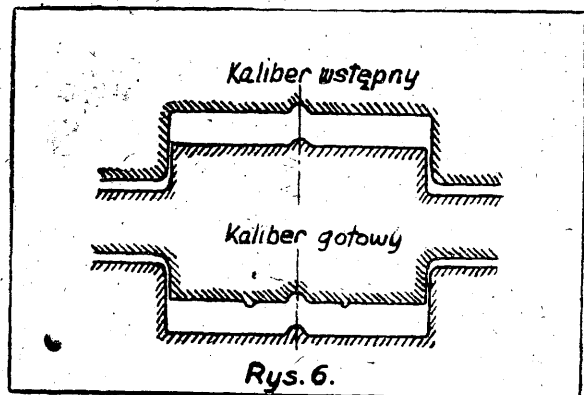
Rys. 4.

Pamiętać jednakże tutaj należy, że jeżeli mamy przepuścić sztukę płaską przez polery i otrzymać wymiar  $b^0$  i  $h^0$ , to ze sztorca musi wyjść sztuka o profilu  $b = b^0$  i wysokości  $h = h^0 + 1,5$  mm. Do sztorca wprowadzić natomiast trzeba materiał o grubości  $h^2 = h^1$ , gdyż w kalibrze tym sztuka nie ścienia się, robimy go bowiem od 1,5 do 2 mm szerszym od gru-



Rys. 5.

bości walcowanego profilu, by łatwiej wprowadzić było sztabę do kalibra. Nie wiele różni się od ostatniego sposób walcowania tylko w kalibrach zamkniętych, jak pokazano na rysunku 6. Daje on może dokładniejsze prowadzenie a tym samym większą gwarancję utrzymania żłóbka i grzbiecika w środku profilu, uniemożliwia natomiast otrzymanieżądanego bocznego zaokrąglenia. W obu jednakże wypadkach, tj. w wypadku stosowania kalibrów otwartych, czy też zamkniętych, napotykają walcownicy na poważne trudności.



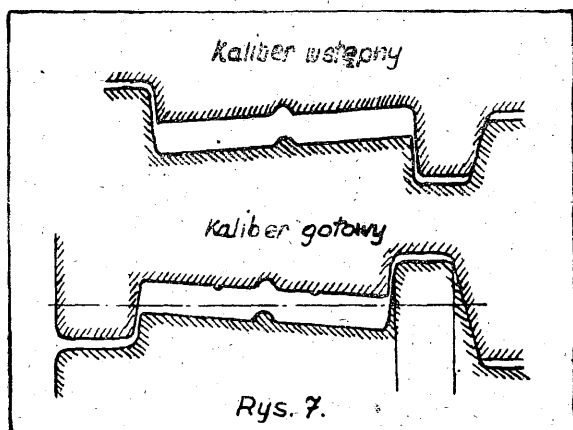
Rys. 6.

Poza bowiem kłopotem utrzymania rowka i grzbiecika idealnie w środku walcowanego pasa i dotrzymaniem przepisanej tolerancją szerokości co zależne jest nie tylko jak wiemy od gniotu i średnicy walców, ale także w dużym stopniu od temperatury, której spadku przy większych długościach płaskownika nie podobna uniknąć, powstaje nowy kłopot, mianowi-

cie szybkie zużywanie się walców i duże straty przy ich przetaczaniu. Jest to mankament, który nie tylko utrudnia, ale hamuje i znacznie podraża produkcję. Jak bowiem wynika z praktyki, po przepuszczeniu około 150 ton stali przez kalibry wykańczające są one już całkowicie zużyte i swymi wymiarami przekraczają górną tolerancję profilu. Chcąc zaś doprowadzić je do pierwotnego stanu trzeba walce przetoczyć, przy czym jednakże trzeba zaznaczyć, że stoczenie 1 mm w średnicy walców zmniejsza szerokość kalibra zaledwie o 0,02 mm. Doprowadzenie więc wykroju do dolnej granicy tolerancji, tj. 119 mm, wymaga stoczenia około 100 mm w średnicy walców. Powoduje to, jak to już wspomniałem, kolosalny wzrost kosztów. Aby kwestię tę rozwiązać i otrzymać sztukę dokładnie według zapodanych wymiarów a ograniczyć przy tym zużycie walców do minimum, zastosowano do tego rodzaju produkcji kalibry zamknięte, jednakże o układzie skośnym w stosunku do idealnej linii walcowania. Układ walców i kalibrów stosowany przy tym sposobie walcowania pokazany jest na rysunku 7.

Myśl tego ujęcia opiera się na 2 założeniach:

1) Na wykorzystaniu wielkości kąta środkowego, odpowiadającego danej grubości profilu, oraz strzałki bocznego ugięcia, do ujęcia stopnia minimalnego nachylenia kalibra w stosunku do idealnej osi walcowania.



Rys. 7.

2) Na zastosowaniu kołnierzy walców jako bocznych łożysk dociskowych ograniczających ruch poprzeczny walców. Na podstawie bowiem stosunku wysokości strzałki ugięcia  $h$  zaokrąglonego profilu, do jej odległości od wierzchołka krawędzi B (patrz rysunek 1.) znajdziemy tangens minimalnego kąta nachylenia kalibru gwarantującego nam, zaokrąglenie bocznych

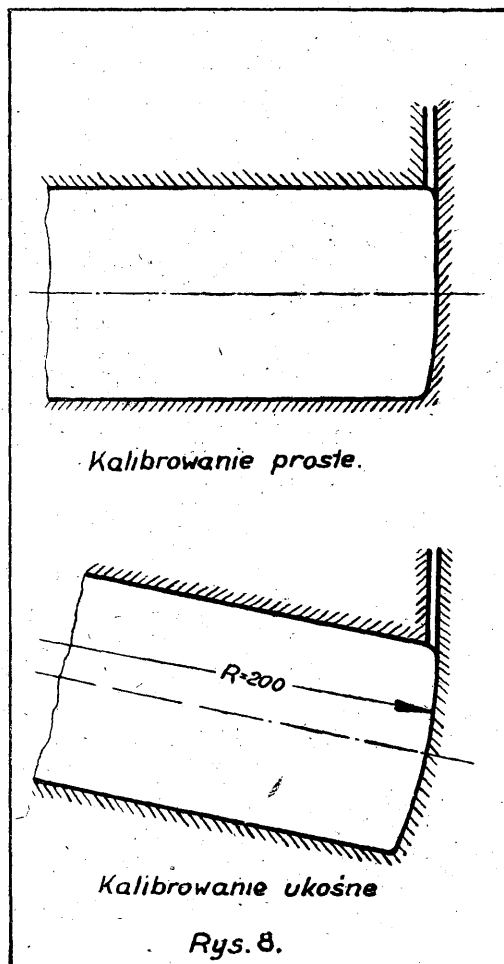
krawędzi profilu, według narzuconych nam tolerancją wymiarów. Stosunek ten w naszym wypadku będzie:

$$\frac{h}{b} = 0,16 = 0,02 = \operatorname{tg} \alpha$$

stąd:

$$\alpha = 1^{\circ} 10'$$

Odchylenie więc o  $1^{\circ} 10'$  od poziomej kładzie profil w takie położenie, w którym punkt szczytowy bocznego zaokrąglenia profilu, jak również jego dolna względnie górna krawędź powierzchni, leżą w linii pionowej, a tym samym umożliwiają walcowanie profilu dokładnie



Rys. 8.

z przepisaniem zaokrąglenia o promieniu  $r = 200$  mm. Dokładnie obrazuje to nam rysunek 8, na którym dla kontrastu przedstawiono również profil otrzymany w normalnych kalibrach zamkniętych (równoległych do osi walców). Nachylenie to jednakże nie tylko pozwala nam uzyskać odpowiednie zaokrąglenie profilu, lecz ponadto zmniejsza nam znacznie stopień obróbki walców w wypadku zużycia się kalibrów. Wystarczy bowiem niejednokrotnie lekkie tylko przetoczenie kołnierzy, i nieznaczne przetoczenie w średnicy, aby

otrzymać początkowy wykrój profilu z uwzględnieniem dolnych wymiarów tolerancji. Ten rodzaj kalibrowania posiada poza tym, jeszcze jedną dodatnią stronę, a mianowicie sztuka otrzymuje przy tym układzie walców dzięki nachyleniu kalibrów i odpowiedniemu ukształtowaniu kołnierzy wszechstronny gniot z uwzględnieniem płaszczyzn bocznych. Każdą bowiem z płaszczyzn wykroju ograniczy inny wałek zespołu, a tym samym posiada inny kierunek obrotu i działa na poszerzający się pod wpływem gniotu materiał tak, jak walce sztorcowe walcowni uniwersalnej.

Jak widzimy więc sposób ten usuwa wszystkie napotykanne trudności przy walcowaniu te-

go rodzaju profilu. Daje pełną gwarancję utrzymania wymiarów, zmniejsza do minimum stopień wybraków i powoduje znaczne oszczędności na materiale walców a tym samym przyczynia się do dużej obniżki kosztów własnych. Głębokość bowiem skurowania walców przy tego rodzaju układzie nie przekracza nigdy 4 mm.

Na zespole walców z tego rodzaju układem kalibrów, przewalcowanych zostało w hucie Kościuszko setki ton stali resorowej, przy czym tolerancja szerokości była zawsze dotrzymana i ani jedna sztaba nie została wybrakowana z powodu niecentrycznego i niesymetrycznego układu żłóbka i grzbietu.

inż.-metalurg. M. KORNACZEWSKI

## Niestarzejące się stale miękkie

Stale miękkie o zawartości węgla od 0,05 do 0,25% posiadają jako tworzywo, bardzo cenne własności: są bardzo plastyczne, miękkie i ciągliwe, wskutek czego obróbka plastyczna tych stali, czyli nadawanie formy jest jednakowo łatwa tak na gorąco, jak i na zimno. Z powodu powyższych zalet stale miękkie znalazły bardzo szerokie i różnorodne zastosowanie w technice. Atoli stale te posiadają równocześnie poważne wady, z których najważniejsze są: 1) skłonność do starzenia się i 2) skłonność do rozrostu ziaren przy rekrytalizacji.

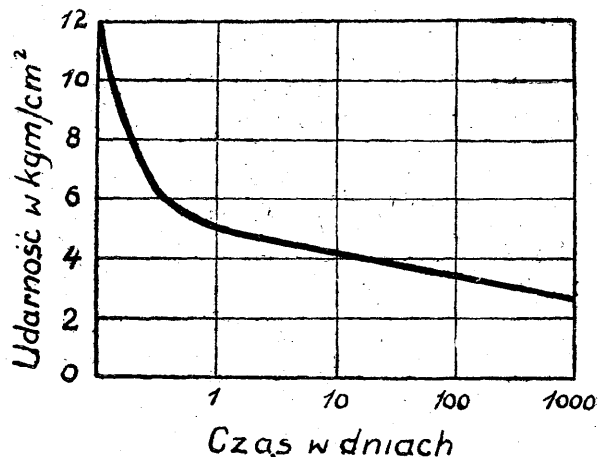
### 1) Starzenie.

Starzeniem nazywamy każdą zmianę własności metali, która następuje z biegiem czasu, bez żadnego wpływu zewnętrznego.

Odróżniamy dwa rodzaje starzenia: 1) starzenie hartowania i 2) starzenie mechaniczne, które występuje a) jako starzenie po zgnioście na zimno, oraz b) jako kruchość na niebiesko. Starzenie hartowania występuje po zahartowaniu stali i wyraża się stopniowym wzrastaniem twardości z biegiem czasu.

Mechaniczne starzenie po zgnioście na zimno polega na tym, że granica płynności, wytrzymałość i twardość stopniowo podnoszą się, natomiast wydłużenie, przewężenie, a najbardziej udarność, obniżają się. Jest to tak zwane naturalne starzenie. Przez krótkie nagrzanie zgniecionej stali do 200—300° zmiana własności następuje odrazu — nazywamy to starzeniem sztucznym. Wskutek starzenia stal traci pla-

styczność i staje się kruchą. Podobne skruszenia spostrzega się również po zgnioście na niebiesko, tj. przy temperaturze około 300°. F. F e t t w e i s (1) udowodnił, że tak zwana kruchość na niebiesko jest tym samym zjawiskiem, co sztuczne starzenie, więc nie ma potrzeby rozpatrywania kruchości na niebiesko jako osobnego rodzaju starzenia. Na rys. 1. jest



Rys. 1. Zmiana udarności blachy kotlewej po zgnioście na zimno (w/g Baumann'a)

przedstawiona zmiana udarności zgniecionej na zimno zwykłej stali miękkiej. Jak widać wskutek starzenia udarność spadła po 1000 dniach do 25% pierwotnej wartości i jeszcze nie osiągnęła najniższej wartości, która leży około 2 kgm/cm<sup>2</sup>.

Skruszenie stali wskutek starzenia jest zjawiskiem szkodliwym i bardzo niebezpiecznym, gdyż przy obciążeniach raptownych, uderze-

niach, szarpnięciach, przegięciach itp. mogą łatwo powstać pęknięcia. Inny rodzaj niebezpieczeństwa leży w tym, że obok kruchości występuje jeszcze korozja międzykrystaliczna. Na przykład w kotłach parowych i przyrządach przemysłu chemicznego, często spostrzega się rysy na zgięciach blach, wygięciach rur, na spawanych i nitowanych szwach i na innych miejscach, które były poprzednio zgniecione na zimno. Korozja zmniejsza w znacznym stopniu wytrzymałość, więc pęknięcia mogą łatwo powstawać nawet przy sprężystym obciążeniu statycznym.

Skutki zgniotu na zimno usuwa się przez odpowiednie wyżarzanie, lecz sposób ten nie zawsze da się zastosować.

## 2) Rekrystalizacja i rozrost ziaren.

Rekrystalizacją nazywamy takie zmiany w budowie zgniecionych na zimno metali, które następują przy wyżarzaniu w pewnych temperaturach.

W stalach miękkich następuje silny rozrost ziaren po krytycznym zgniocie 5—20% i wyżarzeniu w zakresie krytycznych temperatur 650—850°, wskutek czego pogarszają się własności mechaniczne.

Warto tu zaznaczyć, że starzenie nie posiada krytycznego stopnia zgniotu i jest tym większe, im większy był zgniot.

## 3) Stal niestarzejąca się.

Przy wykonaniu różnych wyrobów ze stali miękkiej nie da się uniknąć zgniotu na zimno; na przykład: w kotłach parowych trzeba się liczyć z koniecznością zawalcowywania rur, przebijania otworów, nitowania, wyginania i prostowania blach itp. Również podczas pracy może nastąpić zgniot na zimno: np. w hakach i łańcuchach podnośników wskutek wypadkowego przeciążenia. Wreszcie niektóre wyroby otrzymują formę przez zgniot na zimno. Gdy przy tym uprzytomnimy sobie, że często może nastąpić nagrzanie wyrobów do 200—300°, to musimy stwierdzić fakt, że zjawisko starzenia praktycznie jest nieuniknione.

Żeby uniknąć skutków starzenia należy podnieść odporność stali na starzenie, czyli dążyć do stworzenia stali niestarzejącej się. Taką stal niestarzącą się, pod nazwą Izett, wytopiły w roku 1925 zakłady Kruppa. Według badań A. Fry (2) stal Izett wykazuje przy starzeniu tylko nieznaczne skruszenie i posiada w stosunku do zwykłej stali kotłowej podwyższoną odporność na korozję. Natomiast S. W. Parr i F. G. Straub (3) nie stwierdzili od-

porności stali Izett na korozję, przyczyna czego może leżeć w niedostatecznej znajomości różnych wpływów (np. obróbki termicznej) na własności nowej stali. Podwyższona niewrażliwość stali Izett na starzenie została osiągnięta przez zastosowanie daleko posuniętego odtleniania środkami silnie odtleniającymi. W patencie Krupp'a są wymienione następujące środki odtleniające: Al, Ti, Zr, V, Mg, Si. Obecnie wiemy, że tylko stal odtleniona Al jest odporna na starzenie, natomiast stal odtleniona innymi środkami (np. Si lub V) nie jest niestarzącą się.

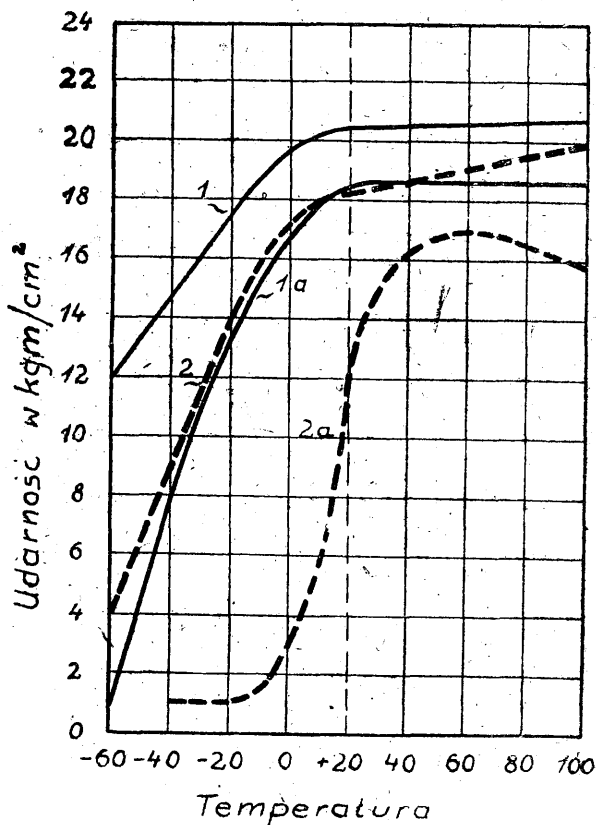
Porównawcze badania stali niestarzejącej się wykazują, że w stanie normalizowanym posiadają obie stale zupełnie jednakową udarność aż do temperatury  $-20^{\circ}$  i dopiero przy niższych temperaturach stal zwyczajna skrusza się więcej niż stal niestarzejąca się; jednak zakres kruchości dla obu stali leży poniżej  $-60^{\circ}$ . Po starzeniu stal zwyczajna wykazuje dużą kruchość i jej zakres kruchości znajduje się przy  $0^{\circ}$ . Natomiast stal niestarzejąca się posiada przy zwyczajnej temperaturze jeszcze dosyć wysoką udarność i nie osiąga zakresu kruchości nawet przy  $60^{\circ}$ .

Z powyższego widać, że stal Izett jest niewrażliwa na starzenie, więc może być używana do celów specjalnych, jako tworzywo na blachy kotłowe i do głębokiego tłoczenia, na śruby, nity, łańcuchy itp., zaś z powodu odporności na korozję, również na przyrządy chemiczne. Stale niestarzejące się, nie odróżniają się od zwykłych stali miękkich ani składem chemicznym, ani własnościami wytrzymałościowymi; różnice w odporności na starzenie zależą jedynie od sposobu wytapiania.

## 4) Wytapianie stali niestarzejących się.

Przy obecnym stanie techniki, wytapianie stali niestarzejących się może być przeprowadzone w każdej hucie posiadającej zasadowe piece martinowskie opalane gazem koksowym lub normalnym generatorem. Przebieg topienia w obu piecach jest prawie jednakowy i nie wykazuje odchylenia od normalnego przebiegu. Odtlenianie stali przeprowadza się w kadzi przez dodanie FeMn, CaSi oraz Al. Wytopiona w ten sposób stal jest niestarzącą się. Atoli samo odtlenianie glinem jeszcze nie wystarcza, żeby stal była rzeczywiście niestarzącą się. Przy odtlenianiu Al trzeba umieć rozwiązać następujące kwestie: ile tego Al należy dodać, kiedy go należy dodać i jak go należy dodawać. Co się tyczy ilości Al, to w dawniejszych badaniach znajdujemy sprzeczne wskazówki.

Np. według C. A. Edwards'a i współpracowników (4) dla otrzymania stali bez pęcherzy i likwacji należy dodawać 1,66—1,93 kg Al na tonę stali, natomiast G. Sheperd, S. Epstein i H. Rawdon (5) podają że stal powinna otrzymać 0,25 kg Al na tonę. Z badań C. H. Herty jr. i współpracowników (6) wynika, że dla uspokojenia stali należy dodawać do stali 0,13% Al. Natomiast według naszego doświadczenia należy dodawać do stali tyle Al, żeby po skończonym odtlenianiu pozostała w stali pewna ilość metalicznego Al; w zależności od zawartości FeO w stali, dodaje się 1,3—1,7 kg Al na tonę stali. Aluminium dodaje się do kadzi. Jednak nie należy go do-



Rys. 2. Udarność w zależności od zawartości Al w stali (w/g Wiestera). Krzywe 1 i 2 w stanie wyjarzonym, krzywe 1a i 2a po starzeniu.

dawać na początku spustu lecz dopiero wtedy, kiedy w kadzi będzie już trochę stali. Nie należy dodawać wszystkiego Al naraz, lecz dodawać go stopniowo i to w ten sposób, żeby dodany Al nie mógł reagować ani z powietrzem ani z żużłem. Bardzo duże znaczenie ma poprzednie odtlenianie stali, gdyż wysoka zawartość FeO przed dodaniem Al wpływa ujemnie na własności stali. Według E. Houdremont'a (7) wysoka zawartość FeO przed odtlenianiem Al obniża temperaturę przegrzewania stali, a przez to obniża się odporność stali na starzenie. Więc odtlenianie wstępne przed dodaniem Al jest konieczne. W tym celu doda-

jemy z początku FeMn i CaSi, a dopiero później glin. Drugim warunkiem otrzymania stali odpornej na starzenie jest pewna zawartość metalicznego Al w stali. Nadmiar glinu w stali jest potrzebny dla tego, żeby po związaniu tlenu mógł być związany również azot. Na rys. 2. są podane krzywe udarności w stanie normalizowanym oraz starzonym dwóch stali odtlenionych Al, lecz zawierających różną ilość metalicznego Al. Skład chemiczny tych stali według

H. Wiestera (8) jest następujący:

Stal C.	Si.	Mn.	P.	S.	Cu	
1.	0,14	0,07	0,43	0,015	0,017	0,16
		Al	N <sub>2</sub>			
		0,05	0,005			
Stal C.	Si.	Mn.	P.	S.	Cu	
2.	0,13	0,15	0,46	0,016	0,019	0,16
		Al	N <sub>2</sub>			
		0,008	0,004			

Jak widać, stal 1 zawiera 0,05% Al, natomiast stal 2 posiada zaledwie 0,008% Al. Z rys. 2. widać, że stal 1 jest niestarzejącą się, natomiast stal 2 starzeje się w dużym stopniu i przy 0° osiąga już zakres kruchości, czyli nie odróżnia się od stali zwyczajnej.

Na licznych wytopach stwierdziliśmy, że zawartość metalicznego Al w stali powinna wynosić min. 0,025% i nie może przekraczać 0,08% Al, gdyż po przekroczeniu tych granic stal nie wykazuje już potrzebnej odporności na starzenie. Również odporność na korozję jest zależna od zawartości w stali metalicznego Al. E. Houdremont, H. Bennek i H. Wentrup (9) stwierdzili, że stal staje się odporną na korozję przy zawartości Al powyżej 0,04%. Do tego samego wniosku przyszli przed tym F. Nehl i W. Werner (10). A więc jeżeli stal ma być odporną na starzenie i korozję należy prowadzić odtlenianie tak, żeby w stali pozostało około 0,04% metalicznego Al oraz żeby powstałe związki glinu znajdowały się w formie największego rozproszenia.

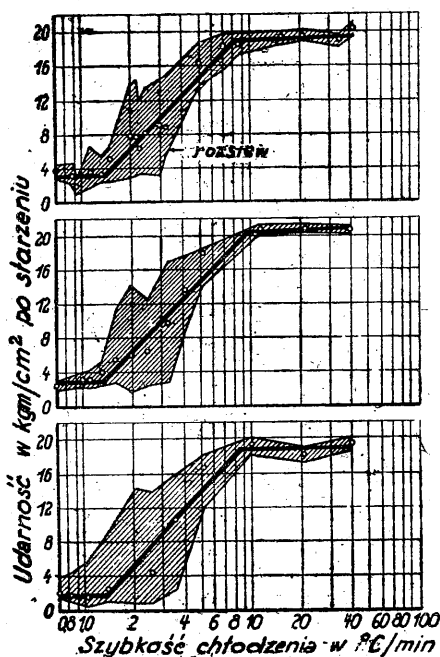
##### 5) Obróbka termiczna stali niestarzejącej się.

Odtleniona Al miękka stal nie będzie zupełnie niestarzejącą się nawet gdy będzie posiadała odpowiednią zawartość metalicznego Al, gdyż warunkiem odporności na starzenie i korozję jest pewny stan struktury stali, a ten ostatni zależy od rodzaju obróbki termicznej. Więc dopiero przez obróbkę termiczną można nadać stali najwyższą odporność na starzenie. Przy wyjarzaniu tych stali stwierdziliśmy, że główne znaczenie ma szybkość chłodzenia przy przejściu punktu Ar. Jak wpływa szybkość

przejścia zakresu temperatur  $A_{r1}$ , pokazuje rysunek 3. Na tym rysunku jest podana udarność po starzeniu trzech stali niestarzejących się, wytopionych w różnych stalowniach i posiadających następujący skład chemiczny:

stal C	Si	Mn	F	S	Al	
1.	0,09	0,08	0,40	0,010	0,022	0,092
2.	0,11	0,10	0,36	0,021	0,026	0,062
3.	0,12	0,14	0,49	0,024	0,022	0,038

Jak widać z rys. 3. wszystkie trzy stале posiadają jednakową zależność udarności od szybkości chłodzenia, a mianowicie: mała szybkość daje niską udarność, a duża szybkość daje wysoką udarność. Z tego powodu przy normali-



Rys. 3. Zależność udarności w stanie starzonym od szybkości chłodzenia w zakresie  $A_1$  (w/g Harthmann'a).

zacyjnym wyżarzaniu stali niestarzejących się należy stosować przyspieszone chłodzenie.

Lepsze wyniki można więc osiągnąć przez hartowanie z następnym odpuszczaniem. Natomiast przez powolne chłodzenie traci stal swoją odporność na starzenie.

Przy obróbce termicznej stali niestarzejących się występuje wyraźnie wpływ wadliwie przeprowadzonego odtleniania. Jak już wyżej zaznaczono, przy prawidłowym odtlenianiu zawartość metalicznego Al leży powyżej 0,025%, a produkty odtleniania znajdują się w stali w formie drobnego rozproszenia. Taka stal jest niewrażliwa na przegrzanie i temperatura wyżarzania mało wpływa na udarność po starzeniu, jak to widać z następującego zestawienia:

1.	nie wyżarzana	2,4
2.	800	18,2—19,3
3.	860	16,9—19,5
4.	880	15,7—19,4
5.	900	19,3—21,1
6.	920	16,0—19,4
7.	940	18,4—20,3
8.	960	17,7—19,1
9.	980	15,8—20,5
10.	1050	2,4—4,4

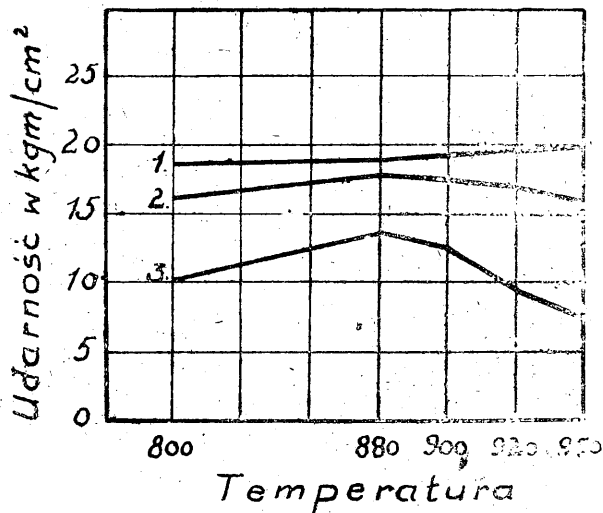
Budowa tej stali pozostaje drobnoziarnistą aż do temperatury wyżarzania  $980^{\circ}$  i dopiero przy temperaturze  $1050^{\circ}$  występuje wyraźne przegrzanie, w związku z czym udarność stali spada, co wskazuje na to, że stal przestała być niestarzejącą się podobnie jak nie była niestarzejącą się w stanie walcowanym. Warto tu zaznaczyć, że próby na rozrywanie nie wykazują dużych różnic pomiędzy stalą dobrze wyżarzoną, a stalą przegrzaną, co widać z poniższych danych:

Nr. próby	Temp. wyżarz.	Granica płynu	Wytrzymał	Wydłużenie
2.	$800^{\circ}$	29,3 kg/mm <sup>2</sup>	36,7 kg/mm <sup>2</sup>	37,2%
5.	$900^{\circ}$	33,1 „	37,1 „	38,0%
10.	$1050^{\circ}$	21,7 „	36,7 „	37,4%

Natomiast stal źle odtleniona, zawierająca za mało Al, wykazuje wpływ przegrzania już po nieznacznym przekroczeniu temperatury wyżarzania ( $A_{c3}$ ), jak pokazują następujące dane:

Nr. próby	Temp. wyżarz.	Udarność kg/cm <sup>2</sup>
1.	$880^{\circ}$	16,1
2.	$950^{\circ}$	7,6
3.	$980^{\circ}$	3,2

Wpływ temperatury wyżarzania na udarność w zależności od doskonałości odtleniania jest



Rys. 4. Wpływ odtleniania na skłonność do przegrzewania.



pokazany na rys. 4. Jak widać, przy doskonałym odtlenianiu (stal 1.), przekroczenie temperatury  $Ac_3$  pozostaje bez wpływu na udarność. Gorzej odtleniona stal 2 wykazuje początek przegrzewania, zaś w stali źle odtlenionej (stal 3) od razu następuje silny spadek udarności. Godne jest uwagi, że źle odtleniona stal wogóle posiada niską udarność po starzeniu. Z powyższego widać, jak ważną rolę odgrywa dobrze przeprowadzone odtlenianie stali.

#### 6) Własności rekrytalizacyjne

Na zachowanie się stali niestarzejacej się przy obróbce na zimno, oraz przy rekrytalizacji, ma duży wpływ stan budowy po wyżarzeniu. Stal chłodzona powolnie wykazuje niską udarność po rekrytalizacji przy temperaturach poniżej  $650^\circ$ , ponownym zgnioście 10% i starzeniu i nie odróżnia się od stali zwyczajnej. Natomiast stal chłodzona szybko wykazuje przy podanych wyżej warunkach rekrytalizacji wysoką udarność, czyli nie jest kruchą. Również i wielkość ziaren pozostaje przy tym bez zmian. Więc podwyższona szybkość chłodzenia przy  $Ar_1$  jest konieczna również ze względu na rekrytalizację. Jednak przy stopniu zgniościa 10—20% i wyżarzeniu przy temperaturze  $650$ — $850^\circ$  wykazuje stal niestarzejaca się silny rozrost ziaren i spadek udarności. Należy zatem przestrzegać ściśle wysokość temperatury rekrytalizacji. Szybkość chłodzenia po rekrytalizacji powinna być większa, niż po normalizowaniu.

#### 7) Teorie procesu starzenia

Obecnie jest przyjęty pogląd, że starzenie metali wywołują wydzielenia rozpuszczonych w metalu domieszek, przy czym gra rolę nie ilość, lecz stopień rozproszenia, mianowicie, wydzielenia powinny znajdować się w formie nadzwyczajnie drobnego rozproszenia, niedostrzegalnej przez mikroskop. Słuszność tego poglądu dla starzenia po zahartowaniu została potwierdzona w badaniach **G. Masing'a**<sup>11)</sup> i **W. Köster'a**<sup>12)</sup>. Natomiast dla starzenia po zgnioście na zimno nie dało się dotychczas uzyskać potwierdzenia tego poglądu, wobec czego niektórzy badacze jak np. **A. Sauveur**<sup>13)</sup>, nie uznają zależności mechanicznego starzenia stali od procesów wydzielenia się. Na razie jednak nie posiadamy innej teorii starzenia. Dla możliwości wydzielenia się domieszek z ferrytu ( $Fe\alpha$ ) jest konieczne, żeby: 1) granica rozpuszczalności domieszek obniżała się ze spadaniem temperatury, 2) powstało przesyconie roztworu wskutek zjawiska przechłodzenia i 3) nastąpiła zmia-

na warunków, utrzymujących roztwór w stanie przesyconym. Zawdzięczając badaniom **w. Köster'a**<sup>14)</sup> wiemy obecnie, że  $Fe\alpha$  posiada zdolność rozpuszczania pewnych minimalnych ilości węgla, tlenu i azotu, i że granica rozpuszczalności tych domieszek zmienia się z temperaturą. Przy temperaturze nieco niższej od  $Ac_1$  w ferrycie może się rozpuścić około 0,04% C, lub około 0,50% N, natomiast przy zwyczajnej temperaturze rozpuszczalność obniża się do 0,006% C, lub 0,001% N. Jak widać, przy wyższych temperaturach rozpuszczalność jest wyższa, więc w ferrycie rozpuszczają się podwyższone ilości domieszek. Przy ochładzaniu następuje przechłodzenie roztworów stałych, wskutek czego węgiel, tlen i azot nie wydzielią się według krzywych rozpuszczalności, lecz pozostaną w nadmiarze w roztworze. Po ochłodzeniu do zwyczajnej temperatury roztwory będą przesycone, wobec czego posiadają dążność do wydzielenia zbędnych ilości węgla, tlenu i azotu. Po zgnioście na zimno powstaje przyspieszone wydzielenie się domieszek, wskutek zmian siatki przestrzennej na płaszczyznach poślizgu i zmiany warunków równowagi. Z powyższego widać, że przy mechanicznym starzeniu wydzielenie się domieszek ma wszelkie podstawy i może być przyjmowane za przyczynę starzenia podobnie, jak przy starzeniu po zahartowaniu. **E. S. Davenport** i **E. C. Bain**<sup>15)</sup> wykazali, że wydzielone cząsteczki odróżniają się dużą szybkością tworzenia się, lecz małą szybkością dyfuzji, wskutek czego cząsteczki te nie mogą osiągnąć wielkości krytycznej i znajdują się w stanie prawie atomowego rozproszenia. Która z domieszek wywołuje starzenie, na to nie mamy pewnych dowodów. Jedni uważają wydzielenie węgla za główną przyczynę starzenia, inni zaś są zdania, że główne znaczenie ma tlen; wreszcie nowsze badania dają podstawę do przypuszczeń, że wydzielenia związków azotowych są przyczyną mechanicznego starzenia stali. Według **L. B. Pfeil'a**<sup>16)</sup> zjawisko starzenia zależy od zmniejszenia rozpuszczalności węgla w  $Fe\alpha$  po zgnioście na zimno. Tego samego zdania jest **E. Whittemore**<sup>17)</sup>. W badaniach **J. Andrew'a** i **E. Trent'a**<sup>18)</sup>, **J. Andrew'a**<sup>19)</sup> oraz **J. Andrew'a** i **H. Lee**<sup>20)</sup> zostało stwierdzone, że przy zgnioście na zimno tworzy się na płaszczyznach poślizgu austenit, przy czym obecne tam wydzielenia przechodzą do roztworu. Potwierdzają to badania **N. Dawidenkowa** i **J. Mirolubowa**<sup>21)</sup>, w których stwierdzono powstawanie martenzytu po szybkim zgnioście na zimno. Na tej podstawie **J. Andrew** i **H. Lee** przyjmują, że starzenie mechaniczne powstaje

wskutek ponownego wydzielania się cementytu na płaszczyznach poślizgu. Również **R. L. Kenyon** i **R. S. Burnus**<sup>23)</sup> utrzymują, że przyczyną starzenia są wydzielania cementytu, jednak uważają, że przyczyną starzenia może być i tlen, gdyż odporność na starzenie powstaje przez odalenie Al.

W badaniach **H. Kornfeld'a** i **G. Brieger'a**<sup>24)</sup> zostało stwierdzone, że wydzielania cementytu na granicach ziaren obniżają odporność na starzenie. Obecnie jest to fakt ogólnie znany i z tego możnaby wnioskować, że rzeczywiście przyczyną starzenia są wydzielania cementytu. Nie wolno dopuścić do wydzielania się cementytu na granicach ziarn stosujemy przyspieszone chłodzenie w zakresie temperatur A<sub>1</sub>. Starzeje się również czyste żelazo, nie posiadające węgla. W tym wypadku przyjmuje **L. B. Pfeil**<sup>25)</sup> za przyczynę starzenia tlen zamiast węgla. Poza tym **F. Nehl** i **W. Werner**<sup>26)</sup> ostatnio zaś **E. Houdremont**, **H. Bennek** i **H. Wentrup**<sup>27)</sup> udowodnili, że zwiększenie zawartości węgla z 0,09% do 0,20% nie tylko nie zwiększa starzenia, lecz przeciwnie, znacznie podwyższa odporność stali na starzenie i korozję. Z tego wynikałoby, że węgiel nie jest przyczyną starzenia. Gdy się zastanowimy nad tym, że zwiększenie zawartości węgla w stali przyczynia się do znacznego zmniejszenia ilości rozpuszczonego tlenu i innych gazów, to będziemy musieli przyznać, że przyczyną starzenia jest tlen lub inny rozpuszczony w stali gaz.

**J. W. Rodgers** i **H. A. Weinwright**<sup>28)</sup> stwierdzili ciekawy fakt, że odporność na starzenie zniża się przez nagrzewanie stali w gazach spalinowych. Można to wyjaśnić dyfuzją gazów ze spalin. **W. Oertel** i **A. Schepers**<sup>29)</sup> stwierdzili, że stale nieuspokojone są więcej wrażliwe na starzenia niż stale uspokocone. Z tego wszystkiego wynika, że wrażliwość na starzenie zależy od rozpuszczonych w stali gazów. **C. H. Herty jr.**, **C. F. Christopher**, **H. Freeman** i **J. F. Sanderson**<sup>30)</sup> twierdzą, że przyczyną starzenia jest nie tylko węgiel, lecz również połączenia tlenowe. Również **A. B. Wilder**<sup>27)</sup> jest zdania, że starzenie po zgnieciu na zimno jest skutkiem wydzielania się połączeń tlenowych. Atoli znaczenie tlenu jako czynnika powodującego starzenie nie zostało udowodnione. O możliwym wpływie tlenu na starzenie wnioskujemy tylko z tego, że stal nieuspokojona zawiera dużo tlenu i jest wrażliwa na starzenie, że po uspokojeniu stali Si zawartość tlenu zmniejsza się, a odporność na starzenie wzrasta; wreszcie, że po uspokojeniu Al stal prawie

nie zawiera tlenu i staje się niestarzejącą. **A. Fry**<sup>28)</sup> wnioskuje z tego, że całkowicie od-tleniona stal byłaby zupełnie niewrażliwa na starzenie. Przyjmuje się również, że połączenia FeO i MnO w stali nieuspokojonej łatwo się rozpuszczają w Fe  $\alpha$ , natomiast SiO<sub>2</sub> rozpuszcza się trudniej, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest prawie nierozpuszczalne i od tego właśnie zależy różny stopień wrażliwości stali na starzenie. Musimy więc pamiętać, że Al jest nie tylko środkiem od-tleniającym, lecz również i odazotowującym i że przy uspakajaniu stali glinem, wiąże się nie tylko tlen, lecz również i azot, który znajduje się w stali w znacznych ilościach. Normalnie zawiera stal martinowska 0,005—0,008% N, elektrostal 0,009—0,016% N, zaś stal thomasowska 0,010—0,029% N. Rozpuszczalność azotu w ferrycie wynosi przy zwyczajnej temperaturze około 0,001%, atoli wskutek przechłodzenia w roztworze może zatrzymać się do 0,015% N. **W. Eilender**, **H. Cornelius** i **H. Knüppel**<sup>29)</sup> udowodnili, że wrażliwość na starzenie zależy od azotu, natomiast nie stwierdzili wpływu tlenu. Również **H. Jungblut**<sup>30)</sup> i **R. Graaf**<sup>31)</sup> utrzymują, że przyczyną starzenia jest azot. **W. Koster**<sup>32)</sup> stwierdził, że odczynnik Fry zaciemnia linie płynności na zgniecionych próbkach stali nieuspokojonej, natomiast nie daje zaciemnienia na próbkach stali niestarzejącej się. Po naazotowaniu stali niestarzejącej się, linie płynności zaciemniają się i to jest dowodem, że zaciemnianie jest związane z wydzielaniem się związków azotowych. Aluminium łączy się w stali z azotem i tworzy specjalny azotek, który według **E. Houdremont'a** i **H. Schrader'a**<sup>33)</sup> rozpuszcza się w stali dopiero przy bardzo wysokich temperaturach. Ten specjalny azotek wpływa na zdrobnienie ziarna oraz podwyższa odporność na starzenie. Natomiast azotki żelaza i manganu posiadają większą rozpuszczalność w Fe  $\alpha$ , a po zgnieciu na zimno dają wydzielania, które wywołują starzenia. W nowszych badaniach **K. Daeves'a** i **H. Hauttmann'a**<sup>34)</sup> zostało stwierdzone, że specjalne azotki Al, Ti i Zr podnoszą wytrzymałość stali w wysokich temperaturach oraz wytrzymałość na pełzanie, z czego wynika, że specjalne azotki zmieniają własności ziarna ferrytowego. Można więc przypuszczać, że również odporność na starzenie powstaje wskutek wpływu specjalnego azotku Al na własności ferrytu. W każdym razie zależność wrażliwości na starzenie od azotu została udowodniona.

8) **Wnioski:**

Z wyżej przytoczonych danych można wy-  
ciągnąć następujące wnioski:

1. Wrażliwość na starzenie stali miękkich zależy od własności ferrytu utrzymywania w roztworze nadmiaru, domieszek (węgla, tlen i azotu) i wydzielania ich w stanie atomowego rozproszenia po zgnioście na zimno.
2. Odporność na starzenie powstaje, gdy przez uspokojenie stali Al, domieszki (tlen, azot, a możliwie, że częściowo także węgiel) zostaną związane z Al w związki prawie nierozpuszczalne w ferrycie, a własności ferrytu zostaną zmienione przez wpływ specjalnego azotku glinu, oraz rozpuszczonego metalicznego Al.
3. Bez nadmiaru Al w stali nie da się usunąć całkowicie wrażliwości na starzenie.
4. Odporność na starzenie i korozję podnosi się przez szybkie chłodzenie stali po wyżarzeniu.
5. Stale niestarzejące się, daje się wytopić przy ściśłym zachowaniu warunków, od których zależy odporność na starzenie.

**Spis literatury.**

1. F. Fettweis — Stahl u Eisen 1919, str. 1/17 i 34/41.
2. A. Fry — Krupp. Monatsch., 1926, str. 185/96.
3. S. W. Parr i F. G. Straub — Univ. Jrrinois. Bull. Engng. Exp. Station 1928, Bull Nr. 177.
4. C. A. Edwards i współpracownicy — J. Iron Steel Inst. 1936.
5. S. Shepherd, S. Epstein i H. Rawdon — Research Papers Bur. Standards nr. 14, 1928, str. 423/66.
6. C. H. Herty jr. i współpracownicy — Blast Furnace 1929, str. 560/4 i 1034/8.
7. E. Houdremont — Mitt. Krupp. 1935 str. 185/96.
8. H. Wiester — Stahl und Eisen 1943 str. 41/7 i 64/74.

9. E. Houdremont, H. Bennek i H. Wentrup — Stahl u. Eisen 1940 str. 757/63,791/801.
10. F. Nehl i W. Werner — Stahl u. Eisen 1939 str. 1155/7.
11. G. Masing — Archiv. Eisenhüttenw. 1928/29 str. 185/36.
12. W. Köster — Archiv. Eisenhüttenw. 1928/29 str. 503/22.
13. A. Sauveur — Trans. Am. Soc. Met. 1934 str. 97/119.
14. W. Köster — Archiv. Eisenhüttenw. 1929/30 str. 637/58.
15. E. S. Davenport i E. C. Bain — Trans. Am. Soc. Met. 1935 str. 1047/1106.
16. L. B. Pfeil — J. Iron Steel Inst. 1928 str. 167/94.
17. E. Whittimore — Met. Progr. 1932 str. 50.
18. J. Andrew i E. Trent — J. Iron Steel Inst. 1938 str. 241/38.
19. J. Andrew — West Scotl. Iron. Steel Inst. 1938 str. 51/9.
20. J. Andrew i H. Lee — J. Iron Steel Inst. 1942 str. 152/89.
21. N. Dawidenkow i J. Mirolubow — Technical Physics of the U. S. R. R. 1935 str. 281/88.
22. R. L. Kenyon i R. S. Burns — Am. Soc. for. Metals 1939.
23. H. Korfeld i G. Brieger — Archiv. Eisenhüttenw. 1931/32 str. 322.
24. J. W. Rodgers i H. A. Weinwright — J. Iron Steel Inst. 1939.
25. W. Oertel i A. Schepers — Stahl u. Eisen 1931 str. 710/5.
26. C. H. Herty jr. C. F. Christopher, H. Freeman i J. F. Sanderson — Min. Metalurg. Invest. Bull 1934.
27. A. B. Wilder — Metals et Alloys 1938 str. 119/23.
28. A. Fry — Zeitsehr. Metallkunde 1929 str. 53.
29. W. Eilender, H. Corneliuss i H. Knüppel — Archiv. Eisenhüttenw. 1934/35 str. 507/9.
30. H. Jungblut — Archiv. Eisenhüttenw. 1931/32 str. 533/36.
31. R. Graaf — Stahl u. Eisen 1939 str. 389.
32. W. Köster — Archiv. Eisenhüttenw. 1929/30 str. 637/58.
33. E. Houdremont i H. Schrader — Techn. Mitt. Krupp 1938 str. 139/56.
34. K. Daeves i H. Hauttmann — Vertr. Ber. des VDEh Nr. 44, 1943.

inż. WUSATOWSKI Z.

## Walcowanie płynnego metalu\* i odlewanie ciągle

W nowoczesnych urządzeniach przemysłowych idea pracy na taśmie, idea pracy ciągłej zdobyła sobie niepodzielne panowanie, gdyż daje możliwie największą wydajność, przy obniżeniu kosztów własnych i otrzymanie jednakich produktów.

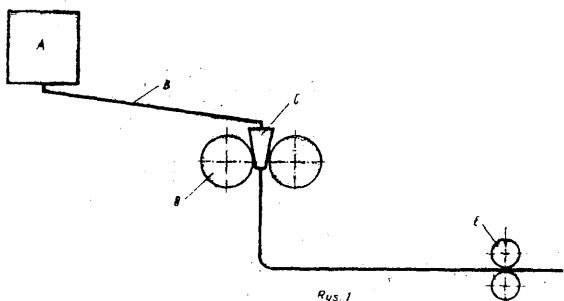
Wyniki otrzymane w innych dziedzinach hutnictwa j. np. w hutnictwie szkła, postawiły hutnictwo stali i metali wobec zarzutu, że nie dotrzymują kroku w postępie, że pozwalają na

skrzepnięcie płynnej stali zanim ulegnie walcowaniu, poza tym, że stal posiada likwacje, których nie niszczy dalsze walcowanie.

Zarzuty te może są słuszne, ale z drugiej strony duża ilość prób, patentów, pomysłów, dowodzą, że hutnictwo stali i metali nie zakrzepło w swym rodzaju, jedynie tylko, że napotyka na takie trudności, których dotychczas nie było w stanie pokonać, gdyż idee walcowania bezpośrednio z płynnego metalu są prawie tak stare, jak dawno zaczęto

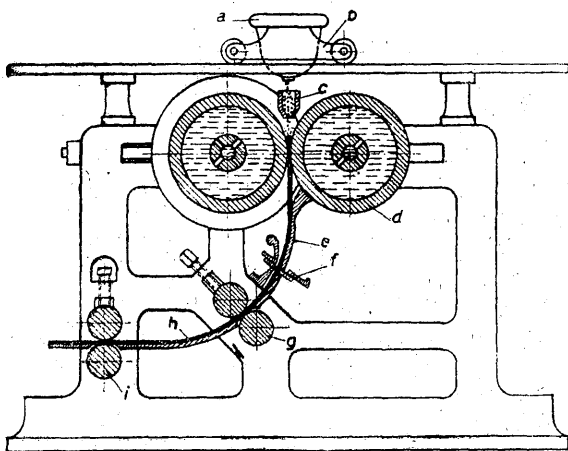
\*) Referat napisany dla Komisji dla opracowania planu rozbudowy i racjonalizacji Hutnictwa Polskiego.

wytapiać stal płynną zamiast żelaza podlarskiego. Już bowiem w roku 1846 podał genialny wynalazca Henryk Bessemer projekt otrzymywania folii blach z ołowiu przez walcowanie płynnego metalu (1). Po wynalezieniu swego procesu świerzenia stali powziął również ideę walcowania płynnej stali z taśmy. Otrzymał on na to w 1857 r. patent (2). Idea jego jest prosta i utrzymała się w niezmienionej formie długie lata. Ze zbiornika metalu A (Rys. 1) pły-



nie struga metalu B do rozdzielacza C. Stąd stal dostaje się między dwa chłodzone walce D, między którymi krzepnie i zostaje wywalcowana w taśmę E. Taśma ta jest dalej walcowana w następnej parze walców F. Projekt swój opisał w 1858 r. w *Journal of Arts* (3), oraz podał, że na swym urządzeniu udało mu się otrzymać blachy o grubości do 1 mm o drobnokrystalicznej budowie i dobrej powierzchni.

Przy użyciu walców o średnicy 1200 mm i 450 mm szerokości można otrzymać 1 tonę blach o 1,25 mm grubości w 7,5 minuty. O jakichś dalszych jego próbach i pomysłach nie ma w czasopiśmie ówczesnych wzmianki, dopiero w 1891 r. miał on w *Iron and Steel Institute*



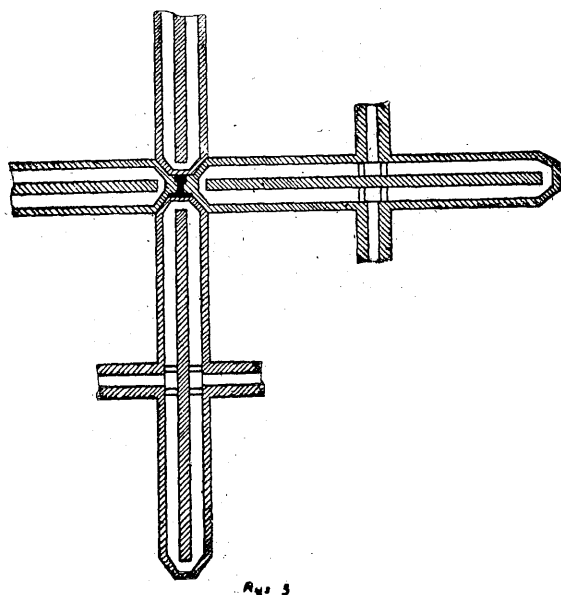
Rys. 2.

odczyt (4) „O otrzymywaniu blach, jako ciągłych taśm, bezpośrednio z płynnego metalu”. Tam podaje też opis swego urządzenia (Rys. 2).

Walce są to puste bębny 0,9—1,2 m średnicy, do których przez puste osie doprowadzona jest woda chłodząca. Aby otrzymać równomierny i spokojny dopływ metalu, ponad walcami jest umieszczony specjalny lej odlewniczy z równomiernie rozdzielonymi otworami, ponad szparą walców. Skrzepnięta taśma wychodząca z walców ma być wykończona na gotowo za pomocą drugiej i trzeciej pary walców. O jakichś wynikach nie ma żadnych wzmianek.

Natomiast istnieje wiele patentów różnych techników, którzy opierali się na idei Bessemera, dodając jedynie pewne swoje zmiany.

I tak Ih. F. Stevenson otrzymał w 1875 r. amerykański patent (5) na walcownię rur ołowianych, w której metal był wciskany z dołu między walce. W roku 1887 G. Brooke opatentował (6) urządzenie z walców pionowych między które metal jest doprowadzony kanałem. Szybkość płynięcia ma być tak dobrana, aby metal przed dopływem w walce posiadał właściwą konsystencję. W tym samym roku otrzy-



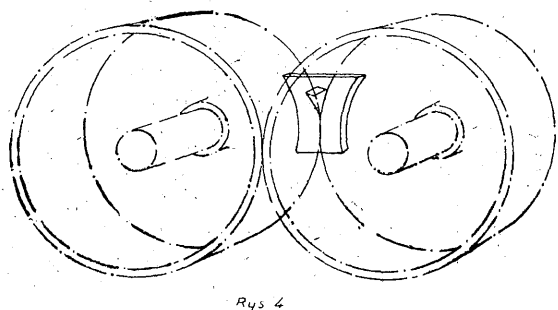
mali E. i O. W. Norton i J. G. Hodgson patenty (7). Proponują oni łąć metal między walce płaskim szerokim strumieniem. Kierunek strumienia jest stycznym do obwodu walców. Szybkość obwodowa walców jest taką samą, lub większą od prędkości spadania metalu. W ten sposób lany metal ma momentalnie zakrzepnąć w blachę po zetknięciu się z walcami. Wynalazcy przewidywali szybkości obwodowe 90—150 m/min. W ten sposób sporządzono jedynie metal do lutowania w postaci blach. Ci sami wynalazcy w roku 1889 opatentowali (8) sposób sporządzania szyn. (Rys. 3). Proponują oni łąć

płynny metal między cztery okrągłe tarcze o osiach na jednym poziomie. Obwody tych tarcz stykając się ze sobą tworzą wykrój szyny.

Płynny metal zostaje wywalcowany i krzepnie w szynę. Tarcze te są puste i chłodzone wodą.

W roku 1926 Joshimi Murakami otrzymał patent (9) na urządzenie składające się z głęboko leżącego kanału o ścianach chłodzonych i nadających kształt krzepnącemu metalowi o bokach zamkniętych, zachodzącymi na siebie ściankami. Przez przejście między obracającymi się walcami ma zakrzepły już metal zostać ściśnięty i ukształtowany. Do otrzymania prętów używa Murakami walców o średnicy 3 m. Szerokość kołnierzy 200 mm i rozstęp walców 30 mm. Szybkość obwodowa 3,5 m/min.

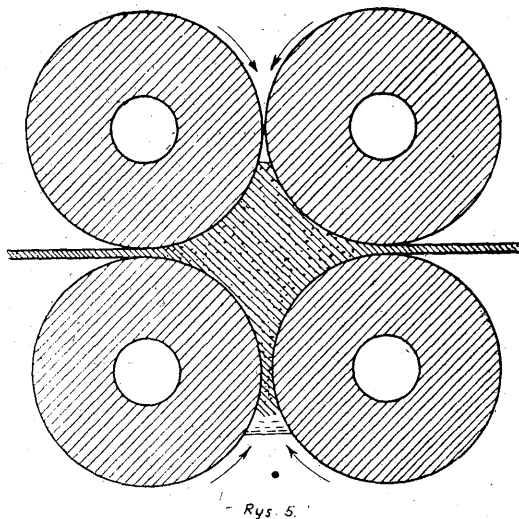
B. F. Hopkins i J. V. Palm w roku 1928 opatentowali (10) metodę otrzymywania taśm w ten sposób, że płynny metal jest prowadzony tak na jeden z walców, że skrzepnie zanim dostanie się między walec. Tym sposobem otrzymali taśmy ze stopów ołów-kadm. W roku 1929 H. Harris opatentował (11) urządzenia (Rys. 4.)



składające się również z dwu walców. Zamiast kołnierzy walcy, zamykają płyty boczne ułożone na bocznych ścianach walców, lej rozdzielający płynny metal. Płyty boczne posiadają małe klinowe wysoki, mające przeciwdziałać uciekaniu metalu ze strefy gniotu do tyłu, do strefy jeszcze płynnej. Całe urządzenie miało pracować w atmosferze gazu neutralnego, celem uchronienia od utlenienia powierzchni metalu.

Ponieważ w dotychczasowych urządzeniach, metal ma zbyt krótki czas do skrzepnięcia M. Low opatentował (12) w 1934 roku urządzenie (Rys. 5.) składające się z dwu par walców. Metal dostaje się między górną parę walców do przestrzeni między walcami, nie krzepnąc, jak dotychczas, lecz otrzymawszy tylko pewien stan zagęszczenia zbliżony do punktu krzepnięcia. Stąd zostaje metal wyciśnięty w blaszkę między dwoma bocznymi parami walców.

Prędkość obrotową walców steruje się samoczynnie wg. temperatury słupa metalu między walcami.



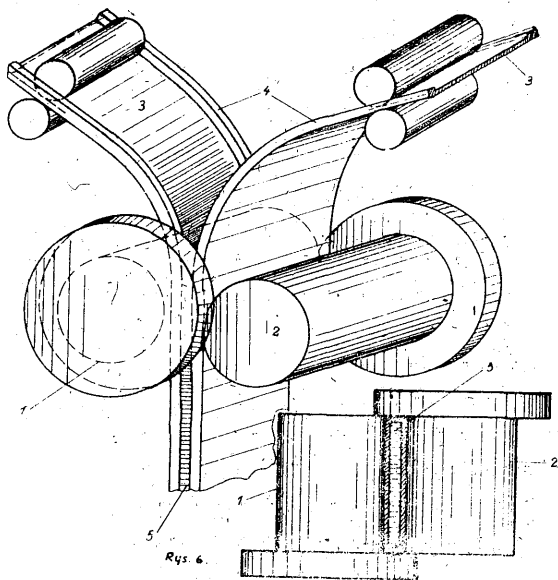
W 1934 roku opublikował również H. Bleckmann (13) wyniki swych prób dokonanych na urządzeniu opartym na idei Bessemera.

Według Bleckmanna najważniejszą rolę w urządzeniu odgrywają powierzchnie odprowadzające ciepło krzepnięcia. Te powierzchnie muszą być z materiału o najlepszym przewodnictwie cieplnym t. j. miedzi o przew. = 320 Kcal/m h° C, o ile chce się przewalcować pewne większe ilości stali w opłacalnym czasie. Ścianki z miedzi nie mogą być za grube, gdyż inaczej nie zdążą odprowadzić dużych ilości ciepła. Również przekazanie ciepła pochłoniętego przez miedź wodzie chłodzącej nie sprawia większych trudności, wobec przewodnictwa konwekcyjnego wody  $\cong 4500 \sqrt{v}$  Kcal/m h° C, gdzie  $v$  = prędkość przepływającej wody. Wąski przekrój całego urządzenia stanowi dopiero niskie wewnętrzne przewodnictwo cieplne płynnej lub częściowo skrzepłej stali = 20 Kcal/m h° C i to narzuca odrazu całemu procesowi bardzo ograniczone warunki pracy. Jeśli powiększymy z nadto przekrój stygnącej stali, to wtedy przewodnictwo cieplne nie zdąży odprowadzić odpowiednich ilości ciepła i stal w środku pozostaje nieskrzepła a po przejściu przez walce materiał wykazuje strukturę odlewu. Również jeśli ustawimy kilka par walców po sobie, to nie potrafią one odebrać odpowiedniej ilości ciepła z wnętrza stali, bez silnego schłodzenia powierzchni. A więc zwiększając przekrój dochodzimy do ciągłego odlewania stali bez równoczesnego kształtowania na gorąco. Co jednak jest fałszywym, jedynie przeróbka plastyczna na gorąco daje nam odpowiednią, ścisłą i drobnoziarnistą budowę.

W czasie prób okazało się, że koniecznym jest jaknajściślejsze zgranie szybkości lania, szybkości walcowania, stopnia napełnienia szpary walców, oraz temperatury materiału. Duże trudności również stanowiły uszczelnienia boczne. Bleckmann wykonał kołnierze walców z szamoty, jako złego przewodnika ciepła, ażeby uniknąć powstawania silnie skrzepłych warstw bocznych. Również wszelkie szpary muszą być troskliwie wyrównane by uniknąć tworzenia się gradu.

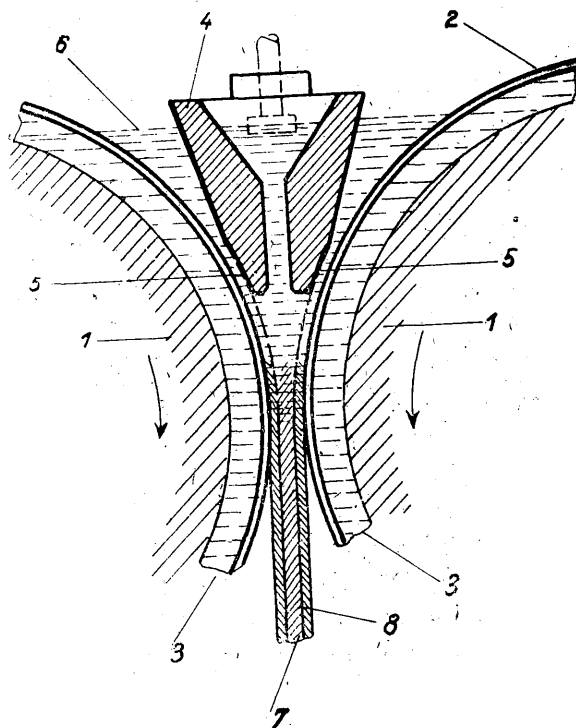
W wyniku swych prób podaje Bleckmann, że do wywalcowania platyn o grub. 20 mm, walce odprowadzające ciepło muszą mieć średnicę 20 m. Grubość pasa miedzianego na ich powierzchni winna wynosić 10 m. Na wewnętrznej stronie pierścienia miedzianego znajdują się walce oporowe, odpowiednio silnie chłodzone. Szpara między walcami musi być do wys. 860 mm stale napełniana płynnym metalem. Szybkość obwodowa walców wynosi 0,34 m/sek.

Ilość przewalcowanej stali zależy od szerokości platyny. Przy szerokości 500 mm, można wywalcować 27,3 kg stali na sekundę. A więc do wywalcowania 12 ton wystarcza 7,5 min. Do odprowadzenia ciepła potrzeba 12—15 l. wody/sek.



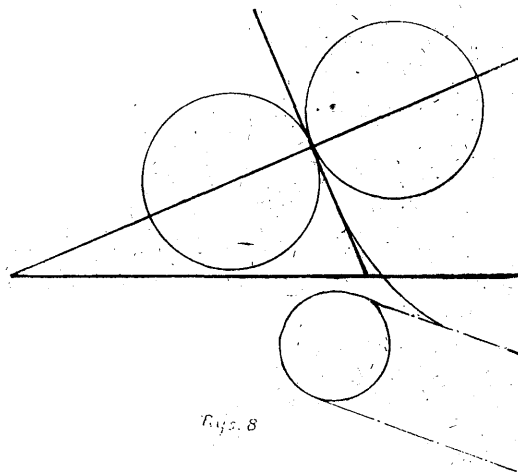
Pewne dalsze próby były dalej prowadzone i tak G. Thibaudier otrzymuje patent (14) w 1936 r. na urządzenie, w którym leje metal nie bezpośrednio między walce, lecz pomiędzy taśmy metalowe rys. 6. Przez to otrzymuje on wewnętrzne złączenie się pomiędzy taśmami metalu i metalem lanym. Jako specjalną zaletę podaje wynalazca, że płynny metal nie może się przylepiać do walców. Podobne urządzenie

opatentował też (15) w 1936 r. American Rolling Mill Co. Rys. 7. Metal ma być tak lanym aby tworzyła się zewnętrzna skrzepła warstwa, zanim płynny metal ją zetknie się z metalem okrywającym. W ten sposób mają być wy-



Rys. 7.

konywane blachy połączone jak również i jednorodnie. Jako przykład podają platerowanie blach żelaznych blachą nierdzewną lub mie-

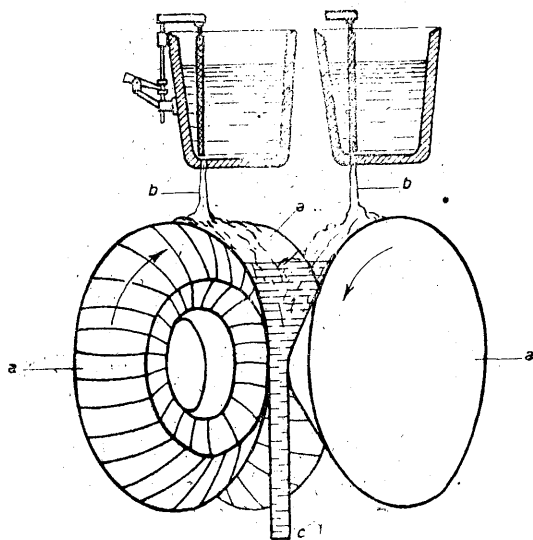


Rys. 8.

dzia. A. Ulitowski (16) wykonywał próby odlewania taśm żeliwnych między walcami. Walce są nachylone pod pewnym kątem do poziomemu. Rys. 8. Szybkość lania i walcowania są tak dobrane, że taśma przechodząca przez walce nie jest utworzoną z skrzepłego materiału, lecz tylko na powierzchni ma warstwę zakrzepłą. Ze względu na małą wytrzymałość taśmy walce

są ustawione skośnie, a odlana taśma jest odbierana transporterem ciągłym.

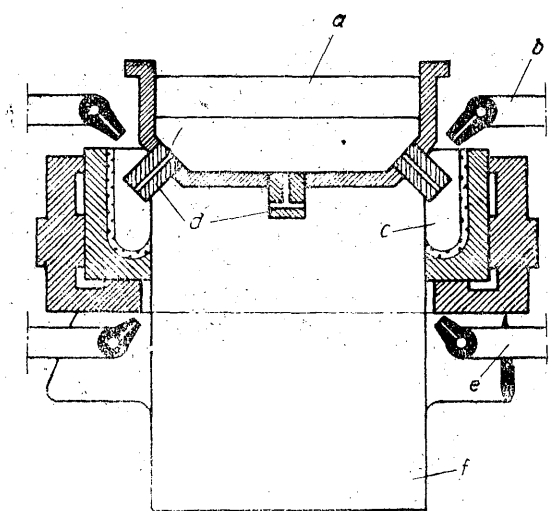
Wreszcie w roku 1943 otrzymał N. Gerbracht patent (17) na urządzenie Rys. 9. Z conajmniej trzech chłodzonych wodą walców tworzy się ze



Rys. 9

wszystkich stron zamknięty wykrój. Stal odlewana kilku strumieniami rozpryskuje się na chłodnej powierzchni walców i zbiera się w leju utworzonym przez walce. Tu zostaje ona ściśnięta i wywalcowana w odpowiedni profil. W ten sposób można walcować również rury.

Dużo nowego światła na proces walcowania płynnego metalu dały dopiero długoletnie (od 1930 do 1939 r.) próby C. W. Hazeletta (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24) (25).



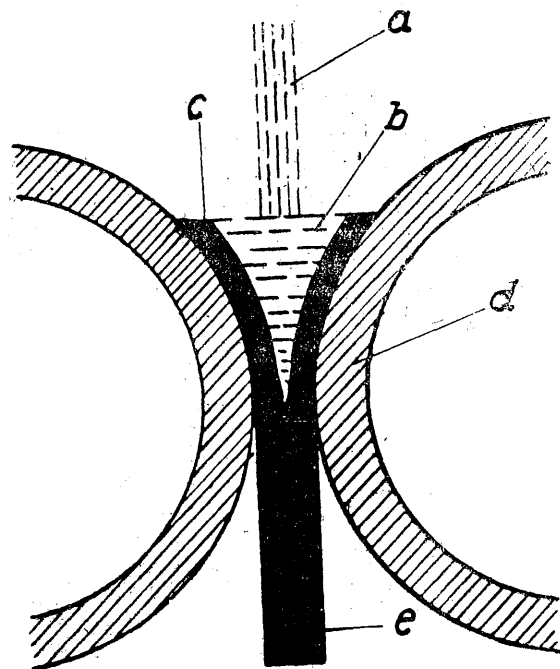
Rys. 10

W początkowych swych pomysłach (26) nie odbiegał on daleko od zasadniczego projektu Bessemera rys. 10. Jedynie ominął on stosowania kołnierzy przy walcach, dając na ich miejsce boczne zbiorniki z płynnym metalem. Płyn-

ny metal z leja rozdzielającego ponad walcami dostaje się otworami spustowymi między walce i do zbiorników bocznych. W ten sposób metal nie krzepnie mu silnie na bokach, co jak wiemy może uniemożliwić wywalcowanie. Oprócz tego stosował on samoczynne sterowanie dopływu płynnego metalu, temperatury jego, chłodzenia i szybkości obrotowej walców na podstawie wahań pobieranej mocy. Ponieważ walce mimo najstaranniejszego sterowania podlegają dużym różnicom temperatur, powstają na ich powierzchni pęknięcia. Usuwa je podczas ruchu dostarczonym mu z firmy F. Krupp aparatem rolkowym.

Pierwsze jego próby dodatnie z płytami ołowianymi do akumulatorów skłoniły go do prób z mosiądzem. Udało mu się wykonać większą ilość taśm szerokości do 305 mm i wagi kręgu do 1,4 tony. Próby te przeprowadzono w firmie Scovill Manufacturing Co. Waterburg.

Firma Crown-Cork and Steel Co. podjęła próby z taśmami aluminiowymi do 600 mm szerokości, metal wykazywał jednak likwacje powierzchniową. Wobec tego przeprowadzał on dalsze próby z jednorodnym metalem jak np. miedzią celem usunięcia likwacji. Również sto-



Rys. 11.

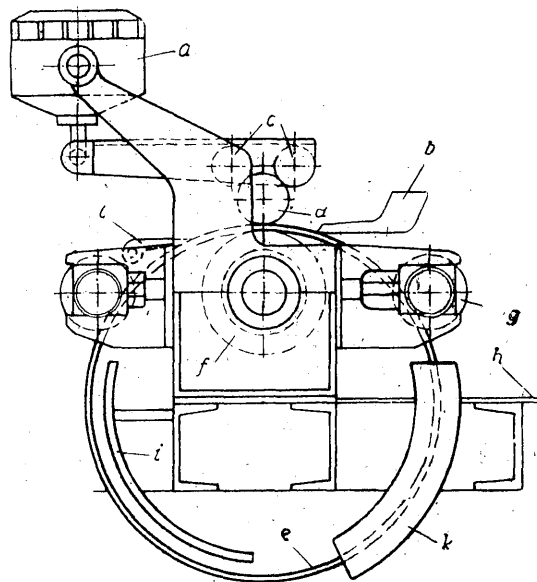
sował atmosferę gazu neutralnego w piecu, w kanałach dopływowych przy walcach ażeby uniknąć likwacji tlenowych. Również z kwestią

likwacji nasunęły się dalsze zagadnienia: usunięcie przesuwania się warstw metalu w czasie walcowania, możliwość zastosowania większych szybkości roboczych.

Te wszystkie trudności Hazelett uważa, że pochodzą z procesów zachodzących w leju między wałcami. Rys. 11. Posiada on dla równomiernego oddawania ciepła bardzo niekorzystny kształt. Przy stosunkowo dużej powierzchni jest jego głębokość mała i przez to zjawiska likwacji są uprzywilejowane, a także może zachodzić obawa, że płynny metal przedostanie się pomiędzy wałcami.

Wobec tego uważał Hazelett za celowe swą maszynę gruntownie przebudować (27). Rys. 12. Przy tym urządzeniu płynny metal zostaje wylany na walec, tu krzepnie zanim zetknie się z drugim wałcem. Wałce leżą tu ponad sobą a rolę dolnego walca odgrywa pierścień stalowy napędzany i sterowany przez rolkę napędową. Pierścień stalowy doskonale przyjmuje duże ilości ciepła i również łatwo je oddaje, nie będąc tak narażonym na naprężenia jak dawne grube i pełne wałce. Szybkość roboczą wobec tego można powiększyć. Hazelett podaje (28), że udało mu się wykonać taśmy stalowe szerokości 200 mm z prędkością walcowania 150 m/min. bez wad powierzchniowych. Ciekawym jest, że górny walec ma tylko 60 mm średnicy i nie zagrzewa się w pracy, o ile tylko przepompowuje się przez niego odpowiednie ilości

wody chłodzącej. Nacisk wałców jest nieduży i nieprzekracza 50 kg/cm długości walca.



Rys. 12

Liczy on się z możliwościami dojścia do szybkości walcowania 450 do 600 m/min. Dotychczas wykonano próbę na mosiądzu, miedzi, aluminium, a także na stali nisko węglowej i stali krzemowej. W dalszej przeróbce otrzymano taśmy do 0,26 mm grubości. Widzimy, że dodanie nowych pomysłów do starej idei Bessemiera pozwoliło na duży krok naprzód w opanowaniu procesu.

dokończenie nastąpi

inż. Ignacy BOREJDO

## Drogi rozwoju hutnictwa polskiego\*)

(Zakończenie)

### Walcownie.

#### Walcownie ciężkie.

Produkcja hutnicza jest typową produkcją masową. Fakt ten oraz to, że jest przy tym bardzo różnorodną nie może pozostać bez wpływu na bieg planowania nowej huty, ponieważ — jak wskazuje doświadczenie — tylko zakłady, w których specjalizacja zostaje daleko posunięta, dają gospodarczo dobry efekt. Walcownia jest ostatnim etapem produkcji hutniczej. Statystyka wskazuje, że około 90% produkcji stali ulega dalszej przeróbce w walcowniach. Dlatego głównym założeniem, umożli-

wiającym zastosowanie zasad racjonalnej i ekonomicznej produkcji, jest ustalenie programu walcowania, przy czym program ten winien być możliwie „czysty“, to znaczy, że program walcowania poszczególnych zespołów winien być ograniczony, pozwalający na ich daleko idącą specjalizację, dający przez to maksymalne wykorzystanie, najniższy koszt przerobu, umożliwiający zastosowanie urządzeń pomocniczych, dzięki którym można wybitnie poprawić jakość produktu, zarówno pod względem tolerancji wymiarów, jak i gładkości powierzchni. Spróbujmy ustalić — choć w przybliżeniu — program walcowania przyszłej walcowni, aby się



zorientować, jakie zespoły walcownicze wchodzi w rachubę.

Jeśli przejrzymy statystykę europejską ośmiolecia 1930—1937, stwierdzimy, że udział procentowy poszczególnych wyrobów walcowanych w ogólnej produkcji ulega dość szerokim wahaniom i przedstawia się mniej więcej według poniższej tabeli:

	% ogół. prod. wyrobów walcowan.	Przyjm-u jemy średnio
Nawierzchnia kolejowa	13 — 7	10 %
Żelazo kształtowe ponad 80 mm.	6,5—11	9 %
Żelazo prętowe	26 —30	28 %
Żelazo taśmowe	5 — 6	6 %
Walcówka	12,5— 8	10 %
Żelazo uniwersalne	2	2 %
Blachy grube ponad 4,75	7,5— 9	8 %
„ średnie od 3 o 4,75	2,5	2,5%
„ cienkie od 1 do 3 mm	4 — 5	4,5%
„ cienkie od 0,32 do 1 mm	4,5	4,5%
„ cienkie do 0,32 mm. łącznie z blachą białą	3	3 %
Rury	7	7 %
Zestawy kołowe	1,5	1,5%
Wyroby kute	3	3 %
Inne	2 —0,5	1 %
	<u>100%</u>	<u>100%</u>
	<u>100%</u>	<u>100%</u>

Ustaliliśmy swego czasu produkcję roczną nowej walcowni na 1,100 tys. ton, stąd przypuszczalny program walcowania nowej huty przedstawiałby się — jak niżej:

Nawierzchnia kolejowa	110 tys. ton
Żelazo kształtowe	99 „ „
„ prętowe	308 „ „
„ taśmowe	66 „ „
Walcówka	110 „ „
Żelazo uniwersalne	22 „ „
Blachy grube	88 „ „
„ średnie	28 „ „
„ cienkie 1 do 3 mm.	50 „ „
„ cienkie 0,32 do 1 mm	50 „ „
„ cienkie do 0,32 łącznie z blachą białą	33 „ „
Rury	76 „ „
Zestawy kołowe	17 „ „
Wyroby kute	33 „ „
Inne	10 „ „
	<u>1.100 tys. ton</u>

Oczywiście, że przytoczone cyfry mają charakter orientacyjny, ponieważ poszczególne pozycje mogą ulec zmianom, zależnie od potrzeb

przemysłu metalowo-przetwórczego lub maszynowego, większych lub mniejszych potrzeb transportu lub budownictwa.

Spróbujmy przeprowadzić analizę potrzebnych typów walcowni. Podzielimy je na następujące grupy:

1. Walcowanie ciężkie do walcowania półproduktów, wlewków i bram (wlewków płaskich).
2. Walcowanie ciężkie dla ciężkiego żelaza kształtowego.
3. Walcowanie średnie i małe.
4. Walcowanie drutu.
5. Walcowanie blach.
6. Walcowanie rur.

Historia rozwoju walcownictwa — szczególnie w zakresie budowy walcowni ciężkich — wskazuje na zależność budowanych typów walcowni od rozwoju budownictwa silników napędnych. Walcarka trio powstała jako udoskonalenie walcarki duo z przeciąganiem wlewka górą. Ponieważ w owych czasach jedyną maszyną napędą była jednokierunkowa maszyna parowa — zastosowanie walcarki trio, szczególnie jako walcarki wlewków, było dużym krokiem naprzód, uwieńczonym w siódmym dziesiątku lat ubiegłego stulecia nowymi konstrukcjami amerykańskich nowatorów Holley'a i Fritza.

Po wybudowaniu maszyny parowej nawrotnej ma miejsce w Europie — na początku pod przewodnictwem Anglii — zwrot ku walcarce duo, napędzanej taką maszyną. Od tego czasu duo nawrotne zyskuje sobie prawo obywatelstwa w całej Europie i w końcu również w Ameryce, ponieważ stoły wahadłowe nastroczały bardzo poważne trudności wraz ze wzrostem wagi wlewka. Nową podbudowę energetyczną otrzymują walcarki duo z chwilą wynalezienia elektrycznego napędu nawrotnego. Napęd elektryczny nawrotny jest obecnie budowany w kilku odmianach: jako napęd dwukierunkowy z regulacją obrotów w szerokich granicach wg. schematu Leonarda jako przetwornica wirująca Leonard-Plonera lub wreszcie — jako przetwornica prostownicza sterowana siatką.

Przetwornica wirująca składa się z silnika asynchronicznego i generatora prądu stałego, przy czym energia elektryczna, czerpana przez silnik z sieci prądu zmiennego, przetwarza się w generatorze na prąd stały. Jeśli napięcie generatora, a tym samym i napięcie na zaciskach silnika walcowniczego zmieniamy za pomocą

regulacji wzbudzenia generatora, to mamy układ Leonarda. Jeśli — dla wyrównania zachodzących w czasie walcowania uderzeń — przetwornica zostaje wyposażona w koło zamachowe, wtedy przetwornica nosi nazwę ilgnerskiej.

Otóż napęd Leonard-Ilgnera znacznie rozszerzył stosowalność energii elektrycznej do napędu walcowni i w chwili obecnej używany jest dla walcowni duo nawrotnych najcięższego typu. Zdawałoby się, że los walcowni trio jest przesądzony, gdyż wyższość walcarki duo z napędem nawrotnym nie podlega dyskusji. W tych walcarkach wlewki zostają uchwycone przez walce przy szybkości prawie  $= 0$ , a więc przy maksymalnym momencie obrotowym, a tym samym zostaje wyzyskana całkowita zdolność chwytu. W walcarkach trio wlewki zostają uchwycone przez walce przy znacznej szybkości, a zatem zdolność chwytu jest daleko mniejsza. Brak stołów wahliwych, stanowiących słaby punkt walcowni trio, oraz możliwość walcowania prawie nieograniczonych długości, stanowią następną zaletę walcowni duo.

Jakkolwiek zalety napędu Leonard-Ilgnera dla walcowni duo nawrotnych są bezsporne, ma on jednak poważną wadę, która się wyraża w pokaźnym wzroście kosztów inwestycyjnych. Uwzględniając sprawność przetwornicy, układ Leonard-Ilgnera winien posiadać silnik co najmniej takiej samej mocy, co silnik dla bezpośredniego napędu walcarki, np. trio, zaopatrzonej w koło zamachowe. Jednak prócz tego silnika napęd nawrotny wymaga dodatkowo jednej lub dwóch prądnic, obliczonych na maksymalną moc szczytową, która równa się co najmniej trzykrotnej mocy silnika napędowego oraz walcowniczego silnika prądu stałego a również co najmniej trzykrotnej mocy silnika przetwornicy. Jeśli do tego dodamy daleko wyższe koszty instalacji nawrotnej (aparatura, przewody), w porównaniu z takimiż kosztami napędu jednokierunkowego, to uzupełnimy obraz wyższych kosztów inwestycyjnych tej pierwszej. Jeśli porównamy nakład inwestycyjny, potrzebny dla wybudowania trio i duo nawrotnego tej samej wydajności, to wypadają one o około 50—60% większy dla duo w porównaniu z triem.

Prócz jednak wyżej wspomnianej prostoty i taniości napędu walcarek trio, mają one cały szereg innych zalet. Dzięki nastawialności środkowego i górnego walca, istnieje możliwość walcowania półproduktu nie tylko w określonym szeregu kalibrów o kalibrach zamknię-

tych, lecz dowolnie ukształtowane przekroje wlewków i bram w kalibrach otwartych. Poza tym układ trzech walców pozwala rozmieścić większą ilość kalibrów na mniejszej przestrzeni, dzięki czemu długość beczki walca może być skrócona, a co zatem idzie i średnica walców zmniejszona. W związku z tymi zaletami, przemawiającymi za zachowaniem tego typu walcarek, ustalili się poglądy, że korzystnie jest stosować te walcarki do walcowania ciężkiego półproduktu, o ile waga wlewka nie jest większa od 2 ton i o ile produkcja dzienna nie przekracza 1000 ton. Dla większych wlewków i większej wydajności zaleca się stosowanie wyłącznie nawrotnych duo. Ten ostatni typ walcowni musi wprawdzie mieć drogi i skomplikowany napęd, za to jego budowa mechaniczna jest prosta. Dzięki temu ich program walcowania jest elastyczny i może być w szerokich granicach zmieniany, bez potrzeby wymiany walców.

Gniot, a więc ubytek wysokości w jednym przelocie, daje się w określonych granicach regulować, tak, że danym kompletem walców można otrzymać najróżnorodniejsze końcowe przekroje. Ponieważ skok górnego walca może dojść do 1100 mm (dla trio tylko około 450 mm), wymiary wlewków surowych mogą zmieniać się w dość szerokich granicach i ich waga może dojść do 18 ton. Dla normalnych walcowni duo nawrotnych, najczęściej spotykanych, jako walcownie wlewków kwadratowych i płaskich, waga wlewka zawiera się w granicach 3 do 10 ton.

Po dotychczasowych rozważaniach spróbuje dać odpowiedź na pytanie: jaką powinna być ta główna arteria, przez którą przepływa cała produkcja huty — jaką powinniśmy mieć walcownię wlewków na nowej hucie.

Nowoczesna huta, aby pracowała racjonalnie i ekonomicznie — winna być oparta na ciągłości procesu wytwórczego, począwszy na wielkim piecu, a kończąc na apreturze. Surówka płynna idzie po przez mieszalnik do pieca martinowskiego lub thomasowskiego konwertera. Stąd — po rozlaniu — gorące wlewki winny się dostać do walcowni wlewków, a następnie dalej, możliwie w gorącym stanie, do walcowni specjalnych, dających gotowy produkt. Ten łańcuch produkcji nie powinien być nigdzie przerywany. Rozgałęzienie produkcji walcowniczej następuje dopiero poza walcownią wlewków. Jeśli na którejkolwiek z walcowni specjalnych, ma miejsce awaria, łańcuch produkcji nie zostaje przez to zerwany — jed-

no z koryt strumienia materiałowego zostaje tylko na pewien czas wyeliminowane i na całość biegu huty fakt taki nie ma większego wpływu. Jeśli jednak uszkodzone zostają główne wrota, przez które przepływać musi cała produkcja, to znaczy — walcownia wlewków, to fakt taki musi wstrząsnąć całym ruchem huty. Strumienie stali, płynącej bez przerwy ze stalowni, muszą ulec przerwie ponieważ przed walcownią wlewków gromadziłyby się zimne wlewki, które z trudem mogłyby być później przerabiane, ponieważ piece grzewcze przed tą walcownią nie są naogół budowane dla grzania zimnych wlewków. Wstrzymanie ruchu stalowni prowadziłoby do tłumienia ruchu wielkich pieców, jednym słowem ruch huty byłby zagrożony.

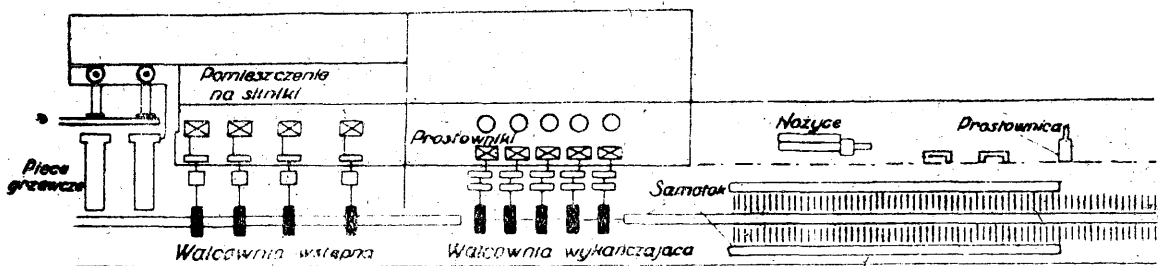
Te uwagi ułatwiają nam decyzję do wyboru urządzeń walcowni wlewków. Przede wszystkim należy porzucić myśl o budowie tylko jednej walcowni wlewków. Dla naszej produkcji 1.100 tys. ton rocznie, tj. około 3.600 ton na dobę wystarczyłaby jedna nowoczesna, ciężka walcarka duo nawrotna. Nasuwają się dwie koncepcje: wybudować jedno duo nawrotne o produkcji 2600 ton na dobę i jedno trio o produkcji 1000 ton na dobę, lub — co byłoby daleko racjonalniejsze ze względu na przygotowanie wsadu dla walcowni gorącej ciągłej, dającej z kolei wsad dla walcarek taśmowych (sędziemirowskich) — jedną walcownię duo na-

cowania, względnie układania na chłodniach. Winny one działać szybko i sprawnie, uniemożliwiając powstanie jakichkolwiek zatarasowań na drodze przepływania produktu. Aby tym warunkom zadośćuczynić, nie należy budować ciasno, ale rozmieszczać urządzenia w przestrzeni, z odpowiednim uzasadnionym rozmachem.

### Walcownie ciągłe

Ilość produktów walcowanych, nadających się do przeróbki na walcowniach ciągłych, oceniamy na około 300.000 ton rocznie (żelazo uniwersalne, wszelkiego rodzaju blachy i część żelaza taśmowego). Walcownie ciągłe gorące, których ojczyzną jest Ameryka, mają rację bytu, gdy chodzi o bardzo duże wydajności. Przed wojną w Ameryce było czynnych 27 walcowni ciągłych, pracujących na gorącym wsadzie, o łącznej produkcji rocznej 12 mil. ton, t. zn. średnio na walcownię rocznie 450 tys. ton. Z tych 12 mil. ton uległy dalszej przeróbce na walcowniach ciągłych — zimnych około 2 mil. ton rocznie, dając blachę dla przemysłu samochodowego i konserwowego (blachę białą). Stąd widzimy, że dla naszych warunków, gdzie chodzi o przeróbkę 300 tys. ton rocznie, można będzie jeszcze dobrać układ walcarek ciągłych, pracujących ekonomicznie. Należy tylko dobrać odpowiedni zakres szerokości walcowanych taśm, np. od 300 do 1250.

Jak już zaznaczyłem — walcarka uniwersalna dostarczy wsadu dla walcowni ciągłej. Mo-



Rys. 1. Walcownia ciągła taśmowa.

wrotną o produkcji 2000 ton na dobę i jedną walcownię uniwersalną o jednej parze walców poziomych i jednej parze pionowych dla walcowania wlewków płaskich (bram), o produkcji około 1600 ton na dobę.

W ten sposób mielibyśmy około 50% produkcji zapewnionej w wypadku awarii i małe prawdopodobieństwo awarii, ponieważ oba typy walcarek — ze względu na prostotę budowy — odznaczają się wielką pewnością ruchu. Poza tym dla tego rodzaju walcarek ogromne znaczenie mają urządzenia pomocnicze, służące do wyprowadzenia produktu z walcarki, ciecienia, przeprowadzenia do dalszych etapów wal-

gą to być bramy długości 2—4,5 mtr i grubości od 75 do 150 mm, zależnie od wymiarów gotowego wyrobu.

Na rys. 1. przedstawiony jest typ walcowni, jaki u nas mógłby mieć zastosowanie. Składa się ona z następujących głównych urządzeń: dwóch pieców przętłokowych, z walcowni wstępnej ciągłej, złożonej z czterech klatek. Ponieważ wlewek w żadnej fazie walcowania nie znajduje się tu jednocześnie w dwóch klatkach, napęd tej części walcowni nie jest skomplikowany. Może być zastosowany napęd indywidualny za pomocą zwykłych silników asynchronicznych. Ponieważ blachy taśmowe zimno-

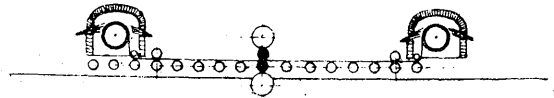
walcowane powinny mieć szczególnie czystą i gładką powierzchnię, już obecnie w stadium walcowania na gorąco należy zwracać baczną uwagę na usuwanie zendry. Dlatego wskazanym jest, aby pomiędzy klatkami wstępnymi umieścić szeregi dysz, zasilanych wodą o wysokim ciśnieniu (około 60 atm), dla odbijania zendry. Za klatkami wstępnymi znajduje się samotok o regulowanej szybkości, który — zależnie od pożądanej w każdym wypadku temperatury — podaje rozwalcowaną taśmę do klatek wykańczających, z większą lub mniejszą szybkością. Klatek wykańczających mamy pięć, wszystkie typu quarto. Między klatkami winny być umieszczone urządzenia do regulowania pętli (tzw. looper). Ponieważ taśma znajduje się tu w kilku klatkach równocześnie, prędkości klatek muszą być różne. Do napędu zatem mogą być użyte tylko silniki prądu stałego o zakresie zmienności liczby obrotów od zera do maksymalnej szybkości walcowania.

Jak już wspomniałem — mogą tu być użyte dwa rodzaje urządzeń: napęd za pomocą przetwornicy wirującej Leonard-Ilgnera lub nowocześniejszy, który już zdał egzamin życiowy, przetwornica prostownicza rtęciowa, sterowana siatką. Zaletami prostownika rtęciowego sterowanego są: dobry cos lepsza sprawność, sterowanie bezinercyjne, małe straty biegu luzem, brak części wirujących, ciągła gotowość do ruchu. Zdaje się, że prostowniki sterowane mają wielką przyszłość, jako idealny napęd dla walcowni ciągłych. Bezinertna regulacja pozwala na dokładne utrzymanie wymiarów szerokości, grubości oraz równości taśmy na całej długości, co dla praktyki ma ogromne znaczenie.

Za ostatnią klatką znajduje się kilkudziesięciometrowej długości samotok, chłodzony wodą dla szybkiego ochładzania taśmy. Za samotokiem chłodzonym, normalny samotok transportuje taśmy do zwijarek. Taśmy do 3 mm grubości zostają zwijane w rolki wagi możliwie największej, od 3 do 5 mm, tylko w miarę potrzeby, ponad 5 mm, zostają za pomocą przesuwaczy przesunięte na obie strony chłodni, a stąd na linię nożyc, gdzie zostają pocięte na arkusze dowolnej długości.

Warto w tym miejscu jeszcze wspomnieć o innym możliwym rozwiązaniu, które w ostatnim czasie stało się znów aktualnym. Na kil-

ka lat przed wojną były w Ameryce budowane walcarki do ciągłego walcowania na gorąco według patentu Steckela. Schemat takiej walcarki przedstawia rys. 2. Wsad dla niej przygotowuje walcarka uniwersalna, w postaci kilkunastumetrowej taśmy, grubości około 20 mm. Następnie walcarka nawrotna quarto Steckela o dwóch zwijarkach, umieszczonych w komorach grzewczych, rozwalcowuje ją do



Rys. 2. Schemat walcarki Steckela

żądaney grubości. Przed wojną walcarka ta, ze względu na nieodpowiednią jakość taśmy — nieczysta powierzchnia, niejednakowa grubość wzdłuż całej taśmy, nierówność powierzchni — nie mogła wytrzymać konkurencji walcowni ciągłych, wyżej opisanych i musiała z rynku zejść. Ostatnio nadchodzą wiadomości, jakoby Steckel redivivus i daje materiał wsadowy dla walcowni sędzimirowskich. Najbliższa przyszłość pokaże, o ile pogłoski te odpowiadają prawdzie. Należałoby sobie życzyć, aby tak było, ponieważ walcarka Steckelowska jest daleko tańsza od walcowni ciągłych wieloklatkowych. Warunkiem jednak musi być odpowiednia jakość wyprodukowanych taśm, tj.: 1) dokładna grubość, tak w poprzek, jak i wzdłuż taśmy, 2) jednakowa szerokość na całej długości, 3) prostoliniowość taśmy, 4) czysta i gładka powierzchnia i 5) dobre mechaniczne właściwości.

Jeśli chodzi o dalszą przeróbkę taśmy gorąco walcowanej na taśmę zimno-walcowaną, to — ze względu na stosunkowo małe przewidywane nasze zapotrzebowanie na tego rodzaju taśmy — około 85 tys. ton rocznie — nie ma mowy o zastosowaniu walcowni ciągłej, której wydajności są kilkakrotnie większe. W naszych warunkach najodpowiedniejsze będą walcarki zimne, typu Sędzimira, które dają taśmę o wszelkich żądanych przez przemysł przetwórczy walorach, jednak o wydajności umiarkowanej. Poza tym są walcarki Sędzimira znacznie prostsze i tańsze od ciągłych.

#### Walcownie średnie i walcownie drutu

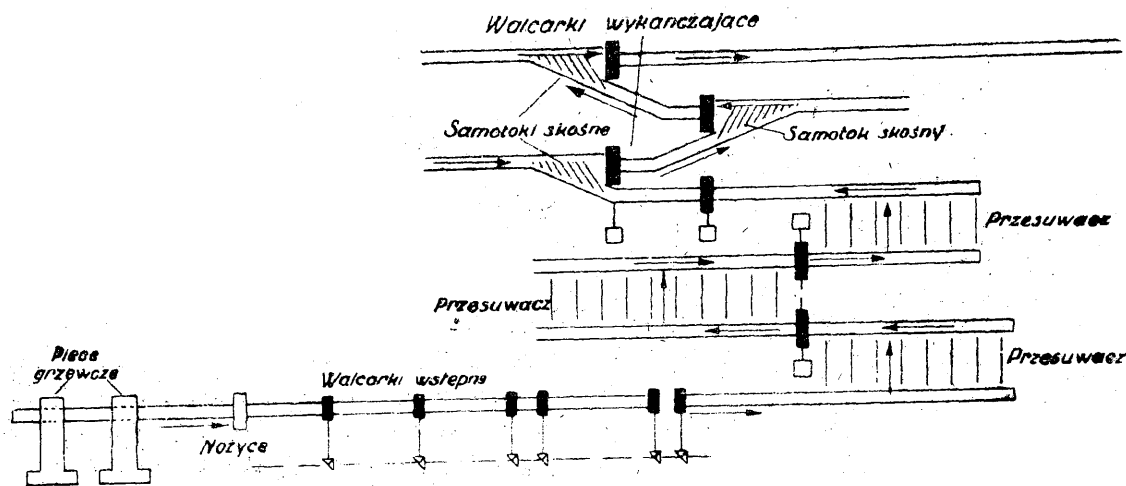
W ostatnich kilkudziesięciu latach rozwinęło się kilka typów tych walcowni. Na uwagę zasługują walcownie, używane do walcowania zarówno ciężkiego żelaza kształtowego, jak i że-

laza prętowego. Powstały one w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej pod nazwą „Staggered mill“, składając się przeważnie z czterech klatek duo, ułożonych w szachownicę, walcowanie zaś odbywa się w zygzak.

Osobliwością tych walcowni są samotoki o rolkach skośnych względem osi walców lub o rolkach cylindryczno-stożkowych, których osie są równoległe do osi walców. Główną zaletą tych walcowni jest kompletne zmechanizowanie, wskutek czego wszelkie prace ręczne są wyeliminowane. Nie bez znaczenia jest prostota napędu i możliwość zmiany szybkości walcowania za pomocą przekładni. Pozwala to na zmianę średnicy walców w pewnych granicach i na walcowanie grubszego i cienkiego asorty-

czamy drut profilowy — półokrągły, owalny, płaski, podkrowiankę itp. Zakres stosowalności walcówki, jako surowca, wciąż się rozszerza. Znaczne ilości idą na wyrób śrub, nitów i gwoździ, na zwykły drut do spawania i na elektrody powlekane. Przemysł rowerowy, linowy, sprężynowy — używają drutu specjalnego — jakościowego. Ze względu na wielką różnorodność w zastosowaniu i na masowe jego zużycie, przemysły, konsumujące walcówkę, stawiają coraz większe wymagania dostawcom walcówki, żądając utrzymania wąskich tolerancji wymiarowych, skali — o dużej rozpiętości różnych „miękkości“.

Przeglądając diapazon żądanych przez odbiorców gatunków drutu, możemy ich naliczyć



Rys. 3. Walcownia średnia w układzie „Staggered”

mentu. Wymienione cechy wpływają na obniżenie kosztów przerobu i na zaprojektowanie znacznie zróżnicowanego programu walcowania, bez wpływu na ekonomię ruchu, w przeciwieństwie do jednoosiowo ułożonych klatek, bardzo czułych na rozgałęziony program. Prosta konstrukcja klatek pozwala na szybką wymianę walców. Stąd walcownie te są używane tam, gdzie chodzi o produkcję dużych ilości różnorodnych profili. Walcownia, przedstawiona na szkicu 3, może wyprodukować około 150 tysięcy ton rocznie, a więc dla naszej produkcji należałoby zainstalować dwie takie walcownie.

### Walcowanie drutu

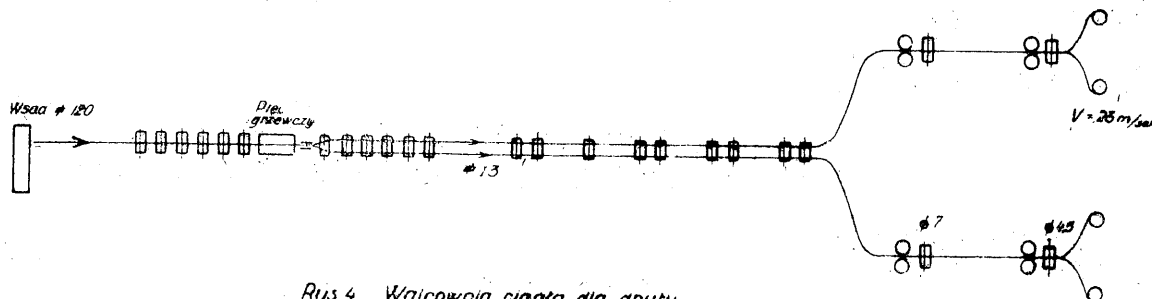
Pod nazwą walcówki rozumiemy wszelkie na gorąco walcowane przekroje, okrągłe lub kwadratowe, o grubościach 5 do 13 mm i w zwyczajach różnej wagi. Do walcówki również zali-

coś około stu. Kilkanaście gatunków dla przemysłu śrub, nitów i gwoździ, niemniejszą ilość dla budownictwa betonowego, po kilka gatunków na igły i szpilki i t. d., całe gamy gatunków sprężynowych i elektrodowych. Jest rzeczą jasną, że w tej orgji gatunków drutu jest wiele przesady, że sprawa wymaga uporządkowania przez znormalizowanie, nie mniej jednak nie można jej lekceważyć i musimy się z nią liczyć przy projektowaniu walcowni drutu. W naszych warunkach należałoby się liczyć z ustawieniem jednej walcowni dla masowej produkcji walcówki ze zwyczajnej miękkiej stali, jednej mniejszej dla stali zwyczajnej węglistej i jednej zupełnie małej dla specjalnych stali stopowych.

Dla przykładu omówimy tylko pierwszy rodzaj walcowni. W Ameryce, gdzie wchodziła w

grę głównie produkcja masowa, już od dawna zyskały sobie prawo obywatelstwa walcownie ciągle. Europa przez długi czas nie mogła opowiadać ruchu walcowni ciągłej, z powodu lokal-

dualnym napędzie i o klatkach pionowych, mających zapobiec niebezpiecznemu skręcaniu się drutu w końcowej fazie walcowania, przy szybkościach 20-23 m/sek. Rys.4, przedstawia sche-



Rys 4 Walcownia ciągła dla drutu  
o produkcji 120-140t na zmianę

nych trudności technicznych, powstałych na skutek starych nawyków produkcyjnych. Dopiero w latach 1930-35 powstają tu pierwsze nowoczesne walcownie drutu — ciągle, o indywi-

mat takiej walcowni. Jedna taka walcownia całkowicie pokryje przewidywane nasze zapotrzebowanie.

dr. Adam BIELANSKI

## O pewnych ulepszeniach w elektrolitycznej metodzie oznaczenia wtrąceń krzemianowych w stali

Do najważniejszych sposobów oznaczania wtrąceń niemetalicznych w stali należą bezwątpienia metody elektrolityczne. W metodach tych, znanych w kilku odmianach, stal rozpuszczamy anodowo. Używamy więc badanej próbki metalu za anodę w czasie elektrolizy. Metal przechodzi do roztworu a wtrącenia niemetaliczne nie ulegające działaniu prądu opadają na dno zbiornika umieszczonego pod próbką i po ukończeniu elektrolizy zostają poddane analizie chemicznej. Z pośród składników stopowych niemetalicznych do roztworu przechodzi również krzem jako kwas krzemowy. Węgiel natomiast dostaje się do osadu w formie elementarnej lub jako węgiel żelaza.

W pracy ogłoszonej poprzednio w „Hutniku” wspólnie z innymi autorami<sup>1)</sup> opisano pospieszną metodę elektrolityczną oznaczania wtrąceń krzemianowych w stali. W metodzie tej starano się o możliwie szybkie uzyskanie wyników przez skrócenie czasu rozpuszczania próbki, oraz skrócenie toku analizy osadu poelektrolitycznego. W tym celu zestawiono urządzenie do przeprowadzania elektroliz pozbawione przepon kolodionowych i porowatych ścianek gliniastych stosowanych w innych metodach,

a stawiających znaczny opór prądowi elektrycznemu, zwiększono przewodnictwo elektrolitu i zastosowano nowy sposób regulowania stałości jego odczynu. W metodach elektrolitycznych staramy się bowiem uniknąć zarówno alkalinizowania jak i zakwaszania się elektrolitu na skutek różnych procesów ubocznych. W pierwszym wypadku następuje wytrącanie się wodorotlenku żelaza, stanowiącego niepożądane zanieczyszczenie osadu poelektrolitycznego. W drugim zaś wzrasta agresywność roztworu w stosunku do wtrąceń i niektóre z nich ulegają częściowemu rozpuszczeniu. Ewentualność ta zresztą dla wtrąceń krzemianowych, jako stosunkowo odpornych pod względem chemicznym w grę nie wchodzi. Odczyn elektrolitu utrzymuje się obojętny jeżeli nie dopuścimy do wydzielania wodoru na katodzie i tlenu na anodzie. W opisanej metodzie przeciwdziałamy wywiązywaniu się wodoru w ten sposób, że katodę sporządzamy z rtęci, na której wodór wykazuje znaczne nadmierne napięcie wydzielnicze. Dzięki temu z elektrolitu zawierającego NaCl, dodany dla zwiększenia przewodnictwa wydziela się tylko sól tworzący amalgamat. Dodatek bromku potasu przeciwdziała wywią-

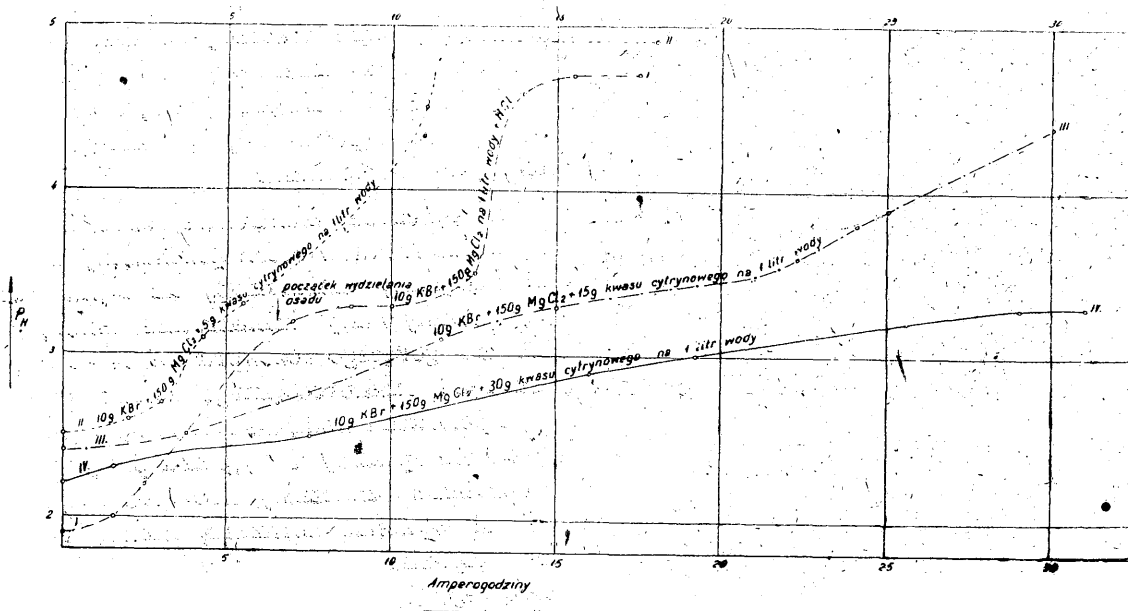
zywaniu się tlenu na anodzie. Natężenie prądu elektrolizującego wynosi 20—25A a gęstość 0,3—0,8 amp/cm<sup>2</sup>. Rozpuszczenie prób stali 20 g trwa około 50 minut.

Metoda powyższa jednak niezbyt dobrze nadaje się do analiz seryjnych. Po każdej elektrolizie konieczne jest oczyszczenie rtęci użytej jako katoda. Jest to zabieg kłopotliwy i połączony zawsze z pewnymi stratami, tego stosunkowo kosztownego metalu. W związku z tym zająłem się w toku niniejszej pracy wyszukiwaniem innego mniej kłopotliwego, a szybkiego sposobu rozpuszczania anodowego próbek stali, przeznaczonych do badania na zawartość wtrąceń krzemianowych.

Jak już wspominałem wtrącenia krzemiano-

wać elektrolit słabo kwaśny wykazujący jednak znaczną pojemność buforową, tak, by można było rozpuścić 20—25 g stali zanim ciecz ulegnie zalkalizowaniu.

Celem zwiększenia pojemności buforowej, a zarazem do zakwaszenia roztworu użyłem kwasu cytrynowego. Chcąc zaś uniknąć ewentualnego wydzielania się sodu na katodzie, chlorek sodowy zastąpiłem chlorkiem magnezu w ilości 150 g na 1 litr wody. Dalsze zwiększenie koncentracji tej soli polepsza przewodnictwo roztworu (osiągające wartość maksymalną przy zawartości 20% MgCl<sub>2</sub>) już w niezbyt wielkim stopniu. Poza tym elektrolit podobnie jak i w poprzedniej metodzie zawiera dodatek 10 g KBr na 1 litr wody.

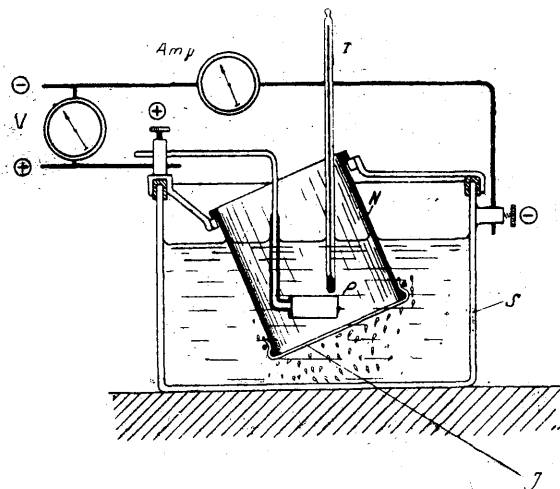


Rys. 1.

we wykazują znaczną odporność chemiczną w porównaniu z innymi rodzajami wtrąceń. Pozwala to na używanie jako elektrolitów nie tylko roztworów obojętnych, lecz również roztworów słabo kwaśnych. Z pewnych nawet względów elektrolity słabo kwaśne wydają się korzystniejsze. Mianowicie trwałość solu kwasu krzemowego w obecności chlorków jest największa przy Ph wynoszącym 2—3<sup>2</sup>). Oczywiście jest rzeczą z wszech miar wskazaną, by osad poelektrolityczny nie zawierał kwasu krzemowego w formie wytrąconego gelu, a wręcz przeciwnie, by jego sol był w przestrzeni anodowej jak najtrwalszy. Nasuwało to myśl, by poniechać wszystkich urządzeń mających na celu niedopuszczenie do wydzielania się wodoru na katodzie i zamiast kłopotliwej katody rtęciowej użyć np. miedzianej, a równocześnie zastoso-

Wykres na rysunku 1 przedstawia zmiany Ph elektrolitów zawierających w 1 litrze po 150 MgCl<sub>2</sub>, 10 g KBr oraz zmienne ilości kwasu cytrynowego w zależności od prądu przepędzonego w czasie elektrolitycznego rozpuszczania stali, przy użyciu katody miedzianej. Elektrolizę przeprowadzono przy pomocy urządzenia, które jest opisane poniżej. W naczyniu miedzianym służącym zarazem jako katoda znajdowało się 4 litry elektrolitu. Elektrolizę przeprowadzono prądem o gęstości około 0,5 amp/cm<sup>2</sup> przy napięciu 11—12 V. Zbiornik wtrąceń pod próbką stali stanowiącą anodę nie był założony. Dla porównania umieszczono na rys. 1 również krzywą (I) przedstawiającą zachowanie się w tych samych warunkach elektrolitu zakwaszonego do Ph = 1,9 kwasem solnym, bez dodatku kwasu cytrynowego. Odkwaszenie roz-

tworu następuje tu bardzo szybko. Już po 7 ampergodzinach Ph osiąga wartość 3,2, przy której rozpoczyna się wydzielanie się wodorotlenku żelaza. Jeżeli roztwór zamiast kwasu solnego zawiera kwas cytrynowy w ilości 5 g na 1 litr, wytrącanie się osadu nie następuje (jon cytrynowy jon cytrynianowy tworzy związek kompleksowy z żelazem) a wzrost Ph jest nieco wolniejszy (krzywa II). Dodatek 15 g kwasu cytrynowego na 1 litr działa buforująco do tego stopnia, że po 20 ampergodzinach potrzebnych do rozpuszczenia 20 g stali, Ph wynoszące na początku 2,4 dochodzi zaledwie do wartości 3,4 (krzywa III). Dalsze zwiększenie zawartości kwasu cytrynowego do 30 g na 1 litr (krzywa IV) ma już znacznie słabszy wpływ. Ostateczny skład elektrolitu wybrałem przeto następujący: 15 g kwasu cytrynowego, 150 g chlorku magnezu (techniczny bezwodny chlorek magnezu) oraz 10 g KBr na 1 litr wody. Przewodnictwo właściwe tego roztworu wynosi w 19° 0,092 $\frac{1}{\text{cm}}$  w 69° 0,174 $\frac{1}{\text{cm}}$ . Urządzenie do przeprowadzania elektroliz w roztworze kwaśnym przedstawione jest na rysunku 2. Katodę stanowi tu naczynie miedzia-



Rys. 2.

ne S o wymiarach 20×20×25 cm. W uchwycie zawieszonym na jego ściankach, odizolowanym podkładkami gumowymi, znajduje się zbiornik wtrąceń N sporządzony z cylindra szklanego o pojemności około 400 cm<sup>3</sup> z dnem z gęstego jedwabiu młynarskiego (2500 oczek na 1 cm<sup>2</sup>), przymocowanym za pomocą pierścienia gumowego. Tkanina taka, jak to już wykazano w poprzedniej pracy, wystarcza w zupełności do zatrzymania wtrąceń niemetalicznych odpadających razem z węglem czy cementytem z próbki. Zbiornik wtrąceń jest ustawiony ukośnie, aby uniknąć gromadzenia się baniek wodoru pod jego dnem. Wewnątrz

zbiornika umieszczamy próbkę stali. Po wymiarach ca. 4×4×1,5 cm nabitą na drut żelazny, izolowany przez pociągnięcie warstwą celulozoidu rozpuszczonego w acetonie. Do drutu tego doprowadzony jest prąd elektryczny.

Elektrolizę przeprowadzamy prądem o natężeniu 18—20 amp. przy napięciu 10—11 V, gęstość prądu 0,2—0,3 amp/cm<sup>2</sup>. Gazowanie na katodzie, początkowo bardzo silne, ustaje w miarę coraz obfitszego wydzielania się na niej żelaza a pod koniec elektrolizy ogranicza się tylko do najbliższych okolic próbki. Elektrolit rozgrzewa się silnie, temperatura jego dochodzi do 50—70°. Podobnie jak i w poprzednio opisanym metodzie do pospiesznych analiz na wtrącenia krzemianowe, używamy tylko próbek stali niehartowanych. Osad z próbek hartowanych zbyt silnie absorbuje z elektrolitu rozpuszczony kwas krzemowy. Próbkę stali ważymy przed i po elektrolizie. Rozpuszczenie 20 g stali tj. ilości potrzebnej do jednego oznaczenia trwa 50—60 minut.

Po skończonej elektrolizie, osad znajdujący się w zbiorniku wtrąceń przenosimy na sączek trudnosączący umieszczony na lejku Büchnera, przemywamy kilkakrotnie zimną wodą, 500 cm<sup>3</sup> gorącego roztworu 3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (celem usunięcia zaadsorbowanego kwasu krzemowego) i ponownie wodą destylowaną. Sączek wraz z osadem spalamy w tygielku platynowym, w pozostałości oznaczamy SiO<sub>2</sub> całkowite. Możemy tu wykonać normalną analizę polegającą na stopieniu osadu z mieszaniną węglanu sodowego i potasowego i rozłożeniu stopu kwasem solnym, lub przeprowadzić analizę skróconą o następującym przebiegu. Zawartość tygielka platynowego przenosimy do zlewki jenajskiej na 50 cm<sup>3</sup>, która przed użyciem jej do doświadczeń była wytrawiana przez kilka dni mocnym kwasem solnym, zadajemy 3 cm<sup>3</sup> stęż. HCl i 1 cm<sup>3</sup> stęż. HNO<sub>3</sub> i ogrzewamy aż do rozpuszczenia się przeważnej części osadu. Po czym dodajemy jeszcze raz 3 cm<sup>3</sup> stęż. HCl i 1 cm<sup>3</sup> stęż. HNO<sub>3</sub> oraz 2 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego (1 : 1) i odparowujemy zawartość zlewki na łaźni piaskowej, aż do wydzielania się białych dymów kwasu siarkowego. Po ostudzeniu zadaje się zawartość zlewki 30 cm<sup>3</sup> wody i kilkoma kroplami kwasu solnego, ogrzewa do wrzenia i sączy. Osad wraz z sączkiem spala się w tygielku platynowym, waży, zadaje 1 cm<sup>3</sup> 40% kwasu fluorowodorowego i 2 kroplami stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> odparowuje do suchości najpierw na łaźni wodnej a następnie na piaskowej. W dalszym ciągu praży się tygielki nad



płomieniem palnika Teclu przez kilka minut i waży po ostudzeniu. Z oznaczonej w ten sposób ilości krzemionki i ilości rozpuszczonej próbki stali wyliczamy zawartość procentową wtrąceń krzemianowych jako  $\text{SiO}_2$ .

Załączona tablica zawiera wyniki oznaczeń wtrąceń krzemianowych w kilku próbkach sta-

li o różnej zawartości węgla, wykonane przy pomocy metody elektrolitycznej w roztworze kwaśnym oraz dla porównania przy pomocy metody chlorowej <sup>3)</sup> jako cieszącej się dużym zaufaniem w literaturze, jeżeli chodzi o wtrącenia krzemianowe. Zgodność wyników obu metod jest całkowicie zadawalająca.

	Skład badanej próbki							Zawartość wtrąceń krzemian	
	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cu	%Cr	oznaczoną metoda elektrolityczną w roztw. kwaśnym	chlorową
I	0,25	0,30	0,70	0,019	0,015	—	—	0,015%	0,015%
								0,017%	0,015%
II	0,32	0,37	0,69	0,019	0,015	—	—	0,011%	0,013%
III	0,38	0,32	0,67	0,019	0,014	0,23	0,16	0,012%	0,011%
								0,009%	0,008%
IV	0,55	0,28	0,77	0,063	0,012	0,20	—	0,009%	0,010%
								0,010%	0,010%
V	0,70	0,35	—	—	—	—	—	0,008%	0,008%
								0,009%	0,004%
VI	1,09	0,29	0,19	—	0,008	—	—	0,003%	0,003%
								0,002%	0,002%

Przypisy 1) A. Skąpski, A. Bielański, M. Sobieski „Hutnik“ X 469 str (1938)

2) H. Freundlich: Kapillarchemie. IV wydanie tom 2 str. 396-402.

3) Colbeck, Craven, Murray: J. Iron and Steel Inst. 134 i 251 (1936)

Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii Akademii Górniczej w Krakowie

## Naczelna Organizacja Techniczna

W dniu 30 stycznia b. r. odbyło się w Warszawie pod przewodnictwem Prezesa inż. B. Rumińskiego, II zebranie Komitetu Organizacyjnego Naczelnej Organizacji Technicznej przy udziale 38 delegatów od poszczególnych stowarzyszeń inżynierów i techników różnych gałęzi technicznych. Po bardzo ożywionej dyskusji, przyjęto projekty deklaracji ideowej i statutu N. O. T. oraz ramowego statutu stowarzyszeń inżynierów i techników.

W dyskusji ustalono wspólny punkt widzenia na zasady powszechności, branżowości i demokratyczności stowarzyszeń inżynierów i techników. Zebranie wypowiedziało się za przyjmowaniem do stowarzyszeń, obok inżynierów i techników, także mistrzów technicznych oraz innych osób, mających zrozumienie dla zagadnień przemysłowych, a zajmujących stanowiska inżynierów i techników, choćby bez wykształcenia technicznego.

Również zasada branżowości przyjęta została, jako najwłaściwsza forma organizacyjna. Inżynierowie i technicy mają zainteresowania, wybiegające daleko poza zagadnienia techniczne; interesują się planem produkcji, organizacją pracy i zagadnieniami gospodarczymi. Od tych właśnie zagadnień zależy rozwój produkcji, dlatego ich rozpracowywanie znajdzie najlepsze ujęcie w stowarzyszeniach branżowych dając jednocześnie podstawę uaktywnienia mas inżynierów i techników.

Stowarzyszenia winny stwarzać platformę do nawiązania łączności z robotnikami, do stworzenia koleżeństwa pracy przy warsztacie, współpracy wszystkich rąk i mózgów, jako czynników koniecznych dla gigantycznej przebudowy, realizowanej przez polską demokrację.

Uchwalono powołanie w pierwszym rzucie stowarzyszenia inżynierów i techników przemysłów: węglowego, hutniczego, metalowego,

cukrowniczego, włókienniczego, chemicznego, naftowego i energetyczno-elektrotechnicznego.

Na zebraniu przedstawiciele: Ogólnopolskiego Towarzystwa Technicznego w Łodzi, Stowarzyszenie Elektryków Polskich, Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Hutniczego i Związku Zawodowego Pracowników Technicznych w Polsce, w imieniu swoich organizacji, zgłosili przystąpienie do Naczelnej Organizacji Technicznej, wcielając w czyn hasło zjednoczenia ruchu technicznego w kraju.

O. T. T. przekazało „Przegląd Techniczny“ jako główny organ, dla Naczelnej Organizacji Technicznej.

Na zakończenie przedstawiciel O. T. T. odczytał list Komitetu Repatriacyjnego Polskich Techników w Londynie, pragnących wrócić do kraju, z prośbą o poinformowanie ich o sytuacji politycznej i gospodarczej w Polsce oraz o udzielenie pomocy w powrocie.

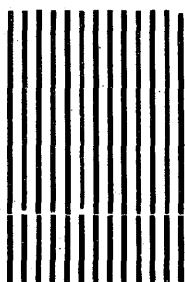
Następne zebranie zapowiedziano na połowę marca b. r.



# HUTA POKÓJ

ŚLĄSKIE ZAKŁADY HUTNICZE  
W NOWYM BYTOMIU

## **Wytwory:**



Surówka odlewnicza martinowska i zwierciadlista — Koks sortymentowy i produkty uboczne koksowni — Materiały dla nawierzchni — Blachy grube, cienkie, zwykłe, ocynkowane, dekapowane i do głębokiego tłoczenia — Szyny kolejowe, podkłady, łubki — Osie, obręcze wagonowe i parowozowe, zestawy kołowe, konstrukcje spawane i nitowane — Tlen

## **Produkuje specjalnie dla Górnictwa:**



Rynny potrzęsalne, rury podsadzkowe, rury powietrzne, rury gazowe i t. p., wózki kopalniane, części do wózków, stropnice (kapy), stemple żelazne, mniejsze konstrukcje stalowe, wyroby sztańcowane

## STATYSTYKA

## A. HUTNICTWO ŻELAZNE.

Działy	Wytwórczość					
	R o k 1 9 4 5					Rok 1946
	I kwartał (luty— marzec)	II kw.	III kw.	IV kw.	grudzień	styczeń
<b>I. Surówka</b>						
Surówka martinowska	9.472	21.226	73 355	107.225	31 621	50.632
Surówka odlewnicza	—	2.135	6.574	6.233	2.544	249
Ferrostopy	—	—	754	1.275	890	925
<b>Razem</b>	<b>9.472</b>	<b>23.361</b>	<b>80.683</b>	<b>114.733</b>	<b>35 055</b>	<b>51.806</b>
<b>II. Stal</b>						
Wlewki	7.129	81.070	169.041	229.326	72.998	91 146
Odlewy stalowe	332	1.839	3.161	3.131	948	1.237
<b>Razem</b>	<b>7.461</b>	<b>82.909</b>	<b>172.202</b>	<b>232.457</b>	<b>73 946</b>	<b>92.383</b>
<b>III. Wyroby walcowane</b>						
Półwytwory (do wysyłki naze- wnątrz)	(1.822)	(5.352)	(30.758)	(46 144)	(14.197)	(20.951)
Szyny wraz z akcesoriami	1.215	10.095	25.342	22.757	3.718	10.680
Żelazo kształtowe i szerokosto- powe pow. 80 m/m.	335	3.505	16 541	16.944	6.222	3.245
Żelazo pretowe i uniwersalne	2.140	23.938	31.498	40.189	11.934	15 289
Żelazo na drut (walcówka)	89	4.922	9 169	12.382	3 570	5.205
Taśmy walcowane na gorąco	12	686	2.890	4 413	1 140	1.988
Blachy	1.070	7.677	18 478	36.485	11 613	11.105
Stal we wszelkich gatunkach	268	1.959	2 688	6.259	2.299	3.167
Rury walcowane bez szwu	558	2.315	10 375	14.316	4.237	4.661
<b>Razem<sup>1)</sup></b>	<b>5.687</b>	<b>55.097</b>	<b>116.981</b>	<b>153.745</b>	<b>44.733</b>	<b>55.340</b>
<b>IV. Rury</b>						
Rury spawane	12	22	901	1.118	668	774
Rury spawane (Ferrum)	—	122	386	1.766	726	517
Rury ciągnięte	93	133	524	2.168	773	1.071
Łączniki do rur	32	34	20	26	5	20
Rury podsadzkowe	—	—	323	—	—	—
<b>Razem</b>	<b>137</b>	<b>311</b>	<b>2 154</b>	<b>5.078</b>	<b>2.172</b>	<b>2.382</b>
<b>V. Wyroby kute i prasowane</b>						
Zestawy kołowe	26	712	4.468	8.927	2.923	4.093
Odkówki	153	1.601	2 459	2.166	665	790
<b>Razem</b>	<b>179</b>	<b>2.313</b>	<b>6 927</b>	<b>11.093</b>	<b>3 588</b>	<b>4.883</b>
<b>VI. Wyroby działu przetwórczego</b>						
Wytwory zimno walcowane i ciągnięte	85	547	2.450	4.298	1.336	1.466
Różne wyroby z blachy i bla- cha ocynkowana	213	2.026	5.004	6.250	2.152	1.751
Różne wyroby z drutu	63	275	720	725	219	278
Konstrukcje, maszyny i urzą- dzenia i inne wyroby	236	2.630	5.133	8.750	2.812	3.309
<b>Razem</b>	<b>597</b>	<b>5.478</b>	<b>13.307</b>	<b>20 023</b>	<b>6 519</b>	<b>6.804</b>
<b>VII. Odlewy</b>						
Wszelkie odlewy żeliwne i spe- cjalne	66	1.654	4.516	7 312	2 369	2.857
<b>Razem</b>	<b>66</b>	<b>1.654</b>	<b>4.516</b>	<b>7.312</b>	<b>2 369</b>	<b>2.857</b>

## Liczba czynnych pieców

Wyszczególnienie <sup>1)</sup>	R o k 1 9 4 5												Rok 1946		
	wrzesień			październik			listopad			grudzień			styczeń		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Wielkie piece	7	7	—	11	10	1	11	10	1	10	9	1	12	11	1
Piece martinowskie	27	24	3	31	28	3	32	29	3	35	30	5	36	31	5
Piece elektryczne	6	6	—	4	4	—	4	4	—	4	4	—	6	6	—

<sup>1)</sup> Liczby w rubr. a) dla całej Polski, w rubr. b) dla woj. Śląsko-Dąbr., c) dla pozostałych wojew.

Zatrudnienie  
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5					Rok 1946
	wrzesień	październik	listopad	grudzień	styczeń *)	
Ogółem	52 396	57 060	59 889	62 114	61 396	
w tym fizycznych	46 803	51 210	53 840	55 962	55 185	
„ umysłowych	5 593	5 850	6 049	6 152	6 211	

\*) Od mies. stycznia 1946 r. w statystyce zatrudnienia nie uwzględnia się pracowników zatrudnionych przy apro-wizacji i stołów kach.

## B. KOPALNICTWO RUD.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5					Rok 1946
	I kw.	II kw.	III kw.	IV kw.	grudzień	styczeń
Ogółem wydobyto	—	7 945	35 461	62 949	21 984	26 179
w tym rudy ilastej	—	4 345	18 746	35 561	12 359	18 712
„ rudy brunatnej i utlen. *)	—	2 700	12 113	17 071	5 469	3 463
„ rudy darniowej	—	—	1 160	3 880	1 400	680
„ rudy pirytowej	—	900	3 302	4 932	2 006	2 385
„ magnetytu *)	—	—	140	1 505	750	939

\*) liczby poprawione.

## Liczba czynnych zakładów \*)

Rejony	R o k 1 9 4 5					Rok 1946
	Ogółem kopalń	w t y m w r u c h u				
		wrzesień	październik	listopad	grudzień	styczeń
Ogółem	25	16	18	18	18	18
Konopiska (podrejon)	6	3	5	4	4	4
Borek ( „ )	9	5	5	6	6	6
Staropolski	8	7	7	7	7	7
Dolno-Śląski	2	1	1	1	1	1

\*) w/g nowego schematu organizacyjnego. (Dawny rejon Śląsko-Dąbrowski przeszedł do podrejonu Borek a rejon Panki — do podrejonu Konopiska).

Zatrudnienie  
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5				Rok 1946
	wrzesień	październik	listopad	grudzień	styczeń
Ogółem	3 185	3 838	4 174	4 316	4 570
w tym fizycznych	3 015	3 645	3 967	4 078	4 322
„ umysłowych	170	193	207	238	248

## C. HUTNICTWO CYNKOWE.

w tonach

Wytwórczość

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5					Rok 1946
	I kwart. (luty-marz.)	II. kwart.	III kwart.	IV kw.	grudzień	styczeń
<b>1. Kopalnie:</b>						
Wydobyto rudy blen dowej	10 685	40073	64 577	85 941	26 699	33 933
Wydobyto rudy gal- manowej	1 113	5663	12 716	16 089	5 049	6 034
<b>2. Zakłady wzbogacania:</b>						
blendy	2 146	7215	12 207	15 738	4 854	5 997
galena	202	541	936	1 347	436	535
galman	914	4945	11 061	14 355	4 583	5 151
<b>3. Huty tlenku cynku:</b>						
tlenek spiekany	1 483	2485	4 961	6 656	1 943	2 297
<b>4. Prażalnie:</b>						
blendy prażona i spiekana	3336	7923	14 776	15 397	5 254	3 610
pyły prażony	—	746	2 391	4 325	1 788	2 194
kwas siarkowy 50° Bé	901	5752	22 674	23 955	7 946	7 475
siarka	354	1052	301	1 490	602	464
<b>5. Huty cynku:</b>						
cynk surowy	3316	6697	9 421	10 916	3 679	3 792
cynk elektrolityczny	1045	1580	1 828	1 582	563	533
<b>6. Walcownie cynku:</b>						
blacha cynkowa	465	1582	3 639	4 167	1 342	1 879
<b>7. Huta ołowiu:</b>						
ołów handlowy	991	1108	1 805	2 149	750	708
glejta	14	33	—	66	—	—
minia	32	—	25	86	3	—
blacha ołowiana	—	71	160	217	84	72
inne wyroby	1	15	37	51	14	37
<b>8. Zakład kadmu</b>						
kadm	—	—	15,45	33,7	10,6	10,8

## Liczba czynnych zakładów

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5				Rok 1946
	wrzesień	październik	listopad	grudzień	styczeń
Kopalnie rud	4	4	4	4	4
Zakłady przeróbki mechanicznej	2	2	2	2	2
Huty tlenku cynku	2	2	2	2	2
Prażalnie	5	5	5	5	5
Huty cynku i ołowiu*)	5	6	6	6	6
ilość pieców w ruchu	24	25	25	25	25
ilość system. elektrolit.	1	1	1	1	1
Walcownie cynku	3	3	3	3	3
Zakłady kadmu	2	2	2	2	2

\*) w tym 1 huta ołowiu

Zatrudnienie  
(Stan w końcu miesiąca)

Wyszczególnienie	R o k 1 9 4 5				Rok 1946
	wrzesień	październik	listopad	grudzień	styczeń
Ogółem	9 749	10 096	10 360	10 451	10 258
w tym fizycznych	8 570	8 908	9 129	9 211	9 005
„ umysłowych	1 179	1 188	1 231	1 240	1 253

# Zjednoczenie Przemysłu Cynkowego

Tel. 349-01 do 349-11 **Katowice, Podgórna 4** skrót teleg.: »Cynk«

**cynk hutniczy surowy, cynk hutniczy rafinowany,  
cynk elektroliczny  
blachę cynkową, kubki cynkowe do baterii  
stopy cynkowe (zamaki)  
ołów hutniczy miękki  
wyroby ołowiane jak blachę, rury, plomby, śrut  
kadm rafinowany  
siarkę elementarną w blokach  
kwas siarkowy  
kwas akumulatorowy  
bezwodny ciekły kwas siarkowy  
siarczyn i dwusiarczyn sodowy**

Zgłoszenia zapotrzebowania należy nadsyłać do 15-go każdego miesiąca na miesiąc następny. — Na żądanie P. T. Odbiorców służy ofertami i informacjami: Wydział Zbytu, Zjedn. Przemysłu Cynkowego, Katowice, ul. Lompy 1, tel. 349-01

## WYTWÓRNIA WAGONÓW I MOSTÓW

W CHORZOWIE  
UL. HUTNICZA 7

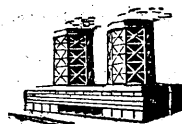
Skrót telegr. Mostowagon Chorzów, tel. 417-54 - 59

**MOSTY - WIADUKTY  
SZKIELETY STAŁOWE  
WIEŻE SZYBOWE**

**WAGONY KOLEJOWE  
WAGONY SPECJALNE  
-- TRAMWAJE --**

**CZĘŚCI WAGONOWE  
KUTE I TŁOCZONE**

**SPRĘŻYNY stożkowe, spiralne, pracujące  
na ciągnięcie, ściskanie i skręcanie do  
największych rozmiarów**



Rok założenia 1920

inż. J. Drzewiecki  
Kraków, Reformacka 3, tel. 536-01

*Kompletne budowy i przebudowy chłodni kominowych*

## Państwowa Huta Laura

w Siemianowicach Śl.

**TELEFONY NR: 232-15, 233-01, -02, -03**

**ROK ZAŁOŻENIA 1835**

Organizacyjnie podlega CZPH w Katowicach, Lompy 14

**PRODUKUJE:**

Rury bez szwu, rury zgrzewane — Beczki benzynowe, bębny karbidowe — Blachy i wiadra ocynkowane i rynnv potrząsalne

Sprzedaż odbywa się za pośrednictwem Centrali Żelaza i Stali przy Min. Przem., Katowice, Ligonía 7

# HUTA FERRUM

KATOWICE-BOGUCICE — TEL. 309-56-57-58-59

wykonuje i dostarcza  
w krótkich terminach:

- rury spawane  $\varnothing$  300—3300 mm, zbiorniki dla wszelkiego rodzaju przemysłu, piece obrotowe dla przemysłu cementowego, hutniczego i chemicznego,
- odlewy stalowe w wadze od 1—10000 kg dla kolejnictwa, przemysłu górniczego, hutniczego i chemicznego,
- śruby maszynowe, wkręty i haki do szyn, nity mostowe, kotłowe i blacharskie,
- Produkcja wrębówek dla górnictwa,
- Warsztaty mechaniczne wykonują wszelkie w zakres obróbki mechaniczne wchodzące prace.

## HUTA KOŚCIUSZKO W G O R Z O W I E

Zakłady Przemysłowe pod Zarządem Państwowym

Produkują:



Koks, benzol, siarczan amonu, smołę  
Surówkę martinowską i odlewniczą  
Stal surową z pieców martinowskich i elektrycznych

Kęsy, szyny wszelkich typów, łubki, podkładki, dźwigary, korytka, profile do obudowy chodników kopalnianych, żelazo prętowe, walcówkę miękka i twarda, żelazo na hufnale, żelazo na podkówki

Dolomit surowy i palony, wapień surowy  
wapno palone, cegły szamotowe

TOWARZYSTWO ALCYJNE  
ZAKŁADÓW HUTNICZYCH

## „Huta Bankowa“

W DAROWIE GÓRNICZEJ

POWIAT BĘDZIN

Telefony: 681-54, -55, -56



P R O D U K U J E :

surowkę, żelazo i stal walcowaną, szyny kolejowe, obręcze i osie, wyroby kute, akcesoria kolejowe, odlewy żeliwne i stalowe

**Młotki pneumatyczne**



## Huta Florian Śląskie Zakłady Hutnicze

Świętochłowice — Tel. 417-11 do 417-15

produkuje:

surówkę martinowską specjalną i odlewniczą, stal walcowaną i kształtową, taśmy na rury, taśmy stal. żyłkowe, bednarkeżmnowalcowaną do tłoczenia do grub.  $\frac{1}{10}$  mm, w szer. do 198 mm, koks i produkty uboczne oraz tlen i wodór.

# HUTA SOSNOWIEC

## ZARZĄD PAŃSTWOWY

DAWNEJ

### Towarzystwo Sosnowieckich Fabryk Rur i Żelaza S. A.

ADRES TELEGR.: „HULCZYŃSKI“ lub „SOSNORUR“

### Rury bez szwu

do przewodów gazowych i wodociągowych do 5"

- do kotłów, przewodowe do 133 mm średnicy

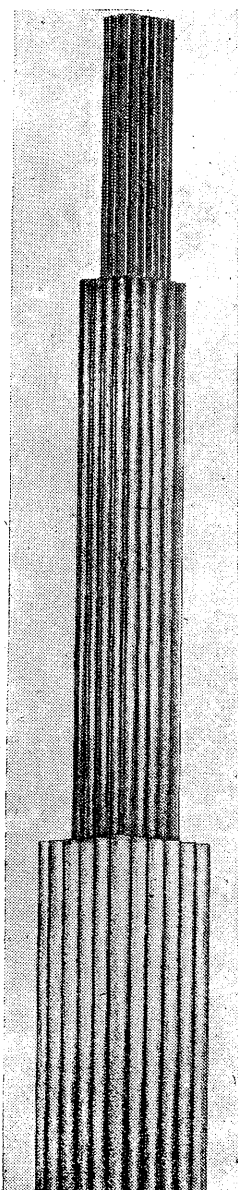
- do wyrobu rowerów, motocykli, samochodów, aparatów cukrowniczych, mebli i innych celów

- specjalne rury cienkościennie (precyzyjne)

### Rury

#### spawane elektr.

do wyrobu mebli i t. p., rury szczelinowe i ochronne



### Wyroby z rur

wszelkiego rodzaju węzownice, przegrzewawcze parowozowe, różne kształtki i tp.

- rury żeberkowe patentu „FAVIER“ oraz grzejniki z nich do centralnego ogrzewania i chłodni

### Odlewy stalowe

wyłącznie z pieca elektrycznego o wadze pojedynczych odlewów do 2.500 kg wykonane w stanie surowym lub obrobionym w rozmaitych gatunkach i do różnych celów

Sprzedaż wyrobów odbywa się wyłącznie za pośrednictwem Min. Przemysłu  
CENTRALA ŻELAZA I STALI, KATOWICE, ULICA LIGONIA NR 7