

PRZEGŁĄD CHEMICZNY

organ Związku Inżynierów Chemików R. P.

Komitet Redakcyjny: **Brudzewski** Kazimierz, **Brzozowski** Tadeusz, **Doliński** Jarosław, **Giziński** Bronisław, **Karpiński** Bohdan, **Kuczyński** Tadeusz, **Skrowaczewska** Zofia, **Stanisz** Zbigniew.

Prof. Dr Inż. I. FESZCZENKO-CZOPIWSKI
(Huta Baildon)

Otrzymywanie uszlachetnionych tworzyw stalowych przez stosowanie zabiegów wchodzących w zakres „metalurgii kierowanej”

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

W stalownictwie oddawna istnieje tendencja do opanowania przebiegów wytapiania stali; naturalne wydaje się dążenie do automatyzacji wykańczania wytopu, rozlewania i krzepnięcia. Metalurgia kierowana dopomaga do urzeczywistnienia tych dążeń, starając się, by wytapiane stale posiadały: 1. stałą wielkość ziarn (wrodzonych) austenitycznych, 2. pewną z góry określoną rozciągłość zakresu temperatur hartowania i 3. poszukiwane własności mechaniczne.

Wielkość ziarn austenitu (np. w klasyfikacji ASTM.) z góry określa charakter zachowania się tworzyw w czasie następujących operacji obróbki cieplnej, obróbki plastycznej na gorąco, a tym samym decyduje o wielu własnościach fizycznych, jak np. o obrabialności, skłonności do paczenia i szeregu innych własności.

Metalurgia kierowana, do resortu której zaliczamy kompleks zabiegów metalurgicznych, stosowanych do kąpeli metalowej po spuszczeniu do kadzi i w czasie rozlewania¹⁾, poleca dwie metody kontroli wytopu: 1. próbę Mc. Quaid-Ehna, znormalizowaną przez A. S. T. M. gdzie przez energiczne nawęglanie (w ciągu 8 godz. w temp. 927°) wytwarzamy w badanej próbce siatkę cementytową, którą otacza pierwotne ziarna austenitu; 2. próbę B. F. Shepherd (P-F charakterystyka), która uwidacznia różnicę w zachowaniu się stali o zbliżonym składzie chemicznym w czasie hartowania od kilku różnych (wzrastających) temperatur. Tą próbą określamy głębokość hartowania, zdolność przehartowywania i wygląd złomu.

¹⁾ Główną czynnością będzie „zmienianie”. Poza tym mogą być skutecznie pewne dodatkowe czynności, jak np. wprowadzanie do topu pierwiastków stopowych wzgl. usuwanie z kąpeli zanieczyszczeń niemetalicznych i pewnych pierwiastków niestopowych, znajdujących się w nadmiarze.

Tworzywa stalowe różnią się temperaturą rozrostu wrodzonych ziarn austenitu. O ile temperatura cementacji znajduje się poniżej temperatury rozrostu ziarn austenitu, natenczas określamy drogą cementacji rzeczywistą wielkość ziarn austenitu; w przeciwnym bowiem razie określona drogą cementacji wielkość ziarn austenitu nie będzie istotna. A więc próba Mc. Quaid-Ehna w pewnych wypadkach zawodzi i doprowadza do nieprawidłowej oceny. Wpływ czasu cementacji, a zwłaszcza wpływ temperatury cementacji jest bardzo wybitny.

C. H. Herty, Jr. D. L. Mc. Bride i E. H. Hollenbach¹⁾ stwierdzili ostatnio, że twardość stali węglowej jest zależna od wielkości ziarn austenitu tylko wtedy, jeśli szybkość stygnięcia nie przekroczy tak zwanej „krytycznej szybkości stygnięcia”. Natomiast w wypadkach, kiedy krytyczna szybkość stygnięcia zostaje osiągnięta, a zwłaszcza przekroczona, wtedy twardość w ten sposób ochłodzonej stali jest zależna tylko od składu chemicznego. Przenikliwość hartowania jest zależna od wielkości ziarn tzn. im grubsze jest ziarno, tym głębiej się stal przehartowuje. Wspomniani autorzy udowadniają, że powierzchnia, przypadająca na jednostkę objętości, jest najwięcej wpływowym czynnikiem, działającym w czasie postępowania obróbki cieplnej.

Warunki wytopu decydują o przyszłych własnościach gotowego fabrykatu.

Do drobnodziarnistego krzepnięcia można doprowadzić top bezpośrednią akcją w piecu stalowniczym, czy to przez przegrzanie kąpeli o 200—250° ponad temperaturę topienia, stosując następnie normalną temperaturę lania, czy też

przez specjalny sposób odtleniania, który we współczesnej praktyce stalowniczej nosi nazwę sposobu Hertego. W pierwszym wypadku, w czasie stygnięcia kąpieli od temperatury przegrzania do temperatury lania, na skutek obniżającej się rozpuszczalności, wytwarzamy w niej zawiesinę niemetalicznych wtrąceń, która odgrywa w czasie krzepnięcia rolę zmieniacza, zaś w drugim wypadku, na skutek odtleniania złożonymi odtleniaczami wzgl. na skutek stosowania pewnej kolejności postępowań odtleniania, kąpiel stalowa zostaje tak przygotowana, że wszystkie zdolne do wypływania wtrącenia niemetaliczne (produkty odtleniania) zostaną usunięte, a w kąpeli — przed krzepnięciem — pozostanie tylko dyspersyjne rozproszenie niemetalicznych wtrąceń o takim składzie mineralogicznym i o takim stopniu rozproszenia, że o dalszym ich wypływaniu wzgl. koagulacji nie może być mowy. A więc każdy płynny stop metaliczny „przygotowuje się” do krzepnięcia, a skutkiem takiego „przygotowania” będzie obecność zawiesiny obcej fazy, która działa w czasie krzepnięcia jako zmieniacz i decyduje o wyniku krzepnięcia. Wychodząc z dotychczasowych wiadomości należałoby przypuszczać, że rodzaj środków odtleniających odgrywa tu poważną rolę; jednak zbliżone wyniki otrzymywano, stosując jako odtleniacze tak stopy manganowo-krzemowe, wapienno-krzemowe, jak metaliczny glin.

Wytopy wykańczane pod karbidycznym wzgl. białym żużlem (wytopy z pieców elektrycznych) zabezpieczają otrzymywanie minimalnej ilości wtrąceń żużlowych. Jest to najwięcej racjonalna metoda regulowania charakteru i stanu rozproszenia dyspersyjnej fazy, a jednocześnie — regulacji wielkości pierwotnych ziarn austenitu i stopnia przehartowalności tworzywa stalowego.

O ile biały (karbidyczny) żużel wytworzony zostanie w piecu stalowniczym później niż należało, wtedy czas aktywnego działania tego żużla na zmienianie charakteru dyspersyjnej fazy będzie niewystarczający i „zmienienie” nie nastąpi. Również może zdarzyć się, że okres czasu działania białego wzgl. karbidycznego żużla będzie zbyt przedłużony i wtedy niemetaliczne wtrącenia zostaną wytrącone, skoagulowane i usunięte z kąpeli metalowej prawie w całości, a stopień dyspersji obcych faz w kąpeli metalowej okaże się tak niski, a ogólna ilość niemetalicznych wtrąceń tak nikła, że top będzie niezmienny, a wskutek tego — głęboko hartujący się.

Znacznie prostszy i pewniejszy jest sposób zmieniania tworzywa stalowego bezpośrednio w kadi. W tym wypadku zmieniaczem może być którykolwiek ze znanych energicznych odtleniaczy, a mianowicie: glin, wanad, tytan, wzgl. żużel syn-

tetyczny o wielkiej zdolności chłonnej dla tlenku żelaza (sposoby Perrina i Toczyńskiego¹⁾).

Działania białego (karbidycznego) żużla i bezpośrednich zmieniaczy sumują się i to ostatnie może uzupełniać niewystarczające działanie pierwszego.

Obce wtrącenia o wielkościach mniejszych od krytycznego rozproszenia posiadają większą aktywność chemiczną, a przede wszystkim zwiększoną zdolność przejścia do roztworu. Reakcyjna zdolność wzgl. szybkość reakcji substancji reagujących zależy od stopnia dyspersji i przy zwiększonych stopniach dyspersji jest znacznie większa. Obecność takiej dyspersyjnej zawiesiny obcej fazy ułatwia i przyspiesza bieg reakcji fizykochemicznych, a to na skutek zwiększenia się powierzchni faz reagujących między sobą, oraz wzmożenia się intensywności reakcji, które bez zewnętrznych bodźców wykazują skłonność do wcześniejszego zanikania. Znajomość rozpuszczalności rozważanych wtrąceń niemetalicznych oraz jej zmienność z temperaturą, umożliwia ujęcie roli dyspersyjnych substancji w okresie krzepnięcia wlewka.

Obecnie mamy prawo przypuszczać, że zanieczyszczenia niemetaliczne, znajdujące się w stanie rozproszonym o wielkościach podkrytycznych, nie są szkodliwe, a po skrzepnięciu odgrywają raczej rolę domieszek stopowych i występują w postaci zbliżonej do pojęcia „roztworu stałego”. Natomiast każda koagulacja, o ile jej wytwory pozostaną w metalu skrzepłym, osłabia go.

Warunki tworzenia się dyspersyjnej fazy i jej działanie na metaliczną kąpiel są obecnie niezbyt dobrze znane. Napotykamy na wielkie trudności przy analizie ilościowej, zwłaszcza przy identyfikacji niemetalicznych substancji, zawierających tlen. Określenie ogólnej tylko zawartości tlenu nie jest wystarczające i nie daje odpowiedzi co do stanu, natury i zachowania się tlenków, a tym samym co do rzeczewistego ich wpływu na własności stali. Dotychczas znane metody badań wtrąceń niemetalicznych pozwalają określić tylko najwięcej trwale i stosunkowo duże wtrącenia niemetaliczne. Zanieczyszczenia o wielkościach zbliżonych do „krytycznej wielkości” wyslizgują się z rąk analityka; a jednak hipoteza Mc. Quaid-Ehna, objaśniająca istotę zmieniania na skutek powstania zawiesiny obcej fazy o krytycznym stopniu rozproszenia, wydaje się obecnie najbardziej wiarygodna i uniwersalna.

1) a) A. Markozjanz — Metallur, 1937 Nr. 1, str. 91/97

b) I. Freszczenko - Czopiński i A. Kaliński — Hutnik 1937 Nr 2, str 41/54.

c) Dyskusja E. Houdremont — A. Eilender, Stahl u. Eisen 1937 Nr 11, str. 300.

Wpływ „zmieniania” na strukturę wtórną nie jest dotychczas dobrze zbadany, lecz jest dobrze znany i szeroko wykorzystany. Tworzywa dobrze zmienione z reguły posiadają zmniejszony stopień likwacji krystalicznej, drobniejsze ziarno tak pierwotne jak i wtórne, wyższe własności wytrzymałościowe — zwłaszcza przy tej samej wytrzymałości — wyższą odporność na udary i wyższą ciągliwość, są bardziej odporne na ścieranie i na obciążenia długotrwale zmienne. Własności wytrzymałościowe na próbach poprzecznych w tworzywach zmienionych są zbliżone do wyniku prób wytrzymałościowych podłużnych.

Należy odróżniać własności tworzyw pochodzące od przebiegu i skutecznienia się pierwotnej krystalizacji (wielkości dendrytów i ich charakteru ułożenia) od własności tworzyw powstałych na skutek zmieniania (gruba wzgl. drobna ziarnistość austenityczna).

Z powodzeniem stosuje się zmienianie i w wypadku stali specjalnych, jednak ze stali węglowej zmienionej nie da się osiągnąć tych specyficznych korzyści, które uzyskujemy w stalach specjalnych na skutek obecności w nich poszczególnych dodatków stopowych o tak indywidualnym działaniu. Znany zresztą jest fakt, że stale stopowe o tej samej zawartości węgla są z reguły bardziej drobnoziarniste niż stale niestopowe.

Podobnie jak przez wprowadzanie w tworzywa czysto węglowe dodatku stopowego] uzyskujemy stal o szlachetniejszych własnościach, tak i przez stosowanie zabiegów zmieniania (W. H. Hatfield) możemy ulepszyć, a w pewnych wypadkach ratować stal czysto węglową. Tak jak w pierwszym wypadku pierwiastek stopowy znajdujący się w roztworze stałym wykazuje „pewien stopień

dyspersji”, tak w stalach niestopowych zmienionych, drobinowe względnie koloidalne rozproszenie niemetalicznych (międzymetalicznych) faz, w zależności od stopnia dyspersji, określa ten lub inny stan ziarnistości austenitycznej (pierwotnej), a tym samym — własności fizyczne rozważanego tworzywa. Zachodzą przy tym zmiany w charakterze rozrostu ziarn pod wpływem temperatury, głębokości hartowania, stopnia przehartowywania, zmiany w twardościach, przesunięcia zakresów kruchości tak na zimno jak i na gorąco, odmienne odporności na obciążenia zmienne i długotrwale, zmiany natury deformacji plastycznych i na szeregu innych własnościach tak fizycznych, jak i chemicznych rozważanego tworzywa.

W wielu wypadkach stale niestopowe z regulowaną wielkością ziarn austenitycznych (zmienione!) mogą być rozpatrywane jako stale zastępcze dla stali stopowych. Tą drogą poszukujemy rozwiązania tak aktywnego obecnie zagadnienia namiastkowości stali niklowych, chromoniklowych i innych, gdzie zasadniczym dodatkiem stopowym jest drogi importowany metal. A jednak nawet w tym wypadku nie powinien konstruktor odmieniać racji bytu składnikom stopowym, które są powołane do utrwalenia wzgl. podniesienia głównej (poszukiwanej) własności w rozważanym tworzywie; czego jedynie przez regulację wielkości ziarn pierwotnych nie da się osiągnąć.

Nowoczesna metalurgia dąży do przebudowy zasadniczych procesów wytapiania metali w tym kierunku, aby ostateczny wynik uniezależnić od powolnie skuteczniającej się dyfuzji, przyspieszyć bieg wykorzystywanych w skali przemysłowej reakcji fizyko-chemicznych i przesunąć optimum tychże w stronę korzystniejszą.

Inż. JAN DYDUSZYŃSKI

Chorzów — Z. F. Z. A.

O materiałach stosowanych w budowie aparatury chemicznej

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Produkcja chemiczna opiera się na szeregu najróżnorodniejszych przebiegów technologicznych. Poszczególne substancje gromadzi się w zbiornikach, transportuje się je, miesza ze sobą, stwarza się im najkorzystniejsze warunki dla odbycia reakcji, czy to przez zmianę ciśnienia, czy temperatury, wyparowuje się je, krystalizuje, filtruje, suszy itd. Każdy z tych procesów wymaga urządzenia, czasem w małej przestarzałej fabryczce, — bardzo prymitywnego i małego, zaś w nowoczesnej fa-

bryce, przerabiającej wielkie masy produktów — urządzenia skomplikowanego, wymagającego zastosowania specjalnych materiałów i odpowiedniej jakości wykonania.

Możemy zobaczyć u nas fabryki chemiczne, wytwarzające swe produkty bez specjalnych urządzeń, w szeregu kadzi drewnianych, czy też jakichkolwiek zbiorników. Z drugiej zaś strony mamy już i u nas zakłady wytwarzające setki ton produktów dziennie, wyrzucanych przez najbar-

dziej nowoczesne urządzenia transportowe, a wyprodukowanych w najbardziej skomplikowanej aparaturze. Mamy całe wielkie instalacje pracujące pod ciśnieniem kilkuset atmosfer, jak np. przy syntezie amoniaku w Chorzowie i w Mościcach, a nawet do tysiąca atmosfer w instalacji produkującej również amoniak, lecz systemem Claude'a w Knurowie.

Produkcja masowa wielkich ilości produktów, jaką spotykamy dziś w nowoczesnych fabrykach wymaga niezwykle dokładnego i szczegółowego opracowania poszczególnych procesów fabrykacyjnych i aparatury, w której się one odbywają. Zależy od tego często możliwość wytrzymania konkurencji i byt w fabryki.

Celem każdej produkcji jest jak najekonomiczniejsze wytworzenie produktu o pożądanej jakości. W pewnych warunkach prymitywna kadź drewniana spełni najlepiej swe zadanie, zaś w innych instalacja ze specjalnej stali. Im instalacja jest większa i im bardziej korodującymi są media przerabiane w niej, tem większej wymaga ona uwagi przy projektowaniu i w ruchu.

Na koszty produkcji składa się prócz kosztów surowców, robocizny, energii także koszt amortyzacji urządzenia zależny od wysokości jego kosztów zakładowych i szybkości zużycia. Instalacje fabryk chemicznych są szczególnie kosztowne ze względu na konieczność stosowania specjalnych materiałów. Koszty poszczególnych instalacji idą często w miliony i dziesiątki milionów, obciążając ogromnymi kosztami amortyzacyjnymi koszt produktu — szczególnie wtedy, kiedy trzeba je często odnawiać, wskutek zbyt szybkiego zużycia.

Jasnym więc jest, jak ważny jest wobec tego dobór właściwych materiałów dla budowy aparatury. Należy tu jeszcze dodać, że często jakaś metoda produkcyjna, skądinąd zresztą dająca wielkie korzyści — nie daje się zrealizować wskutek braku odpowiednich materiałów.

Nikt z resztą kto miał w fabryce do czynienia z korodującymi mediami nie posądzi mnie o przesadę, jeżeli stwierdzę, że przy projektowaniu aparatury, jak też i w jej ruchu kwestia materiału z którego się ją buduje stanowi jedną z najpoważniejszych trudności. Należy tu jednak nadmienić, że fabrykacja materiałów stosowanych w budowie aparatów chemicznych poczyniła w ostatnich czasach olbrzymie postępy. Mamy to do zawdzięczenia w wielkim stopniu współpracy metalurgów, chemików i konstruktorów.

Właściwości materiałów.

Materiały, z których się buduje aparaty chemiczne powinny posiadać następujące właściwości:

1. powinny być dostatecznie odporne na działanie chemiczne mediów, znajdujących się w aparaturze

2. nie mogą zanieczyszczać produktu wtedy, gdy wymagana jest odpowiednia jego czystość i barwa

3. powinny posiadać odpowiednie właściwości mechaniczne, jak:

a) wytrzymałość

b) ciągliwość

c) przewodnictwo cieplne itp.

oraz d) łatwość przetwarzania w formy, jakich dana część aparatu wymaga.

4. być możliwie tanie,

5. być w kraju wyrabiane.

Odporność chemiczna materiałów.

Odporność chemiczna materiałów polega albo na niewchodzeniu materiałów z danym medium w reakcję chemiczną, albo na tworzeniu się warstewek ochronnych, posiadających wyższy potencjał elektryczny i zwiększoną odporność.

Istnieje wiele materiałów dostatecznie odpornych na działanie jednych mediów, a nieodpornych na działanie innych. Istnieje w tej dziedzinie obszerna literatura, a poza tym mamy katalogi i publikacje firm wytwarzających materiały, podające odporność tych materiałów na działanie poszczególnych mediów. Wszystkie te informacje należy traktować z rezerwą, gdyż bardzo często metoda fabrykacji umożliwia obecność w roztworach pewnych składników, nawet w minimalnych ilościach, które powiększają korozję. Np. roztwory saletry sodowej, otrzymywanej przez neutralizację kwasu azotowego sodą zawierają pewną małą ilość jonów chloru, wskutek obecności w sodzie chlorku sodowego i wywołują większą korozję, niż roztwory czystego azotanu sodowego. Dla fabrykacji kwasu azotowego używa się zwykłej wody, która zawiera pewne ilości połączeń chloru. Obecność ich zwiększa również korozję, tak, że nawet zaleca się tu używanie wody destylowanej.

Jeśli więc chodzi o zorientowanie się w możliwościach zastosowania jakiegoś materiału dla danego celu należy raczej zrobić próbę w warunkach możliwie takich, w jakich dany materiał ma w ruchu pracować. Jeśli chodzi o możliwie szybkie zbadanie odporności, to pewne porównawcze wartości można uzyskać drogą elektrochemiczną w specjalnie do tego nadających się korozymetrach.

Rodzaje materiałów stosowanych.

Posiadamy dziś szereg materiałów, odgrywających poważną rolę w budowie aparatury che-

micznej i to zarówno metali, jak i materiałów niemetalicznych. Niewątpliwie materiałem najkorzystniejszym pod względem właściwości mechanicznych i taniości jest żelazo. Niestety zastosowanie jego musi w budowie aparatury chemicznej ograniczyć się do takich wypadków, gdy niema sastrzeżeń co do czystości produktu.

Odporność chemiczną żelaza możemy bardzo zwiększyć przez dodatki innych składników. To zwiększenie odporności zależne będzie na ogół od ilości i rodzaju tych składników. Już dodatek 0,2% Cu zwiększa odporność żelaza na wpływy atmosferyczne.

Dodatki kilkuprocentowe chromu, krzemu, fosforu zwiększają już znacznie odporność żelaza na korozję również i przy wyższych temperaturach. Ważniejsze są stale z większym dodatkiem chromu w granicach od 12 — 30% chromu. Stale ponad 13% chromu są już odporne na silnie korodujące media, jak kwas azotowy, siarkowy, solny przy niskich temperaturach i przy niezbyt wysokich koncentracjach. Stale te posiadają duże zalety mechaniczne, ale posiadają jedną wadę, mianowicie, skłonność do utwardzania się coraz powstających w związku z tym rys i nie dają się wskutek tego łatwo spawać. Używa się ich dziś przeważnie na części aparatury wymagające twardości, narażone na ścieranie. Dawniej używano ich, szczególnie w Ameryce do budowy większych aparatów, jak np. wież absorpcyjnych dla kwasu azotowego, przy czym nitowano je.

Jako wielki postęp należy uznać wprowadzenie i udoskonalenie tzw. stali austenitycznych. Stanowią one dziś jeden z najbardziej stosowanych materiałów kwasoodpornych. Nie są one wprawdzie odporne na działanie wszystkich żrących kwasów, jednak możliwość zastosowania ich obejmuje bardzo szeroki krąg korodujących mediów. Zawierają one zasadniczo 18% Cr i 8% Ni. Nikiel zwiększa tu odporność chemiczną, szczególnie na niektóre media, wielkie jednak jego znaczenie polega tutaj na tym, że stabilizuje on strukturę austenityczną, dzięki czemu stal ta jest miękka i daje się dobrze spawać. Dawniej wytwarzano tę stal z zawartością węgla ~ 0,12 — 0,15%, co powodowało konieczność wyżarzania tej stali po spawaniu. Powodem tego była korozja międzykrystaliczna wywołana tym, że w temperaturach od 500 — 800°, jakie np. zachodzą przy spawaniu w szwie lub obok szwu, wypadają węgliki chromowe, które osiadają na granicach kryształów, zinniejszając zawartość chromu w miejscach sąsiednich, a przez to i odporność na korozję. Ciekawym jest, że korozja międzykrystaliczna powstaje raczej przy działaniu słabiej atakujących mediów jak np. kwaśnego siarczanu miedzi, pod-

czas gdy silnie działające nagryzają równomiernie całą powierzchnię. Przez wyżarcie spawanego materiału węgliki chromu przechodzą znowu do roztworu.

Spawanie stanowi dziś jeden z głównych sposobów wyrobu aparatury. Wyżarcenie jednak każdej spawanej części napotyka na poważne trudności, dlatego też wytwórnice produkujące te stale zaradziły temu i to w dwojaki sposób: wytwarzając stale o zawartości węgla mniejszej od 0,07% lub też wiążąc węgiel przy pomocy dodatków metali jak tytan, niob, tantal. Stal Kruppa np. V2A Supra jest stalą o małej zawartości węgla, zaś V2A Extra z dodatkiem tytanu.

Należy jednak zauważyć, że chociaż tytan zwiększa bardziej możliwość usunięcia korozji międzykrystalicznej, niż samo obniżenie zawartości węgla, to jednak zmniejsza nieco ogólną odporność stali na korozję niektórych mediów, jak np. kwasu azotowego.

Stale chromoniklowe austenityczne są odporne na kwas azotowy, zimny kwas siarkowy i siarkawy, fosforowy, wiele kwasów organicznych, jak mrówkowy, mleczny, szczawiowy, cytrynowy i ich sole, a oprócz tego niektóre chlorki, węglany itd.

Stale austenityczne z zawartością ~ 1,4 — 2,5% molibdenu są bardziej odporne np. na siarczyny, niektóre związki chloru i odpowiadają stali Kruppa V4A. Stale o składzie ~ 17% Ni, 14% Cr 3,5% Cu, 4% Mo posiadają większą odporność np. na chlprek amonu i odpowiadają stali Kruppa V16A. Trzeba tu dodać, że stale austenityczne są niemagnetyczne i dają się utwardzać przez obróbkę na zimno, tracąc jednak przy tym na odporności, co zdarza się np. przy zwałcowanych rurkach chłodników czy grzejników, gdzie pojawiają się poważne korozje, właśnie w miejscu zwałcowania, podczas gdy w dalszej części rur nie widzi się całymi latami żadnej korozji. Stale o zawartości chromu ~ 25% i niklu ~ 23% są specjalnie odporne na utlenianie przy wysokich temperaturach do 1000° i nawet wyżej, zachowując w nich względnie dużą wytrzymałość w porównaniu z innymi materiałami.

Stale austenityczne chromowo-niklowe zajmują dzięki swej odporności chemicznej i wielkim zaletom mechanicznym przodujące miejsce w dziedzinie materiałów, stosowanych w budowie aparatury chemicznej. Należy tu jeszcze zauważyć, że pewne zwiększenie odporności żelaza na korozję można uzyskać również i przez stosowanie go w możliwie czystej formie, a więc przez usunięcie ogniw lokalnych. Tego rodzaju żelazo nosi nazwę „Armco“ i zawiera 99,85% żelaza.

Żelazo lane zajmuje w budowie urządzeń technicznych poważne miejsce. Zarówno jak w że-

lazię zlewnym tak i tu można przez małe dodatki innych metali zwiększyć znacznie jego odporność. Np. wyparowacze azotanu amonowego wykonane z żeliwa wykazywały już w krótkim czasie poważne wyżarcia. Przez dodatek 2% Ni, zmniejszono korozję do minimum. Zupełną odporność żeliwa na wrzący kwas azotowy i siarkowy można uzyskać przez dodatek 12—16% krzemu. Materiał taki nosi nazwę żelazokrzemu i jest powszechnie stosowany, mimo jego kruchości i trudnej obrabialności, gdyż daje się tylko szlifować. Żeliwo o wysokiej zawartości chromu i niklu posiada właściwości austenitycznych stali i jest stosowane na wielką skalę.

Nikiel i jego stopy odgrywają również dość poważną rolę w budowie aparatury chemicznej. Nikiel jest odporny na wpływy atmosferyczne, wodę, wodę morską, sodę, chlorki, węglany, azotany, octany. Na oksydujące kwasy nikiel nie jest odporny. (W załączonej tabeli 1 przedstawione są najważniejsze stopy niklu).

Tabela 1.
Nikiel i jego stopy.

	Ni %	Cu %	Fe %	Cr %	Mo %	Al %	Si %	Mn %	W %	C %
Nikiel . . .	99,4	0,1	0,15	—	—	—	0,1	0,15	—	0,1
Monel . . .	68	29	1,5	—	—	—	0,1	0,1	—	0,15
H Monel . . .	65	29	2	—	—	—	2,75	0,7	—	0,2
S Monel . . .	64	29	2,5	—	—	—	3,75	0,5	—	0,1
K Monel . . .	63	31	1,5	—	—	3,5	0,2	0,50	—	—
Inconel . . .	79	—	7	13	—	—	—	—	—	—
Hastelloy A . .	58	—	20	—	20	—	—	2	—	—
Hastelloy C . .	58	—	6	14	17	—	—	—	5	—
Hastelloy D . .	85	3	—	—	—	2	10	—	—	—
Illium . . .	56	8	—	24	4	—	—	1,5	2	—

Metal Monel będący stopem niklu i miedzi jest na ogół bardziej odporny jak nikiel. Odporność jego na kwas solny jest dość znaczna, szczególnie przy niższej temperaturze i koncentracji. Na kwasy silnie utleniające nie jest odporny. W Inconelu zawartość chromu zwiększa jego odporność na media utleniające. Stopy Hastelloy posiadają znaczną odporność i to Hastelloy A na kwas solny, Hastelloy C jest odporny na media utleniające, a specjalnie takie, które zawierają jeszcze i chlorki, oraz na podchloryny. Hastelloy D jest odporny na kwas siarkowy w wyższych temperaturach. Stop Illium posiada odporność na czynniki silnie utleniające.

Glin zajmuje ważne miejsce w kategorii materiałów aparaturowych. Sam jako taki jest mało odporny i dopiero dzięki warstewce tlenku glinu wytwarzającej się na powierzchni staje się wartościowym materiałem. Warstewka tlenku glinu tworzy się albo sama pod wpływem utleniających

mediów lub można ją sztucznie wytworzyć działaniem chemicznym odpowiednich czynników lub elektrolitycznie.

Domieszki innych metali do glinu polepszają jego właściwości mechaniczne, ale nie zwiększają odporności na korozję. W wypadku, gdy zależy nam na odporności chemicznej i większej wytrzymałości dodaje się mangan (0,5 — 0,7%), magnez (1,25 — 2,5%), chrom (0,25%). Glin z dodatkiem krzemu do 13% daje materiał dający się tylko odlewać, zwany Siluminem. Glin jest odporny na działanie powietrza, wody, na obojętne roztwory siarczanów, azotanów, fosforanów, natomiast na chlorki nie jest odporny. Stopy z magnezem i chromem są dość odporne na działanie wody morskiej. Alkaliczne sole i roztwory atakują glin silnie podobnie jak i kwas solny. Słabe i bardzo skoncentrowane kwasy siarkowy i azotowy nie są groźne dla glinu, czego dowodem jest to, że cysterny dla przewozu skoncentrowanego kwasu azotowego robi się z glinu. Działanie kwasów organicznych z wyjątkiem bardzo skoncentrowanych jest na ogół słabe.

Miedź posiada szerokie zastosowanie i jest odporna na wodę, kwas octowy, tłuszczy. itp. Stopy z cyną, cynkiem i innymi dodatkami — jak bronz, mosiadz są bardzo rozpowszechnione i dlatego nie będzie się nad nimi rozwodzić.

Metalem okazującym dużą odporność chemiczną i względnie tanim jest ołów. Ze względu na małą jego wytrzymałość mechaniczną, szczególnie przy wyższych temperaturach, dodaje się do niego 6—12% antymonu, otrzymując tzw. twardy ołów. Ostatnio dodaje się również ~ 0,05% telluru. Ołów znajduje przede wszystkim zastosowanie w fabrykacji kwasu siarkowego, fosforowego, fluorowodorowego, związków chlorowych.

Spotykamy oczywiście w budowie aparatury chemicznej i inne metale jak tantal, srebro, złoto, platyna, zastosowanie ich jednak ze względu na wysoką cenę ogranicza się do bardzo specjalnych wypadków.

Materiały niemetaliczne.

Drugą grupę materiałów, stosowanych w budowie aparatury chemicznej stanowią materiały niemetaliczne, odgrywające tu nie mniej doniosłą rolę.

Należy tu przede wszystkim wymienić drewno. Jego odporność chemiczna na różne media, z wyjątkiem silnych kwasów jest wielka, szczególnie odporne są gatunki drewna o budowie zwężłej i o dużej zawartości żywicy. Za najlepszy gatunek drzewa pod tym względem jest uważana amerykańska sosna tzw. pitch-pine. Nasze drzewa, jak modrzew i sosna stanowią również dobry materiał.

nice kamionkowe do chłodzenia itp. Znajduje to swoje uzasadnienie w tym, że przy przechodzeniu ciepła przewodnictwo ściany stanowi tylko jeden czynnik, mający stosunkowo małe znaczenie, gdyż poza tym wchodzi tu jeszcze w grę opór przejścia ciepła od medium pierwszego do jednej strony ściany, i od drugiej strony ściany do medium drugiego. Opór ten przeważnie odgrywa znacznie większą rolę, jak przewodnictwo cieplne materiału.

Bardzo ważną dla budowy aparatury jest możliwość formowania materiału w formy najbardziej odpowiadające celowi aparatury. Dążeniem głównym w budowie aparatury jest możliwość uzyskania takich warunków fizyko-chemicznych, przy których procesy mogą się w niej najsprawniej odbywać. Media znajdujące się w aparaturze muszą być komprimowane, transportowane, mieszane, muszą podlegać wymianom cieplnym itd. Wszystkie te warunki wymagają specjalnego uformowania aparatury i urządzeń pomocniczych.

Chciałbym tu podkreślić wszechstronną możliwość zastosowania stali kwasoodpornych chromowo-niklowych oraz częściowo stopów niklu, które dają się walcować, kuć, odlewać, dzięki czemu możemy wytwarzać z tego materiału wszystkie typy aparatów i maszyn. Należałoby tu chyba wymienić jedną ich wadę, a to skłonność do zacierania się trących o siebie części, wskutek większego współczynnika tarcia,

Stopy żelaza z krzemem tzw. żelazokrzem dają się tylko odlewać i można je jedynie szlifować, w inny sposób obrabiać się nie dają. Z żelazokrzemu można wykonywać całe aparatury, rurociągi, pompy itd.

Miedź i jej stopy nadają się świetnie do formowania ich w różny sposób.

Glin i ołów wymagają ze względu na małą wytrzymałość i wielką miękkość, daleko idącej ostrożności, gdyż łatwo ulegają deformacjom, ścieraniu itd.

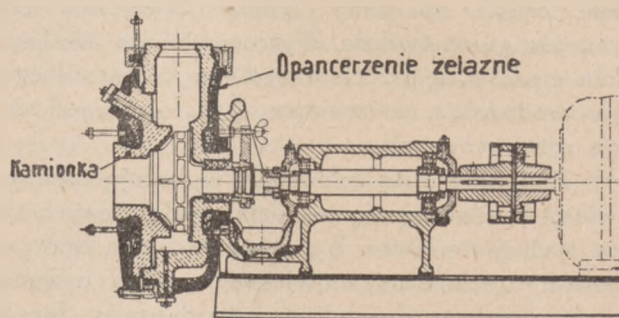
Istnieje szereg stopów metali, dających się tylko odlewać i posiadających wielką kruchość. Stosowanie tych materiałów w miejscach, gdzie istnieją zmienne temperatury, zmiennie działające siły wymaga dokładnego zbadania właściwości materiałów, niezależnie od danych podawanych przez fabrykujących je, gdyż na ogół materiały te są kosztowne, a rozlatują się często już przy pierwszym uruchomieniu.

Drewno nadaje się w pierwszym rzędzie na kadzie, zbiorniki, rurociągi. Można wykonywać z niego również suszarki, cyklony, filtry itp.

Program fabrykacji wyrobów kamionkowych jest bardzo obszerny. Możemy kamionce nadawać dowolne kształty. Specjalnie interesującą jest budowa z kamionki różnych maszyn, jak pompy,

wentylatory itp. By usunąć o ile możności wadę tego materiału jaką jest brak wytrzymałości i kruchość, opancerza się wyroby z niego osłoną żeliwną. Ze względu na to, że kamionka jest często jedynym materiałem odpornym chemicznie w danych warunkach, postęp w tej dziedzinie odgrywa w budowie instalacji chemicznych kolosalną rolę. Rys. 2 pokazuje w przekroju pompę kamionkową opancerzoną.

Guma posiada znaczenie przede wszystkim jako materiał, do wykładania innych materiałów,



Rys. 2. Ośrodkowa pompa kamionkowa (Deuton).

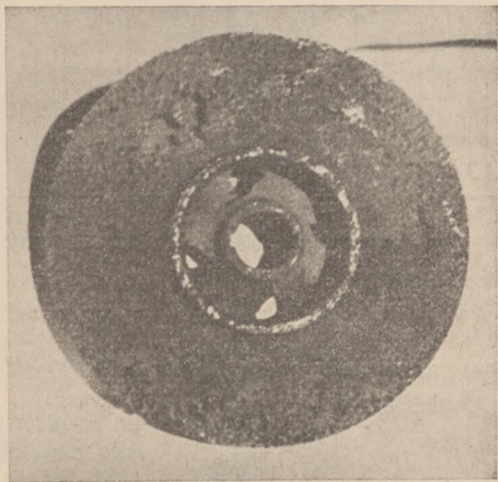
np. żelaznych zbiorników, czy też części aparatury. Można używać jej w formie płatów gumy do wypełniania ścian, lub też w roztworze do natryskiwania, po czym oczywiście w obu wypadkach musi być wulkanizowana. Dzięki łatwości wykładania nawet najbardziej skomplikowanych kształtów, oraz wielkiej odporności chemicznej, materiał ten znajduje coraz to większe zastosowanie. Ułatwia je także i to, że można w specjalnych fabrykach otrzymywać płyty gumy, odpowiednio już spreprowanej, dającej się wulkanizować już przy 80°C , co daje się łatwo skutecznić. Niedawno temu zwiedzałem jedną większą fabrykę chemiczną, zagraniczną produkującą wiele produktów, które korodują z jednej strony, z drugiej zaś muszą posiadać odpowiednią czystość. Fabryka ta posiada dla własnych potrzeb cały specjalny warsztat, w którym zatrudnia ok. 7 ludzi, zajmujących się tylko gumowaniem wg obu wyżej wymienionych metod.

Sztuczne masy, a więc np. Haveg, nadają się dobrze do formowania różnych części aparatury, a nawet maszyn. Materiał ten jednak posiada małą wytrzymałość na rozciąganie i musi być odpowiednio wzmacniany żelazem, jak to pokazuje załączony szkic zbiornika z Havegu (rys. 6 na str. 330).

Dla uzupełnienia tej części należałoby tu jeszcze wymienić stosowanie wykładzin z materiałów odpornych chemicznie, na materiałach przyjmujących całe działanie sił, a więc np. blachy żelaznej itd. Można już dziś otrzymać blachy i rury z żelaza z nawalcowaną warstewką metali odpornych chemicznie, a więc stali kwasotrwałej, niklu, a nawet srebra, złota i platyny. Poza tym można,

powlekać ściany aparatów metalami i przy pomocy innych metod, jak przez natryskiwanie, galwanizację itp. oraz emalią, szkłem, sztucznymi masami itd.

Dla wyrobienia sobie ostatecznego poglądu na materiały stosowane w budowie aparatury che-



Rys. 3. Skorodowany wirnik pompy ośrodkowej z materiału kwasoodpornego.

micznej musimy się orientować w ich cenach. Ceny te wahają się, szczególnie w ostatnim czasie.

Dla orientacji podaję wysokość ich dla niektórych materiałów:

Blacha żelazna 3 m/m grubości kosztuje 0,35 zł za kg
„ ze stali kwasotrwalej 18/8 kraj.

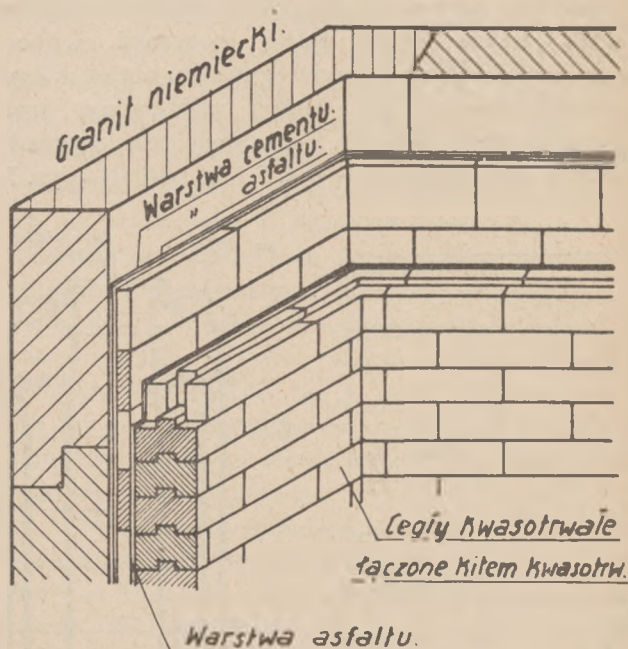
	3 m/m grub.	kosztuje	5—6	„	„	„
„	„	szwedzkiej	3,50	„	„	„
„	glinowa	„	4,65	„	„	„
„	miedziana	„	3,60	„	„	„
„	ołowiana	„	1,30	„	„	„

Znając wszystkie właściwości materiałów można zdecydować się na najekonomiczniejszy ich wybór. Trzeba tu oczywiście uwzględnić czas ich zużycia. Często materiał o wyższej cenie będzie tańszy, bo będzie trwać kilkakrotnie dłużej. Często warunki ruchowe zadecydują o wyborze urządzenia. Załączona fotografia (rys. 3) przedstawia wirnik wykonany ze stali kwasotrwalej, produkowanej przez jedną z przodujących fabryk europejskich. Jak widać, wirnik jest już bardzo skorodowany. Ze względu na korozję właściwa byłaby na tym miejscu pompa kamionkowa, która jest jednak za delikatna dla tych warunków ruchowych, wobec czego nie pozostaje nic innego do zrobienia, jak ustawić pompę ze stali kwasotrwalej i wymienić wirnik co pół roku.

Przy rozważaniu tych zagadnień w fabryce nie powinno się mieć żadnych przesądów i należy śledzić stale rozwój w tej dziedzinie, który jest naprawdę bardzo szybki.

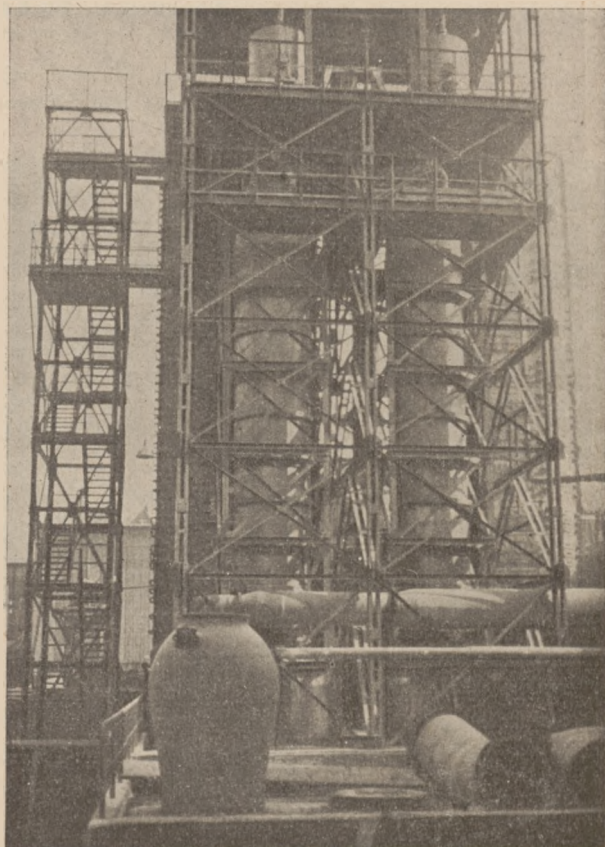
Dla ilustracji tej ewolucji chciałem przedstawić kilka przykładów:

Fabrykacja kwasu azotowego wymaga całego szeregu wież dla absorpcji. Dawniej budowano te



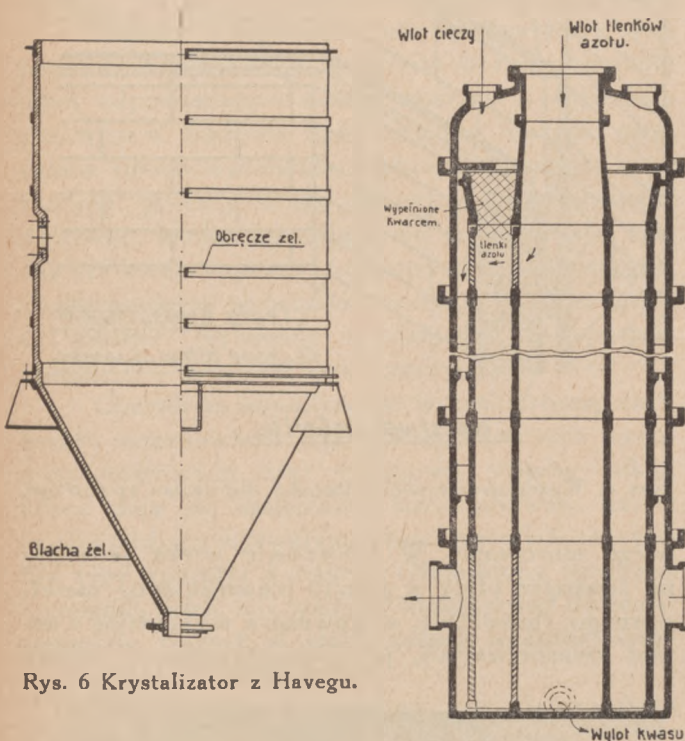
Rys. 4. Wymurowanie wieży absorbc. dla kwasu azotowego.

wieże murowane. W Chorzowie wieże te miały na zewnątrz płyty z granitu niemieckiego, nieodpornego chemicznie, a wewnątrz wykładzinę z cegieł kwasotrwalej, jak pokazuje rys. 4. Wieże



Rys. 5. Wieże dla absorpcji kwasu azotowego, wykonane z kamionki. Za nimi wieże z granitu norweskiego.

te jednak nie okazywały wielkiej trwałości, trzeba je było po pewnym czasie zacząć częściowo wymieniać. Jakość ówczesnej stali kwasoodpornej nie dawała jeszcze wtedy pełnej gwarancji, wobec czego zbudowano część wież z granitu norweskiego (kwasoodpornego) bez żadnej wykładziny, oraz część z kamionki, syst. P. Prez. Mościckiego przedstawione na fotografii — rys. 5 i na szkicu — rys. 7.



Rys. 6 Krystalizator z Havegu.

Rys. 7. Wieża kamionkowa dla absorpcji kw. azotowego systemu Prof. Mościckiego.



Rys. 8. Zbiorniki na kwas azotowy ze stali kwasotrwalej.

W międzyczasie poczyniono wiele prób i doświadczeń ze stalami kwasotwałymi. Np. fotografia — rys. 8 pokazuje 2 wielkie zbiorniki na kwas azotowy zbudowane przed 8 laty i trzymające się dotąd na ogół dobrze. W międzyczasie — wytwórnie stali kwasoodpornych ulepszyły je znacznie, tak że dzi-

siejszych stali można używać w fabrykacji kwasu azotowego bez zastrzeżeń.

Mogły się dzięki temu rozwinąć metody ciśnieniowe fabrykacji kwasu azotowego, jak Fau-

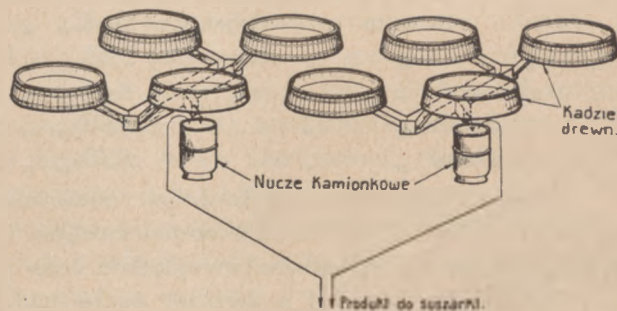


Bezcisnieniowa absorpcja kwasu azotowego.



Rys. 9.

sera i Du Ponta. Rys. 9 przedstawia w skali proporcję między dawną absorpcją kwasu azotowego bezciśnieniową i dzisiejszą, Du Ponta, ciśnieniową, pracującą przy 7 atm. Jak widać na tym zestawieniu absorpcja bezciśnieniowa wymaga

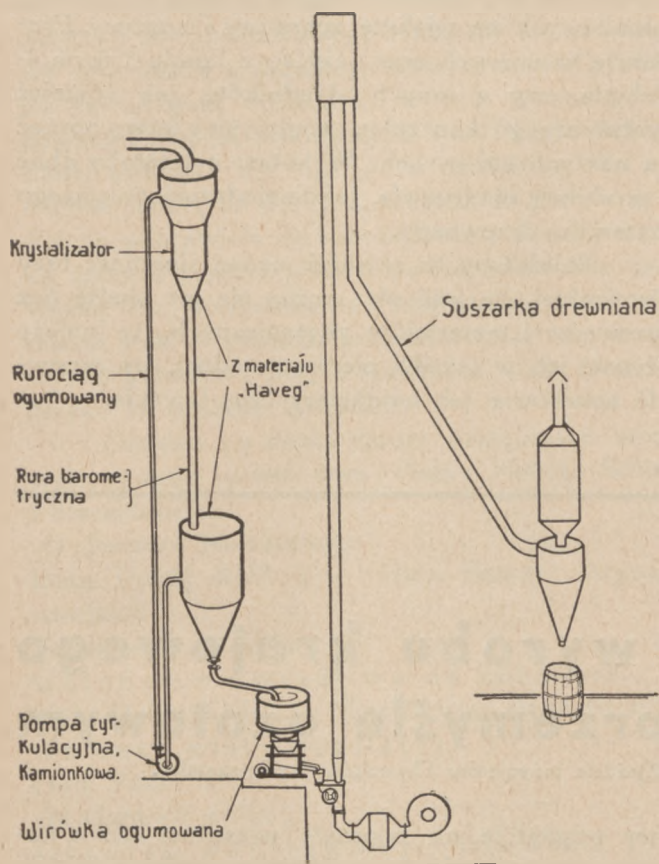


Rys. 10. Krystalizacja w kadziach drewnianych.

przynajmniej 9 wież o ogromnej objętości. Przy zastosowaniu ciśnienia do 7 atm. absorpcja może być przeprowadzona w jednej wieży, ze stali kwasotrwalej o objętości kilkadziesiąt razy mniejszej, jak w pierwszym wypadku.

Rys. 10 i 11 przedstawiają porównanie krystalizacji w kadziach drewnianych i krystalizatorze próżnionym. Produkuje się tu produkt silnie korodujący metale, o wymaganej wielkiej czystości. Dawniej zastosowano tu kadzie drewniane, w których rotwór chłodził się pomału i krystalizował. Pod kadziami umieszczone były nucze kamionkowe. Chłodzenie było oczywiście powolne, wielkość produkcji mała, kadzie nieszczelne, transport kryształu i obsługa trudna. W związku z rozwojem materiałów apa-

raturowych, ustawiono inną instalację, polegającą na chłodzeniu roztworów przez odparowanie pod próżnią. Sam krystalizator jest wykonany z Havegu, pompa obiegu — kamionkowa, rurociągi gumo-



Rys. 11. Krystalizacja próżniowa.

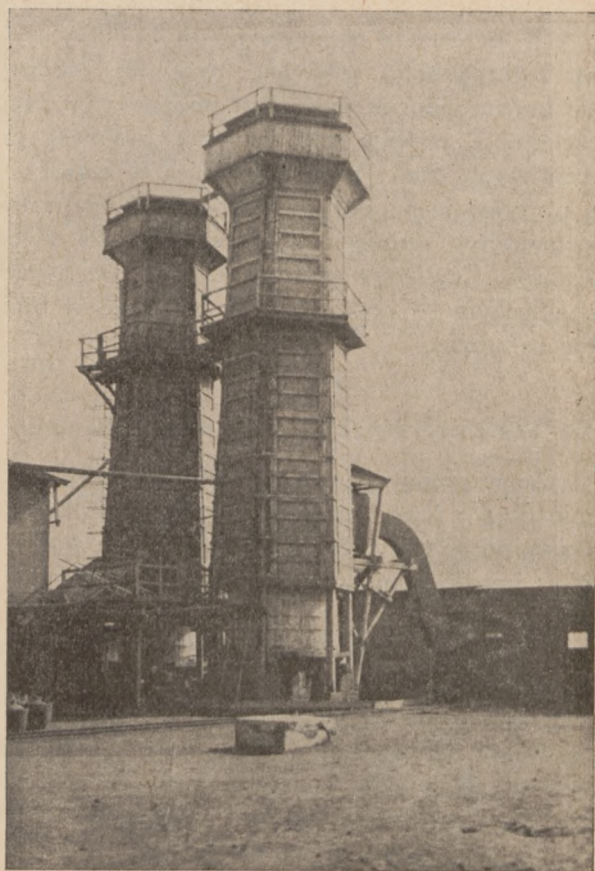
wane, wirówka gumowana, zaś suszarka drewniana, gdyż można było skonstruować sprawną suszarkę z drewna. Nowa instalacja jest szczelna, posiada wielką sprawność, wymaga o wiele mniejszej obsługi, dzięki czemu może wytwarzać produkt o wiele taniej. Fotografia — rys. 12 przedstawia odparowacze wykonane całkowicie z drewna, dla odparowania roztworów, korodujących przy wyższej temperaturze — w tym wypadku — wszystkie metale. Dzięki zastosowaniu odpowiedniej metody można było uzyskać sprawnie funkcjonujący odparowacz, wykonany z drewna, umożliwiający dobre odparowanie i wogóle produkcję.

Jak widać z tych przykładów każdy materiał może znaleźć swe właściwe zastosowanie i nie sugerując się niczym należy zawsze szukać materiału najwłaściwszego dla danych warunków.

W dzisiejszych czasach odgrywa wielką rolę posiadanie w kraju odpowiednich surowców i materiałów oraz możliwość ich dalszej przeróbki. Mamy już dziś dość rozwiniętą produkcję hutniczą stali i metali. Stale kwasoodporne chromowo-niklowe są produkowane przez huty: Bail-

don, Batory i Starachowice w różnych gatunkach, żelazo „Armco” jest produkowane przez Hutę Pokój. Posiadamy również walcownie miedzi i glinu. Surowce jednak potrzebne dla fabrykacji jak żelazo po większej części, chrom, nikiel, miedź, glin, cyna, muszą być sprowadzane z zagranicy. Produkujemy sami ołów, cynk i żelazokrzem. Wyrób aparatury i maszyn ze specjalnych metali rozwinął się już częściowo. W zasadzie firmy krajowe podejmują się wykonania większych aparatów ze stali kwasotrwałych, chociaż ze względu na małą ilość dotychczas wykonanych urządzeń, nie rozporządzają tu zbyt wielkim doświadczeniem. Ostatnio rozpoczęto już u nas budowę armatur jak też i mniejszych pomp z tych stali. Urządzenia z innych metali jak miedź, brąz, glin, ołów, wykonuje się u nas oddawna.

Materiał do gumowania aparatury musi być oczywiście sprowadzany z zagranicy. Ostatnio kilka firm w Polsce, wykonuje już gumowanie aparatury. Wyrób aparatów, szczególnie większych ze sztucznych mas, wymaga specjalnych urządzeń, pras, form itd. i dlatego w kraju nie można ich narazie dostać, choć rozwija się już u nas przemysł wytwarzający szereg drobnych przedmiotów z tych materiałów. Ostatnio rozwinął się u nas również wyrób przedmiotów ceramicznych kwaso-



Rys. 12. Wieże drewniane do odparowania roztworów.

odpornych. Kilka firm wyrabia cegły kwasoodporne a poza tym prostsze wyroby kamionkowe jak rury, zbiorniki, kurki, pierścienie Raschiga itp.

Należy przy tej okazji podkreślić, że wiele z materiałów kwasoodpornych, wyrabianych w kraju posiada bardzo wysoką cenę, co uniemożliwia ich stosowanie. Np. stale kwasotrwale są o kilkadziesiąt % droższe, jak zagraniczne. Warunkiem rozwoju sztucznych mas jest również niska cena składników, służących do ich fabrykacji.

Sytuacja nasza, jeśli chodzi o posiadanie materiałów potrzebnych do budowy aparatury chemicznej, jest dość podobna jak Niemiec, to też ciekawe mogą być dla nas ich projekty w tej dziedzinie. Zalecają oni stosowanie glinu i jego stopów, żelazokrzemu, cynku, ołowiu, kamionki, szkła, kwarcu, sztucznych mas i drewna, przede wszystkim modrzewia. Glin produkują wprawdzie Niemcy

z surowców zagranicznych, lecz w razie potrzeby mogą się przestawić na surowiec krajowy. Z tych samych powodów może mieć i dla nas produkcja glinu w Polsce wielkie znaczenie. Należałoby po tym dążyć do rozszerzenia produkcji wyrobów kamionkowych na większe aparatury i maszyny. Produkcję sztucznych mas, czy to z fenolu i formoldehydu, czy z innych składników, jak również syntetycznego kauczuku, moglibyśmy łatwo oprzeć na naszych surowcach. W końcu należałoby dbać o produkcję modrzewia, jako najodpowiedniejszego materiału drzewnego.

Należałoby tu również uznać słuszność tezy niemieckiej, że jeśli nie można się już obejść bez surowców i materiałów zagranicznych, to należy używać ich w jakości pierwszorzędnej, by zapewnić aparaturze jak najdłuższy czas trwania.

Inż. MIECZYSLAW JAWOREK
Z. F. Z. A. Mościec

Stale kwasoodporne wyrobu krajowego i ich zastosowanie w przemyśle azotowym

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I-szym Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

W przemyśle chemicznym do budowy aparatury kwasotrwalej używane były do niedawna stale kwasoodporne wyłącznie pochodzenia zagranicznego. Z chwilą uruchomienia krajowej produkcji tych stali huty zagraniczne starały się dla utrzymania się na rynku urobić wśród naszych konsumentów opinię o wyższej wartości swoich wyrobów. Czy tego rodzaju opinia jest uzasadniona i czym — postaram się wykazać w niniejszym referacie.

Stale austenityczne 18/8 i ich odmiany.

Ze względu na swe najszersze rozpowszechnienie objęte będą niniejszym tematem tylko stale kwasoodporne tzw. 18/8, które omówimy pokrótce ogólnie i porównamy z zagranicznymi tego samego rodzaju.

Terminem „stale kwasoodporne” obejmujemy obecnie stopy żelazo-chromowe niklowe o strukturze austenitycznej, wywołanej w żelazie przede wszystkim zawartością niklu. Ilość składników szlachetnych została w ostatnich latach do pewnego stopnia znormalizowana i ustalona na 18% Cr i 8% Ni przy ilości węgla ok. 0,1%.

Zawartość innych składników wprowadzonych do tych stali nie ze względu na zmianę struk-

tury względnie na poprawę własności lecz z konieczności technologicznych wynoszą: ok. 0,5% Si, 0,5% Mn, 0,015 S i 0,010 P. Dwa ostatnie składniki są zasadniczo zanieczyszczeniami, które spotyka się w każdym gatunku stali i których całkowicie dotychczas pozbyć się nie można.

Z tego niejako podstawowego gatunku stali kwasoodpornych rozwinęły się z biegiem lat inne bardziej złożone, których wyrób spowodowany został koniecznością podwyższenia odporności na procesy zachodzące podczas przeróbki warsztatowej. W wielu wypadkach procesy termiczne lub też obróbka mechaniczna na zimno niszczyły całkowicie wzgl. obniżały w wysokim stopniu ogólną odporność na korozję.

W innych wypadkach konieczne było wprowadzenie dalszych dodatków dla powiększenia kwasoodporności w niektórych czynnikach chemicznych, których gatunek podstawowy nie wytrzymał.

Dodatkami wywołującymi niewrażliwość stali na procesy technologiczne są: Ti, Ta, i Nb wzgl. obniżenie ilości węgla poniżej podanej poprzednio wartości, dodatki zaś stosowane dla powiększenia odporności na korozję są: Mo, Cu, czasem Co. Zawartość tych składników kwalifikuje poszczególne gatunki stali i ich przeznaczenie.

Rozwój, jakość i zakres produkcji tych stali w naszych hutach.

Pierwsze stale kwasoodporne produkcji krajowej pojawiły się na rynku w roku 1930, których wyrobu podjęła się Huta Pokój. Był to gatunek zbliżony do podstawowego i różniący się od niego nie tyle ilością składników szlachetnych (Cr i Ni) ile zawartością dodatków, w tym wypadku do pewnego stopnia szkodliwych. Ilość węgla dochodziła wówczas do 0,15%, Si do 0,60%, Mn zaś czasem nawet do 1,5%. Z biegiem lat jednak produkcja poprawiała się sukcesywnie i obecnie można spotkać czasem jedynie pewną niewielką nadwyżkę Mn. Równocześnie z poprawianiem się produkcji stali w gatunku podstawowym, rozpoczęto wyrób gatunku z Mo, a następnie stali niewrażliwych na procesy termiczne.

Obecnie na rynku mamy następujące stopy wykonywane przez trzy Huty: Pokój, Batory i Starachowice.

A) Gatunek podstawowy.

Huta Pokój KNR 1 — Huta Batory: Argentit specjalny
Starachowice SKL 2

Gatunek niewrażliwy na żarzenie

Huta Pokój KNR 2 — Huta Batory: Argentit ultra
Gatunek niskowęglisty:

Huta Pokój KNR 3

B) Gatunek z Mo.

Gatunek podstawowy: Huta Pokój KNR ex 1 — Starachowice SKL 4

Gatunek niewrażliwy na żarzenie:
Huta Pokój KNR ex 2

Huta Batory: Argentit supra

Gatunek niskowęglisty: Huta Pokój KNR ex 3.

Dwie pierwsze huty wykonują omawiane stale w formie blach, prętów, rur spawanych i odlewów, Starachowice zaś jedynie w formie odlewów. Elektrody do spawania tych stali wykonuje jedynie Huta Pokój.

Półfabrykaty wyżej wymienione zaspakajają zapotrzebowanie warsztatów produkcyjnych aparaturę chemiczną do momentu gdy nie jesteśmy zmuszeni z różnych względów zastosować rury bez szwu. Rur takich nasz przemysł dotychczas nie wytwarza.

Porównanie stali kwasoodpornych krajowych z zagranicznymi.

Najczęściej spotykanymi stalami zagranicznymi u nas są wyroby firm: niemieckiej Krupp, szwedzkiej Avesta wzgl Uddenholm oraz austriackiej Böhler, rzadziej spotyka się hutę czechosłowacką Poldi — wzgl. angielskiej huty Firth & Sons.

Z wyrobami więc tych hut należy porównywać stale nasze, ażeby zdać sobie sprawę w jakim stopniu odbiegamy od zagranicznych. W dalszych porównaniach zestawiać będziemy daty otrzymane z badań stali krajowych i przede wszystkim szwedzkich, których dobra opinia jest ogólnie znana. Dla jak najbardziej wszechstronnego ujęcia sprawy przejdziemy po kolei różnice w składzie chemicznym i strukturze omawianych stopów, w własnościach mechanicznych, w odporności na korozję w badaniach wstępnych laboratoryjnych, w zachowaniu się podczas przeróbki warsztatowej — a w końcu w zachowaniu się pewnych elementów aparatury chemicznej w czasie pracy.

A) Skład chemiczny i struktura.

Z ostatnich analiz chemicznych krajowych stali kwasoodpornych otrzymaliśmy następujący skład:

C = 0,10 Mn = 0,70 Si = 0,45 Cr = 17,46
Ni = 8,92 P = 0,02 S = 0,01

podczas gdy w tym samym mniej więcej czasie analizowane szwedzkie wykazały:

I. Z pieca łukowego

C = 0,10 Mn = 0,12 Si = 0,35 Cr = 17,81
Ni = 8,46 P = 0,01 S = 0,018

II. Z pieca indukcyjnego

C = 0,13 Mn = 0,35 Si = 0,20 Cr = 17,46
Ni = 7,83

III. Stal niemiecka

C = 0,14 Mn = 0,48 Si = 0,24 Cr = 18,1
Ni = 9,0 P = 0,015 S = 0,01

Z powyższego zestawienia wynika, że jak już poprzednio zaznaczono, ilość składników szlachetnych w naszych stalach nie odbiega w żadnym stopniu od zagranicznych. Istnieją pewne wahania w składzie chemicznym tak wyrobów naszych jak i obcych i różnice w wyżej podanych ilościach możemy zamknąć w ramach tych wahań. Jeżeli zaś chodzi o zawartości Si i Mn to jest ona w naszych gatunkach w niektórych wypadkach nieco wyższa niż w zagranicznych. Dodatki te pochodzą z procesu hutniczego i mają pewien wpływ na własności stali, jednakowoż odporności na wpływy chemiczne nie psują. Zawartość siarki i fosforu jest niewiele różna w stalach obcych niż w naszych.

Co do węgla, to sprawa obniżenia jego ilości ma pierwszorzędne znaczenie, ponieważ łączy się to z obrabialnością stali i z odpornością na korozję, a szczególnie międzykrystaliczną. Zapobieganie bowiem wydzielaniu się węglików chromu z roztworu stali przez wiązanie węgla z Ti lub Ta jest półśrodkiem, gdyż jeżeli węgiel szkodzi własnościom stali, to raczej go usunąć niż przez dodawanie innych poprzednio wymienionych skład-

ników obniżać ogólną odporność na korozję. Obniżanie więc tej ilości węgla odbywa się systematycznie i stwierdzić możemy, że pod tym względem nie odbiegają nasze stopy od zagranicznych.

Różnice w składzie innych dodatków jak np. Mo w stopach naszych i obcych nie są istotne.

Mikroskopowa budowa omawianych stopów nie wykazuje różnic między wyrobami naszymi a obcymi. Wiemy bowiem, że przez poprzednio podany skład otrzymujemy trwałą strukturę austenityczną, która żadnym procesem termicznym zmienić się nie da. Długotrwałe ogrzewanie spowodować może wydzielanie się pewnych składników szczególnie węglików chromu na granicach kryształów i pogorszenie własności tworzywa, jednak dzieje się to zarówno w stalach naszych jak i zagranicznych. Również wprowadzenie z zewnątrz niepotrzebnego dodatku jak np. węgla przy spawaniu acetylenem psuje w jednakowym stopniu własności stali tak naszych jak i zagranicznych.

B) Wytrzymałość mechaniczna.

Wytrzymałość mechaniczna na zerwanie i wydłużanie jest w tych stopach stosunkowo wysoka — natomiast granica sprężystości stosunkowo niska. O własnościach tych decyduje w pierwszej linii zawartość węgla, którego wzrost podwyższa wytrzymałość, obniżając wydłużanie. Równocześnie wzrost ilości węgla obniża odporność na korozję. Jasne jest, że w tych stalach nie możemy dążyć do wysokich wytrzymałości mechanicznych, tym bardziej, że w aparaturze chemicznej kwasoodpornej niewiele jest wypadków stosowania wysokich ciśnień wzgl. natężeń zewnętrznych gdzie konieczne byłoby używanie tworzywa wysoko wytrzymałego. Odpowiednie wymiary ścian uzasadnione są raczej względami chemicznymi.

Własności mechanicznych stali krajowych wyniosły przy próbach:

Q do 30 kg/mm² R = 65 kg/mm² A = 57/62% C = 55/62% (przewężenie przekroju).

Równocześnie stale szwedzkie tego samego typu badane na analogicznych próbkach dały następujące wyniki:

I. R = 77 kg/mm² A = 48% C = 49/53%
II. R = 65 kg/mm² A = 44/48% C = 65%

Widzimy z tego, że pierwszy gatunek, dając wytrzymałość wyższą, musiał zawierać większą ilość węgla; drugi miał własności podobne do stali naszej, wartość zaś wydłużenia niższa w stali szwedzkiej świadczy o jej niższej wartości.

Nie widzimy więc w tym wypadku różnic na niekorzyść tworzywa krajowego.

C) Odporność na korozję w badaniach laboratoryjnych.

Przed użyciem jakiegoś gatunku tworzywa do danego celu, przeprowadzamy normalnie badania jego odporności na działanie tego czynnika, w którym później w aparaturze chemicznej będzie pracował. Stal kwasoodporną poddaje się próbie odporności na korozję powierzchniową i międzykrystaliczną. Ta druga próba jest nawet dalej idąca, gdyż kwalifikuje od razu wrażliwość stali na przeróbkę technologiczną. Z badań porównawczych przeprowadzonych w tym kierunku ze stalami krajowymi i szwedzkimi otrzymano następujące wyniki.

Przy badaniu odporności na korozję powierzchniową w kwasie azotowym 37% i temp. 95° stal krajowa po pewnej ilości godzin wykazała średnio stratę 0,0103 gr/m²/h podczas gdy w tych samych warunkach z dwu gatunków stali szwedzkich pierwsza miała średnio: 0,0996 gr/mm²/h,

druga „ „ 0,0732 „

Dla sprawdzenia czy po przeróbce termicznej nie zajdą pewne zmiany w zachowaniu się tych stali spawano te same gatunki raz acetylenem drugi raz elektrycznie — i w obu wypadkach otrzymano straty w stalach szwedzkich wyższe niż w krajowych (tabela 1).

Tabela 1.

	materiał pełny	materiał spawany acetylenem	materiał spawany elektrycz.
Stal krajowa	0,0103	0,150	0,0178
Stal szwedzka I	0,0996	0,319	0,0940
Stal szwedzka II	0,0732	0,366	0,1300

Straty w gr/m²/h w 30% HNO₃ — temp. 93° — czas 42 h.

W próbach na korozję międzykrystaliczną przeprowadzonych w roztworze siarczanu miedzi, w kwasie siarkowym w temp. ok. 95°, otrzymano pewne różnice w zachowaniu się badanych gatunków stali, mianowicie:

stal krajowa dała stratę średnio 0,0395 gr/m²/h
pierwszy gatunek szwedzkiej 0,0534 „
drugi „ „ 0,0179 „

Próbki spawane acetylenem dały stratę najwyższą w stali krajowej, zaś obie szwedzkie zachowały się jednakowo, spawanie zaś elektryczne wykazało stratę analogiczną do próbek niespawanych (tabela 2).

Jakkolwiek badania te nie wykazały całkowicie jednolitego charakteru tych zjawisk, jednak wnosząc z tego można, że równie krajowe jak i obce mają te same zalety, wzgl. wady. Badania tego

Tabela 2.

	materiał niespawany	materiał spawany acetylenem	materiał spawany elektrycz.
Stal krajowa	0,0395	0,485—1,20	0,066
Stalszwedzka I	0,0534	0,274	0,0713
Stalszwedzka II	0,0179	0,287	0,0270

Straty w $\text{gr/m}^2/\text{h}$ w H_2SO_4 z dodatkiem CuSO_4 — temp. 93° — czas 42 h.

rodzaju jak powyżej opisane nie dają żadnych cyfr gwarancyjnych dla zachowania się tworzywa w aparaturze, jednak dają orientację i porównanie z materiałami już stosowanymi w danym ośrodku.

D) Przeróbka technologiczna.

Podczas przeróbki warsztatowej zasadniczych różnic w zachowaniu się porównywanych gatunków stali nie widzimy, gdyż tak zagraniczne jak i krajowe — o ile są tylko tego samego typu — wykazują te same własności i muszą być w ten sam ostrożny sposób traktowane. Nic łatwiejszego bowiem jak zepsuć cenną kwasoodporność tych stopów przez fałszywe zastosowanie obróbki zimnej a szczególnie gorącej. Źle dobrana temperatura ogrzewania lub nienależyty proces spawania może doprowadzić w konsekwencji do szybkiego zniszczenia wykonanych w ten sposób elementów w ich praktycznym użyciu. Zastosowanie stali niewrażliwych na procesy termiczne uwalnia przetwórcę w wysokim stopniu od wielu ostrożności i polepsza własności wykonanej aparatury, jednak procesom technologicznym, którym stopy te podlegają podczas wykonania warsztatowego należy poświęcać więcej uwagi niż przy innych tworzywach.

E) Zachowanie się w czynnikach chemicznych przemysłu azotowego.

Dla każdej fabryki chemicznej najważniejszą jest rzeczą jak się dane tworzywo zachowuje w praktycznym użyciu.

Jeżeli chodzi o zastosowanie omawianych stali w przemyśle azotowym, to użycie ich zaczyna się od produkcji kwasu azotowego i kończy się na różnych produktach stałych. I okazuje się, że najniewinniejszym w swym działaniu na te stopy jest właśnie kwas azotowy. Stale te i to o składzie podstawowym — zachowują się przez szereg lat zupełnie dobrze w różnych koncentracjach — z wyjątkiem gorącego stężonego — jeżeli zachowamy ostrożność w przeróbce warsztatowej. Zachodziły bowiem wypadki, że po kilkuletnim używaniu zaczęły korodować szybko na rurach szwy spawane. Okazało się, że są to spoiny nawęglone przy spa-

waniu acetylenem. W innym znowu wypadku przy zastosowaniu stali typowej przeprowadzono wyginanie brzegów na gorąco pod kołnierze luźne. Miejsca te zostały skorodowane przez wilgotne tlenki azotu w ciągu dwu lat. Gdy zaś przedmioty przy wykonywaniu potraktowano w warsztacie w sposób należyty, nie było tego rodzaju niespodzianek. W gorącym kwasie stężonym stale te nie utrzymują się należycie i muszą być zastąpione glinem, również odpowiednio przerabianym w warsztacie.

W siarczanie amonu zachowanie tych stali zależy od wielu czynników tak natury chemicznej jak i mechanicznej. Działanie chemiczne na to tworzywo zależy od temperatury roztworu wzgl. od koncentracji kwasu siarkowego, — mechaniczne zaś od poprzedniej przeróbki warsztatowej. Jak wiadomo siarczany różnego rodzaju działają wybitnie wzdłuż granic kryształów i powodują szybką korozję międzykryształiczną. Dlatego też jedną z prób na wytrzymałość tych stali na ten rodzaj korozji odbywa się w siarczanie miedzi.

Siarczan amonu nie jest pod tym względem wyjątkiem i w tym wypadku przeróbka tworzywa na gorąco gra odnośną rolę. Przy wykonywaniu aparatury musi się zwrócić baczną uwagę na ogrzewanie stali przy różnych przeginaniach, przy doborze metody spawania itp. Niewłaściwie dobrana przeróbka technologiczna skrócić może czas trwania aparatury w wybitny sposób. Stosować więc należy stale niewrażliwe na żarzenie. Zwrócić należy również uwagę na to, że stale kwasoodporne zawierające molibden ulegają szybciej korozji międzykryształicznej. W każdym razie stosowanie stali kwasoodpornych do tego celu pozwoliło podnieść długotrwałość aparatury wielokrotnie i tworzywo to wyparło z powodzeniem inne metale, jak specjalne nawet brązy i metal Monela. W porównaniu ze stalami typu podstawowego dają stale złożone jeszcze wielokrotnie lepsze wyniki.

Azotan wapnia wywołuje w stalach typowych kruchość podobną do występującej w ługu sodowym. Pęknięcia spowodowane utratą ciągliwości występują w pierwszej linii w miejscach ogrzanych (np. przez spawanie) i następnie natężonych mechanicznie. Zjawisko to zaobserwowano również w tym czynniku w żelazie. Środkiem zaradczym na to jest odpowiednia konstrukcja, któraaby pozwalała na pewne odkształcenie sprężyste oraz dobór stali niewrażliwych na ogrzewanie. I w tym ośrodku wypiera stal kwasoodporna inne metale jak miedź, glin i to w tych miejscach, gdzie zastosowane zostały one dla swych cennych własności, jak np. przewodnictwo cieplne w wyparkach. Straty przez korozję były tak znaczne, że opłaciło się zmienić konstrukcję i tworzywo

o gorszym przewodnictwie jakim jest stal kwasoodporna.

Inne związki amonowe nie wywierają charakterystycznych wpływów na te stale z wyjątkiem chlorku amonu, którego działanie ani stale podstawowego gatunku ani ze stosowanymi u nas dodatkami stopowymi na ogół nie wytrzymują i muszą być zastąpione przez stopy bardziej złożone.

Wszystkie powyższe uwagi odnoszą się zarówno do tworzywa krajowego jak i zagranicznego, gdyż stale nasze nie ustępują w żadnym razie obcym, jeżeli są stosowane w równorzędnej jakości.

Wnioski.

Wszystko co dorychczas zostało powiedziane odnosiło się do gatunków wykonywanych w kraju i do zagranicznych równorzędnych naszym. Nie wynika z tego jednak, ażeby zagranicą nie było gatunków lepszych od omówionych wyżej. Niektóre huty jak Böhler, Avesta, Krupp, produkują gatunki, które stosowane są tam, gdzie ze względu na silną korozję lub też ze względu na stosunkowo małe rozpuszczanie się, jednak psujące własności produktu — gatunki podstawowe nie mogą być użyte. W wypadkach tych stosować musimy stopy bardziej złożone, w których ilość składników stopowych dochodzi do 10 (SAS8) i w których poza poprzednio w składzie podstawowym podanymi, spotykamy Cu, Co, Mo, Ta, Nb. — Stale te mają większą wytrzymałość mechaniczną i nierównie wyższą odporność na korozję tak powierzchniową jak i międzykryształiczną. W tym kierunku zwrócić winny być wysiłki naszych hut, ażeby uniezależnić nas od materiałów zagranicznych. Jest to bowiem w dziale naszych gatunków stali kwasoodpornych największa luka i możliwość dyskwalifikowania naszych stali w ogólności.

Dalsze sprawy odnoszą się nie tyle do przemysłu hutniczego jak raczej do przemysłu przetwórczego. Jest to mianowicie kwestia wyrobu rur bez szwu, blach walcowanych na zimno oraz materiału dwuwarstwowego. Wyrób rur bez szwu jest najważniejszą obecnie sprawą w tej dziedzinie, gdyż wobec ich braku na rynku krajowym istnieje konieczność sprowadzenia ich z zagranicy. Rury spawane a następnie szlifowane i przeciągane — wykonywane w kraju — nie są w stanie zastąpić rur bez szwu tak ze względu na obróbkę warsztatową jak i na zachowanie się w aparaturze technicznej. Półśrodki stosowane przy fabrykacji tych rur u nas w kraju nie zastąpią normalnej produkcji, a podwyższają jedynie cenę produktów krajowych

w porównaniu z obcymi i dają nierealny obraz istotnego stanu rzeczy.

Zajęcie się tym działem produkcji zasadniczo należy do naszego przemysłu rurskiego, gdyż największe nawet huty europejskie jak Krupp, Böhler czy Poldi same nie wykonują tych rur.

Wspomiano poprzednio o blachach walcowanych na zimno. Kwestia ich wyrobu leży mniej może w interesie przemysłu chemicznego jak mechanicznego; są to bowiem blachy cienkie, które przez bajcowanie a następnie walcowanie na zimno mogą być użyte z powodzeniem na różne pokrycia itp. rzeczy bez dalszej apretury. Wyrób ich w kraju byłby bardzo celowy, gdyż spopularyzowałby stosowanie tworzywa kwasoodpornego w tym dziale przemysłu.

Trzecim — może najmniej dotychczas znaczącym brakiem w naszych półfabrykatch — jest materiał dwuwarstwowy, tzw. compound. Jest to jak wiadomo cienka warstwa stali kwasoodpornej nałożona drogą zgrzewania na żelazo zlewne. Zgrzewanie to według informacji ze źródeł szwedzkich odbywa się już od bloku, do którego po wypełnieniu warstwą stali kwasoodpornej wlewa się żelazo zlewne, następnie przecina podłużnie i walcuje w blachy. Warstwa stali kwasoodpornej wynosi ok. 1 m/m przy łącznej grubości 4 m/m i dokładnie jest związana z żelazem. Materiał taki może być z powodzeniem używany wszędzie tam, gdzie mamy czynniki stosunkowo mało agresywne i gdzie niewielka powierzchnia kwasotrwała wystarczy. Zwrócić jednak należy uwagę na dwuwarstwowość tego tworzywa przy konstruowaniu i wykonaniu elementów, ażeby przez nieostrożny zabieg nie uszkodzić własności materiału.

Dalszym działem już produktów gotowych, który powinniśmy rozwinąć jest sprawa amatur i pomp kwasotrwałych. Ponieważ mamy odpowiednio tworzywo i wykonujemy poprawnie odlewy z niego, wskazane byłoby rozszerzenie działu budowy amatur krajowych przez stosowanie ich zamiast zagranicznych. Obecne konstrukcje krajowe nie pozostawiają nic do życzenia i mogą być z powodzeniem używane zamiast sprowadzanych.

Co do pomp odśrodkowych kwasoodpornych, których przemysł chemiczny używa w dużych ilościach — to sprawa ich wyrobu nie została jeszcze definitywnie rozwiązana. Istniejące próbne modele, które pracują poprawnie nie są zasadniczo produkcją na skalę handlową, są jednak dowodem, że i w tej dziedzinie są realne możliwości rozbudowy i przy odpowiednim poparciu doświadczeniami ze strony przemysłu chemicznego możemy się spodziewać dodatnich wyników i uniezależnić się od zagranicy.

Stale ognioodporne i specjalne.

Jakkolwiek stale ognioodporne nie wchodzą w zakres niniejszego tematu, jednak godzi się wspomnieć o nich ze względu na zainteresowanie się nimi przemysłu chemicznego i uniezależnienia się od dostaw zagranicznych. W kraju wykonywany jest jedynie jeden gatunek o przybliżonym składzie $\text{Cr} = 22\%$, $\text{Ni} = 20\%$ — odporny na temperaturę do 1100° . W wielu jednak wypadkach żąda się wyższej odporności i huty zagraniczne mają gatunki o wyższej zawartości wspomnianych składników lub też innych dodatków, które z powodzeniem stawiane im warunki wytrzymują. Zaznaczyć należy, że niektóre tworzywa ognioodporne nie ulegają również działaniu wodoru pod ciśnieniem, co jest rzeczą bardzo ważną dla różnych syntez pod ciśnieniem w obecności wodoru. Takie jednak nie są w kraju produkowane.

Zaznaczyć wypada, że stal kwasoodporna 18/8 może być stosowana z dobrymi wynikami do tem-

peratury 700° — jako tworzywo ognioodporne. Poważną luką w dziedzinie tworzyw metalowych jest brak odpowiednich stopów odpornych na działanie gorącego kwasu solnego i wilgotnego chloru. W kierunku tym robione są ostatnio próby w różnych hutach tak europejskich jak i amerykańskich i sprawy tej dotychczas definitywnie nie rozwiązano. Polecany stop o składzie ok. 60% Ni 21/29% Mo — przy reszcie żelaza, jakkolwiek w kwasie zimnym, zachowuje się całkowicie dobrze — w temperaturze wyższej traci szybko swe własności. Poza tym stopy te mają niekorzystne własności technologiczne. Chociaż jak poprzednio zaznaczono — sprawa ta nie została dotychczas dodatnio rozwiązana — jednak i u nas wskazane byłoby zainteresowanie się tymi badaniami i prowadzenie prób, ażeby w tym dziale przemysłu chemicznego zastąpić stosowane obecnie materiały o niekorzystnych własnościach, — stopami metalowymi.

Inż. JAWOREK MIECZYŚLAW
Z. F. Z. A. Mościce.

Spawanie stali kwasoodpornych

Wstęp.

W odróżnieniu od przemysłu maszynowego, w którym przeważnie względy wytrzymałościowe grają podstawową rolę w doborze materiałów, przemysł chemiczny stawia dodatkowe jeszcze żądanie, któremu sprostać musi konstruktor chemicznej aparatury. Wymaganie to wysuwa się często na pierwszy plan i decyduje o wyborze odpowiedniego tworzywa. Tym decydującym warunkiem jest odporność materiału na działania korozyjne czynników chemicznych, które mają być pomieszczone w danej aparaturze. Z tego też powodu w tym przemyśle stosowana jest większa ilość gatunków tworzyw, niż w przemyśle maszynowym. Często materiały te pochodzenia niemetalicznego mają cały szereg wad, które utrudniają wykonanie elementu, a stosuje się je tylko dlatego, aby zapewnić aparaturze trwałość i odpowiednią szczelność kosztem innych zalet, jak wytrzymałość, ciągliwość, obrabialność i inne. Poszukiwania jednak za odpowiednimi stopami metalowymi nie ustawały i w konsekwencji doprowadziły do wytworzenia gatunków stali, które przy dobrych własnościach konstrukcyjnych posiadają dużą odporność na korozję. Stale te mają za podstawę strukturę austenityczną, wywołaną stosunkowo znaczną zawartością niklu i chromu. W ostatnim czasie znormalizowano do pewnego stopnia ilości składników w tych stalach i ustalono ich zawartość na 18% Cr i 8% Ni przy zawartości węgla ok. $0,1\%$ i niewielkiej ilości,

bo maksimum $0,5\%$ Mn i Si. Stopy te ze względu na procentową zawartość chromu i niklu, noszą nazwę stali kwasoodpornych 18/8. Są to gatunki znane pod nazwami: Kruppa V2A, Avesta 832, Firth'a Staybrite, — z krajowych zaś: huty Pokój KNR, huty Batory Argentit. Podane stopy stanowią podstawowe gatunki stali kwasoodpornych, z których zależnie od potrzeb czy to chemicznych (odporność na korozję w danej gałęzi przemysłu), czy to ze względu na odporność na procesy technologiczne (spawanie, ogrzewanie) rozwinięły się bardziej złożone gatunki tych stali. Te ostatnie mają dodatkowe składniki stopowe, jak Mo, Cu, Ta, Ti, Nb.

Dwa pierwsze dodatki stosowane są dla podniesienia odporności na korozję w odpowiednich czynnikach chemicznych; trzy dalsze zaś dla osiągnięcia trwałości karbidów chromu w czasie koniecznego często ogrzewania w temp. $600\text{--}900^\circ$. Dla uzyskania tego samego efektu stosuje się często niższą zawartość węgla od $0,07\%$. Konieczność stosowania tych składników uzasadniona będzie niżej.

Mając do dyspozycji odpowiedni materiał, dalszą sprawą, którą należało rozwiązać, była jego przeróbka technologiczna. Własności bowiem tych stali odbiegają w pewnej mierze od własności normalnych stali węglistych.

Z pośród licznych procesów technologicznych wysunęła się na pierwszy plan sprawa łączenia półfabrykatów na poszczególne elementy

aparatury chemicznej. Nitowanie, tak powszechnie swego czasu stosowane w konstrukcjach żelaznych nie dawało dobrych rezultatów ze względu na trudności, które przy łączeniu i następnym uszczelnianiu szwów nitowych występowały. Zwrócono się wtedy do metody, która się w międzyczasie silnie rozwinęła, dając wszędzie zadowalające wyniki, mianowicie do spawania.

Metoda ta pod swoimi różnymi postaciami dała w tym wypadku wyniki pierwszorzędne i można obecnie bez przesady powiedzieć, że aparatura chemiczna kwasoodporna jest z reguły spawana. Uzyskano przez to nie tylko doskonały sposób wytrzymałego i szczelnego łączenia, ale również oszczędności tak na robociźnie jako też na samym materiale, które przy stosunkowo wysokiej jego cenie są wcale pokaźne.

Poniżej opisane będą trzy metody spawania stali kwasoodpornej najczęściej spotykane a mianowicie: acetylenowe, elektryczne łukowe i wodorem atomowym, oraz skutki jakie one wywierają tak na własności materiału spawanego, jako też spoin.

Uwagi ogólne.

Zanim do tego przystąpimy, podane zostaną różnice między własnościami zwyczajnego żelaza zlewego a stali kwasoodpornych, a to ze względu na to, że wywołują one także różnice w zachowaniu się tych materiałów podczas spawania i odpowiednio następstwa po spawaniu.

Tabela 1.

Własności fizyczne	Żelazo	Stal 18/8
temperatura topliwości	1500	1400
przewodnictwo cieplne w kal/cm sek. 1°	0,1665	0,05
ciepło właściwe w Kal/kg	0,111	0,12
rozszerzalność cieplna $\beta \cdot 10^{-6}$	12,5	16—18

Własności powyższe świadczą, że materiał ten:

1. łatwiej się topi od żelaza, gdyż:
 - a) posiada niższą temperaturę topliwości,
 - b) trudniej przewodzi ciepło,
2. ogrzany zaś, silnie się deformuje.

Jaki skutek wywierają poszczególne te własności na przebieg spawania, podane zostanie w opisie poszczególnych metod. Zacniemy więc od metody najwcześniej zastosowanej do stali kwasoodpornych. Metodą tą jest:

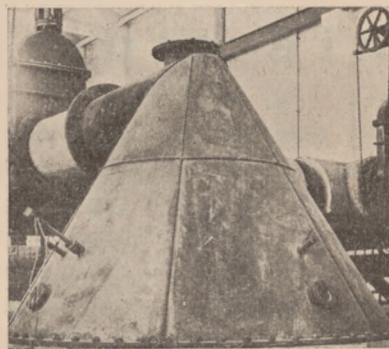
Spawanie acetylenowe.

Zasadniczo metoda ta może być stosowana do wszystkich grubości blach i do każdego ele-

mentu konstrukcyjnego. Uniemożliwienie jej użycia pochodzić może przede wszystkim ze strony deformacji, które w tym wypadku występują w stopniu silniejszym niż w innych metodach i które należy usuwać drogą różnych sposobów kompensacji. Czasem jednak ze względów konstrukcyjnych nie da się tego skutecznie i wtedy możemy otrzymać wyniki niezadowalające. Jednakowoż całkowite uniemożliwienie wyrównania deformacji występuje rzadko i dodatnie wyniki spawania zależą od odpowiedniego przygotowania przedmiotu do spawania.

Największe zniekształcenia występują przy spawaniu blach cienkich. Wskazane jest w tych razach wywinąć prostopadle do płaszczyzny i spawać na czole krawędzie przeznaczone do łączenia, co daje wyniki bardzo dobre. (Rys. 1). W razie niemożności użycia tego sposobu a przy konieczności spawania na styk, powstają sfalowania blach, które z trudnością można wyrównać. (Rys. 2).

Blachy od 2¹/₂, wzgl. 3 m/m w górę wykazują zniekształcenia tego rodzaju w stopniu nie-



Rys. 1*).



Rys. 2.

równie mniejszym i przygotowanie ich nie przedstawia większych różnic niż przy spawaniu blach żelaznych.

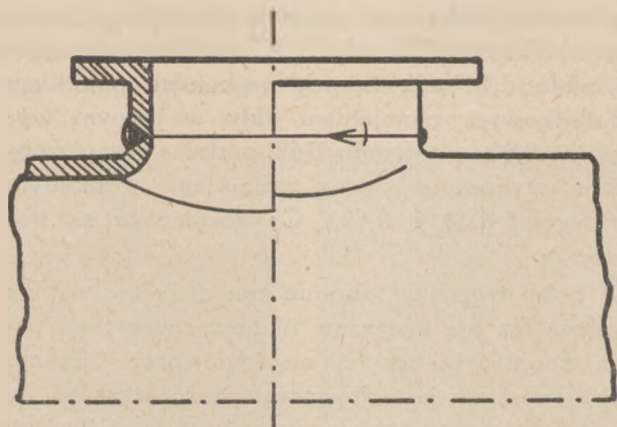
Jeżeli chodzi o łączenie wylotów rurowych na zbiornikach, wskazane jest wywiniecie ze ścian zbiornika prostopadłego kołnierza i dospawanie do niego rury na styk, dla uniknięcia spoiny pachwinowej, która deformuje ściany (rys. 3). W ogólności spoin pachwinowych należy unikać.

Ukosowanie przeprowadza się analogicznie jak przy żelazie, z tą tylko różnicą, że kąt nachylenia brzegów ścinanych może być mniejszy i zmniejszający się w miarę zwiększania się grubości blach, z powodu łatwiejszej topliwości i lepszego wypełniania spoiny. Wstępne spinanie względnie klinowanie spoiny przeprowadza się jak przy żelazie. Odstęp między krawędziami spawanymi powinien wynosić 2 do 3 m/m przy brzegu, od którego spawanie zaczynamy i nachylenie krawędzi do siebie

*) Patrz omówienie rysunków na końcu artykułu.

powinno wynosić 2,0 do 2,5% dla uniknięcia zachodzenia blach na siebie.

Po odpowiednim przygotowaniu przedmiotu przystępujemy do wyboru palnika. Palnik powi-



Rys. 3.

nien być o jedną wielkość mniejszy od palnika używanego do spawania żelaza tej samej grubości. Przy przedmiotach o bardzo małych wymiarach lub ścianach bardzo cienkich, gdzie możliwości ogrzania przedmiotu są duże można użyć palnika najmniejszego z normalnego kompletu.

Podstawowe znaczenie dla spawania acetylenem ma właściwe uregulowanie płomienia. O ile bowiem nadmiar tlenu jest szkodliwy, gdyż daje spoinę porowatą, co jest widoczne i łatwe do skontrolowania, o tyle nadmiar acetyleny daje spoinę nawęgloną, twardą, mało ciągliwą i mało odporną na korozję, a wykrycie tych błędów jest trudniejsze. Całkowite uniknięcie nawęglenia spoiny jest niemożliwe, jednak należy się starać o doprowadzenie jak najmniejszej ilości węgla z płomienia. Dobrze uregulowany płomień powinien posiadać stożek wewnętrzny ostro odcinający się, jednak nie utleniający, tak by przy najmniejszym nadmiarze acetyleny dawał strefę przejściową nieostrą. Tak uregulowany płomień nie powinien wprowadzać do spoiny więcej węgla nad 0,2% (w wyjątkowych wypadkach nawet mniej). Jest to na ogół trudne do osiągnięcia i spoiny posiadają normalnie więcej niż powyżej podano węgla, pochodzącego ze spawania.

Stożek w czasie spawania nie powinien dotykać ani materiału spawanego ani spoiwa, gdyż wtedy nawęglenie wzrasta.

Jeżeli chodzi o spoiwo, to w zasadzie nie powinno ono mieć tego samego składu chemicznego co materiał spawany, lecz posiadać składniki szlachetne, a szczególnie chrom w nadmiarze. Ubywa bowiem podczas spawania ok. 2% Cr i 1% Ni ze składu spoiwa, jak to przy omawianiu zmian składu zostanie podane. O tym należy pamiętać przy doborze materiału na spoiwo. Często

zachodzi jednak konieczność użycia na spoiwo materiału jaki znajduje się pod ręką, a więc najczęściej odcinków blach; wtedy trzeba się liczyć z mniejszą odpornością spoiny na korozję.

Stosowanie jakichkolwiek topników nie jest potrzebne. Polecane do tego celu pasty czy proszki nie spełniają swego zadania, lecz przeciwnie zanieczyszczają spoinę. Monnypenny¹⁾ tłumaczy to tym, że tlenki chromu i niklu niechętnie łączą się ze związkami stosowanymi na topniki. Jako topnik tlenków chromu ma służyć w tym wypadku zawarty w stali krzem, którego ilość nie powinna być niższą niż 0,2%²⁾.

Spawania nie rozpoczyna się od brzegu blach, lecz w odstępie 80 do 100 mm dla uniknięcia rozrywania spoiny przy stygnięciu. Materiał topi się szybko, tak że dla poprawiania wykonania spoiny trzeba spawacza o dużej wprawie.

Spawanie jednostronne jest zasadniczo łatwiejsze do wykonania niż dwustronne, gdyż przy większych wymiarach ścian natężenie występujące przy stygnięciu kompensuje dużą ciągliwość materiału (spawanego). Gorzej przedstawia się sprawa spoin dwustronnych. Tutaj zachodzi zjawisko tego rodzaju, że przy wykonywaniu strony drugiej spoiny, spoina już wykonana (na stronie pierwszej) jest mniej ciągliwa, a kurcząc się może spowodować pęknięcie wcześniej nałożonej. Naprawy pęknięć rzadko dają wyniki dodatnie.

Poza powyżej opisaną metodą przepisywaną przez huty omawianych stali i powszechnie stosowaną, opracowało Centralne Biuro Acetyleny i Spawania Autogenowego w Paryżu, inną metodę³⁾ — polegającą na tym, że poza normalnym płomieniem acetylenowo-tlenowym, stosowany jest dodatkowo płomień acetylenowo-powietrzny. Płomień ten otrzymuje się przy pomocy dodatkowego palnika, dokręconego do palnika głównego. Cel tego płomienia jest podtrzymywanie temperatury na spojonym elemencie i zapobieganie szybkiemu ostygnięciu spoiny oraz chronienie powierzchni metalu przed utlenieniem. Polecane również jest stosowanie specjalnego proszku dla rozpuszczenia tlenków topionego metalu.

Zalety tej metody mogą występować jedynie w wypadku spawania blach grubszych, gdzie niebezpieczeństwo pęknięcia spoiny jest duże. Wtedy powolne stygnięcie może zapobiegać pękaniu. Poza tym metoda ta nie przedstawia zalet innych natomiast

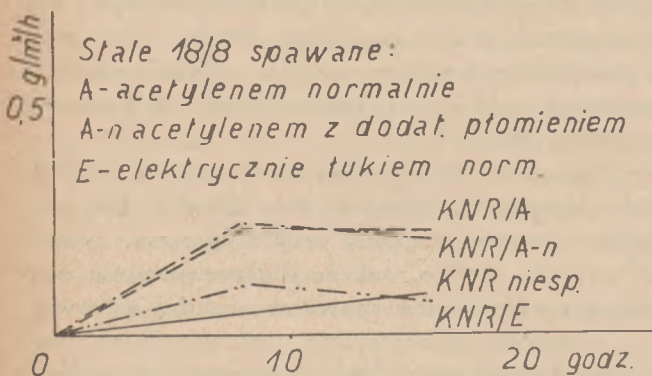
¹⁾ Monnypenny — Stainless iron and steel. London 1931

²⁾ Rapatz — Die Edelstähle. Berlin 1934.

³⁾ M. A. Boutté — La soudure autogène des aciers inoxydables — Revue du Nickel 1932 — nr 3.

Inż. Biernacki — Spawanie stali nierdzewnych, kwasoodpornych i ogniotrwałych — Spawanie i cięcie metali — 1935, nr 4.

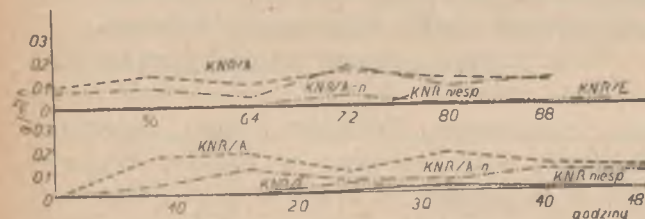
można jej przypisać następujące wady: większe zużycie acetyleny w dodatkowym palniku, trudniejsza manipulacja dwoma płomieniami oraz co najważniejsze — większe nagrzanie materiału spawanego, co jest bardzo groźne dla tych stali. Metoda ta nie zmniejsza ilości węgla w spoinie, ani też nie zaobserwowano objawów mniejszej korozji w elementach tą metodą spawanych (rys. 4 i 5).



Rys. 4. Straty stali 18/8 w 40%-owym HNO_3 — temp. wrzenia.

Przejdziemy obecnie skutki, jakie spawanie acetylenem wywołuje w przedmiocie spawanym a szczególnie w spoinie.

Jak poprzednio zaznaczono, pierwszą doniosłą w swych skutkach zmianą, jest nieuniknione



Rys. 5. Straty stali 18/8 w H_2SO_4 z dodatkiem CuSO_4 temp. wrzenia.

wprowadzenie do spoiny węgla. Przy normalnym, poprzednio opisanym ustawieniu palnika, otrzymano następujące zmiany w składzie materiału.

Tabela 2.

	% C	Si	Mn	Ni	Cr
spoiwo . .	0,14	0,58	0,76	10,40	18,39
spoina . . .	0,29	0,42	0,65	9,58	16,62

Jak z powyższego wynika, wzrost ilości węgla jest bardzo wyraźny, natomiast zawartości innych składników spadają w stosunkowo niewielkim stopniu.

Wyżej podana zawartość węgla w spoinie, nie jest stała, gdyż jak zaznaczono poprzednio

zależy ona od ustawienia palnika i pracy spawacza i może wahać się w dość szerokich granicach, niezależnie od konstrukcji palnika: czy jest pojedynczy, czy z dodatkowym płomieniem. Wykonane analizy na węgiel, w szeregu spoin dały wyniki od 0,25 — 0,73% C podczas gdy spoiwo miało 0,14% C. Spoiny wykonane palnikiem z dodatkowym płomieniem dały w jednym wypadku 0,20 — w drugim 0,62, podczas gdy równocześnie wykonane spoiny palnikiem normalnym dały wyniki 0,22 i 0,63% C; różnice te są bez znaczenia.

Ilość węgla w spoinie ma duży wpływ na twardość i z nią związane niebezpieczeństwo pęknięcia spoiny, co w tej metodzie przy łączeniu blach grubszych jest zjawiskiem dość częstym. Ze wzrostem twardości spada silnie obrabialność spoin.

Dla uzyskania dat wytrzymałościowych wykonano szereg połączeń blach 5 m/m grubości i otrzymano następujące wyniki:

Tabela 3.

materiał	zawartość C w spoinie	granica płynności kg/mm^2	granica wytrzymałości kg/mm^2	wydłużenie A_5 z $\%$	Uwaga
niespawany	0,12	29,95	64,65	59,50	
spawany płomieniem normalnym		32,05	62,0	33,6	zerwany na spoinie
	0,29	30,3	63,8	50,0	zerwany poza spoiną
spawany płomieniem z nadmiarem acetyleny		31,4	59,0	29,4	zerwany na spoinie
	0,61	29,8	63,1	50,5	zerwany poza spoiną

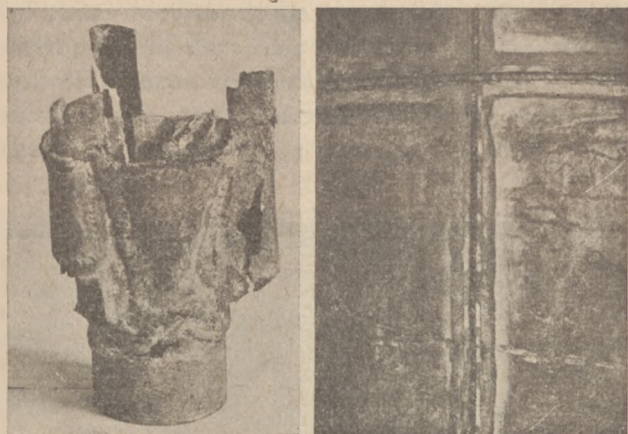
Wyniki powyższe świadczą, że tą drogą łączenia — jeżeli chodzi o wytrzymałość — można otrzymać rezultaty bardzo dobre i to bez względu na to, jaka jest zawartość węgla w spoinie. Próbkki zerwane na spoinie świadczą, że spoina mniej wytrzymała została niedokładnie wykonana. Średnie wartości z szeregu podobnych prób połączeń wykonanych acetylenem dały wahania: od 85 — 100% wytrzymałości materiału pełnego przy próbkach zerwanych na spoinie i 94 — 101% przy pęknięciach poza spoiną.

Liczb otrzymanych na wydłużanie nie można brać pod uwagę, gdyż w zasadzie materiał rodzimy jako bardziej ciągliwy, wydłużał się bardziej.

Spadek zawartości krzemu a specjalnie manganu, wpływa korzystnie na odporność chemiczną, jak okazało się z porównania stali o podobnej

zawartości C, Ni, Cr a mniejszych Si i Mn. Spadek wartości Cr i Ni jest niepożądany właśnie ze względu na powyższą odporność i powinien być wyrównany odpowiednim dobozem spoiwa.

Ujemną stroną spawania acetylenem jest stosunkowo długie nagrzewanie przedmiotu podczas tego procesu. Nagrzewanie to powoduje,



Rys. 6.

Rys. 7.

w strefie ogrzanej do temperatury od 600 — 900°, wydzielanie się chromu z roztworu stałego i łączenie się jego z węglem na węgliki, osadzające się na granicy ziarn. Zjawisko to wywołuje zmniejszenie ilości chromu w roztworze a zatem mniejszą odporność chemiczną i powstawanie struktury niejednorodnej, która w odpowiednim elektrolicie tworzy ogniwa powodujące korozję. Korozja w tych warunkach postępuje wzdłuż granic ziarn i wywołuje rozpad materiału. Jest to t. zw. korozja międzykrystaliczna. W wielu wypadkach powierzchnia materiału w ten sposób zniszczonego nie wykazuje uszkodzeń, częściej jednak następuje również nagryzanie powierzchniowe w tych miejscach wcześniej niż w miejscach nieprzegrzanych.

Zjawisko tej korozji występuje najczęściej w elementach aparatury zawierającej roztwory



Rys. 8.

Rys. 9.

związków siarki. Załączone fotografie (rys. 6, 7, 8, 9) przedstawiają części aparatury chemicznej zniszczone z powodu przegrzania materiału. Naprawa tego rodzaju uszkodzeń jest naogół bardzo kłopotliwa i trudna.

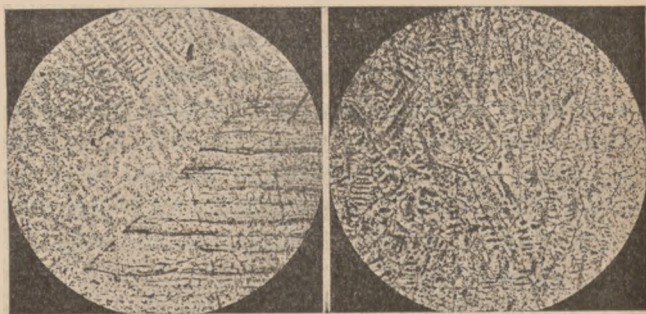
Najbardziej celowym środkiem zaradczym byłoby wyżarzanie przedmiotu po spawaniu w temperaturze powyżej 1000° celem przeprowadzenia chromu i węgla do roztworu, jednak proces ten niezawsze da się zastosować ze względu na brak albo całkowity albo odpowiednio wielkich urządzeń.

Drugim środkiem zapobiegającym korozji międzykrystalicznej jest zastosowanie stali niewrażliwych na spawanie, a mianowicie posiadających w swym składzie — poza składnikami podanymi



Rys. 10.

Rys. 11.



Rys. 12.

Rys. 13.

na wstępie — Ti, Ta, Nb, lub też zawartość węgla mniejszą niż 0,07%. Stale te jednak są normalnie droższe od omawianych. Oba powyższe sposoby zaradzenia złemu dostosowują tworzywo do procesu spawania. Można jednak rzecz odwrócić i dostosować sposób spawania do tworzywa przez dobór odpowiedniej metody.

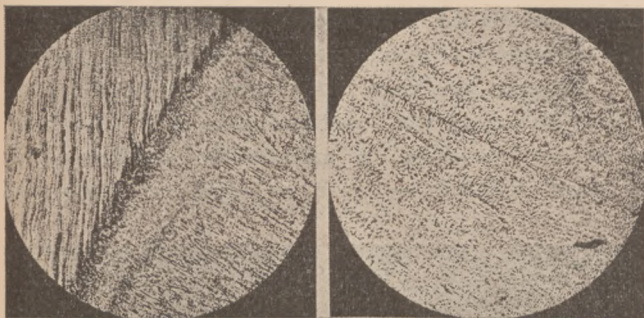
Okazało się bowiem, że niżej opisane metody elektrycznego spawania: łukowo i wodorem atomowym, nie wykazują tej wady w tak wybitnym stopniu co spawanie acetylenem.

Spawanie elektryczne łukowe.

Metoda ta w swym wykonaniu nie wykazuje takich różnic między omawianym gatunkiem stali

a żelazem zlewnym co spawanie acetylenowe i — co za tym idzie — takich trudności na jakie się tam natrafia.

Przygotowanie przedmiotu do spawania nie różni się zupełnie od przygotowania żelaza. Ukosowanie można stosować powyżej 5 a nawet 6 mm grubości blach, gdyż materiał łatwo przetapia się głębiej. Konieczny jest kilkumilimetrový odstęp



Rys. 14.

Rys. 15.

między krawędziami, co zresztą rozumie się samo przez się. Deformacje są przy tej metodzie minimalne, gdyż nagrzanie przedmiotu jest stosunkowo niewielkie i zlokalizowane do niewielkiej przestrzeni. Można więc w wielu wypadkach nie liczyć się z nimi wogóle, gdyż są wyrównane nie tylko ciągłością materiału ale też spoiny. Poza tym przy przygotowaniu przedmiotu obowiązują te same zasady co przy spawaniu żelaza.

Stosowane natężenie prądu jest z reguły niższe o 10 — 10 Amp. niż przy żelazie, gdyż omawiane stale łatwiej się topią od żelaza, jak już poprzednio wspomniano. Biegun dodatni łączy się zawsze z elektrodą a nie z przedmiotem jak przy żelazie. Przeciwnie łączenie biegunów nie daje dobrych wyników.

Z powyższego wynikałoby, że powinno się stosować do tego rodzaju spawania, prąd stały. Jednak w wielu wypadkach w razie braku zespołu do spawania prądem stałym, — można stosować prąd zmienny. Liczyć się wtedy trzeba z gorszym wykonaniem spoiny. (Rys. 16). W wypadku spawania prądem zmiennym otrzymuje się lepsze wyniki przy spawaniu blach cienkich do 3 mm niż przy grubszych, ze względu na wyższe napięcie w transformatorze; jednak i w tych razach spawanie prądem stałym daje lepsze wyniki.

Jeżeli chodzi o dobór elektrod, to sprawa ich jakości ma zasadnicze znaczenie. Podczas bowiem spawania zachodzą dwa następujące zjawiska, które wywierają duży wpływ na przebieg pracy. Pierwsze, to silne nagrzewanie się elektrody, drugie, to zmiana składu chemicznego, który jest wynikiem utlenienia składników. Nagrzewanie się elektrody spowodowane jest większym oporem

właściwym stali 18/8 niż żelaza, który dla stali 18/8 wynosi 0,70—0,80 dla żelaza zaś 0,11 Ohm mm²/m. W czasie spawania elektroda szybko nagrzewa się do czerwoności, coraz szybciej się topi i zająć mogą wypadki opadania dużych jej części na przedmiot spawany. Wypadki te zachodzą tym łatwiej, im gorzej wykonana jest powłoka elektrody, która stanowi niepożądaną izolację przeciw promieniowaniu ciepła z tworzywa elektrody, natomiast konieczna jest dla ochrony materiału przed utlenieniem w czasie stapiania, dla odprowadzenia tlenków ze spoiny na jej powierzchnię oraz dla ochrony spoiny przed gwałtownym stygnięciem. Ażeby więc



Rys. 16.

uniknąć zbytniego nagrzewania się elektrody, powinna powłoka umożliwiać do pewnego stopnia odprowadzanie ciepła. Jeżeli jednak tego zadania nie spełnia należy długie elektrody dzielić na dwie części lub też wogóle wykonywać je krótsze, co już niektóre wytwórnie elektrod wprowadziły. Można też powlekać elektrody w ten sposób, że niepowleczone miejsce dla ujęcia w szczypce pozostawia się w środku drutu, a nie na końcu. Po stopieniu więc jednej strony odwraca się elektrodę i stapia drugą. Sposoby te nie usuwają rozgrzewania, jednak zmniejszają je wydatnie. Odkładanie elektrody w czasie pracy celem jej ochłodzenia nie doprowadza do celu, gdyż powłoka raz ogrzana odpada od drutu. Dobra powłoka powinna łatwo się topić, dawać szlakę dobrze wpływającą ze stopionej spoiny i dokładnie usuwać zanieczyszczenia, po ostygnięciu zaś łatwo odpryskiwać z powierzchni spawanej. Trzeba przyznać, że wszystkie powłoki wprowadzonych dotychczas elektrod posiadają te zalety.

Ze składu chemicznego elektrody ubywa — podobnie jak przy spawaniu acetylenem — pewna ilość składników, jak podaje poniższe zestawienie, oraz wykres — rys. 17.

Tabela 4.

	C %	Ni	Cr	Si	Mn
spoiwo . .	0,14	10,01	18,01	0,46	0,57
spoina . . .	0,14	8,95	17,22	0,19	0,44

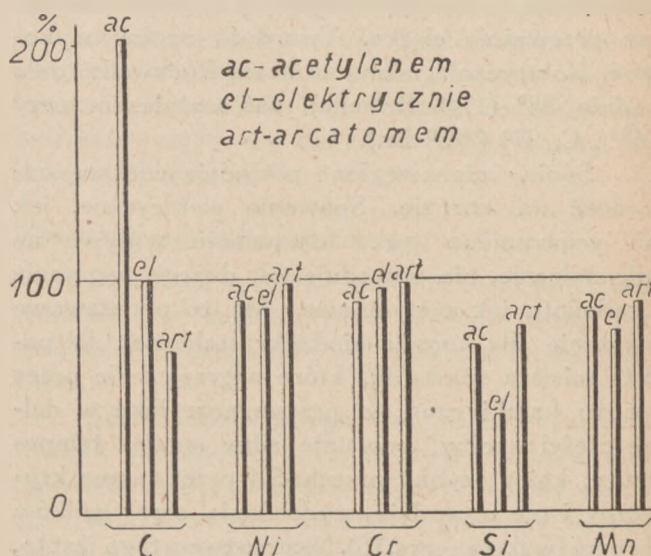
Podany powyżej, skład elektrody uwzględnia straty powstające przy spawaniu i dlatego przy ilościach wykazanych wspomnianą analizą nie powinny one mieć wpływu na odporność chemiczną spoiny.

Różnice w czasie spawania elektrycznie i acetylenem są bardzo wydatne i dochodzą w wielu wypadkach do stosunku 1:6 a nawet wyżej na korzyść łukowego. Spawanie np. 1 mb rury z blachy 3 mm trwa elektrycznie 5 minut, acetylenem zaś 33 minuty. Im przedmiot ma grubsze ściany, tym różnice są większe.

Możliwości zastosowania omawianej metody, są bardziej ograniczone niż przy spawaniu acetylenem. Spawanie bowiem daje dobre wyniki przy grubości blach 1,5 mm i w górę. Spawanie blach cieńszych natrafia na wielkie trudności. Zastosowanie w tym wypadku wywinięcia brzegów, daje rezultaty dodatnie.

Spawanie elektryczne blach cienkich jest ułatwione, jeżeli zespół spawalniczy przy małym natężeniu daje wyższe napięcie, co w nowszych typach zespołów często się spotyka.

Rys. 16 przedstawia blachy 1,5 mm grubości spawane 1) acetylenem, 2) prądem zmiennym, 3) prądem stałym, lecz z zespołu ze stałym



Rys. 17. Zmiany składników podczas spawania.

napięciem, 4) prądem stałym z zespołu, mającego przy małym amperażu napięcie podwyższone.

Z poprzednio podanego zestawienia składu spoiny wynika, że węgla nie przybywa zupełnie, gdyż niema źródła jego przyrostu. Ma to duży wpływ na własności tak mechaniczne jak i na odporność chemiczną.

Jeżeli chodzi o własności mechaniczne spoin to próby wykonane podobnie jak poprzednio przy spawaniu acetylenem dały następujące wyniki:

Tabela 5.

	Q kg/mm ²	R kg/mm ²	A ₅ %	
materiał niespaw.	29,95	64,65	59,50	
" spawany łukowo .	30,30	61,80	38,9	zerwany na spoinie
	30,40	63,5	55,5	zerwany poza spoiną
" spawany acetyl. .	32,05	62,0	36,6	zerwany na spoinie
	30,3	63,8	50,0	zerwany poza spoiną

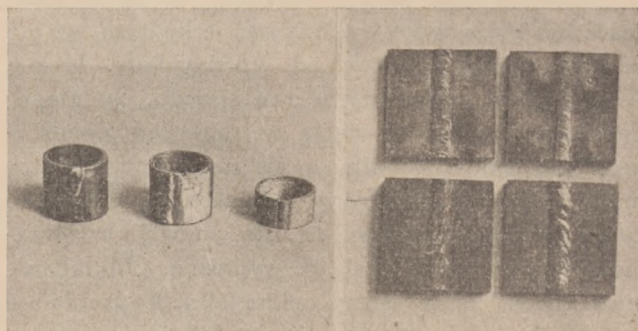
Większa ciągliwość spoiny ma to znaczenie, że szwy w ten sposób wykonane nie wykazują pęknięć a w razie niedokładności spawania istnieje możliwość łatwej naprawy.

Dalszym następstwem niezwiększenia się ilości węgla w spoinie jest jej mała twardość. Ułatwia to w znacznym stopniu obróbkę spoiny w przeciwieństwie do spawania acetylenem, gdzie obróbka jest przeważnie ciężka. Twardość spoiny wykonanej elektrycznie mierzona skalą Rockwella dała średnio 88° (174° Brinella), zaś acetylenem przy 0,63% C, 97° (223° Br.).

Spoiny nienawęglone posiadają większą odporność na korozję. Spawanie elektryczne, jak już wspomniano przy omawianiu wpływu na odkształcenie, nie powoduje tak dużego nagrzania przedmiotu jak acetylenowe. Ma to podstawowe znaczenie dla korozji międzykrystalicznej. W pobliżu miejsca spawania, które nagrzewa się przez bardzo krótki czas po przesunięciu łuku w dalsze części spoiny, powstaje silny spadek temperatury, który szybko przechodzi przez zakres krytyczny i nie powoduje wydzielania się węglików chromu (wykres — rys. 18). Następnym tego jest to, że korozja międzykrystaliczna tych połączeń jest stosunkowo niewielka i niebezpieczeństwo kruszenia się materiałów jest bezporównania mniejsze (fot. rys. 19 i 20 oraz wykresy rys. 21 i 22).

Ma to duży wpływ na konserwację urządzeń

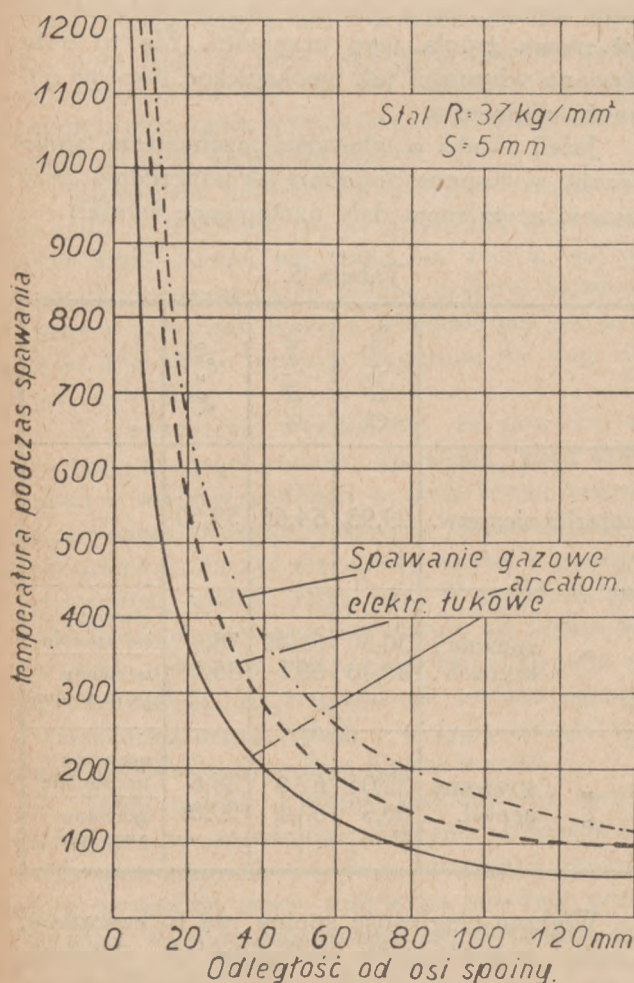
wykonanych tą drogą. Wprowadzenie bowiem spawania łukowego podwyższa użytkowość wykonanych elementów o czas kilka, a nawet



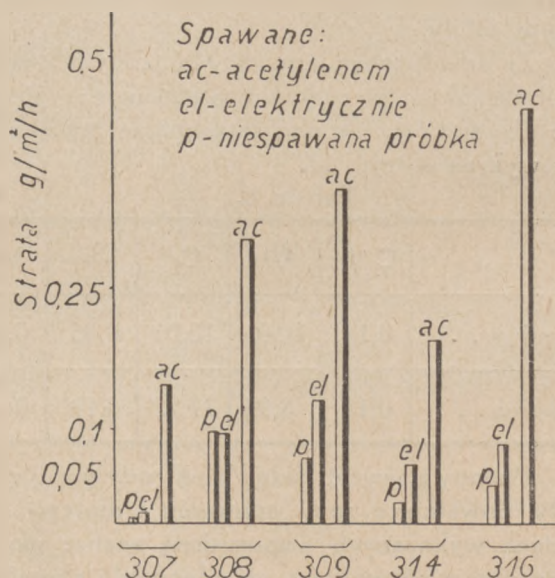
Rys. 19.

Rys. 20.

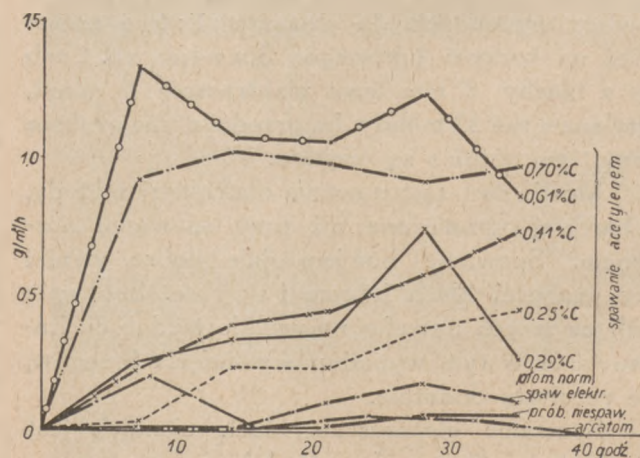
kilkanastokrotnie dłuższy w porównaniu z elementami spawanymi acetylenem (próbki na rys. 19), co bezpośrednio wpływa na koszty związane nie



Rys. 18.



Rys. 21. Straty różnych stali w 35% HNO_3 — temp. 930°C .
średnio 307 z 28 h — inne z 42 h.



Rys. 22. Straty stali 18/8 w H_2SO_4 z dodatkiem CuSO_4
temp. wrzenia.

tylko z naprawami, lecz również z ruchem; (straty podczas postoju aparatury i ponownego rozruchu).

Reasumując powyższe, należy stwierdzić następujące zalety spawania łukowego:

1. łatwiejsze przygotowanie do spawania,
2. łatwiejsza technika wykonania połączeń,
3. mniejsze odkształcenia,
4. brak nawęglenia spoiny, co pociąga za

sobą:

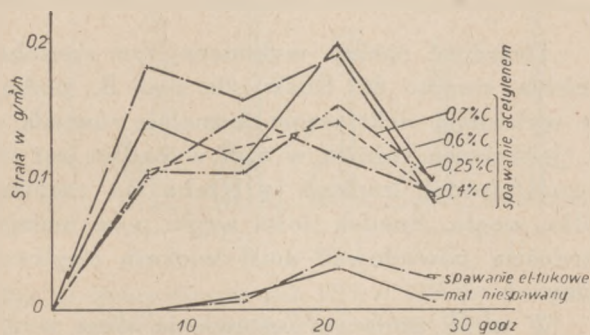
- a) twardość równą materiałowi niespawanemu,
- b) obrabialność spoiny,
- c) dużą ciągliwość i brak pęknięć,
- d) mniejszą korozję powierzchniową i mię-

dykrystaliczną.

5. ekonomia czasu spawania.

Za słabe strony tej metody uważać należy:

1. bardziej ograniczony zakres zastosowania,



Rys. 23. Straty w 35% HNO₃ — temp. 95°.

2. konieczność stosowania elektrod powlekanych,

3. trudność spawania prądem zmiennym.

Na zakończenie opisu spawania łukowego zwrócić trzeba uwagę na fakt, który czasem w konstrukcjach aparatury chemicznej zachodzi, mianowicie możliwość łączenia dwu rodzajów materiału dla wykonania pewnego elementu np. zbiornika ze stali kwasoodpornej z płaszczem ze stali węglistej lub żelaza zlewnego. Połączenie tych dwu gatunków stali mogłoby nastręczać duże trudności konstrukcyjne przy stosowaniu dławików, specjalnych kołnierzy itp. elementów. Przy zastosowaniu spawania łukowego, można połączenie to w znaczny sposób

uproszczyć przez dospawanie kołnierza żelaznego do ściany ze stali kwasoodp. (rys. 24). Połączenie to wykonuje się dobrą powlekaną elektrodą żelazną, lub też kwasoodporną (drożej) i nie przedstawia to znaczniejszych trudności. Spoiwo łączy się dokładnie i szczelnie tak z częścią stalową jak i żelazną. Zastosowanie tego rodzaju rozwiązywania konstrukcyjnego ma duży wpływ na koszty wytwórcze aparatury.

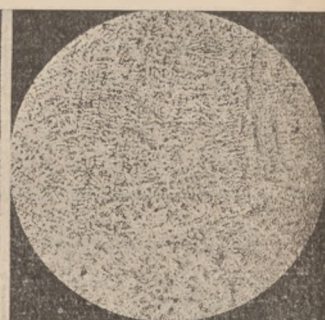
Spawanie wodorem atomowym.

Powyższa metoda znana również pod nazwą Arcatom, jest zalecana przez niektóre firmy, jako specjalnie nadająca się do spawania omawianych stali.

Jak wiadomo polega ona, na rozszczepieniu wodoru drobinowego na atomowy w łuku elektrycznym, który powstaje między dwiema elektrodami wolframowymi. Zmiana ta powstaje kosztem ciepła, które wywiązuje się w tym łuku. Wodór atomowy uderzając o metal przeznaczony do spawania zamienia się z powrotem na drobinowy, oddając równocześnie ciepło przemiany. Ciepło to podnosi lokalnie temperaturę przedmiotu i doprowadza go do stopnienia. Równocześnie wodór stanowi warstwę ochronną przed utlenianiem się spoiny i spoiwa. To ostatnie doprowadzone jest do spoiny podobnie jak przy spawaniu acetylenem. Prąd do elektrod prowadzony jest z transformatora, w którym natężenie jest regulowane stopniowo, zależnie od potrzeby. Wodór wprowadza się do łuku pod niewielkim ciśnieniem z butli.



Rys. 25.

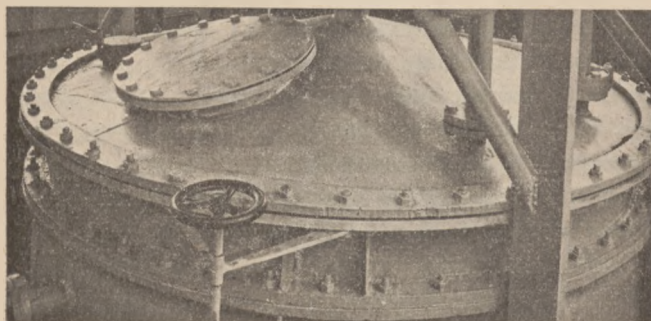


Rys. 26.

Jako strony dodatnie tej metody należy podkreślić:

1. większa możliwość regulacji temperatury płomienia, niż przy zwyczajnym spawaniu elektrycznym łukowym. Można ją bowiem regulować natężeniem prądu na transformatorze i odległością łuku od spoiny.

2. brak nawęglenia spoiny wskutek braku źródła dodatkowego węgla. Niema więc tych następstw nawęglania, jakie występują przy spawaniu acetylenem.



Rys. 24.

3. brak konieczności stosowania elektrody powlekanej jako spoiwa, gdyż płomień posiada ochronną atmosferę wodoru, która nie dopuszcza do tworzenia się szkodliwych dla spoiny tlenków.

Powyższe zalety pozwalają:

1. na zastosowanie tej metody bez trudności spawania blach cieńszych niż przy spawaniu łukowym normalnym. Przy spawaniu przedmiotów wykonanych z blach grubszych istnieje możliwość dokładniejszego wykonania spoiny niż przy metodzie łukowej, gdzie prawie równomierna szybkość topienia się elektrody zmusza do odpowiedniej szybkości nakładania spoiwa. W wypadku spawania podobnych elementów metodą Arcatom można szybkość nakładania spoiny stosować do szybkości topienia się materiału spawanego i wykonać ją dokładniej.

2. nienawęglenie spoiny pociąga za sobą te wszystkie korzyści, których nie daje spawanie acetylenowe. Spoiny w ten sposób wykonane wykazują więc: dużą ciągliwość, małą twardość a zatem łatwą obrabialność i brak niebezpieczeństwa pęknięć a przede wszystkim większą kwasoodporność (wykresy strat w roztworze CuSO_4 — rys. 22).

Zmiana składu chemicznego spoiwa i wykonanej spoiny wykazuje, że ze składu ubywają składniki w stopniu mniejszym, niż przy metodach innych. Zmiana składu wykonanych spoin przedstawia się następująco:

Tabela 6.

	% C	Ni	Cr	Mn	Si
spoiwo . .	0,20	9,93	18,14	0,71	0,56
spoina. . .	0,14	9,72	17,86	0,64	0,45

Spadek składników spoiwa przy spawaniu omawianymi trzema metodami podaje orientacyjnie wykres — rys. 17.

Mała zmiana składu dodatków szlachetnych przy systemie Arcatom jest jej zaletą, gdyż można bez żadnych zastrzeżeń używać do spawania odcińków materiału spawanego, podczas gdy przy spawaniu acetylenem, gdzie spadek składników jest większy, musimy się liczyć w tym wypadku z pogorszeniem się własności spoiny lub też używać spoiwa specjalnego. Przy normalnym zaś spawaniu łukowym musimy z reguły używać elektrod, których skład chemiczny musi uwzględniać straty występujące przy spawaniu. Rozumie się samo przez się, że dłuższy okres nagrzewania przedmiotu spawanego spowoduje większe straty

od podanych, jednak dłuższe ogrzewanie nie może być poczytywane za zaletę spawania.

Jeżeli chodzi o stosunkowo duży ubytek węgla ze spoiwa to trzeba stwierdzić, że w omawianej metodzie, jak w żadnej innej istnieją idealne warunki do jego łączenia się z wodorem na metan i do uchodzenia.

Wytrzymałość wykonanych próbek przedstawia się następująco:

Tabela 7.

	Q—kg/mm ²	R—kg/mm ²	A ₅ x ^{0/0}
materiał nie-spawany	29,95	64,65	59,50
materiał spawany	33,20	58,30	27,10

Twardość spoiny wykonanej tym sposobem wyniosła średnio 86° Rockwella skali B, podczas gdy wykonana elektrycznie normalnie równała się 88°. Jakkolwiek różnica w tym wypadku jest nieznaczna, jednak zapisać ją trzeba na rachunek ubytku węgla. Spadek ilości węgla poza mniejszą twardością powodować musi większą ciągliwość spoiny.

W wyżej podanym zestawieniu dane wydłużenia pozornie przeczą temu lecz trzeba liczyć się z tym, że do pomiaru ciągliwości użyto nie samych spoin lecz i blach łączonych. O ile więc i średnia wytrzymałość i wydłużenie są mniejsze niż w materiale pełnym i próbkach innych metod, tłumaczy się to tym, że spoina wydłużyła się bardziej niż materiał łączony i prędzej nastąpiło przerwanie. Przypuszczenie to potwierdza się tym, że — o ile przy innych metodach część próbek pękała na spoinie, część zaś poza nią — próbki wykonane tą metodą (wykonano 15 prób) pękały wszystkie na spoinie i wszystkie dawały wyniki podobne do wyżej podanych. Zjawisko to należy mieć na uwadze przy projektowaniu urządzeń spawanych tą metodą.

Próbki poddane działaniu korozji międzykrystalicznej nie wykazują strat takich jak spawane acetylenem, jakkolwiek wykazują naogół większe niż próbki spawane elektrycznie. (Rys. 22 i 27). Powód tej różnicy leży w tym, że nagrzanie podczas tego spawania jest większe niż przy elektrycznym, o wiele zaś mniejsze niż przy acetylenowym. Ważne jest to w wypadku działania czynników korodujących wzdłuż granic ziarn.

W wypadkach korozji powierzchniowej małe straty tłumaczy się tym, że spoina jest nienawęglona i struktura jest bardziej jednorodna, gdyż składników szlachetnych ubywa mało. Metoda ta

jest więc z powyższych względów godna polecenia. Nie należy jej jednak przeceniać, gdyż są czynniki, które należy brać pod uwagę przy jej używaniu. Do tych — pomijając koszty inwestycyjne — w pierwszej linii należy wyższy koszt eksploatacji niż przy innych metodach, a specjalnie elektrycz-

wniosku, że przy istniejącym urządzeniu do normalnego spawania łukowego prądem stałym w zastosowaniu do przedmiotów o wymiarach grubszych, urządzenie to mogłoby być do pewnego stopnia nierentujące się. Jeżeli zaś chodzi o przedmioty o wymiarach cieńszych, jest ono polecenia godne tak długo, jak długo metoda spawania łukowego lub oporowego nie ma tam jeszcze większego zastosowania. W wielu bowiem wypadkach ta ostatnia metoda mogłaby być z powodzeniem zastosowana.

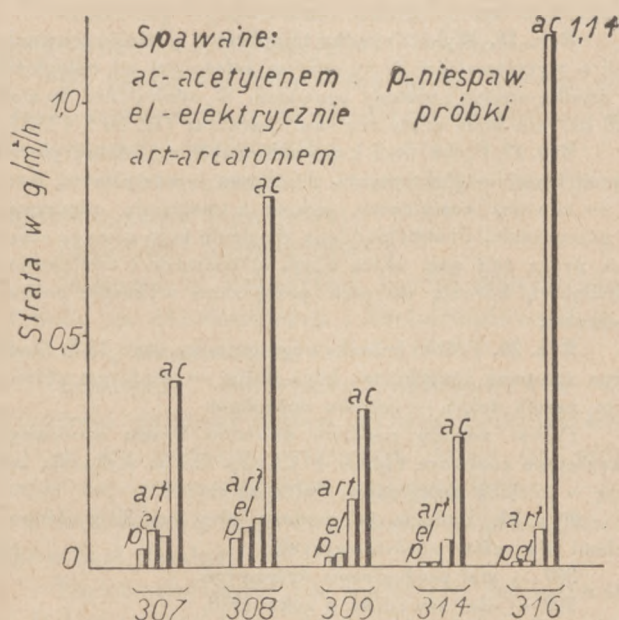
Przecinanie.

Ze względu na wysoką temperaturę topliwości tlenków niklu i chromu, o wiele wyższą od topliwości tlenków żelaza (temperatura topliwości tlenków niklu = 1660° , tlenków chromu Cr_2O_3 = 1990°) nie może być mowy, w wypadku przecinania stali kwasoodpornych, o używaniu palnika do cięcia jak przy żelazie zlewnym. Trudność tę obchodzi się w sposób podobny jak przy cięciu żeliwa, mianowicie przez zastosowanie palnika do przetapiania. Daje to rezultaty zupełnie zadowalające, jakkolwiek bez tych korzyści jakie mamy przy zastosowaniu cięcia tlenem. Potrzebny jest dłuższy czas na przecinanie, powstaje szersza szczelina i trudność przecinania przedmiotów o wymiarach grubszych. Poza tym liczyć się należy z przegrzaniem materiału do temperatur krytycznych wzdłuż granic cięcia i z późniejszą korozją w tych miejscach jak wskazuje fot. 6.

Mimo, że sposób powyższy nie jest ideałem w technice przecinania stali kwasoodpornych, metoda ta w wielu wypadkach rozwiązuje sprawę dzielenia tych stali w sposób bezkonkurencyjny, gdyż wszystkie inne przedstawiają większe trudności, szczególnie przy wycinaniu skomplikowanych profili.

Uwagi końcowe.

Dla ujęcia całości sprawy spawania stali kwasoodpornych należałoby uzupełnić istniejące w tej dziedzinie luki, ażeby udostępnić każdej metodzie zastosowanie. Brak bowiem dotychczas dobrych rozwiązań spawania łukowego prądem zmiennym oraz oporowo szwem ciągłym i punktowym. O tym ostatnim sposobie są wzmianki w literaturze zagranicznej o zastosowaniu prądu wysokiej częstotliwości dla skrócenia czasu ogrzewania i uniknięcia zmian strukturalnych. Zmiany te jednak nie wszędzie są niebezpieczne i liczenie się z nimi nie jest konieczne. Spawanie oporowe szwem ciągłym może dokładnie rozwiązać kwestię spawania blach cienkich o grubości 1 mm i mniej,



Rys. 27. Straty różnych stali 18/8 w H_2SO_4 z dodatkiem CuSO_4 — temp. 93°C — czas 35 h.

nej łukowej. Kwestią bowiem kalkulacji jest zestawienie cen elektrod wolframowych, które stosunkowo szybko się zużywają i dodatkowego wodoru i elektrod powlekanych, używanych w spawaniu elektrycznym.

Dalszą stroną ujemną jest dłuższy czas spawania. Ten jest mniej więcej dwa razy dłuższy niż przy spawaniu łukowym. Jakkolwiek pokrywa się stratę na czasie pewniejszym szwem, to jednak — o ile chodzi o wykonywanie spoiny — można przy odpowiedniej wprawie spawacza elektrycznego łukowego otrzymać spoiny pierwszorzędne, w niczym nie ustępujące wykonanym metodą Arcatom. Jeżeli zaś chodzi o wytrzymałość, to jak powyżej wykazano, należy liczyć się z jej mniejszą pewnością przy działaniu natężeń.

Względna jest również rzeczą sprawa poręczności pracy przy spawaniu wodorem atomowym. Podczas bowiem spawania spawacz ma obie ręce zajęte, trzymając w jednej ręce palnik, w drugiej spoiwo, a na głowie założoną maskę. Nieporęczność ta uwydatnia się szczególnie przy wykonywaniu spoin pachwinowych. Rzecz ta może w niektórych wypadkach mieć duży wpływ na koszty robocizny.

Po powyższym zestawieniu dobrych i mniej korzystnych stron tej metody można dojść do

które mogą mieć zastosowanie tam, gdzie chodzi o pokrycie lekkie, wytrzymałe mechanicznie i odporne na korozję.

Zastosowanie prądu zmiennego przez wykonanie odpowiednich transformatorów, które dawałyby wyniki lepsze niż istniejące, wypełniłoby lukę w tej dziedzinie.

Objaśnienie rysunków i wykresów.

Rys. 1. Pokrywa utleniacza amoniaku wykonana z 1 m/m blachy kwasoodpornej. Spoina na krawędziach wywiniętych, wykonana palnikiem acetylenowym.

Rys. 2. Rura o średnicy 800 m/m wykonana z 1 m/m blachy, spawana na styk acetylenem.

Rys. 4. Straty stali 18/8 spawanych acetylenem palnikiem normalnym i z płomieniem dodatkowym — w porównaniu z materiałem pełnym — działanie kwasu azotowego.

Rys. 5. Straty spoin jak w rys. 4 lecz w siarczanie miedzi.

Rys. 6. Stopa ejektora parowego, wykonanego z blachy kwasoodpornej, spawana acetylenem, zniszczonego przez korozję międzykrystaliczną.

Rys. 7. Korozja międzykrystaliczna wzdłuż spoiny wykonanej acetylenem.

Rys. 8. Korozja międzykrystaliczna wzdłuż granicy cięcia palnikiem.

Rys. 9. Zdjęcia mikroskopowe stali kwasotrwalej, zniszczonej korozją międzykrystaliczną.

Rys. 10 i 11. Spoina wykonana acetylenem normalnie. Nadwyżka węgla w spoinie = 0,15%. Rys. 10 przedstawia strefę przejściową, rys. 11 — spoinę w powiększeniu 100-krotnym.

Rys. 12 i 13. Spoina wykonana z nadmiarem acetyleny. Nadwyżka węgla w spoinie = 0,55%, rys. 12 strefa przejściowa, rys. 13 spoina powiększona 100 X.

Rys. 14 i 15. Spoina wykonana elektrycznie. Struktura strefy przejściowej rys. 14 i spoiny rys. 15 w powiększeniu 100-krotnym.

Rys. 16. Spoiny wykonane różnymi metodami elektryczno-łukowymi.

Rys. 17. Różnice w składzie spoiwa występujące podczas spawania różnymi metodami. Spoiwo przed spawaniem oznaczone 100%.

Wskazane jest przeprowadzenie racjonalnych prób w podanych kierunkach, co przyczyniłoby się do spopularyzowania spawania do omawianych materiałów i w wielu wypadkach umożliwiło ich użycie. Często bowiem mogą być niechętnie stosowane ze względu na trudności ich łączenia.

Rys. 18. Wykres spadku temperatur w czasie spawania stali o wytrzymałości 37 kg/mm² w zależności od odległości od środka spoiny i metody spawania. W odniesieniu do stali 18/8 krzywe będą miały ten sam charakter (TZ Nr 3/4 1935).

Rys. 19. Próbkki stali kwasoodpornych wykonane: pierwsza od lewej — elektrycznie, środkowa — acetylenem, trzecia — również acetylenem, jednak z materiału odpornego na przegrzanie. Próbkki poddane działaniu tego samego czynnika przez ten sam okres czasu w aparaturze technicznej. Największą korozję wskutek przegrzania wykazuje próbka środkowa.

Rys. 20. Próbkki jednakowego gatunku stali 18/8. Dwie górne spawane acetylenem, lewa dolna — wodorem atomowym, prawa dolna — łukowo normalnie.

Próbki zostały poddane działaniu kwasu azotowego a następnie roztworu H₂SO₄ + CuSO₄. Górne wykazują korozję w miejscu przegrzania, dolne są czyste.

Rys. 21. Badanie jak podano przy rys. 22 z różnymi stalami dla celów porównawczych.

307 — stal pochodzenia krajowego,

308 — stal szwedzka z roku 1928,

309 — „ „ z pieca indukcyjnego,

314 — „ „ z dodatkiem Mo i Cu,

316 — „ „ jak 308, lecz z roku 1934.

Rys. 22. Wyniki badania na korozję międzykrystaliczną próbek przedstawionych na rys. 10 spawanych różnymi metodami.

Rys. 23. Wyniki badania na korozję powierzchniową próbek przedstawionych na rys. 20 spawanych acetylenem i elektrycznie.

Rys. 24. Zbiornik wykonany ze stali kwasoodpornej z płaszczem zewnętrznym żelaznym. Kolnierz żelazny (dolny) połączony ze ścianą kwasoodporną spoiną elektryczną.

Rys. 25 i 26. Spoina wykonana wodorem atomowym. Strefa przejściowa, rys. 25, spoina powiększona 100 X rys. 26.

Rys. 27. Badania jak podano przy rys. 22 z różnymi gatunkami stali, wymienionymi przy rys. 21.

Dr Inż. JERZY KONARZEWSKI

Ceramik Docent Pol. Warszawskiej i Akad. Górniczej w Krakowie. Kierownik Fabryki Wyróbów Ogniotrwałych Giesche S. A.

Przemysł materiałów ogniotrwałych w Polsce

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Materiałami ogniotrwałymi nazywamy takie materiały ceramiczne, które mogą przez dostatecznie długi okres czasu wytrzymać jednocześnie działanie wysokiej temperatury, obciążeń mechanicznych i działania chemicznego ogrzewanych substancji. Przeważającą część materiałów ogniotrwałych stosuje się do budowy różnych typów pieców przemysłowych. Znaczne ilości

materiałów ogniotrwałych zużywa hutnictwo metali, przede wszystkim hutnictwo żelaza, jako materiału pomocniczego do czynności związanych z odlewaniem z ciekłego metalu wlewków czy też odlewów.

Ze względu na różnorodny charakter chemiczny substancji ogrzewanych w piecach przemysłowych nie może istnieć uniwersalny materiał

ogniotrwałe, dający się zastosować w każdym przypadku. Materiały ogniotrwałe stosowane w przemyśle są nimi tylko w ściśle określonych warunkach. Stąd wynika duża różnorodność materiałów ogniotrwałych i potrzeba ich klasyfikacji. Najbardziej celowa jest klasyfikacja według ich charakteru chemicznego.

Materiały ogniotrwałe dzielimy na materiały ogniotrwałe kwaśne, obojętne i zasadowe.

W przemyśle stosowane są w dużych ilościach, szczególnie o ile chodzi o przemysł w Polsce, materiały ogniotrwałe:

kwaśne: szamotowe, kwarcytowo-szamotowe i krzemionkowe (dynasowe)

zasadowe: magnezytowe.

Stosowanie materiałów ogniotrwałych obojętnych, np. chromitowych i karborundowych jest bardzo ograniczone.

Znaczenie materiałów ogniotrwałych dla przemysłu najlepiej można wyrazić twierdzeniem, że nie ma rodzaju przemysłu, który by mógł obejść się bez materiałów ogniotrwałych.

Dowodzenie tego twierdzenia w gronie techników jest zbędne.

Zapotrzebowanie na materiały ogniotrwałe w Polsce w ostatnim dziesięcioleciu podaje następujące zestawienie produkcji i importu:

Tabela 1.
Materiały szamotowe

Rok	Produkcja ton	Przywóz ton	Zapotrzebowanie ton
1926	45 000	16 954	61 954
1927	65 000	43 797	108 797
1928	85 000	44 726	129 726
1929	73 730	41 080	114 810
1930	63 984	21 542	85 526
1931	66 543	7 247	73 790
1932	27 370	1 892	29 262
1933	45 270	628	45 898
1934	72 517	1 145	73 662
1935	75 344	900	76 244
1936	81 023	2 244	83 267

Liczby podane w tabelach 1 i 2 dotyczą materiałów wypalonych. Ilość zużytych zapraw wynosi ok. 12% ilości materiałów wypalonych.

Wartość materiałów ogniotrwałych wyprodukowanych i przywiezionych w roku 1936 wyniosła ok. 14 000 000 zł, z czego przywóz wyniósł ok. 2 200 000 zł (bez surowców).

Do produkcji wymienionych materiałów ogniotrwałych stosuje się następujące surowce:

Do produkcji materiałów szamotowych: gliny ogniotrwałe o zawartości od 25% do 43% tlenku

Tabela 2.
Materiały krzemionkowe

Rok	Produkcja ton	Przywóz ton	Zapotrzebowanie ton
1926	—	17 018	17 018
1927	—	34 375	34 375
1928	—	36 356	36 356
1929	—	35 143	35 143
1930	13 467	18 849	32 316
1931	10 658	9 517	20 175
1932	5 635	1 780	7 415
1933	13 667	1 173	14 840
1934	14 398	124	14 523
1935	15 752	74	15 826
1936	17 878	231	18 109

Tabela 3.
Materiały magnezytowe

Rok	P r z y w ó z	
	cegły ton	magnezyt ton
1926	1 911	1 952
1927	3 748	3 423
1928	4 505	3 264
1929	4 019	3 885
1930	2 828	3 362
1931	2 973	3 110
1932	887	1 610
1933	2 124	2 044
1934	2 101	2 254
1935	2 689	2 210
1936	3 362	

glinu (w przeliczeniu na glinę wypaloną) i łupki ogniotrwałe o zawartości od 40 — 46% tlenku glinu. Tzw. szamot w postaci łomu z cegieł ogniotrwałych, łomu kapslowego i glin palonych otrzymuje się z tych samych surowców.

Do produkcji materiałów krzemionkowych: kwarcyty o zawartości powyżej 97%.

Do produkcji materiałów magnezytowych: magnezyt lub tlenek magnezu powyżej 85%.

Surowce do produkcji materiałów ogniotrwałych muszą posiadać nie tylko odpowiedni skład chemiczny, lecz i ściśle określone własności fizyczne.

Gliny ogniotrwałe muszą posiadać odpowiednią plastyczność, zdolność dawania po wysuszeniu i wypaleniu produktów o dużej wytrzymałości mechanicznej, o zwartej, możliwie mało porowatej budowie. Cechy te posiadają tylko te gliny, których głównym składnikiem jest minerał o składzie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Kwarcyty muszą posiadać zdolność dawania po wypaleniu produktów o zwartej budowie i taką budowę kryształów kwarcu, która ułatwia przemianę ich na krystobalit i trydymit. Cechy te posiadają kwarcyty o budowie drobnokrystalicznej, w których lepszczem, łączącym poszczególne kryształy kwarcu, jest bezpostaciowa krzemionka.

Magnezyty nie mogą zawierać skupień innych minerałów. Domieszki takie jak węglan wapnia, związki żelaza, glinu i krzemu muszą być rozmieszczone równomiernie.

Z surowców potrzebnych do produkcji materiałów ogniotrwałych Polska posiada w dużych ilościach i odpowiednim gatunku:

1. surowce do produkcji materiałów szamotowych o zawartości tlenku glinu nie wyższej od 36%.

2. surowce do produkcji materiałów krzemionkowych.

Nie ma natomiast w Polsce surowców:

1. do produkcji materiałów szamotowych o zawartości tlenku glinu powyżej 36%,

2. do produkcji materiałów magnezytowych.

Pokłady glin ogniotrwałych występują w największych skupieniach w okolicach Opoczna, Suchedniowa i Wąchocka. Warunki eksploatacji są prymitywne, lecz można dostać duże ilości dość równomiernego surowca o różnej zawartości tlenku glinu aż do 36%. W kopalniach tych można czasami znaleźć niewielkie ilości glin o zawartości tlenku glinu powyżej 36%, lecz pokłady te są nierównomierne, występują przypadkowo i nie mogą dać odpowiedniej ilości surowców.

Niewielkie ilości glin boksytowych, występujące w okolicach Siewierza (na północ od Będzina), mają nieraz zawartość tlenku glinu od 60—70%. Surowce te są jednak bardzo nierównomierne i nie posiadają cech typowych glin ogniotrwałych.

Kwarcyty występują w bardzo dużych ilościach w Górach Świętokrzyskich. Są to kwarcyty o wyraźnej budowie krystalicznej i niektóre z nich nadają się bardzo dobrze do produkcji materiałów krzemionkowych pod warunkiem dostosowania metod produkcji do cech tych surowców.

Kwarcyty tzw. bezpostaciowe występują w okolicach Ostrzeszowa. Pokłady te pod względem ilościowym są stosunkowo małe.

Pokładów magnezytu dotąd w Polsce nie znaleziono.

Przemysł materiałów ogniotrwałych w Polsce musi za tym sprowadzać w chwili obecnej:

1. gliny ogniotrwałe i łupki ogniotrwałe do produkcji materiałów szamotowych o zawartości tlenku glinu powyżej 36%,

2. magnezyt do produkcji materiałów magnezytowych.

Przywóz glin i łupków ogniotrwałych podaje tabela 4. Dane te obejmują surowce sprowadzane nie tylko przez fabryki materiałów ogniotrwałych, ale przez hutnictwo, szczególnie cynku i inne fabryki ceramiczne (fabryki fajansu i porcelany) i tym się tłumaczy bardzo duża ilość tych surowców w stosunku do produkcji materiałów szamotowych.

Tabela 4.

Przywóz ogniotrwałych glin i łupków

Rok	Ilość ton
1926	89 787
1927	113 541
1928	118 801
1929	105 792
1930	78 123
1931	68 695
1932	38 279
1933	38 720
1934	73 630
1935	77 983

Na razie w Polsce nie produkuje się materiałów magnezytowych. Całą ilość cegieł magnezytowych sprowadza się z zagranicy; wwozi się również znaczne ilości palonego magnezytu zużywanego przez hutnictwo żelaza. Ilości magnezytu palonego zużywanego w Polsce jako materiał ogniotrwały są mniejsze od podanych w tabeli 3, gdyż część magnezytu zużywa się do produkcji związków magnezytu.

Fabryki wyrobów ogniotrwałych w Polsce mogą produkować wszystkie rodzaje materiałów szamotowych i krzemionkowych. Zdolność produkcyjna fabryk jest wystarczająca, aby pokryć zapotrzebowanie przemysłu na te rodzaje wyrobów ogniotrwałych.

Poziom techniczny fabryk jest bardzo nierówny. Istnieje kilka fabryk o wysokim poziomie technicznym, których wyroby odpowiadają całkowicie dzisiejszym wymaganiom techniki. Duża ilość zakładów ma jednak urządzenia prymitywne i produkcja ich nie jest oparta o odpowiednio zorganizowane laboratoria ruchowe.

Stan ten powoduje, że jakość wyrobów ogniotrwałych produkowanych w Polsce jest bardzo niejednolita.

Maszyny do produkcji materiałów ogniotrwałych przemysł musi sprowadzać przeważnie z zagranicy. Maszyny wykonywane w kraju są oparte na licencjach zagranicznych.

Z punktu widzenia handlowego przemysł materiałów ogniotrwałych jest zupełnie nieorganizowany. Dotyczy to zarówno jakości wyborów (np. brak jest ustalonych typów gatunków) jak i cen.

Znamienną rzeczą jest również bardzo mała znajomość zasadniczych cech materiałów ogniotrwałych u odbiorców.

W dążeniu do samowystarczalności gospodarczej w dziedzinie materiałów ogniotrwałych i do podniesienia poziomu produkcji materiałów ogniotrwałych należy:

1. w dziedzinie produkcji materiałów szamotowych: przeprowadzić badania geologiczne w celu ustalenia, czy w Polsce występują duże pokłady glin i łupków ogniotrwałych o zawartości tlenu glinu powyżej 36%; badania te powinny być połączone z badaniami technologicznymi znalezionych surowców; ocena surowców jedynie na podstawie wyników analizy chemicznej może doprowadzić do błędnych wniosków. Dodatni wynik badań może częściowo lub całkowicie uniezależnić przemysł materiałów szamotowych od surowców zagranicznych; narazie należy liczyć się z koniecznością sprowadzania dużych ilości surowców szczególnie z Czechosłowacji i w mniejszej ilości z Niemiec;
2. w dziedzinie materiałów krzemionkowych:

zwiększyć stosowanie kwarcytów krajowych do produkcji tego typu materiałów ogniotrwałych, przystosowując odpowiednio metody produkcji; możliwość stosowania kwarcytów krajowych zależy w znacznej mierze od wyzyskania przeprowadzonych badań złóż kwarcytów i od usprawniania środków transportowych w okolicach, w których występują kwarcyty; sprowadzanie kwarcytów z zagranicy do produkcji cegieł krzemionkowych nie jest konieczne;

3. w dziedzinie materiałów magnezytowych: uruchomić produkcję cegieł magnezytowych opartą bądź to na surowcu przywożonym do Polski, bądź na tlenku magnezu, otrzymywanym w związku z przeróbką soli potasowych; jako materiał zastępczy dla cegieł magnezytowych można stosować cegły dolomitowe, których produkcja jest już uruchomiona na małą skalę; należy dążyć do szczegółowego opracowania możliwości stosowania cegieł dolomitowych w hutnictwie żelaza;

4. przyspieszyć sprawę normalizacji metod badania materiałów ogniotrwałych i norm jakości;

5. badania geologiczne pokładów glin ogniotrwałych, łupków ogniotrwałych i kwarcytów powinny być traktowane jako tak samo ważne, jak poszukiwanie rudy żelaznej, węgla, czy ropy.

Inż. K. SARNECKI i Mgr St. SZCZAWIŃSKI

Dokładność metod analitycznych w laboratoriach fabrycznych przemysłu metalurgicznego*)

(Odczyt wygłoszony dnia 2 maja 1937 r. na I Zjeździe Inżynierów Chemików w Warszawie).

Omawiane przez nas zagadnienie dokładności metod analitycznych odnosić się będzie do oznaczeń wykonywanych przez laboratoria chemiczne w przemyśle metalurgicznym.

Laboratoria takie — w przeciwieństwie do laboratoriów naukowo-badawczych lub ogólno-analitycznych, gdzie ma się do czynienia z badaniami najróżnorodniejszych materiałów — ograniczają się niemal wyłącznie do analizowania produktów zakładów przemysłowych, z którymi są związane, a więc do stopów metalicznych.

Ma się tutaj do czynienia z kilkunastu rodzajami stopów. Materiał seryjnie wykonywanych analiz jest ten sam, manipulacje ściśle jednakowe i powtarzane nieskończoną ilość razy przez laboranta. Jak w takich warunkach wyglądać powinna dokładność oznaczeń oto problem do rozwiązania, który próbujemy rozwiązać w niniejszym referacie. Aktualność zagadnienia podkreślają 3 punkty:

1. sprawa normalizacji metod. 2. wymagania kontroli fabrycznej. 3. usunięcie kwestii spornych między laboratorium i warsztatem.

1. W wydawanych lub będących w opracowaniu Polskich Normach Wojskowych metod analizy chemicznej metali i stopów metalicznych obok sposobu wykonania analizy podkreślana jest jej dokładność. Określenie dokładności stanowi niezbędne uzupełnienie metody i daje świadectwo jej wartości. Mamy na uwadze względ, że normy analizy trafiają przede wszystkim do laboratoriów fabrycznych i tam stanowią wzór dla masowo wykonywanych oznaczeń. Wobec tego precyzja, jaką dana metoda ma się wykazać musi być oparta na ścisłych, realnych i pewnych założeniach. Określenie jakiegokolwiek składnika wykonywane jest zwykle tylko raz i nie kontrolowane z braku czasu innymi metodami. Dokładność metody nie może opierać się tylko na doświadczeniach przeprowadzonych w specjalnie sprzyjających warunkach pracy labo-

*) Referat zgłoszony z ramienia Stowarzyszenia Technicznego Odlewników Polskich.

ratoriów badawczych, przeciwnie sprostac musi trudnym warunkom pracy laboratoriów fabrycznych.

2. Jednym z głównych czynników kwalifikujących odbiór materiału od oddziałów produkcyjnych jest analiza chemiczna. Zależność własności mechanicznych od składu chemicznego, specjalnie zaś rola niewielkich ilości składników dodatkowych celowo wprowadzonych do stopu lub występujących jako szkodliwe zanieczyszczenia czyni z laboratorium chemicznego czuły aparat kontrolny, którego dokładność wskazań nie może budzić żadnych wątpliwości.

3. Nadto wyraźnie podkreślamy, że w wypadku kolizji pomiędzy orzeczeniami laboratorium a opinią warsztatu co do zawartości poszczególnych składników musi istnieć dokładnie nakreślona granica, w której zawiera się błąd oznaczenia. Warsztat nie może żądać podawania składu chemicznego z dokładnościami większymi niż na to pozwalają metody i warunki pracy laboratorium fabrycznego, czynnik rozstrzygający spór między warsztatem a laboratorium nie może powoływać się na zupełnie niepraktycznie pomyślane określenie dokładności. W wielu wypadkach jak to później postaramy się dowieść takie zbyt wysoko posunięte dokładności znajdują się w Normach Polskich.

Przy precyzowaniu pojęcia stopnia dokładności nie przyjmujemy go jako odchylenia in plus czy in minus od pewnej przeciętnej wartości co odpowiadałoby średniemu błędowi doświadczenia, ale uważamy za bardziej celowe oznaczenie go jako rozpiętości pomiędzy skrajnymi wartościami uzyskanymi z analizy. Jeżeli mamy n oznaczeń o wartościach A_1, A_2, A_3, \dots rozpiętość oznaczenia wynosi $A_{\max} - A_{\min}$, wartość przeciętna $A_0 = \frac{\sum A}{n}$,

błąd poszczególnego oznaczenia $\alpha = A_0 - A$, średni błąd oznaczenia $\epsilon = \pm \frac{\sum \alpha}{n}$ lub ściślej

$$\epsilon = \pm \sqrt{\frac{\sum \alpha^2}{n-1}}$$

Liczba wyrażająca rozpiętość oznaczeń przemawia lepiej od liczby wyrażającej średni błąd doświadczenia. Widzi to każdy, kto ma przed sobą cyfry analizy i wie, że nie są one przeciętnymi z kilku wyników, lecz raz wykonanym oznaczeniem. Liczba ta wyraziście ilustruje zakres możliwych odchyleń.

Potrzeby fabryczne wymagają od laboratorium chemicznego wykonywania znacznych ilości analiz — szybko. Często od analizy próbki pobranej w czasie procesu zależy dalszy jego przebieg i kierunek. Również prawidłowy ruch produktów wymaga jak najszybszego kwalifikowania ma-

teriału jako dobry lub szmelcowy. Opóźnienie w dostarczeniu analizy wywołuje zakłócenie w prawidłowości tego obiegu. Jednocześnie spełnić wszystkie żądane warunki — szybkość, dokładność, wielkie ilości oznaczeń — w całej rozciągłości jest niemal niepodobieństwem. Dokładność wymaga starannego wykonania wszystkich kolejnych manipulacji co uzyskuje się kosztem czasu. W wypadku oznaczania składników występujących w niewielkich ilościach należy powiększać naważkę, zwiększa się przez to ilość użytych odczynników, a więc koszt oznaczenia, przedłuża czas oznaczenia (zwiększa czas trwania takich czynności jak rozpuszczenie, odparowanie, sączenie).

Seryjna praca pozwalająca na uzyskanie jak największej ilości oznaczeń, w pełnym tego słowa znaczeniu, jest możliwa tylko wtedy, kiedy mamy do czynienia z materiałem jednego gatunku o tym samym lub bliskim składzie chemicznym (np. brąz czy mosiądz), a więc kiedy czas trwania czynności chemicznych jest dla każdej próbki jednakowy. Próbka brązu fosforowego zawierająca około 1% P zachowywać się będzie odmiennie i równolegle z innymi brązami nie zdołamy jej oznaczyć.

Wielkość błędu zależeć będzie od procentowej zawartości składnika — przy określaniu glinu w stopach aluminiowych jako Al_2O_3 błąd oznaczenia wynosi przeszło 1% i tym samym czyni metodę nie nadającą się do użytku. Nie posiadamy jeszcze całkowicie pewnej i opanowanej metody oznaczania Al, która mogłaby zastąpić dotychczasową amoniakalną i dlatego przyjęte jest określenie Al z różnicy.

W doborze metod należy odstąpić od tych, które wymagają dłuższego czasu, skomplikowanej aparatury lub złożonych manipulacji.

Jak wiadomo metody wagowe uchodzą za najdokładniejsze. Na to jednak by doprowadzić szukany składnik do postaci, w której można go zważyć trzeba więcej czasu niż by go zmiareczkować lub oznaczyć kolorymetrycznie. Dlatego 2 ostatnie metody zyskują coraz szersze zastosowanie w analizie fabrycznej, mimo że zachodzić tu mogą stosunkowo większe błędy na skutek indywidualnych własności wzroku wykonywujących oznaczenia.

Jako niezbędne uzupełnienie metod pracy współczesnego racjonalnie prowadzonego laboratorium fabrycznego jest stosowanie próbek wzorcowych tzw. standartów. Najpierwsze były w użyciu standarty amerykańskie przyrządzane i sprzedawane przez „Bureau of Standards“ w Washingtonie. Instytucja ta daje całkowitą gwarancję składu chemicznego. W roku 1916 pojawiły się wzorce „British Chemical Standards“ w 1923 r. francuskie „Société française des echautillons — types pour

analizie". Poza tym spotykamy standardy niemieckie i rosyjskie. Wzorce pozwalają na stałą kontrolę metod stosowanych w laboratorium, służą do sprawdzenia miana lub wprowadzenia poprawek dla rozróżnień mianowanych, usprawniają działalność wykonywanych oznaczeń. Posiadane przez nas wzorce brytyjskie przedstawiają się jako drobne ziarenka metaliczne lub w poszczególnych wypadkach po prostu jako pył metaliczny. Takie doskonałe rozdrobnienie, niezmiernie trudne do uzyskania wraz z całkowitym wymieszaniem zapewnia doskonałą równomierność materiału. Jesteśmy w możności przedstawić bardzo obfity materiał cyfrowy odnośnie dokładności metod w postaci analiz dołączanych na specjalnych certyfikatach do prób wzorcowych „British Chemical Standards”. Dla usta-

na analizę stopów żelazkowych o osnowie ołowianej nie są jeszcze opracowane, istnieje natomiast norma na analizę twardego ołowiu tj. stopu zawierającego obok ołowiu ok. 8% Sb. Danych z tej normy użyć przeto można dla porównania z danymi zawartymi w tablicy 1. Ołów w polskiej normie $\frac{\text{PNW}}{\text{chem} - 53}$ oznaczają z ilości 0,5 g. jako chromian. Dokładność wyników mieści się w granicach $\pm 0,2\%$. Dla oznaczenia antymonu chemicy współpracujący z „British Chemical Standards” używają naważki od $\frac{1}{3} - 5$ g. Przy zawartości w metalu białym antymonu średnio 12,04% wyniki wahają się w granicach 0,29%. Stosowana w większości metoda jodometryczna lub bromianowa.

Tabela 1.
Stop żelazkowy — ołowiany

A n a l i t y k	Pb.	Sb.	Sn.	Cu	Fe	Bi	As	Zn
Grafith Daniel Londyn	82,91	12,02	4,62	0,31	0,03	0,01	0,06	0,02
Hardsman W. H. Glasgow	82,26	12,02	4,94	0,34	0,08	ślady	0,08	0,16
Pattison J. & H. S. Newcastle . .	82,67	12,00	4,57	0,31	0,09	0,03	0,08	0,04
Rindsdale & Co Middlesbrough .	82,90	12,03	4,74	0,31	0,04	0,03	0,04	0,03
Research Department Woolwich	82,60	12,20	4,48	0,29	0,08	0,03	0,05	0,08
United States Bureau of Stand..	82,89	11,91	4,67	0,31	0,03	0,06	0,06	0,04
Schneider & Co Paryż — le Creusot	82,93	12,02	4,49	0,38	0,05	ślady	0,05	0,10
Evans S. Ford Motor Co Manchest.	82,40	12,00	4,86	0,31	0,08	0,06	0,05	0,11
Hall H. C. Rolls-Royce Derby . .	82,70	12,10	4,16	0,42	0,05	0,03	0,04	0,08
Prever Dr. Laborat. Fiat. Turyn	82,20	12,10	4,83	0,33	0,07	0,06	0,05	0,10
średnia wartość	82,60	12,04	4,64	0,33	0,06	0,03	0,06	0,08
extrema	0,73	0,29	0,78	0,13	0,06	0,05	0,04	0,14

lenia składu chemicznego normalni brytyjskich powoływany jest cały szereg laboratoriów chemicznych: angielskich i zagranicznych, prywatnych i rządowych, wielkich zakładów przemysłowych i organizacji naukowych. Wymieniona na certyfikacie liczba instytucji współpracujących z „British Chemical Standards” w pracy analitycznej wynosi przeszło 60. Poza składem chemicznym mamy również podane metody analityczne. Porównanie podanych wyników, uzyskanych niewątpliwie z bardzo dużą dozą staranności jest niezmiernie charakterystyczne. Podajemy dla przykładu zestawienie analiz Białego metalu „A” o osnowie ołowianej (tabela 1) z podaniem rozbieżności jakie zachodzą między oznaczeniem poszczególnych składników jak również średnich z uzyskanych wyników.

Poszczególne analitycy wychodzą przy oznaczeniu składnika głównego tj. ołowiu z ilości, które wahają się od 0,25-5 g stosując oznaczenia ołowiu kilku metodami. Przy zawartości Pb średnio 82,6 wyniki wahają się w granicach 0,73%. Polskie normy

Antymon w normie polskiej oznaczają z ilości 1 g. przez miareczkowanie bromianem z dokładnością $\pm 0,1\%$. Cyna występująca w stopie standartowym w ilości średnio 4,64% daje rozpiętość w oznaczeniach wynoszącą 0,78. Jest to rozpiętość bardzo duża. W Polsce znajduje zastosowanie stop żelazkowy o składzie zbliżonym do omawianego metalu białego „A”, w warunkach odbiorczych tego materiału podane jako dopuszczalne odchylenie dolne od żądanej ilości 6% cyny — 0,5%, a zatem mniejsze niż wynosi ekstremum w oznaczeniach angielskich tj. 0,78. Możliwy jest zatem fakt, że wytop o najzupełniej prawidłowym składzie mógł być zakwestionowany przez nie jedno laboratorium. W tym wypadku istnieje jednak możliwość sprawdzenia dzięki temu, że wszystkie pozostałe składniki stopu są analizowane i błąd w oznaczeniu byłby wykazany przez brak odchylenia od normy u innych składników. Gorzej jest jeśli chodzi o to właśnie sprawdzenie w wypadku stopów aluminiowych. Jeżeli chodzi o zanieczyszczenia we wzor-

cowym białym metalu takie jak Fe, Bi, As i Zn to do analizy użyto ilości 10 krotnie większych niż dla składników głównych, dla dwóch wypadków Bi i Zn rozpiętości między oznaczeniami były większe niż wynosiła cała ilość składnika.

Tabela 2.
Żeliwo i stal. — Węgiel ogólny

Pol.N. Wojsk.		British Chemical Standards		
zawart. ‰	dokład. oznacz. ‰	Rodzaj materiału	zawart. ‰	extrema ‰
<0,5	±0,01	Stal węglista P	0,205	0,028
		Stal węglista M	0,228	0,022
		Stal marten. proc. zas. H	0,428	0,027
		Stal marten. proc. kw. N	0,170	0,019
		Stal z proc. zas. B 3 . . .	0,412	0,065
		Stal z proc. zas. B 4 . . .	0,404	0,052
		Stal z proc. kwaśn. O . .	0,325	0,062
		średnia	<0,5	0,039
>0,5	±0,02	Stal chromo-vanadowa	0,548	0,034
		Stal z proc. zasad. J . .	0,521	0,067
		Stal z proc. kwaśn. Q . .	0,676	0,065
		Stal z proc. kwaśn. S . .	0,905	0,053
		średnia	>0,5	0,055
		Żeliwo hematyt. A . . .	3,121	0,2
		Żeliwo chromo-nikl. . .	2,79	0,1

Omówimy teraz sprawę dokładności przy oznaczaniu poszczególnych składników żeliwa i stali. Tablica 2 zawiera zestawienie rozbieżności otrzymanych przy oznaczeniu węgla ogólnego w rozmaitych gatunkach żeliwa i stali. Każdy z poszczególnych rodzajów materiału był analizowany przez kilkunastu chemików. Podajemy otrzymane rozpiętości w oznaczeniach przy czym podkreślamy, że zależnie od zawartości węgla extrema również wykazywały wahania. I tak przy średniej zawartości C ogólnego poniżej 0,5‰ uzyskano najmniejszą rozpiętość 0,019‰ dla stali martenowskiej z procesu kwaśnego „N” zawierającej 0,170‰ C i największą 0,065‰ dla stali z procesu zasadowego „B3” zawierającej 0,412‰ C. Wyprowadziliśmy średnią rozpiętość, która wyniosła 0,039. Dla średniej zawartości C ogólnego powyżej 0,5‰ zauważyliśmy najmniejszą rozpiętość 0,034 dla stali chromo-vanadowej „V” zawierającej 0,548‰ C i największą 0,067 dla stali z procesu zasadowego „I” zawierającej 0,521‰ C. Wypadkowe ekstremum 0,055. Wreszcie dla większych zawartości C ok. 3‰ ekstremum wyniosło 0,15‰. Przy oznaczaniu węgla stosowano zawsze tę samą metodę spalania w strumieniu tlenu.

Obok zestawień zaczerpniętych z certyfikatów „British Chemical Standards” podajemy na tej tablicy błędy dopuszczalne przez Normy Polskie.

Tabela 3.
Żeliwo i stal

Składnik	Polskie Normy Wojsk.		British Chem. Stand.	
	zawartość ‰	dokładność oznacz. ‰	zawartość ‰	extrema ‰
Grafit		±0,1		0,17
Si	<0,25	±0,01	<0,25	0,021
	>0,25	±0,02	>0,25	0,11
S		±0,005	<0,05	0,01
P		±0,005	<0,1	0,007
			>0,1	0,031
Ni	<3	±0,02	<3	0,08
	>3	±0,1	>3	0,12
Mn	duże ilości	±0,002	<1	0,04
		±0,05		
As		±0,01		0,013
Cu		±0,01		0,029
Al	<0,5	±0,03		
	>0,5	±0,05	brak danych	

W dalszym ciągu na tabl. 3 podajemy zestawienia odchyleń uzyskiwanych dla innych składników żeliwa i stali, pomijając jednak wyszczególnienie pozycji i wyprowadzając średnie w sposób opisany przy oznaczaniu węgla ogólnego.

Zestawienie rozpiętości dla stopów miedzi w Polskich Normach Wojskowych i normalach brytyjskich znajdują się w tablicy 4 ogólnej zawierającej również wyniki uzyskane na podstawie naszych własnych doświadczeń. Przy stopach aluminium mamy lukę wywołaną przez brak opracowanych Norm Polskich na te stopy, istnieją tylko normy na analizę aluminium.

Dla uzupełnienia zestawień Norm Polskich Wojskowych i normali brytyjskich przeprowadziliśmy w laboratorium chemicznym Fabryki Metalurgicznej P. Z. Inż. obserwacje nad rozbieżnościami uzyskiwanymi w analizie. W toku normalnych zajęć codziennych otrzymali poszczególni laboranci dodatkowo próbki już naważone, złożone ze składników metalicznych występujących w proporcjach wagowych zbliżonych do najczęściej spotykanych stopów. Wychodziliśmy ze składników metalicznych największej czystości i przygotowaliśmy próbki ściśle jednakowe w takich ilościach by uzyskać szereg pełnych analiz materiałów następujących: stopu łożyskowego o osnowie ołowianej, mosiądzu, spiżu, brązu glinowego i stopu glinowego. Dla umożliwienia całkowitego i równomiernego rozpuszczenia poszczególnych metali jak również dokładnego naważenia użyliśmy nie wiórków borowych lecz opilek. Przy oznaczeniach nie staraliśmy się o zachowanie dalej posuniętych dokładności niż to ma normalnie miejsce jak również nie prowadziliśmy równoległych oznaczeń odrębnymi metodami, słowem uzyskano warunki

Tabela 4.
Zestawienie ogólne

Material		Cu	Pb	Sb	Sn	Zn	Al	Ni	Fe	Mg	Si	S	P	Mn	C og.	Graf.	As
Żeliwo	1										0,06	0,02	0,03	0,09	0,02		
	2										0,04	0,01	0,01	0,004	0,04	0,24	0,02
	3										0,11	0,01	0,03	0,04	0,15	0,17	0,013
Stal	1										0,07	0,01	0,002	0,05	0,02		
	2										0,04	0,01	0,01	0,004	0,02		
	3										0,11	0,01	0,007	0,04	0,039		
Spiż	1	0,26	0,23		0,38	0,12											
	2	0,1— —0,2	0,02— —0,4		0,1— —0,1	0,02— —0,1		0,1	0,02				0,01— —0,2				
	3	0,3	0,27		0,4	0,28							0,4				
Mo- siądz	1	0,14	0,18			0,3											
	2	0,1	0,02		0,02	0,1			0,02								
	3																
Brązal	1	0,47					0,11	0,31	0,28								
	2	0,1— —0,2	0,04			0,04	0,2— —0,4	0,1	0,06— —0,1					0,04— —0,2			
	3																
Stop alumi- niowy	1	0,2						0,02	0,03	0,23							
	2																
	3	0,19						0,39	0,04— —0,1	0,26	0,06— —0,26						
Stop łóży- skowy	1	0,12	0,61	0,49	0,18												
	2		0,4	0,2													
	3	0,13	0,73	0,29	0,78												

Objaśnienie kolejności oznaczeń.

1. Rozpiętości uzyskane z oznaczeń wykonanych w Laboratorium Chemicznym Fab. Met. P. Z. Inż.
2. Rozpiętości uzyskane przez zsumowanie odchyleń + i — przewidzianych przez Polskie Normy Wojskowe.
3. Rozpiętości wyprowadzone na podstawie certyfikatów „British Chemical Standards”.

identyczne z tymi w jakich analizuje się materiały produkcyjne. Dla wymienionych rodzajów materiału uzyskaliśmy wyniki, które pozwoliły nam ustalić rozpiętość w oznaczeniach ilości wyjściowych składników. Dla stali i żeliwa nie próbowaliśmy uciekać się do „sztucznych” zestawień o wiadomym składzie a to ze względu na specjalne trudności, ograniczyliśmy się jedynie do zestawienia równoległych prób.

Oczywiście cały ten materiał przedstawiony przez nas na podstawie niewielkiej ilości analiz jest za nikły żeby wyprowadzić zeń jakieś ostateczne cyfry, jednakże uzyskane rozpiętości oznaczeń bliższe są tym, które wyprowadziliśmy z normali brytyjskich aniżeli tego co znajdujemy w kwestii dokładności w Wojskowych Normach Polskich. Nie występuje to może nazbyt wyraźnie dla większości oznaczeń w stali i żeliwie, gdzie przy określaniu np. węgla uzyskana dokładność jest b. duża.

Poruszając tę sprawę pomijaną naogół w literaturze przemysłowo-chemicznej pragniemy dać początek wymianie poglądów nad zagadnieniami

nieobojętnymi dla sprawnego funkcjonowania aparatu fabrycznego. Ciekawe byłyby zestawienia danych uzyskanych w laboratoriach fabrycznych pracujących w podobnych do naszych warunkach.

Pominęliśmy tutaj całkowicie nowe metody analityczne takie jak spektralna, fotometryczna i potencjometryczna; w laboratorium naszym nie rozporządzamy nimi i podobnie Polskie normy Wojskowe nie przewidują dla nich zastosowania.

Określenie zanieczyszczeń zawartych w używanych surowcach np. Sb i Bi w miedzi, następnie powstałych w trakcie topienia ze stosowanych proszków czyszczających, topników, metali czy soli modyfikujących lub na skutek pewnych trudnych do uniknięcia nieprawidłowości procesów (tlenki) jest w ramach szybkich oznaczeń bieżących niemożliwe. Niejednokrotnie nie posiadamy nawet metod chemicznych na określenie składników niemetalicznych stopu (Al_2O_3 w brązalach).

Na zakończenie wysuwamy następujące wnioski:

1. Należy ustalić stopień dokładności z jaką

mogą być wykonywane analizy ruchowe w laboratoriach chemicznych przemysłu metalurgicznego. Mając na uwadze wzgląd, że nie zawsze udaje się osiągnąć w laboratoriach fabrycznych dokładności wykonania wg Polskich Norm Wojskowych widzimy konieczność przyjęcia za dane orientacyjne ekstremów normali brytyjskich.

2. Dla ustalenia dokładności niezbędne jest przeprowadzenie doświadczeń, zebranie i przedyskutowanie danych cyfrowych z szeregu labora-

toriów fabrycznych. Najbardziej powołany do podjęcia i przeprowadzenia takiej akcji jest „Polski Związek Badania Materiałów”.

3. Ewentualne powstanie normali polskich oparte na przeanalizowaniu zasadniczych stopów metalicznych przez szereg miarodajnych laboratoriów przemysłowych krajowych rozwiązałyby praktycznie zagadnienie dokładności poszczególnych oznaczeń.

Inż. W. OGRODZIŃSKI
Szef Centrali Bezpieczeństwa Pracy
Hajduki Wielkie

Bezpieczeństwo pracy w wielkim przemyśle żelaznym

Chcąc rozumieć zagadnienie bezpieczeństwa pracy w wielkim przemyśle żelaznym trzeba sobie dokładnie zdać z tego sprawę, na jakie niebezpieczeństwo dany pracownik jest w nim narażony. W wykazie Z. U. S. hutnictwo należące do grupy III-iej w ogólnych zarysach objęte jest aż dwoma kategoriami stawek a to w pozycji 27 względnie 28, VII i VIII zależnie od tego czy prowadzi u siebie na miejscu systematyczną służbę bezpieczeństwa. Rozpiętość tych składek jest znaczna i wynosi od 1,62‰ — 3,05‰. Zależnie więc od akcji jaką na miejscu się prowadzi otrzymać można większe lub mniejsze zniżki, które będą obciążać daną produkcję.

Ażeby zdać sobie sprawę ze stanu bezpieczeństwa w zakładach hutnictwa żelaznego, należy przede wszystkim zapoznać się ze statystyką nieszczęśliwych wypadków. Nadmienić należy, że statystyki z czasów przedwojennych nie posiadamy. Po wojnie do roku 1927 z powodu nieustalonego czasu pracy i nieregulowanych stosunków socjalnych żadna statystyka nie mogłaby przedstawić faktycznego stanu. Dopiero od roku 1928 tj. od wejścia w mniej więcej normalny tryb pracy możemy w wnioskach naszych oprzeć się na pewnych danych statystycznych. Z początkiem kryzysu ekonomicznego w roku 1930 następuje wybitny spadek zatrudnienia, który wywiera wpływ na ogólne bezpieczeństwo pracy.

Zaprowadzone jednak już w roku 1928 placówki zapobiegania nieszczęśliwym wypadkom skutecznie przyczyniają się do zmniejszenia się ilości wypadków.

Przyjmując stan bezpieczeństwa w r. 1928, możemy dzisiaj zaobserwować spadek do ok. 70‰.

Praca w hutnictwie żelaznym jest tak rozmaita, że wymaga wielkiego doświadczenia technicznego i teoretycznej wiedzy, żeby można sprostać powierzonym zadaniom. Obok czysto mechanicznych warsztatów pracy ma się do czynienia tu z całym szeregiem problemów, których rozwiązanie do dnia dzisiejszego nie jest w 100% przeprowadzone. Odnosi się to przede wszystkim do gazów a w szczególności do CO, którego działania stałego na hemoglobinę nie dało się usunąć tak, że u człowieka pracującego w atmosferze zawierającej choćby małe ilości tego gazu, występują z czasem objawy zatrucia.

Sprawa tembardziej się komplikuje, że jedyny środek zaradczy tj. aparaty Draegera dają się tylko w wyjątkowych okolicznościach zastosować a mianowicie dopiero tam, gdzie ilości tego gazu są bezpośrednio dla życia groźne. Następnie ma się tu do czynienia z wysokimi temperaturami białego żaru ponad 1200°C powodującymi promieniowanie ultrafioletowe, przed którym trzeba bronić się trzeba spocjalnymi okularami. Poza tym następuje tak znaczna wyższa temperatura w miejscach pracy, że czasem w gorące dni letnie na suwnicach w halach odlewniczych martynowni dochodzi do 70°C. Odlewianie zaś roztopionego żelaza wywoływać może tak rozmaite urazy czy udary cieplne, powodujące cały szereg oparzeń, przed którymi trzeba się ochronić, czy to specjalnymi maskami, czy nawet całą odzieżą ochronną. Na skutek wysokiej temperatury przy pracy robotnicy odczuwają silne pragnienie. Problem gaszenia tego pragnienia nie jest rzeczą tak łatwą jak się może przypuszczać wydawać. Samo wprowadzenie takiej masy płynów do żołądka,

przyczynia się już do występowania cierpień a nawet chronicznych schorzeń.

Również nagłe zmiany temperatur powodują cały szereg przeziębień, których następstwem są czy to choroby płucne, czy rozmaitego rodzaju reumatyzmy. Samo spawanie elektryczne szczególnie na otwartych miejscach przedstawia problem nie łatwy do rozwiązania.

W zakresie higieny pracy w samych warsztatach wprowadzono wiele zmian i urządzeń mających na celu ochronę zdrowia i życia pracowników np. w wytrawialniach urządzenie przewiewników w celu usunięcia oparów kwasowych działających na uzębienie. Usuwanie przy pomocy wyciągów pyłu, czy oparów farb przy malowaniu natryskowym. Z ogólnych urządzeń wymienić należy łaźnie, ubieralnie, izby wypoczynkowe i opatrunkowe, w których stale dyżurują wyszkoleni sanitariusze. W statystyce chorobliwości przyjąć można przeciętnie, że w szpitalach hutniczych leczy się rocznie 18,8% na choroby spowodowanych wypadkami; reszta przypada na:

13,7% choroby żołądka
12,8% „ „ płuc
11,5% „ „ reumatyzmu
10,2% grypa
9 % rany ropne
7,5% inne choroby chirurgiczne
5,8% „ „ wew., jak nerek, żółci, wątroby
2,3% choroby serca
2,3% zapalenie płuc
2,0% gruźlica
1,8% inne choroby zakaźne
1,1% choroby weneryczne
1,1% „ „ skórne
1,2% „ „ umysłowe

Zaznaczyć przy tem trzeba, że olbrzymi hałas i zgiełk przytempia z czasem słuch robotnika, który wtedy nie zdając sobie sprawy z nadchodzącego niebezpieczeństwa może bardzo łatwo ulec wypadkowi. Z zestawień statystycznych wynika, że maszyny z motorami spowodowały 10 — 15% ogólnej ilości wypadków, które przypadają na niedostateczną ochronę maszyn. Resztę wypadków przypisać można

1. złemu oświetleniu miejsc pracy
2. przemęczeniu robotnika
3. nieodpowiedniemu jego ubiorowi
4. ciasnocie miejsca pracy
5. pośpiechowi lub pobieżnej uwadze.

Złe urządzenia jak i utrzymanie zakładów spowodować może cały szereg wypadków jak:

1. uszkodzenie różnych części ciała z powodu upadku na śliskich podłogach,

2. okaleczenie rąk i nóg spowodowane drzazgami tak w podłogach jak i drzwiach,

3. różne wypadki spowodowane ciasnymi lub zwężonymi z powodu nagromadzenia różnych przedmiotów przejściami,

4. ogólne potłuczenie przy upadku ze schodów lub balkonów z braku poręczy,

5. uszkodzenie spowodowane upadkiem z nieodpowiednich drabin.

Tysiące śmiertelnych wypadków przy pracy i dziesiątki tysięcy inwalidów przybywających rok rocznie i obciążających tak budżet państwa jak i społeczeństwa — oto plon tego niezrozumienia bezpieczeństwa przy pracy. Od chwili odzyskania niepodległości ilość tych inwalidów wzrosła do fantastycznej wprost liczby 120 000 mniej lub więcej ułomnych jednostek stając się wymownym świadectwem lekkomyślnego marnotrawstwa Narodu. Jak olbrzymią jest ta cyfra zrozumiemy wtedy, gdy porównamy ją z liczbą 130 000 inwalidów wojennych, których kalectwa powstałego w chwili zmagania wojennych nie dało się uniknąć w myśl surowego prawa wojny. To też dbając tylko o wzmoczenie siły obrony Państwa musimy wypowiedzieć bezwzględna walkę wszelkiemu niepotrzebnemu szafowaniu życiem ludzkim i zdrowiem człowieka pracy.

Jak się przedstawia strona finansowa tych 120 000 inwalidów pracy. Jest to bowiem więcej niż 2 korpusy wojska postawione na stopie wojennej. Renty jakie państwo wypłaca tej armii

przekraczają	60 000 000 zł
koszta zniszczenia zdolności do pracy	70 000 000 „
koszta leczenia „	40 000 000 „
w sumie	170 000 000 zł
Straty zaś przemysłu wynoszą . .	80 000 000 „
czyli razem daje około rocznie . .	250 000 000 zł

Suma ta stanowi ósmą część naszego całego budżetu państwowego.

Nie wspomina się tutaj o biedzie, troskach i kłopotach w jakie popada cała rodzina robotnika, gdy ten ulegnie wypadkowi. A co powie ten cały szereg wdów i sierót po poległych na froncie pracy, o których w dalszej walce o kawałek codziennego chleba nikt się nie zajmie i nikt im nie pomoże. Trzeba więc przyjąć za dewizę, że każdy wypadek pozbawić może robotnika pracy a jego rodzinę chleba powszedniego. Dewizę tę jako tablicę propagandową spotkać można prawie na każdej hucie. A przecież większość tych inwalidów pracy to ludzie w sile wieku, w pełni sił i zdrowia. Statystyka podaje, że między

18 a 25 rokiem życia jest wypadków	18 ⁰ / ₀
25 a 30 " " " "	30 ⁰ / ₀
zaś 40 a 50 " " " "	6 ⁰ / ₀
Reszta tj.	46 ⁰ / ₀

przypada między 30 a 40 rokiem życia. Oni mogliby jeszcze długo pracować, gdyby nie zostali usunięci wypadkiem poza grono ludzi pracujących, stając się niejako ciężarem społeczeństwa, które jest obowiązane zapewnić im przynajmniej minimum egzystencji.

Dla charakterystyki podam tutaj koszt 2 wypadków jakie bardzo często zdarzają się w warsztatach pracy.

1-szy z nich to koszt wypadku lekkiego jak okaleczenie palca u nogi, który zdarzył się w warsztacie pracy o godzinie 9-tej rano. Straty jakie poniesie przy tem firma wynoszą:

1. wypłacony całkowity zarobek dzienny	6— Mk
2. koszt wyniesienia rannego	1— "
3. koszt opatrunku rannego	1— "
4. koszt tran. rannego karetką pogotowia	6— "

Razem 14— Mk

Wydatki poniesione przez kasę chorych przedstawiać się już będą następująco:

1. trzy wizyty lekarskie w domu . . .	6— Mk
2. koszt środków opatrunkowych . . .	3— "
3. świadczenia ogólne za 10 dni . . .	42— "

Razem 51— Mk

Prócz tego robotnik poniesie stratę zarobku a mianowicie różnicę między wypłaconym zasiłkiem a właściwym jego zarobkiem za dni 12 wynoszącym około 4:50 Mk . . . 54— Mk czyli całkowity koszt tego wypadku wyniesie 119— zł. Koszt wypadku ciężkiego, przedstawia się ilościowo o wiele tragiczniej. Za przykład wzięto wypadek oparzenia ramion i twarzy powstałego przy zwarciu, które pociągnęło za sobą godzinną przerwę pracy w wytwórni, zaś naprawa i wymiana spalonych urządzeń trwała 3 godziny.

Straty zakładu przemysłowego wynosiły:

1. wypłata nieprzepracowanej dniówki	6— Mk
2. koszt wyniesienia rannego	1— "
3. koszt opatrunku rannego	5— "
4. przewiezienie go do szpitala . . .	6— "
5. wypłata 20 robotn. strac. godz. pracy	20— "
6. strata w produkcji	200— "
7. koszt naprawy zniszczon. urządzeń	100— "

Razem 338— Mk

Wydatki kasy chorych:

1. koszt 28 dniowego pobytu w szpitalu	162— Mk
2. odszkodowanie 28 dni w szpitalu .	68'60 "
3. odszkodow. chorob. 35 dni w domu	147— "
4. koszty lekarza w szpitalu	34'20 "
w domu z opatrunkiem	60— "

Razem 471'80 Mk

Jeżeli dodamy do tego stratę jaką poniósł sam chory a to przez utratę 60 dniówek, których różnica od normalnej płacy wynosi

4:50 Mk dziennie	270— Mk
ogólne więc straty wynosiły . . .	1079'80 Mk

Gdy zaczynano budować niedawno otwarty olbrzymi most wiszący w San Francisco, pesymiści twierdzili, że na każdy milion dolarów wydanych na budowę wypadnie śmierć jednego robotnika. Most zaś miał kosztować 35 milionów dolarów, a więc budowa jego musiała być wyrokiem śmierci dla 35 ludzi. Obliczenie to oparte było na danych z budowy pierwszego wielkiego mostu wiszącego w San Francisco, przy której zginęło 23 robotników, chociaż most był mniejszy.

Zarząd budowy postanowił jednak ulaskawić tych 35 ludzi, na których wyrok był już wydany z chwilą zaczęcia budowy, choć nie były znane ich nazwiska. Zamówiono olbrzymią siatkę z konopnych lin, którą rozwieszono pod robotnikami pracującymi na moście.

Kosztowała ona pół miliona złotych. Ponieważ jednak śmierć każdego robotnika kosztowałaby zarząd budowy około 25 000 zł, które trzeba byłoby wypłacić jego rodzinie, pomijając inne straty materialne i moralne, siatka ochronna przyniosła poważne oszczędności. W czasie budowy wpadło do niej trzydziestu robotników nie odnosząc oczywiście żadnej szkody. Gdyby nie było siatki śmierć ich kosztowałaby 750 000 zł, a więc o ćwierć miliona więcej niż koszt urządzenia ochronnego.

Poza tym robotnicy pracujący w poczuciu bezpieczeństwa nie obawiając się w każdej chwili grożącego śmiertelnego upadku, pracowali o 20⁰/₀ prędzej i wydajniej. W ten sposób nawet z punktu widzenia czysto handlowego i z pominięciem względów humanitarnych okazuje się, że instalacja zapewniająca bezpieczeństwo pracy nie tylko nie stanowi w budżecie przedsiębiorstwa nieproduktywnego wydatku, ale jest elementem zysku.

Jak wiemy z praktyki najwięcej ulegają wypadkowi ludzie w pierwszym roku pracy. Cyfra ich dochodzi do 60⁰/₀ w drugim roku pracy spadnie ona gwałtownie do 20⁰/₀ w trzecim na 10⁰/₀ aż dojdzie u robotników pracujących powyżej 5 lat do 4⁰/₀ przy pracy na jednym miejscu pracy.

Te cyfry mówią same za siebie i musimy dążyć wszystkimi siłami do doprowadzenia do minimum tych cyfr jakie mamy przed sobą. Wypadkowość bowiem jest wysoce niepożądaną pochodną produkcji. W związku z tym wszystkie prawie czynniki mogące mieć wpływ na zmniejszenie wypadkowości przy pracy są czynnikami usprawniającymi produkcję w kierunku podwyższenia jej wydajności i jakości.

W zagadnieniu produkcji odnośnie do jej wydajności i jakości, główną rolę odgrywa czynnik najtrudniejszy do uchwycenia w jakieś ramy usystematyzowane a mianowicie czynnik ludzki. Dlatego przede wszystkim ten czynnik należy wciągnąć do tej akcji przy uwzględnieniu jego warunków pracy. Problem tych warunków pracy rozbić można na dwa główniejsze działy:

1. problem miejsca pracy,
2. problem narzędzi pracy.

Problem miejsca pracy należy właściwie do zakresu działalności lekarza w dziedzinie higieny pracy a więc warunków oświetlenia, przewietrzania, ogrzewania itp., jego zaś rozwiązanie należy do technika.

Problem bezpiecznych narzędzi pracy a więc racjonalnych osłon maszyn, dźwigów, narzędzi ręcznych może być właściwie rozwiązany przez technika, jednakże także przy współudziale lekarza jako znawcy właściwości tak fizjologicznych jak i psychicznych człowieka. Jednakże przy nieuświadomionym elemencie robotniczym wydawane w za-

kładzie pracy nakazy czy to stosowania osłon maszyn, czy ochron osobistych nie dadzą należytych, rezultatów, jeżeli tenże robotnik odrzuci wszystko, narażając się bezpośrednio w każdej chwili na wypadek. Z drugiej zaś strony tak propaganda jak organizacja bezpieczeństwa nie dadzą należytych rezultatów, jeżeli napotkamy pracodawcę niedbałego o bezpieczeństwo pracy w swoim zakładzie, który ustępuje jedynie tylko wtedy, gdy otrzyma odpowiedni nakaz z inspektoratu pracy, czy jak obecnie wytyczne z Z. U. S. Ci panowie jednak przybывая z zewnątrz nie są w stanie przeprowadzić tej akcji z tej prostej przyczyny, że nie znają dokładnie całego warsztatu pracy. A więc jedynym środkiem do opanowania wypadków w ośrodkach pracy jest stworzenie na miejscu odpowiedniej organizacji działającej ściśle z ogółem robotników na terenie danego zakładu. Organizacja ta chcąc stanąć na wysokości powziętego zadania musi być zasilana niezbędnym materiałem organizacyjnym, jakoteż propagandowym otrzymanym stale z zewnątrz.

Zebranie dyskusyjne o korozji w Katowicach dnia 24 czerwca 1937 r.

Dr Mgr EUGENIUSZ CHYŻEWSKI
Zakład Chemii Fizycznej i Elektrochemii
Akademii Górniczej w Krakowie.

Światowa organizacja walki z korozją

W zrozumieniu niezwyklej doniosłości zagadnienia zwalczania szkodliwych skutków korozji, cały prawie świat naukowo-techniczny podjął zorganizowaną akcję celem racjonalnego rozwiązania tego palącego technologiczno-gospodarczego problemu. Istnieją obecnie w bardzo licznych państwach (w U. S. A., Anglii, Belgii, Holandii, w Niemczech, Szwecji, Szwajcarii, Francji i Rosji) specjalne organizacje stworzenia dla walki z korozją.

Prym wiodą tu Stany Zjednoczone Am. Pn. i Anglia. W U. S. A. np. istnieje kilkanaście instytucyj, które pracują badawczo nad zwalczaniem szkodliwej korozji. O skali poczynañ amerykańskich świadczy fakt, iż w łonie jednej tylko organizacji American Society for Testing Materials znajduje się kilkanaście sekcyj, z których każda posiada bardzo specjalny zakres działania. Osobne grupy stanowią badania korozji atmosferycznej, wodnej, morskiej, oddzielna sekcja zajmuje się badaniem powłok metalicznych, inna problemem

farb, jeszcze inna zagadnieniem korozji stali chromowych i stali niklowo-chromowych, istnieje również podsekcja korozji w wysokich temperaturach. Komitet dla badania korozji odlewów przy Am. Soc. for. Test. Mat. zbadał dotychczas (w okresie kilku lat) 35,000 próbek w eksperymentach 1, 3 i 5-letnich. Inna instytucja, a mianowicie National Bureau of Standards pracująca w dziedzinie korozji od 1922 r. poddała badaniom 22 640 próbek rur wodociągowych, gazowych i rur służących do transportu ropy, zakopanych w 47 różnych punktach terytorium U. S. A.

Kilkanaście towarzystw przemysłowych i handlowych posiada własne laboratoria przeciwnokorozyjne. Również zakłady uczelniane pracują wydatnie w tym kierunku np. Technologiczny Instytut Massachusetts, Uniwersytet w Illinois, Uniwersytet w Michigan itp.

Anglia posiada od r. 1928. Komitet Korozyjny o doskonałej organizacji i olbrzymim zakresie działania. W jego składzie zasiadają przedsta-

wiele bardzo licznych gałęzi przemysłu, kolejnictwa, marynarki, oraz badacze i teoretycy, zarówno angielscy, jak i zagraniczni. Komitet ten założył na całej kuli ziemskiej, korzystając z Dominów, 14 stacyj doświadczalnych, w których rozmieszczono przeszło 2 000 próbek, po 7 kg każda, dla poznania wpływu klimatu na korozję stali. W Anglii zbudowano również dla celów badawczych normalne statki i pontony transportowe z blach, sporządzonych wyłącznie dla celów badawczych. Komitet angielski między innymi pracami może się pochwalić tym, że zebrał całą literaturę, odnoszącą się do stali miedziowych, począwszy od pierwszej publikacji, jaka się na ten temat ukazała, aż do chwili bieżącej.

W roku 1936 ukonstytuował się również w Anglii Komitet Badawczy dla Stali Stopowych.

Prace angielskiego komitetu zasługują na specjalną uwagę, ponieważ komitet ten ma zamiar utworzyć pewnego rodzaju luźną organizację światową dla zwalczania korozji.

Na ostatnim dorocznym zebraniu Corrosion Committee w Londynie, na którym dla zreferowania stanu polskich prac korozyjnych zaproszony był P. Prof. Dr Adam Skąpski wysunięto zupełnie konkretny projekt tego rodzaju. W obecnym stadium komitet angielski jest w trakcie zbierania materiałów informacyjnych, które mogłyby posłużyć za podstawę dla ostatecznych wniosków, dotyczących się organizacyjnej strony przedsięwzięcia.

Zdajemy sobie wszyscy dobrze sprawę, że tego rodzaju skoordynowanie wysiłków i prac nad zwalczaniem korozji musi przynieść bardzo poważne korzyści.

Skromnym przykładem tego może służyć niemiecka zbiorowa praca¹⁾, której zawdzięczamy

dziś systematyczne zestawienie odporności kilku gatunków stali nierdzewnych najczęściej używanych w przemyśle chemicznym, na działanie ok. 150 odczynników chemicznych. Rosyjska praca zbiorowa²⁾, wydana ostatnio podaje zestawienie odporności najróżnorodniejszych materiałów w 47 odczynnikach chemicznych.

U nas stosunkowo często można się spotkać z zupełnym brakiem podstawowych wiadomości teoretycznych z zakresu korozji u techników — praktyków. Jako przykład pozwolę sobie zacytować tu fakt następujący:

W jednej z polskich fabryk w pompie tłoczącej wodę nasyconą CO_2 zastąpiono kliny ze zwykłej stali, utrzymujące tłok, klinami ze stali nierdzewnej, ponieważ zwykłe kliny trzeba było wymieniać z powodu uszkodzania ich przez korozję. Kliny nierdzewne pozostały teraz nietknięte, natomiast wał ze zwykłej stali, na którym był osadzony tłok uległ bardzo silnemu nagrzyzieniu, co pociągnęło za sobą duże straty.

Utworzyło się w tych warunkach ogniwo, którego biegunem ujemnym był wał, a dodatnim kliny ze stali nierdzewnej. W literaturze fachowej wiele podobnych wypadków jest szczegółowo opisanych, a samo zjawisko jest dokładnie poznane i wyjaśnione na podstawie badań laboratoryjnych. Przy elementarnej znajomości rzeczy można było uniknąć w tym wypadku poważnych strat.

Przykład zagranicy powinien być dla nas bodźcem do stworzenia jakiejś, chociażby najskromniejszej placówki, któraby umożliwiła stały kontakt pracowników naukowo-technicznych z pracownikami zatrudnionymi w ruchu, w poszczególnych działach przemysłu, w których korozja przysparza wiele szkód i kłopotów.

Inż. MIECZYŚLAW JAWOREK
Mościce — Z. F. Z. A.

Odporność stali stopowych na korozję wodorową

Znane jest destrukcyjne działanie wodoru na stale w ciśnieniach normalnych w podwyższonych temperaturach jakie występują na przykład przy trawieniu blach lub azotowaniu stali oraz w podobnych procesach.

Objawia się ono wyraźną kruchością materiału, a w wielu wypadkach powstawaniem na jego powierzchni pęcherzy, które właśnie są charakterystyczną cechą tego rodzaju działania na stal węglową. Objawy te występują w stopniu

nierównie większym w warunkach różnych syntez wodorowych, a specjalnie w syntezie amoniaku, gdzie ciśnienia dochodzą normalnie do 300 atm. a temp. do 600°.

Normalna stal węglowa traci wiele ze swoich własności już po kilkudziesięciu godzinach pracy w tych warunkach. Objawia się to spadkiem wytrzymałości a przede wszystkim wydłużania, przebieżenia oraz udarność.

Na przykład żelazo zlewne, które miało ok.

¹⁾ O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing (i inni) Die Korrosion metallischer Werkstoffe Bd. I. Leipzig 1936. Str. 465—482.

²⁾ W. D. Jachontow (inni) Korozja Materiałów w budowie chemicznych aparatów. Moskwa 1936 r.

$R = 39,0 \text{ kg/mm}^2$, $Q = 23 \text{ kg/mm}^2$, $A_s = 32\%$, $C = 68\%$, po przebyciu przez pewien czas w aparaturze syntezy wykazało:

$R = 28,9 \text{ mm}^2$, $Q = 18,3 \text{ mm}^2$, $A = 19\%$, $C = 15\%$.

Pewien gatunek stali stopowej, która miała następujące wysokie własności w stanie normalnym: $Q = 52,0 \text{ kg/mm}^2$, $R = 63,7$, $A = 25,2$, $C = 73,5$,

$U = \text{ok. } 16,0 \text{ km/cm}^2$,

po przejściu przez aparaturę wykazała:

$R = 34,4$ — $A = O$, $C = O$, $U = O,414$.

Widzimy z tego jak znaczne zniszczenie powoduje wodór w stosunkowo krótkim czasie.

Strata własności fizycznych spowodowana jest w pierwszej linii znacznym nasyceniem stali wodorem a następnie odwęgleniem tego tworzywa. Ilość węgla podczas tego działania wodoru spada niezależnie od jego zawartości w stanie surowym do ilości około $0,05 - 0,02\%$. Ponieważ normalnie w stalach tak węglowych jak i stopowych węgiel występuje w formie związanej z żelazem, musi zatem nastąpić rozkład węgla żelaza a następnie związanie jego z wodorem. Ułatwione jest to stosunkowo wysoką temperaturą, która panuje podczas procesu syntezy. Wynikałoby z tego, że jeżeli temperatura jest zbyt niska, działanie wodoru jest zmniejszone, a nawet zatrzymane. Tak jest w istocie, gdyż przy temperaturze 200° działanie przebiega w czasie niezmiernie długim, zaś poniżej tej temperatury zanika prawie że zupełnie, mimo że ciśnienia mają wysokość poprzednio podaną. Rzecz ta jednak nie ma znaczenia przy stosowaniu tworzywa do omawianych syntez, gdyż jedną z ich cech istotnych jest właśnie temperatura wyższa niż wymieniona jako graniczna. Działanie wodoru nie ogranicza się jednak do rozkładu cementytu lecz wodór wiąże się także prawdopodobnie z zawartym normalnie w żelazie tlenem w postaci tlenku żelaza oraz siarką. Na łączenie się z tlenem wskazuje to, że gdy zawartość węgla w stali schodzi poniżej $0,01\%$ (np. w żelazie armco) kruszenie się tego gatunku tworzywa jest zupełnie analogiczne do normalnego żelaza zlewne. Gdyby zaś wodór łączył się tylko z węglem, działanie jego powinno być mniejsze. Poza tym łączy się wodór z siarką. W wielu wypadkach szczególnie w żelazie zlewnym oraz w niskowartościowych stalach węglowych, siarka oraz inne zanieczyszczenia wydzielają się w postaci różnych likwatów i zostają zawalcowane podczas przeróbki walcowniczej w postaci warstw rozdzielających czyste żelazo. Wodór działając na tego rodzaju warstwy zanieczyszczeń rozkłada je i łączy się na gazy mniej przenikliwe przez żelazo. Jak długo działa wysokie ciśnienie na tworzywo aparatury, tak długo ścieśnione gazy więzione są w miejscu wydzielonego zanieczyszczenia. Gdy ciśnienie spada,

sprężone dotychczas gazy nie mogą się przebić na zewnątrz, rozciągają materiał zamykający je i powodują powstawanie charakterystycznych pęcherzy. Pęcherze te mogą dochodzić do wcale poważnych rozmiarów.

Środki zaradcze.

Dla zaradzenia tym złym wpływom wodoru na materiał istnieją następujące możliwości:

1. odpowiednia konstrukcja aparatury

2. zastosowanie do aparatury stali stopowych.

1. W praktyce sposób pierwszy wygląda tak że z góry przyjmuje się, że materiał traci w krótkim czasie swoje własności i schodzi do cech, których nabywa po procesie. Nie liczy się więc w ciągu dalszej pracy na jego dużą wytrzymałość i inne własności fizyczne i konstruuje się tak, aby ciśnienia działające na pewne elementy aparatury obustronnie się wyrównywały. Gdy wysokich ciśnień wyrównać nie można, obniża się temperaturę gazów działających na ten materiał tak, aby tą drogą uniknąć rozkładu tworzywa. Sposób ten jest najczęściej stosowany, gdyż unika się dużych wydatków przy budowie aparatury, stosując normalne żelazo zlewne, które jest stosunkowo najtańsze. Wyklucza się jednakowoż z góry wszelkie możliwości naprawy uszkodzeń, które są możliwe do przeprowadzenia ze względu na zniszczenie materiału.

Do pewnego stopnia teoretyczną możliwością regenerowania zniszczonego materiału jest jego wyżarzanie w temperaturze powyżej $650/700^\circ$. W tej temp. wodór zawarty w żelazie zostaje z niego usunięty i jeżeli nie nastąpił rozkład cementytu — materiał powraca prawie do swych pierwotnych własności, jakkolwiek przed wyżarzaniem był kruchy. Wiemy jednak, że w procesie tym nie tylko nasycenie wodorem powoduje kruchość, lecz przede wszystkim zmiany w składzie chemicznym i strukturze, których tą drogą nie da się doprowadzić do pierwotnego stanu.

Istnieje również możliwość częściowej poprawy własności stali nawet zmienionych całkowicie przez zgniot i następnie ulepszenie termiczne.

2. Najbardziej celowym byłoby stosowanie odpowiednich stali stopowych. Stale te muszą być tego typu, ażeby były odporne na dyfuzję wodoru a składniki ich wiązały węgiel tak, aby istniejące związki węgla z danym składnikiem w tych temperaturach nie rozkładały się.

Szczęśliwym zbiegiem okoliczności te same składniki, które utrudniają przenikanie wodoru, dobrze wiążą się z węglem tworząc trwałe węgliki. Takim dodatkiem stopowym jest w pierwszej linii chrom, najczęściej w tych stalach stosowany. Na-

stępnie idą wolfram, wanad, molibden, tytan i obecnie polecany niob. Jeżeli chodzi o ilości poszczególnych składników, to zależna jest ona od ilości węgla oraz od stosunku w jakim dany dodatek stopowy z nim się łączy (przyjmując niezmiennie warunki syntezy). O ile np. dla chromu stosunek ten wyraża się cyfrą 1:50 — dla tytanu wynosi on 1:5. Zaznaczyć należy, że ilość węgla powinna być jak najniższa, ażeby uniknąć wprowadzanie dużych ilości dodatków stopowych. Proporcje powyżej podane zapewniać mają bardzo nieznaczne zmiany własności tworzywa w czasie działania wodoru. Dla przykładu podam kilka gatunków proponowanych stali dla syntez pod ciśnieniem.

1,5 ÷ 2,75%	Cr	dodatek Mo lub Va	węgiel nie po-
około 2,0%	"	Nb	dają — przy-
4 ÷ 6%	"	Nb lub Ti	puszczalnie >
			0,3%.

(dane z literatury amerykańskiej).

2,7% Cr; do 11,0% W, w innym wypadku podają, że W w ilości ponad 2,85% psuje odporność stali.

Inny gatunek.

7% Cr z dodatkami Mo, W, Ti, Va -
 $C < 0,15\%$.

Polecane przez Vereinigte Stahlwerke w kilku gatunkach stale Sicromal mają — jak nazwa wskazuje — poza Cr — Si i Al. Są to stale w zasadzie ognioodporne, które w warunkach syntezy dobrze się zachowują. Przykładów podawanych

różnych gatunków stali możnaby zacytować wielką liczbę. Ogólnie można podać, że stal, która miałaby wytrzymać omawiane warunki, nie powinna mieć węgla ponad 0,1 — 0,15% — Cr mniej niż 5% — $Ti < 0,5\%$ — $Va < 0,5\%$ — $Mo < 1,0\%$.

Stali tego typu w swym składzie najprostszym obecnie się nie spotyka. Wszystkie inne poprzednio wymienione mają tę wadę, że przeważnie mają gorsze własności technologiczne niż żelazo zlewne — a poza tym cena ich jest nieproporcjonalnie wysoka. Nie wytrzymują więc kalkulacji z żelazem zlewным.

W żadnym razie nie jest polecane stosowanie na aparaturę syntez tworzywa, które ma w swym składzie pierwiastki ułatwiające dyfuzję wodoru — mianowicie Ni i Mn.

Półśrodkiem, który jest teoretycznie możliwym — jednak w praktyce niestosowanym i niezawsze do zrealizowania — jest kombinacja żelaza zlewne z stalą stopową w formie t. zw. bimetalu. W tym razie są tak wielkie trudności konstrukcyjne i technologiczne, że uniemożliwiają użycie tego gatunku tworzywa na praktyczną skalę. Pożądanym tworzywem na aparaturę ciśnieniowych syntez wodorowych byłaby stal, która ma:

- a) składniki utrudniające dyfuzję wodoru.
- b) tworzące trwale do 800° węgliki,
- c) posiadająca dobre własności wytrzymałościowe i technologiczne,
- d) umożliwiającą naprawę elementów z niej zbudowanych, a przede wszystkim e) tania.

Inż. EUGENIUSZ BŁASIAK

Lab. Badawcze Z. F. Z. A.

Korozja metali przy syntezie mocznika

Mocznik otrzymuje się z amoniaku i dwutlenku węgla w temperaturach stu kilkudziesięciu stopni i ciśnieniach do 200 atm. W warunkach tych ulegają korozji prawie wszystkie metale. Powoduje to wielkie trudności w konstrukcji aparatury, gdyż musi ona być odporna i na wysokie ciśnienia i na korozję. To jest zapewne powodem, że mimo wielkich zalet mocznika jako nawozu produkują go na wielką skalę tylko dwie firmy: I. G. w Niemczech i Du Pont w Ameryce.

Tak jak i w innych wypadkach korozji, mają tu wpływ różne czynniki związane z traktowaniem metali przed użyciem. Dlatego wyniki podawane, w szczupłej zresztą literaturze tego przedmiotu, różnią się niejednokrotnie między sobą. Naogół jednak można podzielić metale na bardzo silnie rozpuszczalne i mniej rozpuszczalne. Do pierwszych należą: cynk, miedź, mosiądz, bronz. Rów-

nież żelazo i stal rozpuszczają się silnie ponad 100 g/m²/godz. Stale chromoniklowe jak np. V₂A rozpuszczają się nie wiele mniej. Stosunkowo dobrze zachowuje się glin, nikiel, ołów i cyna. W różnych próbkach rozpuszczalność jest różna. Najwyższa dochodzi do 10 g/m²/godz. najniższa ok. 1 g/m²/godz. Najbardziej odporne ze znanych mi metali tą stalą Kruppa V₄A i V₁₆A. Stale te nie są również całkowicie odporne: w temp. powyżej 160°, po krótkim czasie używania tracą 3—5 g/m²/godz., w 150° korozja jest początkowo mała ok. 0,1 g/m²/godz. i po kilkunastu lub kilkudziesięciu godzinach wzrasta nagle do 3—5 g. Tak więc nie znaleziono dotychczas metalu nieulegającego korozji przy syntezie mocznika.

Przy stalach ostatnio wymienionych wykazujących początkowo dużą odporność, a później ją tracących, stwierdzono ciekawy fakt, że można

pewnymi sposobami przywrócić na dłuższy czas pierwotną odporność. Zabieg ten powtarzać można dowolną ilość razy.

Oprócz stali zagranicznych badano również stale krajowe. Przy badaniu skrawków blachy

znaleziono jedną stal dość odporną. Jednak po wykonaniu z tej stali naczynia ciśnieniowego, wystąpiła bardzo silna korozja nie dająca się usunąć żadnym sposobem, tak, że ostatecznie zrezygnowano z użycia materiału krajowego.

Inż. JERZY PFANHAUZER

Warszawa, Chemiczny Instytut
Babawczy

K o r o z j a r u r p o d z i e m n y c h

Mówiąc o korozji rur podziemnych mamy na myśli przede wszystkim rury żeliwne i częściowo stalowe, stosowane dla instalacji wodociągowych i gazowych. Nie potrzebuję dowodzić jak ważki jest to problem. Przybliżone obliczenia stwierdzają, że straty wynikłe z powodu korozji w przewodach podziemnych, wynoszą np. w Stanach Zjednoczonych rocznie powyżej 100 milionów dolarów przy 5,5 miliardach dolarów zainwestowanego kapitału. Według obliczeń prof. Kröhnke, korozja niszczy rocznie 21 milionów ton żelaza (z czego w samych St. Zjednoczonych 6 milionów ton). Stanowi to co najmniej $1\frac{1}{2}$ —2% zniszczenia rocznego w stosunku do użytego tworzywa. Według danych statystycznych z lat 1890—1923 ilość wyprodukowanego żelaza w tym okresie wynosiła 1766 milionów ton — w okresie tym rdza zniszczyła 718 milionów ton, a więc z górą 40%. Jeżeli chodzi o Polskę, sama tylko Warszawa posiada ok. 600 km sieci wodociągowej; we wszystkich miastach Polski długość sieci przekroczy 1500 km¹).

W dotychczasowych sposobach badania wpływu gleb na korozję rur bierze się pod uwagę zazwyczaj:

1. stężenie jonów wodorowych w wodzie wyciśniętej z badanej gleby,
2. analizę fizyczną gleby (szlamowanie, barwa),
3. nasiąkliwość (maksymalna ilość pochłoniętej wody),
4. wolny CO₂, węglany, siarczki i siarczany.
5. zawartość wilgoci,
6. części humusowe w glebie,
7. zawartość wolnego tlenu (powietrza),
8. rodzaj gruntu (nasypowy lub stały),
9. przewodnictwo elektryczne gleby.

Dopiero z takiego zespołu wyników można wnioskować o własnościach korozyjnych gleb.

Dane z obserwacji i studiów w okresach szeregu lat dają pewne ogólne spostrzeżenia, które każdy stykający się z zagadnieniami korozji powinien mieć na uwadze. Do takich zaliczyłbym nie-

które wnioski podane przez Lorgan'a i Taylor'a w sprawozdaniach Bureau of Standards Journal of Research, a mianowicie:

1. Wobec wielkiej różnorodności czynników współdziałających w różnych glebach w procesie korozji tworzyw metalowych, nie da się wyrazić szybkości korozji jedną lub nawet szeregiem liczb. Należałoby więc dążyć do ustalenia danych, przedstawiających średnią szybkość straty na ciężarzelub nadżeranie, uzupełnione liczbami normalnego odchylenia od prób wzorcowych.

2. Ponieważ takie dane można uzyskać przez badanie dużych ilości prób, należałoby przy wyborze prób kierować się zasadą oczywistych różnic w składzie chemicznym tworzyw. Niewielkie różnice nie są wskazane choćby z tego względu, że jest mało prawdopodobne, iż powtórzenie doświadczenia da w takim wypadku wynik identyczny.

3. Należałoby dążyć do ustalenia dla typowych gleb najlepszych tworzyw, ponieważ nie istnieje materiał uniwersalny dla wszystkich gatunków gleb i warunków.

4. Naogół korozja rur postępuje najszybciej w okresie pierwszych 4-letnich, po czym następuje znaczne zwolnienie i ustabilizowanie, spowodowane prawdopodobnie wyrównaniem stężeń tlenu i napięć potencjonalnych, oraz tworzeniem się ochronnej warstwy produktów korozji.

Ostatnio Instytut nasz prowadzi badania korozyjne dla Warszawskich Wodociągów Miejskich. Przeprowadzone analizy chemiczne, fizyczne i metalograficzne 50 różnych gleb i kilkunastu uszkodzonych przewodów żeliwnych prowadzą do ciekawych wniosków:

1. wszystkie gleby posiadają odczyn neutralny, a raczej z tendencją do alkalicznego,

2. najbardziej szkodliwymi są gleby, posiadające zdolność trwałego zatrzymywania dużej

¹) Kapitał zainwestowany w wodociągach Warszawy wynosi 57 mil. zł, w całej Polsce ok. 100 mil. zł. Na 615 miast w Polsce — 57 posiada wodociągi.

ilości wody — są to gleby ilasto-gliniaste oraz humosowe.

3. części mineralne, znajdujące się w roztworze, w wodzie wyciśniętej z gleby, są dla wszystkich gleb mniej więcej jednakowe i praktycznie nie przekraczają 0,1%,

4. wszystkie gleby, w których nastąpiły uszkodzenia rurociągu, zawierały siarczki, względnie siarczany.

W rezultacie tych badań uznano zasadniczo gleby piaszczyste, nie zawierające humusowych składników, za względnie bezpieczne, to jest takie, w których ochrona rurociągów nie jest konieczną. Natomiast gleby ilaste i gliniaste oraz piaszczyste-humosowe (w szczególności te ostatnie) stanowią środowisko niebezpieczne dla nie ochronionych rurociągów.

Jeżeli chodzi o ochronę rurociągów w glebach korozyjnych to, wychodząc z ogólnego założenia, iż zjawisko elektrochemiczne korozji rurociągów podziemnych zdaje się mieć swój początek głównie w tworzeniu się ogniw lokalnych, należałoby stosować taki rodzaj powłoki ochronnej, która zmniejszała liczbę takich ogniw i różnice potencjałów. Doświadczenie zdaje się przemawiać raczej za powłokami organicznymi, opartymi na zasadzie smoły węglowej lub asfaltów naftowych, które przy prawidłowym zabezpieczeniu utrzymują równomierne stężenie tlenu i wilgoci na powierzchni rury. Również godnymi polecenia wydają się być ochrony cementowo-wapienne, stosowane na szeroką skalę w Ameryce Pn.

Natomiast powłoki katodowe, oparte na metalizowaniu zewnętrznym rurociągu, jak dotąd nie zdały egzaminu. Również, ze względów kalkulacyjnych nie można myśleć o stosowaniu na szerszą skalę środków propagowanych przez Niemcy (Zakłady Mannesmann'a) pod nazwami: herolit (żywice sztuczne wymieszane z włóknami, azbestem, cementem, mączką drzewną itp.), tornesit (proszek zawierający chlorowy kauczuk — nakładany na zimno w postaci farby), bandaże Denso (materiał celulozowy, napojony parafiną)

oraz znanego amerykańskiego sposobu parkeryzowania powierzchni stalowych i żeliwnych.

Mówiąc o korozji rur podziemnych, nie należy zapominać o składzie materiału i sposobie odlewania rur w hutach; sprawy te winny regulować odpowiednie normy lub warunki techniczne dostawy. I tak: nasze badania metalograficzne wspomnianych przewodów żeliwnych wykazały na szlifach przekrojowych charakterystyczną strukturę entektyku grafitowego, oraz stwierdziły, że przebieg korozji w głąb materiału postępuje po przez miejsca, w których sąsiadują z sobą składniki strukturalne ferryt i grafit. Najsilniej przez korozję zaatakowanymi miejscami były takie, w których występowała entektyka grafitowa ze skupieniami ferrytu. Otóż badania Nipper'a i Piowskiego¹⁾ stwierdzają, że eutektyka grafitowa cechuje odlewy bogate w krzem i że odlewy, które zawierały 1,8 — 2,2% tego pierwiastku najbardziej ulegały korozji.

Zdaniem naszym, zagadnienia korozji rur i ich ochrony wymaga pogłębienia dotychczasowych wiadomości i obserwacji, przez prowadzenie systematycznych badań terenowych, któreby obejmowały:

a) wybór typowych gatunków rur żeliwnych, rodzaju powłok ochronnych i najbardziej charakterystycznych gleb,

b) ustalenie i sprecyzowanie warunków prowadzenia doświadczeń w określonym czasie.

W najszerszym ujęciu zagadnienia korozji przewodów podziemnych należy podkreślić, że wiąże się ono z: materiałem przewodu, klimatem, topografią, charakterem gleby i rodzajem powłoki ochronnej.

Zagadnieniem korozji rur zajął się między innymi Związek Miast Polskich, zwołując w tym celu w styczniu 1935 r. specjalną Komisję techniczno-gospodarczą, która powołała wówczas szereg uchwał. Wydaje mi się jednak, że rozwiązanie tego zagadnienia wymaga przede wszystkim przeprowadzenia wyżej podanych prac doświadczalnych przez kompetentne i autorytatywne placówki badawcze.

Inż. STANISŁAW KULIŃSKI

Zakład Badawczo-Doświadczalny
Huty Baildon

Objawy korozji w czasie azotacji stali

Wspomnę o specjalnym rodzaju korozji, zachodzącym przy azotacji stali, który możnaby podporządkować pod kategorię korozji wodorowej. Zasada procesu azotacji polega na tym, że

materiał w formie całkowicie już termicznie i mechanicznie wykończony poddaje się przez czas od 40—70 godzin w temperaturze 500—600° co zależy od rodzaju stosowanego tworzywa, działa-

¹⁾ The Foundry 15/1932/36

niu amoniaku, który pod wpływem wyższej temperatury i katalitycznego działania materiału dysocjuje na wodór i azot, dyfundując do tworzywa wytwarza na jego powierzchni warstwę azotków, powodujących znaczne przyrosty twardości powierzchniowej, wahającej się od 1000—2000° Vickersa. W ostatnich czasach konieczność azotacji stali austenitycznych chromo-niklowych nasunęła nowe trudności, objawiające się w formie korozji powierzchniowej materiału azotowego. Przeprowadzone badania stwierdziły, że czynnikiem korodującym jest wodór, pochodzący z dysocjacji amoniaku. Powody tej korozji są następujące:

1. wodór, dyfundując do tworzywa wzdłuż granic kryształów, jako miejsc wykazujących najmniejszy opór dla dyfuzji, napotyka na wydzielone w przestrzeniach międzykrystalicznych obce fazy, głównie węgliki, powodując ich rozkład. A zatem jest to znane zjawisko korozji międzykrystalicznej.

2. wodór in statu nascendi, a zatem w formie atomowej, rozpuszcza się w tworzywie. Rozpuszczalność wodoru w formie atomowej jest dość znaczna, podczas gdy formie molekularnej jest prawie nierozpuszczalny. Jeżeli w czasie azotacji napotka dyfundujący wodór na puste miejsca, szczeliny lub niemetaliczne wtrącenia, wytrąca się on z roztworu stali i przechodzi z formy atomowej w nierozpuszczalną formę molekularną. A zatem jeżeli istnieje możliwość powstawania na powierzchni materiału wodoru in statu nascendi i przejścia jego w formę molekularną, wówczas we wspomnianych miejscach nagromadzają się większe ilości wodoru molekularnego pod wysokim ciśnieniem, który powodować może pękanie powierzchni azotowej.

Usunięcie tej korozji jest możliwe na drodze odpowiedniego przygotowania materiału przed azotacją, polegającego na tym, by utrudnić dyfuzję szkodliwego wodoru, podczas gdy proces azotacji zaszedłby normalnie.

Przeprowadzone badania w Zakładzie Badawczo-Doświadczalnym Huty Baildon określiły wpływ: 1. obróbki termicznej, 2. obróbki plastycznej — stopnia przekucia, 3. warunków fizycznych azotacji na stopień korozji. Do badań zastosowano dwa rodzaje stali austenitycznej, z których jeden zawierał dodatek tytanu, jako składnika zmniejszającego korozję międzykrystaliczną. Próbkę hartowano w temperaturze 1200, 1100, 1000 i 900° i następnie azotowano w tych samych warunkach. Okazało się, że im niższą stosuje się temperaturę hartowania, tym korozja jest mniejsza. Dodatek tytanu okazał wyniki dodatnie. Specjalnie silna korozja wystąpiła przy próbkach hartowanych w zakresie temperatur od 1200—1100°. Pomiar

wielkości ziarna okazał w tym zakresie wielki rozrost. Na próbkach hartowanych w temperaturze 900° nie zauważono zupełnie korozji. A zatem przez obróbkę termiczną można już znacznie zmniejszyć korozję przez zmniejszenie ziarna tworzywa, a tym samym utrudnienie dyfuzji dla wodoru, z drugiej strony spowodować wydzielanie się węglików w formie mniej szkodliwych, a tym samym zmniejszyć korozję międzykrystaliczną.

W drugiej serii badań określono wpływ stopnia przekucia na wielkość korozji. Próbkę z tego samego materiału hartowane w tych samych temperaturach przekuto na 25, 50 i 70%, normalizowano w temperaturze 900° i azotowano w tych samych warunkach. W wyniku tych badań zaobserwowano bardzo silny wpływ stopnia przekucia na wielkość korozji, a mianowicie, próbki hartowane od temp. 1200°, gdzie jak wyżej wspomniano przy obróbce termicznej wykazały bardzo silną korozję, zdołano ją usunąć zupełnie drogą silnego przekucia. Próbkę przekuta na 75% i hartowana od temp. 1200° nie okazała zupełnie korozji. Ten wpływ przekucia tłumaczymy sobie rozbiciem ziarna w czasie przekucia, a tym samym utrudnioną dyfuzją.

W trzeciej serii badań zmieniono warunki fizyczne azotacji, stosując niższą temperaturę oraz krótszy czas. W wyniku tych badań zdołano wprawdzie zmniejszyć korozję, lecz równocześnie efekt azotacji tj. twardość i głębokość warstwy azotowanej były odpowiednio niższe.

Z podobnym zupełnie przypadkiem korozji wodorowej jak przy azotacji, opartej zresztą na tej samej zasadzie działania wodoru, spotykamy się bardzo często w pracy. Ostatnie prace P. Bordenheuera nad skutkami działania wodoru na stal zwróciły uwagę na srereg zjawisk, przepisywanych działaniu wodoru. Podobne skutki występują w czasie bajcowania stali, żarzenia w atmosferze wodoru lub gazów zawierających wodór, lub przy wytopie stali zawierającej wodór. Wywiązujący się wodór w czasie bajcowania na powierzchni materiału występuje w formie atomowej i dyfundując do tworzywa, napotyka na granicy ziarn na wydzielone wtrącenia niemetaliczne, szczeliny, puste miejsca w stali, co powoduje powstawanie wodoru molekularnego, praktycznie nierozpuszczalnego. We wspomnianych miejscach nagromadzają się większe ilości wodoru molekularnego pod zwiększonym ciśnieniem. Gdy ciśnienie zbyt wysoko wzrośnie wodór uwalnia się z siłą, rozrywając granicę ziarn. Podobne zjawiska jak przy bajcowaniu występują przy żarzeniu stali w atmosferze gazów zawierających wodór.

Bardzo szkodliwe skutki wywiera wodór w czasie wytopu stali. Zaabsorbowany w czasie

topienia wodór działa zupełnie identycznie w czasie stygnięcia wytopu. Skutki jego działania objawiają się w czasie kucia w formie pęknięć materiału, dalej w formie kruchości na gorąco, łupliwości złomu, powstawania płatków w stali itp. Wodór może się dostać do kąpeli od dodatków w czasie wytopu, jak np. wapna wilgotnego, lub składników stopowych, jak np. ferro-silicjum, za-

wierający dość znaczne ilości wodoru. We wszystkich tych wypadkach, dla uniknięcia skutków działania wodoru i jego następstw, należy wytop odpowiednio długo gotować, by mieć pewność zupełnego usunięcia wodoru. Specjalną uwagę zwrócić należy na stale wysokostopowe (szybkotnące), które bardzo chętnie absorbują dość znaczne ilości wodoru.

D y s k u s j a

Prof. Dr Inż. Feszczenko-Czopiwski (Huta Baildon): zaproszony przez Zarząd Sekcji na przewodniczącego Zebrania: Mowca podkreśla znaczenie inicjatywy Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Z. I. Ch. i ważność zebrań korozyjnych oraz konieczność współpracy poszczególnych działów przemysłu w sprawach korozyjnych przedstawiając, iż do tej pory bardzo wiele instytucji pracowało nad rozwiązaniem problemów korozyjnych, lecz stosunkowo do wysiłków włożonych osiągnięto niewielkie rezultaty. Mowca nawiązuje do wygłoszonych pięciu referatów, które omawiały między innymi czynniki atakujące żelazo. Wiele może być przyczyn korozji m. i. omawiane przez referentów działanie azotu, wodoru i siarki; znane są wypadki kiedy przy korozji żelaza czynnikami atakującymi są cyna, kolorowe stopy, nikiel. Działanie tlenu przy b. wysokich temperaturach wywołuje nagryzanie żelaza, utlenianie oraz powstawanie małych banieczek gazowych. Przeciw wszystkim tym czynnikom żelazo może być uodpornione w mniejszym lub większym stopniu przez dodatki stopowe, które mogą wytwarzać z żelazem roztwory stali i przez to je uszlachetniać. Najbardziej czułymi miejscami na działanie korozyjne są przestrzenie międzykrystaliczne, które stanowią najmniejszy opór dla dyfuzji gazów. Tutaj najchętniej następuje wydzielanie obcych faz, które mogą powodować wzmózoną korozję. Metalurdzy znają wprawdzie sposoby uodpornienia stali na działanie korozyjne przez odpowiedni dobór składu chemicznego tworzywa, odpowiednią obróbkę termiczną i plastyczną, jednak nie zawsze mogą zadość uczynić stawianym wymaganiom. Dlatego też całokształt zagadnienia korozji wymaga współpracy metalurgów z chemikami z różnych działów przemysłu. Mówca apeluje aby dorobek zapoczątkowanych zebrań korozyjnych nie stał się treścią wewnętrznych protokołów, ale aby stanowił przyczynek w literaturze fachowej i pomoc dla przemysłu.

Prof. Dr A. Skąpski (Akademia Górnicza): przedstawia różnorodność proble-

mów korozyjnych, z których wszystkie ostatecznie dążą do wykrycia przyczyn powstawania korozji. Trudność rozwiązania tego problemu leży w zależności korozji od bardzo wielu czynników, jak: samego materiału, jego własności mechanicznych, składu chemicznego, jego powierzchni, wielkości ziaren, międzykrystalicznych więźb itp. Stroną atakującą jest cały szereg czynników chemicznych. Często drogi obrane do szukania przyczyn korozji nie są właściwe i nie prowadzą do pożądanego celu. Niestety istnieje u nas tendencja do opierania się w podobnych wypadkach głównie na doświadczeniach cudzych, w myśl założenia, że szkoda pracy na rozwiązywanie problemów, które inni opracowują. Jest to nie słuszne, ponieważ nie można opierać się na doświadczeniach np. amerykańców, gdyż to co oni stworzą jest dostosowane do tamt. warunków a nie zawsze da się wykorzystać dla naszych. Np. problem rur wodociągowych o którym mówił jeden z referentów, trzeba badać w naszych swoistych warunkach. — Mówca wspomina o wysuniętej w ostatnich czasach kwestii znaczenia wielkości ziaren, jako o jednym z czynników decydujących o własnościach stali. Kwestia wielkości ziaren zwróciła nam uwagę, że nie tylko wielkość kryształów jest istotna, ale i własności przestrzeni międzykrystalicznej, którą prelegent określa jako granicę faz. Dziś istnieje pogląd, że granica kryształów ma zupełnie inną koncentrację niż samo ziarno, a różnice koncentracji dochodzą nawet do kilkuset procent. Możliwość powstawania ogniw lokalnych w przestrzeniach międzykrystalicznych jest jednym z powodów korozji. A zatem nie tylko samo ziarno ale i przestrzenie krystaliczne mają decydujący wpływ na własności stali. — Mowca zwraca uwagę na wysoki poziom referatów, co daje pewne gwarancje również odnośnie działalności na przyszłość, oraz wypowiada się za utworzeniem organizacji mającej na celu koordynowanie prac krajowych nad zwalczaniem korozji.

Dr A. Franik (Huta Baildon). Inicjatywa zorganizowania zbiorowej pracy nad zagadnieniami korozji, jak już zaznaczył prof. Czopiwski, pow-

tarza się. Oficjalnie z konkretną propozycją w tej sprawie wystąpił w roku 1935 dr Beck stwierdzając na łamach Przeglądu Technicznego, że istnieje zamiar stworzenia Pol. Cent. Instytutu dla badania korozji pod kierownictwem p. prof. Cetnerszvera. Prof. Cetnerszwer opublikował nawet na łamach Przeglądu Technicznego artykuł na temat zjawiska korozji, lecz potem nastąpiła cisza. Na tematy tworzywa do budowy aparatów chemicznych rozmawiają z nami inżynierowie mechanicy. Zagadnienie tworzywa do tych celów wymaga jednak daleko posuniętej specjalizacji i zrozumienia zjawisk zachodzących w czasie reakcji chemicznych. Jeden z prelegentów zastanawiając się nad zachowaniem się aparatury w czasie pracy zrobił doświadczenie laboratoryjne, które wykazało, że utraconą przez tworzywo kwasoodporne nierdzewność można regenerować przy pomocy specjalnych zabiegów chemicznych. Dla metalurgów sprawa ta jest dość jasna. Otóż napewno tworzywo pracowało w środowisku słabo redukcyjnym i po pewnym czasie straciło warstwę spasywowaną i ulegało nagryzaniu. Jeżeli stworzyć warunki oksydacji to materiał zpowrotem uzyskuje cechy nierdzewne. Nie zawsze można utrzymać, ze względu na przebieg reakcji, środowisko o charakterze utleniającym, ale tam gdzie to można zrobić bez szkody dla przebiegu reakcji, wprowadzając do reakcji związki utleniające bardzo intensywnie broniące aparaturę przed niszczeniem — jest to metoda szanowania aparatury.

Dla przemysłu hutniczego nawiązanie bezpośredniego kontaktu z inżynierami chemikami jest ważnym i uważamy, że podjęcie inicjatywy nad badaniami korozyjnymi przez inżynierów chemików może doprowadzić do bardzo pożądanых rezultatów.

W ocenie zjawisk korozyjnych trzeba być bardzo ostrożnym i bardzo ważna jest sprawa badania odporności danego gatunku stali kwasoodpornej na ściśle podany ług fabryczny. Opieranie doboru materiału na krótkotrwałej próbie laboratoryjnej jest ryzykowne, bo tylko w wypadku negatywnym możemy napewno twierdzić, że aparatura nie wytrzyma, zaś w wypadku pozytywnego wyniku nie możemy twierdzić, że aparatura wytrzyma, bo w praktyce występuje jeszcze cały szereg zjawisk jak erozja, prądy błędzące, które wpływają na wytrzymałość aparatury.

I sprawę porównania prób stali krajowych ze stalą zagraniczną należy również traktować bardzo ostrożnie. Trzeba porównywać gatunki odpowiadające sobie. Rodzina stali kwasotrwałych jest bardzo liczna. Gatunki trzeba porównywać w tych samych warunkach, a i wtedy jak wykazały badania profesorów austriackich uży-

kuje się bardzo odmienne wyniki. Współpraca między hutami produkującymi stal kwasoodporną a przemysłem chemicznym jest bardzo wskazana, gdyż dotychczas przemysł chemiczny był bardzo bierny, a próby traktował pod kątem widzenia kto zapłaci za aparaturę gdy wyniki okażą się niekorzystne, wychwalając wyroby zagraniczne których przeważnie nie znał.

Dr Z. Jasiewicz (Huta Batory): nawiązuje do referatu inż. Kulińskiego, zgadza się że niewątpliwie wodór współdziała w omawianej korozji; na podstawie dłuższego doświadczenia uważa tlen zawarty w metalu za czynnik współdziałający z korozją. Dowodem tego są liczne i bardzo typowe korozje w pasach ustalonych pod 90° na prętach kutych z rygli kwadratowych. Należy odróżnić korozję międzykrystaliczną, która zachodzi przy działaniu cieczy, od korozji zachodzącej w atmosferze gazowej, z powodu różnicy ośrodków. Jako dowód demonstruje płytki głęboko zkorodowane międzykrystalicznie, przy których analiza wykazała, jedynie ubytek chromu ok. 20%. Oczywiście ubytek chromu przy korozji gazowej byłby trudniejszy do pomyślenia. — Za cenny dorobek Instytutu z ramienia którego wygłosił referat inż. Kuliński nad azotacją, uważa mowca działalność tytanu w stali austenitycznej w kierunku zmniejszenia korozji, jednak to działanie interpretuje jako dodatni wpływ — jako desoksydatora, a nie składnika wiążącego węgiel.

Prof. A. Skąpski: zaznacza, że tak interpretacja korozji w czasie azotacji inż. Kulińskiego jak i dr Jasiewicza wiele ma słuszności i trudno jednej z niej przyznać pierwszeństwo.

Prof. I. Feszczenko-Czopiwski: odpowiada na uwagi dr Jasiewicza. Czynnikiem współdziałającym przy omawianej korozji jest bardzo wiele i eliminowanie poszczególnych tych czynników napotyka na większe trudności. Niewątpliwie czynnikiem korodującym będzie tutaj nie tylko sam wodór jako główny czynnik, ale może być i azot i amoniak. Wydzielanie się każdej obcej fazy na granicach ziarn będzie niewątpliwie powodem korozji. Nie jest rzeczą nawet wykluczoną, że same wydzielające się azotki mogą również współdziałać w tej korozji.

Inż. J. Chodański (Związek Koksowni W. Hajduki): nawiązując do uwag Dr Farnika zwraca uwagę na brak dostatecznego zaufania przemysłu chemicznego do materiałów krajowych. Stan ten niewątpliwie jest przejściowy i należy oczekiwać, iż w niedługim czasie ulegnie zmianie.

Inż. H. Landau („Światowid“ Myszków): mówi na temat dobroci naszych tworzyw, zwraca uwagę, iż należałoby się najpierw zająć zbio-

rowo problemami korozyjnymi o ogólnym znaczeniu np. ochroną konstrukcji żelaznych przed rdzewieniem. Mówi o różnych sposobach tej ochrony, oraz o związanych z nią względach kalkulacyjnych.

Inż. E. Błasiak (Z. F. Z. A. Chorzów): nawiązując do uwag Dra Farnika, zauważa, iż zjawisko pasywowania jest znane, natomiast nie stwierdzono dotychczas możliwości stosowania jego do ochrony aparatów wysokociśnieniowych. Działanie czynników redukcyjnych pod wysokimi ciśnieniami jest bardzo intensywne i jest mało praw-

dopodobnym, aby w tym wypadku pasywowanie polegało na utlenianiu powierzchni.

Dr T. Stobiecki: wyjaśnia motywy jakie kierowały Zarządem Sekcji przy organizacji Zebrania. Pewna chaotyczność programu spowodowana jest tym, iż w zbieraniu referatów napotkano na znaczne trudności. Na przyszłość Zarząd będzie się starał o wyodrębnienie na poszczególnych zebraniach określonych tematów; zarówno referaty jak dyskusje będzie się starał publikować. Powodzenie rozpoczętej akcji zależy od poparcia i udziału w pracy Instytucji oraz osób pracujących nad korektą o które Zarząd apeluje.

W I A D O M O Ś C I B I E Ż Ą C E

Wskutek znacznego zapotrzebowania na surówkę Huta Bankowa (Dąbrowa Górnicza) wydzierżawiła w Zawierciu od F-my Huleżyński wysoki piec, który uruchomiła w dniu 2. X. br. Piec był nieczynny od 1914 r.

J. M.

Z początkiem bieżącego miesiąca zapalono w Hucie Piłsudski 400 tonowy wielki piec, o którego budowie swego czasu donosiliśmy.

Red.

Nowy wielki piec 300 tonowy w Hucie Pokój będzie ukończony w grudniu br. i uruchomiony.

Możliwe jest także i zamierzone uruchomienie nieczynnych pieców w Siemianowicach.

Red.

Huta szklana w Ząbkowicach nieczynna od 2 lat będzie prawdopodobnie uruchomiona jeszcze w bieżącym miesiącu.

Red.

Powołując się na naszą notatkę z przed kilku miesięcy donosimy, że budowa nowej grupy pieców koksowych w firmie Huta Pokój jest już zdecydowana i oddana pewnej firmie francuskiej. Również w Knurowie Skarboferm przystąpi do budowy dalszej grupy pieców dla rozszerzenia koksowni.

Red.

W 1913 r. 90.5% światowej produkcji energii otrzymano z węgla, a w 1934 r. tylko 70.1%. Pozostaje to w związku ze znacznym wzrostem użycia gazów i olejów ziemnych do celów energetycznych. W 1913 r. ich udział w światowej produkcji energii wynosił 7.2%, a w 1934 podniósł się do 23.6%.

PP.

Światowa produkcja kwasu siarkowego (w mil. t. 50° Be):

	1929		1935	
	ton	tj. %	ton	tj. %
U. S. A.	7 700	37	5 900	27
Niemcy	2 600	12	2 420	11
Japonia	1 140	5,4	2 600	12
Francja	2 300	11	1 400	6,4
Włochy	1 300	6,2	1 290	5,9

Na ogół daje się tutaj zauważyć znaczny spadek produkcji. Jedynie w Z. S. S. R. produkcja kwasu siarkowego wzrosła wybitnie. Gdy w r. 1929 wynosiła 1,7% produkcji światowej, to w r. 1935 już 7%.

Światowe zużycie kwasu siarkowego obrazuje poniższa tabela:

	<i>H₂SO₄ w 50° Be w mil. ton</i>			
	1929		1935	
	% prod. świat.		% prod. świat.	
do superfosfatu	8—8,5	38—40	7,5—8	34—36
do siarcz. amonu			4	18
do szt. włókna i mas przeźroc.	0,5—0,6	2,5—3	1,1—1,2	5,5—6
do rafin. olejów	1,5—1,8		1,25—1,5	6—7
do prod. barwnik.			0,6—0,7	3
do wyr. chemikalii			1,2—2	7—6

Jak widać z tych liczb do wyrobu superfosfatu i siarcz. amonu używa się przeszło połowę światowej produkcji. Zmniejszenie ilości kwasu siarkowego do rafinacji olejów należy tłumaczyć wprowadzeniem pewnych ulepszeń do metod w tej dziedzinie. W Niemczech w 1935 r. zmniejszyło się zużycie H_2SO_4 do wyrobu nawozów sztucznych do 29,3%, a to dzięki stosowanej obecnie metodzie otrzymywania siarcz. amonu z gipsu i systetycznego amoniaku.

Natomiast wzrost produkcji H_2SO_4 w Z. S. S. R. spowodowany jest rozbudową przemysłu nawozów sztucznych.

AZO.

Światowa produkcja dwusiarczku węgla wzrosła z 110.000 t w 1929 r. do 240.000 t w 1936 r. Wzrost ten spowodowany jest rozwojem przemysłu sztucznego włókna.

PP.

Światowa produkcja aluminium wzrosła znacznie, 259 600 t (1935) do 366 500 t (1936). Prawie 1/3 produkcji światowej stanowi produkcja aluminium w U. S. A. Produkcja aluminium w 1 000 ton.

	1935 r.	1936 r.
U. S. A.	54,1	102,0
Niemcy	70,7	97,4
Z. S. R. R.	24,5	37,9
Francja	21,9	27,0
Kanada	20,6	26,9
Anglia	15,1	16,6
Włochy	15,1	16,6
Japonia	4,7	7,5

Zużycie w 1935 i 1936 roku było większe, niż produkcja, a mianowicie: Zużycie w 1935 r. 306 600 t a w 1936 r. 407 400 t.

Zużycie aluminium w 1000 ton.

	1935 r.	1936 r.
U. S. A.	87,6	135,0
Niemcy	87,0	104,2
Z. S. R. R.	25,0	38,0
Anglia	28,4	35,0
Francja	24,0	27,0
Włochy	15,0	17,0
Japonia	12,5	17,0

PP.

* * *

Wydobycie rud wolframowych w 1937 r. oszacowano na ok. 30 000 t (26 000 w 1936 r.).

PP.

* * *

Wydobycie boksytu wzrosło w ostatnim roku o 1 milion ton, z 1,78 mil. ton w 1935 na 2,73 mil. t w 1936 r.

Wydobycie w tysiącach ton:

	1935 r.	1936 r.
Francja	504,6	623,5
U. S. A.	237,7	375,0
Węgry	250,0	360,0
Jugosławia	216,2	278,6
Włochy	170,1	272,4
Guyana Holend.	115,2	221,0
Z. S. R. R.	130,0	200,0
Indie Holend.	16,7	150,0
Guyana Ang.	113,0	130,0
Grecja	9,5	86,0
Niemcy	8,3	12,6

PP.

* * *

Produkcja benzolu koksowni amerykańskich za I kwartał 1937 r. wyniosła 36,7 mil. galonów, podczas gdy w I kwartale roku ubiegłego wynosiła 22,9 mil. galonów.

PP.

* * *

W pracach amerykańskiego instytutu Mellona ukazała się wzmianka o nowym materiale ceramicznym pod nazwą — kemit.

Cordieryt ($Mg_2 Al_4 Si_5 O_{18}$) zmielony i zarobiony wodą, odsącza się na filtrprasach i wypala w piecach wapiennych. Otrzymane porowate płyty nasycane cieklymi substancjami bitumicznymi i wypala bez dostępu powietrza. W ten sposób lotniejsze składniki impregnaty ulatniają się, a pory wypełniają się pozostałościami o charakterze koksu. Płyty te można ewentualnie szlifować, polerować. Materiał ten odznacza się wielką wytrzymałością na uderzenie, rysowanie, posiada bardzo mały współczynnik rozszerzalności (0,0000025), wytrzymałość na zginanie 211 kg/cm², na ściskanie 793 kg/cm². Materiał ten, jak przewidują, znakomicie nadawać się będzie na podłogi, zbiorniki itd. (I. Eng. Chem. Ind. Edit. 29, 541 1937).

PP.

* * *

Angielski przemysł chemiczny zarzuca angielski system miar i przechodzi na dużo dogodniejszy, międzynarodowy system metryczny.

PP.

* * *

British Aluminium Company Ltd, buduje w Newport w Poł. Walii nową fabrykę aluminium, która będzie zatrudniała do 3000 robotników.

PP.

* * *

W Anglii zużycie węgla na 1 tonę surówki spadła od 1910 do 1934 r. z 2,06 t na 1,78 t.

PP.

* * *

Ukazała się notatka w „Journal of the Ministry of Agriculture“ o konserwacji jaj i produktów spożywczych w atmosferze ozonu lub CO₂.

PP.

* * *

Młodzi chemicy wybierają się. Na międzynarodowym zjeździe budapeszteńskim inżynierów chemików branży papierniczej z pośród 40 zgłoszonych referatów wyróżniono referat młodego inż. K. Lindowskiego z Czechosłowacji. Inż. Lindowski pochodzi ze Śląska, skończył przed czterema laty brneńską Technikum i jest z pochodzenia Polakiem. Napisał pracę o zużyciu odpadków.

AZO.

* * *

Ilu techników kończy studia? Obliczono, że w Bernie kończy studia politechniczne 58% rozpoczynających. Reszta odpada.

AZO.

* * *

Produkcja sztucznych pachnideł we Francji wzrosła w 1936 r. o 20% w porównaniu z 1935 r.

PP.

* * *

Produkcja aluminium w Japonii wyniosła w 1937 r. około 22.500 t, gdy w 1934 r. wynosiła zaledwie 660 t.

PP.

* * *

Ostatnio ukazało się na rynku niemieckim nowe mydło toaletowe, w którym tłuszcz naturalny został zastąpiony przez produkt otrzymywany z węgla.

PP.

* * *

W Niemczech przystąpiono do budowy fabryki katalizatorów, szczególnie katalizatorów stosowanych przy syntezie benzyny.

PP.

* * *

Konsumpcja węgla w Niemczech. Przemysł niemiecki zużywa 70,4 mil. ton węgla. Gospodarstwa domowe — 40,8 mil. t. Elektrownie, gazownie, wodociągi — 18,5 mil. t. Koleje żelazne — 13,9 mil. t. Żegluga — 3,8 mil. t.

PP.

* * *

Produkcja i wyrób drzewa w Czechosłowacji podług najnowszej statystyki (Zprawy S. ú. s. 1936/131-2.) za r. 1934 wynosiła w m³: jak podaje poniżej zamieszczona tabela.

AZO.

	ogółem	smrek	jodla	sosna	buk	dąb
Wyręb.	3 305 298	2 314 696	125 323	627 626	124 146	61 317
tj. w %	100	70,0	3,8	19,0	3,8	1,9
Drzewo użytkowe	2 175 653	1 668 450	79 102	357 272	30 732	20 320
opałowe	871 184	466 637	37 148	218 555	84 655	35 774
Zużycie drzewa w przemyśle papierniczym i chemicznym . .	527 246	467 696	780	49 813	1 926	31

W Niemczech w 1913 r. na 1 kWh zużywano 1.11 kg węgla, a w 1934 r. tylko 0.66 kg. PP.

W Niemczech ukazało się rozporządzenie o stosowaniu mieszanek pędnych. Mieszanki benzynowe mogą zawierać do 16% benzolu, a spirytusu surowego 13%. PP.

W okolicach Predazzo we Włoszech rozpoczęto eksploatację rud miedzi i wolframu. Złoża ocenia się

na 700 000 ton. Zawartość wolframu w rudzie oceniona jest na 0,8% — 2,0%. PP.

Produkcja stali specjalnych wzrosła znacznie we Włoszech. Już w I półroczu 1937 r. wynosiła:

Żelazomangan	9 000 t.
żelazo krzem	6 800 t.
innych	6 700 t.

PP.

PRZEGŁĄD LITERATURY

„WEŁNA“ Z BAWELNY. *Ind. Eng. Chem. News*, lipiec 1937.

Jedna z największych angielskich firm włókienniczych zgłosiła do patentu sposób takiej obróbki włókien bawełnianych, że nabierają one własności wełny. Odbywa się to przez impregnację włókien bawełny składnikami syntetycznych mas plastycznych, np. roztworem 60 części mocznika, 100 cz. 40%-owej formaliny i 3 cz. czerwonego oleju tureckiego. Potem włókna wyżyma się silnie i dokładnie z nadmiaru płynu i poddaje działaniu kwaśnych par HCl czy kw. octowego, pod których wpływem następuje w włóknach kondensacja mocznika z formaldehydem. Po wymyciu i wysuszeniu, ewentualnie też wygrzaniu, włókna stają się kędzierzawe, a tkanina z nich nabiera w dotyku miękkości i „pełności“ wełny. Własności te są trwałe i nie znikają w mydleniu i myciu, ani w innej obróbce. L. H.

NIOB JAKO MATERIAŁ W PRZEMYŚLE. *Kr. K. H. Kreuchen. (Chem. Fab. N. 41/42, 434, 1937).*

Autor omawia zastosowanie niobu, jako materiału wysoce odpornego na działanie czynników chemicznych. Niob aż do 300°C nie wykazuje żadnych zmian w atmosferze gazów: tlenu, azotu, pary wodnej, wodoru, tlenu i dwutlenku węgla, chloru, jodu, bromu, siarkowodoru, dwutlenku siarki. Objawy korozji stwierdzić można dopiero w bardzo wysokich temperaturach. Niob jest podobnie odporny na działanie kwasów i słabych alkaliów jak tantal. Rozcieńczone i stężone kwasy: siarkowy, solny, azotowy, w temperaturze pokojowej nie działają na niob. Natomiast stężone roztwory alkaliów wywołują na powierzchni niobu barwne naloty. Niob nadaje się znakomicie,

w przemyśle elektrochemicznym, do wyrobu anod, siatek itd. Pod względem własności wytrzymałościowych oraz odporności na korozję, niob, jeśli nie przewyższa zaletami tantalu, to w każdym bądź razie w zupełności mu dorównuje. PP.

Wydawnictwa nadesłane do Redakcji

WIADOMOŚCI PODSTAWOWE Z DZIEDZINY METALOGRAFII ŻELAZA I STALI. *Inż. L. Dreher. Wydaw. Stowarzyszenia dla Rozwoju Spawania i Cięcia Metali, Warszawa, 1937 r. Str. 49, rys. 25. Cena 1 zł.*

W badaniach połączeń spawanych najważniejszą rolę odgrywają badania metalograficzne, gdyż — pozwalając na dokładne wnikięcie w procesy metalurgiczne zachodzące przy spawaniu i ułatwiając ich zrozumienie — stanowią najbardziej skuteczną pomoc przy doskonaleniu metod spawania, przy doborze odpowiednich spoiw itp.

Wiadomości podstawowe z metalografiki są więc dziś potrzebne nie tylko inżynierom i technikom, ale również i inteligentnym samodzielnym spawaczom, którzy pragną dokładnie zrozumieć proces spawania.

Broszura inż. L. Drehera, adiunkta przy Katedrze Technologii Mechanicznej Metali na Politechnice Lwowskiej, zawierając zasadnicze wiadomości z metalografii, ze szczególnym uwzględnieniem potrzeb spawalnictwa, wyłożone w sposób dostępny nawet dla osób nie posiadających technicznego wykształcenia, stanowi dla naszej popularnej literatury technicznej nader cenny nabytek. Przystępna cena umożliwia jak najszersze jej rozpowszechnienie.

PRZEGŁĄD PATENTÓW POLSKICH

Lipiec i sierpień 1937.

P. P. 25271 Sposób PŁUKANIA przez spływanie mieszaniny minerałów.

„ 25075 PALNIK na olej.

„ 25081 Sposób oczyszczania WEŁNY i innych surowych włókien zwierzęcych.

„ 25278 Sposób wytwarzania trwałych ŚRODKÓW DO PRANIA zawierających tlen czynny.

„ 25250 Urządzenie do CHŁODZENIA KOKSU lub podobnych produktów destylacji materiałów węglistych.

P. P. 25115 Sposób SPALANIA TORFU na ruchomych rusztach łańcuchowych, stosowanych do spalania węgla, oraz urządzenie do drobienia torfu.

„ 25077 Sposób ROZDZIELANIA ropnych produktów technicznych.

„ 25149 Urządzenie do zdejmowania OSADU FILTRACYJNEGO z wszelkiego rodzaju filtrów obrotowych.

„ 25117 Sposób wydzielania PYŁU lub cząstek cieczy z gazów lub par oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.

- P.P. 25246 Sposób stopniowej wymiany GAZÓW nośnych w mieszaninach gazowo-pyłowych oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.
- „ 25262 Sposób wytwarzania STĘŻONEGO KWASU AZOTOWEGO.
- „ 25304 Sposób rozgatkowywania WĘGLA AKTYWNEGO.
- „ 25277 Sposób wytwarzania CZTEROCHLORKU TYTANU.
- „ 25093 Sposób wytwarzania CHLORKU MAGNEZOWEGO z dolomitu i chlorku wapniowego.
- „ 25095 Sposób wytwarzania OCTANÓW CELULOZY lub innych estrów celulozy nadających się do bezpośredniego wyrobu produktów sztucznych.
- „ 25243 Sposób wytwarzania KWASU L-ASKORBINOWEGO.
- „ 25264 Sposób wytwarzania środków do ZWILŻANIA, czyszczenia, emulgowania i rozpraszania.
- „ 25307 Sposób wytwarzania PRODUKTÓW KONDENSACJI tolwenosulfamidu z formaldehydem.
- „ 25131 Sposób wytwarzania nienasyconych ALKOHOLI względnie ich pochodnych.
- „ 25288 Sposób otrzymywania wyjściowych materiałów BIAŁKOWYCH i klejowych do celów technicznych, jako produktu ubocznego przy wydzielaniu oleju z oleistych nasion roślin.
- „ 25197 Sposób wytwarzania pochodnych P-AMINO-BENZO-SULFAMIDU o właściwościach bakteriobójczych.
- „ 25309 Sposób DESTYLACJI drewna.
- „ 25085 Sposób wytwarzania NAWOZÓW fosforowych.
- „ 25088 Sposób wytwarzania NAWOZÓW fosforowych.
- „ 25109 Sposób CHŁODZENIA wody, zwłaszcza skroplonej i urządzenia do wykonywania tego sposobu.
- „ 25130 STOP metalowy.
- „ 25180 Sposób wytwarzania z braunsztynu naturalnego MAS DEPOLARYZACYJNYCH do ogniw galwanicznych.
- „ 25161 Sposób wytwarzania FARB o działaniu grzybobójczym.
- „ 25257 Sposób RAFINACJI mineralnych, roślinnych lub zwierzęcych olejów, parafin, wosków, żywic i produktów podobnych.
- „ 25071 Sposób równoczesnej przeróbki technicznej MIESZANINY MATERIAŁÓW bitumicznych i olejów węglowodorowych.
- „ 25224 Sposób WYDZIELANIA z olejów węglowodorowych parafiny stałej za pomocą wirówek.
- „ 25108 Sposób wytwarzania MYDŁA twardego.
- „ 25259 Sposób PRZEDZENIA nici sztucznego jedwabiu wiskozowego.
- „ 25270 Sposób nadawania PRZEDMIOTOM gumowym śliskości.
- „ 25265 Sposób wytwarzania preparatu INSULINOWEGO.
- „ 25160 Sposób wyrobu IZOLACJI przeciwnilnej.
- „ 25164 Sposób wytwarzania przedmiotów z MLEKA KAUCZUKOWEGO.
- P.P. 25303 Sposób wytwarzania sztucznych MAS PLASTYCZNYCH z kazeiny i przyrząd do wykonywania tego sposobu.
- „ 25244 Sposób wytwarzania przedmiotów z KAUČUKU porowatego.
- „ 25185 Sposób ZIARNOWANIA miarek rud i innych materiałów wyjściowych, zwłaszcza prażonej blendy.
- „ 25104 Sposób USUWANIA składników zanieczyszczających, zwłaszcza kadmu i ołowiu, z rud cynkowych, koncentratów cynkowych i podobnych materiałów.
- „ 25082 Sposób PRZETWARZANIA par cynku w celu otrzymywania pyłu cynkowego oraz urządzenie służące do tego celu.
- „ 25068 Sposób otrzymywania MAGNEZU oraz piec służący do tego celu.
- „ 25137 Sposób otrzymywania twardych STOPÓW metali.
- „ 25138 Sposób otrzymywania zgrzewnych METALI twardych.
- „ 25276 Sposób utwardzania STOPU złota, platyny i palladu.
- „ 25260 Sposób elektrolitycznego UTLENIANIA drobnych przedmiotów masowych z glinu i stopów glinowych oraz urządzenie do wykonywania tego sposobu.
- „ 25263 Sposób SPAWANIA samorodnego żelaza i stali o dużej wytrzymałości.
- „ 25078 Sposób SPAWANIA aluminotermicznego.
- „ 25239 Sposób PLATEROWANIA blach.
- „ 25297 Środek do KONSERWOWANIA wyrobów masarskich.
- „ 25156 Sposób wytwarzania α-CELULOZY.
- „ 25129 Holender do MIELENIA miazgi papierniczej lub podobnego materiału i zespół takich holendrów.
- „ 25301 Sposób OCZYSZCZANIA lub sortowania w zabiegu ciągłym niejednorodnych mieszanin płynnych, zwłaszcza papki papierniczej i urządzenia do wykonywania tego sposobu.
- „ 25275 Maszyna do POWLEKANIA przesuwającej się stale taśmy papieru jednolitą warstwą masy.
- „ 25140 GAŚNICA tłokowa.
- „ 25237 Urządzenie do ROZLEWANIA cieczy do naczyń.
- „ 25226 Urządzenie do WYDAWANIA cieczy z naczyń.
- „ 25121 Sposób do wytwarzania KISZEK z masy plastycznej.
- „ 25238 Urządzenie do BRYKISTOWANIA miálu albo pyłu paliwa stałego.
- „ 25184 Sposób SPIEKANIA materiałów drobno zmielonych.
- „ 25298 Aparat do ścisłego DAWKOWANIA i rozpuszczania w wodzie chloru i amoniaku.
- „ 25247 Sposób przeróbki WÓD ŚCIEKOWYCH zawierających rozproszone materiały gnijące.
- „ 25165 Sposób OCZYSZCZANIA wody i ścieków.
- „ 25122 Sposób WYTWARZANIA ze skrobi i produktów zawierających skrobię, kleju, środków apreturowych, środków spożywczych lub środków zgęszczających.

K O M U N I K A T Y

Z Zarządu Głównego

Biuro Personalne MSWojsk pismem z dnia 23 czerwca 1937 r. L. 3333/I-2 zawiadamia, że ukazało się w Dzienniku Rozkazów MSWojsk Nr 9/37 zezwolenie na należenie do Związku Inżynierów Chemików R. P. oficerom służby czynnej.

* * *

Wszyscy Koledzy członkowie zwyczajni Związku proszeni są o zwrot starych legitymacji członkowskich celem zamiany na nowe. Stare legitymacje należy odsyłać do Sekretariatu Zarządu Głównego Warszawa, ul. Krucza 14. Koledzy, którzy legitymacje zagubili lub ich nie posiadają, proszeni są o zawiadomienie o tym Sekretariatu.

* * *

Wzorem lat ubiegłych Muzeum Techniki i Przemysłu organizuje serię odczytów, poświęconych historii techniki i przemysłu w Polsce. W serii bieżącej będą jeszcze wygłoszone następujące odczyty:

29. X. godz. 18-ta „Zegary w ujęciu historycznym” wygłosi Dr Inż. W. Krukowski prof. Pol. Lw.
5. XI. godz. 18-ta „Z historii przemysłu szklarskiego” wygłosi inż. Al. Dobrzański.

Obydwa odczyty odbędą się w sali Muzeum, Warszawa, ul. Tamka 1.

Z Okręgu Warszawskiego

Na listę nowych członków wpisano następujących Kolegów:

- Dłuski Włodzimierz inż., Warszawa, Nowy Zjazd 3.
Krzyżanowski Józef inż., Warszawa, Dmochowskiego 4.
Rzewuski Mirosław inż., Lublin, Krakowskie Przedmieście 14.
Sapiński Wacław inż., Łódź, Mielczarskiego 23.
Wojciechowski Władysław inż., Dąbrówka Wilanowska p. Pyry k. Warszawy.
Zajączkowski Adolf inż., Warszawa, Markowska 18.

Z Okręgu Śląskiego

Dnia 12 grudnia odbędzie się w Katowicach zebranie dyskusyjne Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Z. I. Ch. w sprawach krajowych surowców fosforowych.

Program tego zebrania obejmuje następujące punkty:

1. Współudział Stowarzyszeń Inżynierskich w rozwiązywaniu zagadnień surowcowych.
Dyskusja.
2. Produkcja krajowa i import surowców i fabrykacji fosforowych w Polsce.
Dyskusja.
3. Obecny stan eksploatacji krajowych złóż fosforowych, możliwości wzbogacania surowca.
Dyskusja.
4. Możliwości rozwoju krajowej produkcji mączki kostnej.

Dyskusja.

5. Możliwości zastosowania fosforatów krajowych w przemyśle superfosfatowym.
Dyskusja.
6. Możliwości zastosowania fosforatów krajowych przy przeróbce termicznej.
Dyskusja.
7. Możliwości zastosowania fosforatów krajowych przy fabrykacji związków fosforowych na drodze rozpuszczania surowca.
Dyskusja.
8. Możliwości reaktywowania produkcji tomasyny.
Dyskusja nad całością zagadnienia.
Uchwalenie wniosków.

Z Okręgu Poznańsko-Pomorskiego

Ruch członków. Przeniosło się do innych Okręgów 3-ch, przybyło z innych Okręgów 2-ch, wystąpił ze Związku 1, nowo przyjętych 7-miu. Obecny stan 34-ch członków.

Wpisano na członków następujących Kolegów:
Celiński Tadeusz inż. Toruń, Oddział Drogowy PKP.
Hillar Aleksander inż. Gródek, pocz. Drzycim, pow Świecie.

Karpiński Tadeusz inż. Poznań, Mickiewicza 34 m. 12.
Neyman Kazimierz inż. Toruń, Sienkiewicza 2.
Ruttie Zbigniew inż. Kruszwica, Cukrownia.
Słoniewski Stanisław inż. Wierchosławice, Cukrownia.

Zagrodzki Stanisław inż. Chełmża, Kolejowa 20.

Uprasza się Kolegów o natychmiastowe zawiadomienie Sekretariatu Okręgu (Poznań, Komandoria 5 m. 11) o zmianach adresu.

Z Okręgu Lwowskiego

Liczba członków Okręgu wzrosła do 150 osób.

* * *

Staraniem Sekcji Odczytowej odbył się dnia 13 października br. odczyt kol. Inż. Wiktora Kurpisa pt. „Mleczarstwo w skali przemysłowej” (Sprawozdanie z XI Międzynarodowego Kongresu Mleczarskiego w Berlinie). Odczyt zgromadził ponad 30 osób. Oprócz członków Związku przybyło kilkanaście osób ze sfer rolniczych (Izba Rolnicza, Małopolski Zw. Mleczarski, Patronat Spółdzielni Rolniczych). Po skończonym odczycie zabrał głos Prezes Okręgu Prof. Kuczyński podkreślając niezmiennie ważne zagadnienie organizacji przemysłu mleczarskiego, który zatrudnia bardzo wielką ilość osób. Na ten temat wywiązała się bardzo żywa dyskusja, w której głos zabierali: Dyr. Małop. Zw. Mleczarskiego Inż. Zbigniew Sander i wielu innych. Po tej dyskusji kol. prelegent odpowiedział na szereg pytań odnośnie szczegółów podanych w odczycie. Odczyt ten ilustrujący wielki rozmach w rozbudowie przemysłu mleczarskiego państw sąsiednich wywłął zrozumiałe zainteresowanie całego audytorium.

Nakład Kalendarza Chemicznego 1937/38 został wyczerpany. Rozpoczęte są prace przygotowawcze do wydania Kalendarza na rok 1939/40, który ukaże się w jesieni 1938 r.

Wydawca: Związek Inżynierów Chemików R. P.

Redaktor odp.: Prof. Dr Tadeusz Kuczyński.

Redakcja i Administracja: Lwów, Politechnika. Telefon 204-51.

Odbito w Drukarni Urzędniczej we Lwowie, ul. Zielona 7. Telefon 291-07.