



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 10 22 (P. 233 569)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 04 25

Opis patentowy opublikowano: 1986 02 17

CZYTELNICIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl³

C22C 1/02

Twórcy wynalazku: Stanisław Pocha, Jerzy Turoń, Jan Kubas,
Janusz Stępniewski, Zbigniew Jedliczka

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania stopu cynkowego przeznaczonego do cynkowania rur stalowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stopu cynkowego przeznaczonego do cynkowania rur stalowych.

Sposób dotyczy wytwarzania stopu zawierającego wagowo: 0,2—1,5% ołowiu, 0,002—1,2% cyny, 0,002—0,06% kadmu, 0,005—0,6% antymonu i 0,01—0,10% magnezu, reszta cynk.

Z polskiego opisu patentowego nr 111663 znany jest sposób wytwarzania stopu Zn-Al-Pb zawierającego wagowo 0,1—0,3% Al i 0,1—0,25% Pb, reszta cynk, przeznaczonego do cynkowania taśm i blach stalowych. Stop ten wytwarza się z katod cynkowych, które stapia się w piecu indukcyjnym. Po uzyskaniu ciekłego cynku w ilości 80—90% pojemności wsadowej pieca dwukrotnie usuwa się zgary i do tak oczyszczonej kąpieli wprowadza się porcjami pozostałą ilość katod.

Po stopieniu każdej z tych porcji warstwę zanieczyszczeń wpływających na lustro kąpieli, skrapia się wodnym nasyconym roztworem soli zawierającym wagowo: 10—30% NH_4Cl i 70—90% ZnCl_2 , po czym wypala się zanieczyszczenia i usuwa je. Po uzyskaniu czystego ciekłego cynku wolnego od fazy stałej wprowadza się go do odrębnego pieca topielnego, gdzie po odstawieniu kąpieli w temperaturze 450—460°C usuwa się zgary i dodaje zaprawę Zn-Al. Zaprawę tę wprowadza się w postaci rozdrobnionych kawałków rozsypując je równomiernie po całym lustrze kąpieli, po czym, po usunięciu zgarów, wprowadza

2

się porcjami zaprawę Zn-Pb lub metaliczny ołów, przy czym, po stopieniu każdej porcji, kąpiel miesza się intensywnie. Rafinację tak uzyskanego stopu Zn-Al-Pb prowadzi się za pomocą dzwonu wypełnionego rafinatorem, który zawiera wagowo 5—8% chlorku amonu, 1—2% parafiny i 90—94% kalafonii. Wyfletowane zanieczyszczenia usuwa się i stop odlewa do wlewnic.

Tak wytworzony stop przy utrzymywaniu optymalnych parametrów cynkowania tworzy na taśmach stalowych powłoki metaliczne o bardzo cienkiej warstwie stopowej Fe-Zn w postaci fazy δ_1 oraz cienką warstwę cynkową w postaci fazy η .

Sposób wytwarzania stopu cynkowego według wynalazku prowadzi się w dwóch piecach indukcyjnych.

Po stopieniu katod cynkowych w pierwszym piecu indukcyjnym w temperaturze 500—530°C, pozostawia się przez 30 minut komorę topielną pieca w spokoju bez ściągania zgarów z lustra kąpieli cynkowej, a po upływie tego czasu ściąga się zgary z lustra kąpieli cynkowej w studzience przelewowej pieca, z pozostawieniem w dalszym ciągu zgarów na lustrze kąpieli w komorze topielnej pieca. Z kolei wyłącza się ogrzewanie pieca i po 20—30 minutach, gdy ustanie ruch kąpieli pomiędzy kanałami grzewczymi a studzienką przelewową, wprowadza się do studzienki dzwon z rafinatorem zanurzając go w okolicę dna ką-

pieli, a następnie poruszając nim rafinuje się kąpiel rafinatorem o składzie: chlorek amonu w postaci drobno krystalicznej sprasowany w kostki lub też chlorek amonu w postaci grubokrystalicznej 46—58%, kalafonia 20—30%, węgiel amonu 7—32%, lepiszcze w postaci wosku, smoły lub asfaltu 2—5%. Po przerafinowaniu ściąga się zgary z lustra kąpieli w studzience przelewowej i powtarza rafinację i ściągnięcie zgarów aż lustro kąpieli nie będzie się zamieczyło wypływającymi z dna kąpieli domieszkami niemetalicznymi.

Z kolei stop przepompowuje się do drugiego pieca indukcyjnego, a następnie podnosi się temperaturę kąpieli cynkowej do około 500°C, oczyszcza lustro kąpieli ze zgarów i wprowadza do niej zaprawę ołów-antymon w postaci cienkich blaszek o grubości 1—2 mm i kształcie kwadratów około 5×5 cm, rozsypując je po całej powierzchni lustra kąpieli równocześnie mieszając intensywnie kąpiel. W dalszym ciągu powtarza się te operacje kilka razy aż całość zaprawy Pb-Sb zostanie wprowadzona do kąpieli, po czym do tak utworzonej kąpieli stopowej Zn-Pb-Sb wprowadza się gazowy azot poprzez zanurzoną w niej rurę grafitową. Z chwilą rozpoczęcia wydzielania się azotu porusza się rurą w kąpieli stopowej tak, ażeby azot przedmuchał jak największą część tej kąpieli. Równocześnie z przedmuchiwaniami azotem, które trwają około 2—5 minut, miesza się intensywnie kąpiel, a następnie ściąga się z lustra kąpieli zgary i wprowadza zaprawę cyna-olów. Wprowadzona zaprawa Pb-Sn posiada postać blaszek o grubości 0,5—1 mm oraz szerokości i długości 5—6×7—8 cm.

Blaszki te rozsypuje się równomiernie po całej powierzchni lustra kąpieli intensywnie mieszając ją zgarniaczem w jej górnych warstwach. Operacje te powtarza się aż do wprowadzenia całości namiaru zaprawy. Po stopieniu i równomiernym rozprowadzeniu zaprawy Pb-Sn, przeprowadza się przedmuchiwanie kąpieli stopowej azotem w taki sam sposób, jak poprzednio podano. Następnie wprowadza się do kąpieli kadm metaliczny przy użyciu dzwonu grafitowego poruszając nim na wysokości około 10—15 cm od dna pieca, tak, ażeby w miarę nadtapiania się kadmu nie wypływał on na powierzchnię lustra kąpieli lecz został rozprowadzony w całej jej masie. Z kolei przedmuchiwa się kąpiel azotem, jak to poprzednio opisano. Po oczyszczeniu lustra kąpieli wprowadza się do kąpieli magnez przy użyciu dzwonu. Operacja ta polega na szybkiej zanurzeniu dzwonu z magnezem aż do dna pieca, gdzie w stanie nieruchomym jest on przetrzymywany 5—8 minut przy równoczesnym intensywnym mieszaniu zgarniaczem górnej warstwy kąpieli spoczywającej nad dzwonem.

W tym czasie nadtapiający się magnez, a raczej produkt wzajemnej dyfuzji $Zn-Mg$, wypływa przez dziurki dzwonu i jest natychmiast mieszanym zgarniaczem z kąpielą stopową. W miarę upływu czasu — 10—30 minut, zależnie od wielkości namiaru Mg w dzwonie, szybkość wypływania produktów wzajemnej dyfuzji maleje, co pociąga

za sobą konieczność dodatkowego poruszania dzwonem, przy równoczesnym mieszaniu kąpieli; ażeby cały magnez zawarty w dzwonie rozprowadzić w masie kąpieli. Jeżeli dzwon zostanie wcześniej wyjęty z kąpieli, tak, że pozostanie w nim reszta magnezu z silnie wdyfundowanym do niego cynkiem, to zetknięcie się tego produktu z powietrzem prowadzi do bardzo szybkiego jego utlenienia, który już przy ponownym zanurzeniu dzwonu nie da się rozprowadzić w całej masie kąpieli. W tym przypadku utleniony produkt wyrzuca się i dzwon uzupełnia odpowiednią ilością świeżego magnezu.

Po całkowitym rozpuszczeniu magnezu i wymieszaniu kąpieli łącznie ze ściągnięciem z jej lustra zgarów, przeprowadza się rafinację utworzonego stopu przy użyciu topnika o składzie: chlorek amonu w postaci drobno krystalicznej sprasowany w kostki lub też chlorek amonu w postaci grubokrystalicznej 46—58%, kalafonia 20—30%, węgiel amonu 7—32%, lepiszcze w postaci wosku, smoły lub asfaltu 2—5%.

Dzwon z rafinatorem porusza się po całej powierzchni dna pieca aż przestaną się wydzielać gazowe produkty rozkładu topnika. Następnie oczyszcza się lustro kąpieli ze zgarów i jeżeli po upływie 5—10 minut nie wypłyną na powierzchnię lustra domieszki niemetaliczne, a lustro pokryje się tylko cienką błoną tlenkową, to stop należy uznać za gotowy do odlewania. Jeżeli natomiast z kąpieli wypłyną wspomniane zanieczyszczenia, to rafinację się powtarza. Po zakończeniu rafinacji i ściągnięciu zgarów przedmuchiwa się kąpiel azotem w sposób poprzednio opisany, ściąga zgary i odlewa gotowy stop do wlewnic chłodzonych wodą.

Zaletą sposobu jest otrzymanie stopu dobrze zwilżającego powierzchnię stali przy jej cynkowaniu, a obecność w stopie rozpuszczonego azotu w postaci roztworu czy związku powoduje hamowanie rozkładu i rozpadania rozrastającej się warstwy fazy δ_1 (Fe-Zn), co pozwala na otrzymywanie w temperaturze 450—460°C szczelnych powłok o grubości powyżej 200 mikrometrów.

Przykład. Katody cynkowe topi się w piecu indukcyjnym w temperaturze 530°C. Po stopieniu katod pozostawia się piec w spokoju bez ściągnięcia zgarów przez okres 30 minut, po czym ściąga się zgary w studzience przelewowej i łączy ogrzewanie pieca na okres 30 minut, a następnie wprowadza się do studzienki przelewowej dzwon z rafinatorem. Rafinator składa się z grubokrystalicznego chlorku amonu w ilości 46% masowych, kalafonii 20% masowych, węgla amonu 32% masowych i 2% asfaltu. Po zakończeniu rafinacji i ściągnięciu zgarów, ciekły cynk przepompowuje się do drugiego pieca topielnego i podnosi temperaturę cynku do 500°C. Następnie oczyszcza się lustro kąpieli metalowej i rozsypuje równomiernie na jego powierzchni blaszki zaprawy Pb-Sb a kąpiel intensywnie miesza się. Po stopieniu części zaprawy wprowadza się w podobny sposób dalsze porcje zaprawy wykonując te same operacje aż zostanie wprowadzony do

cynku cały namiar zaprawy Pb-Sb, po czym do tak utworzonej kąpieli stopowej Zn-Pb-Sb wprowadza się gazowy azot za pomocą rury grafitowej. Z chwilą rozpoczęcia wydzielania się azotu porusza się tą rurą w pobliżu dna pieca tak, aby azot przedmuchał możliwie największą część kąpieli stopowej. Równocześnie z przedmuchiwaniem azotem, które trwa 5 minut, miesza się intensywnie kapiel, po czym ściąga się zgary z lustra kąpieli i wprowadza zaprawę cyna-olów. Wprowadzona zaprawa Sn-Pb posiada postać blaszek o wymiarach $0,5 \times 50 \times 70$ mm. Po stopieniu i równomiernym rozprowadzeniu zaprawy przeprowadza się przedmuchiwanie kąpieli stopowej azotem w taki sam sposób jak poprzednio. Następnie wprowadza się do kąpieli metaliczny kadm przy użyciu dzwonu, którym porusza się na wysokości 10 cm od dna pieca.

Po stopieniu i równomiernym rozprowadzeniu kadmu, a następnie po przedmuchaniu kąpieli azotem, wprowadza się do niej magnez przy użyciu dzwonu. Napelniony magnezem dzwon zanurza się szybko na dno pieca i pozostawia w spokoju przez 8 minut. W tym samym czasie kapiel nad dzwonem intensywnie miesza się zgarniaczem. Po upływie wymienionego czasu rozpoczyna się poruszanie dzwonem bez przerywania mieszania całej kąpieli. Po całkowitym rozpuszczeniu magnezu, co następuje po upływie około 20 minut, oczyszcza się lustro kąpieli i przeprowadza jej rafinację przy użyciu rafinatora w dzwonie w sposób poprzednio opisany. Przerafinowany gotowy stop przedmucha się azotem, a po zakończeniu tej operacji, po upływie 6 minut ściąga się zgary i odlewa stop do wlewnic płaskich studzonych wodą.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stopu cynkowego przeznaczanego do cynkowania rur stalowych zawierającego wagowo: 0,2—1,5% ołowiu, 0,002—1,2% cyny, 0,002—0,06% kadmu, 0,005—0,6% antymonu, 0,01—0,10% magnezu, reszta cynk, z katod cynkowych kolejno w dwóch piecach indukcyjnych, polegający na stopieniu wsadu, usuwaniu zgarów i wprowadzaniu do kąpieli metalowej składników stopowych w postaci zapraw i w postaci czystego metalu oraz na rafinacji przy użyciu rafinatora zawierającego chlorek amonu i kalafonie, wprowadzanego za pomocą dzwonu w głąb kąpieli, odlewaniu wytworzonego stopu do form, **znamienny tym**, że po stopieniu katod cynkowych w temperaturze 500—530°C w pierwszym piecu indukcyjnym kapiel stopową pozostawia się w spokoju na około 30 minut, po czym ściąga się

zgary z lustra kąpieli w studzience przelewowej, a następnie wylacza ogrzewanie i po upływie dalszych 20—30 minut rafinuje się ciekły cynk rafinatorem zawierającym wagowo: 46—58% chlorku amonu, 20—30% kalafonii, 7—32% węglanu amonu oraz 2—5% lepiszcza w postaci wosku, smoły bądź asfaltu i po usunięciu zgarów kapiel metalową wprowadza się do drugiego pieca indukcyjnego, gdzie podnosi się temperaturę kąpieli cynkowej do około 500°C, oczyszcza lustro kąpieli ze zgarów i wprowadza zaprawę ołów-antymon w postaci blaszek, które rozsypuje się po całej powierzchni kąpieli cynkowej równocześnie mieszając intensywnie tę kapiel, po czym kapiel Zn-Pb-Sb przedmucha się gazowym azotem w czasie 2—5 minut, przy czym podczas przedmuchiwania kapiel również miesza się intensywnie, a następnie po ściągnięciu zgarów z lustra kąpieli wprowadza się zaprawę ołów-cyna w postaci blaszek rozsypując je równomiernie po całej powierzchni kąpieli jednocześnie mieszając intensywnie kapiel, a po stopieniu i równomiernym rozprowadzeniu zaprawy Pb-Sn, kapiel stopową przedmucha się gazowym azotem tak jak poprzednio, po czym w głąb kąpieli stopowej wprowadza się metaliczny kadm, a po jego roztopieniu i rozprowadzeniu w całej masie kąpieli, ponownie przedmucha się tę kapiel azotem i usuwa zgary, a następnie wprowadza się metaliczny magnez, a po jego rozpuszczeniu i rozprowadzeniu oraz oczyszczeniu lustra kąpieli, rafinuje się kapiel stopową rafinatorem o składzie podanym wagowo: 46—58% chlorku amonu, 20—30% kalafonii, 7—32% węglanu amonu oraz 2—5% lepiszcza w postaci wosku, smoły bądź asfaltu, po czym usuwa się zgary, a kapiel ponownie przedmucha się azotem i po oczyszczeniu lustra kąpieli stop odlewa się do form.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kadm wprowadza się do kąpieli stopowej przy użyciu dzwonu, którym porusza się w pobliżu dna pieca, aż do rozprowadzenia kadmu w całej masie kąpieli.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że metaliczny magnez wprowadza się przy użyciu dzwonu, który szybko opuszcza się na dno pieca i przetrzymuje go w spokoju przez 5—8 minut przy równoczesnym intensywnym mieszanu górnej warstwy kąpieli, po czym porusza się dzwonem w pobliżu dna pieca i miesza kapiel aż do całkowitego rozpuszczenia i rozprowadzenia magnezu.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazowy azot wprowadza się za pomocą rury grafitowej.