



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 24. IV. 1963 (P 101 396)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 29. I. 1968

Kl. 40 b, 17/00

MKP C 22 c

17/00

UKD 669.55

Właściciel patentu: Stolberger Zink Aktiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb, Akwizgran (Niemiecka Republika Federalna)

Stop cynkowy i sposób jego wytwarzania

1

Stop cynku odpowiedni do przeróbki na blachy, taśmy, rury, pręty i druty powinien mieć nie tylko wytrzymałość na rozciąganie od 30 do 35 kG/mm², lecz przede wszystkim jego wytrzymałość na pełzanie musi wynosić 5 do 8 kG/mm² (przy 1% wydłużenia na rok), a podatność do kształtowania na zimno przez gięcie, zawijanie, ściskanie i przeciąganie w temperaturze pokojowej musi być bez zarzutu.

Stwierdzono, że wydłużenie przy zerwaniu jest niewystarczające jako miara podatności do zmiany kształtu i nie znajduje się w żadnym jednoznacznym związku z praktyką. Natomiast miarą o praktycznym znaczeniu jest próba zawijania, która polega na zawijaniu próbki tworzywa o 180°. Jakość krawędzi zawinięcia ocenia się na podstawie wyglądu jako: 3 — gładka, 2 — chropowata, 1 — popękana, 0 — przełom.

Wymaganą wytrzymałość uzyskano już u licznych plastycznych stopów cynkowych, spośród których praktycznie stosuje się zwłaszcza ubogie w aluminium, lub w ogóle nie zawierające aluminium stopy cynkowo-miedziowe względnie cynkowo-miedziowo-manganowe. Jednak ich wytrzymałość na pełzanie jest niedostateczna. Wprawdzie można ją podwyższyć przez wyżarzanie, lecz z kolei odbywa się to kosztem podatności do zmiany kształtu. Zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie, twardości i wytrzymałości na pełzanie przez dodanie magnezu lub litu prowadzi jednocześnie

2

do zwiększenia kruchości, której przy pomocy obróbki cieplnej nie można usunąć wcale, albo można tylko obniżyć, lecz w niedostatecznym stopniu.

Dlatego też magnez zawarty we wszystkich stopach cynku do przeróbki plastycznej nie zawierających aluminium określa się jako zanieczyszczenie i dopuszcza jedynie w najmniejszych zawartościach.

Znane od niedawna stopy cynku do przeróbki plastycznej zawierające tytan o zawartości tytanu na przykład 0,05 do 0,5% wagowych i miedzi do 2% wagowych w stanie walcowanym na gorąco albo po walcowaniu na zimno z następnym wyżarzaniem wykazują wytrzymałość na pełzanie od 6 do 8 kG/mm² i liczbę zawijania 3. Ich wytrzymałość na rozciąganie wynosi 18 do 22 kG/mm² jest więc wystarczająca jedynie przy średnich obciążeniach. Elementy nośne z profilowanych blach, taśm lub prętów z tych stopów nie mogą jeszcze konkurować z innymi tworzywami przy danej konstrukcji i obciążeniu. Podwyższenie wytrzymałości przy pomocy wysokich zawartości miedzi, to jest ponad 1,5% wagowych prowadzi do obniżenia wytrzymałości na pełzanie i podatności do zawijania. Natomiast dodatki aluminium w ilości ponad 0,01% wagowych stają się przyczyną tworzenia się w strukturze kryształów Al₃Ti i tym samym powstawanie kruchości (liczba zawijania = 0).

Przedmiotem wynalazku jest stop cynku zawierający około 0,05 do 0,5% wagowych tytanu i dodatkowo beryl oraz(lub) lit oraz(lub) zwłaszcza magnez w ilości od 0,003 do 0,1% wagowych.

W szczególności stwierdzono, że w stopie o składzie według wynalazku można uzyskać znaczne podwyższenie wytrzymałości, wytrzymałość na pełzanie i twardości bez obniżenia podatności do kształtowania, jeżeli zachowuje się określone warunki przeróbki.

Poniżej porównano stopy w stanie walcowanym po 80% redukcji po wykonaniu na zimno (wartości A) i po wyżarzaniu w temperaturze 250°C, (wartości G), podając ich wytrzymałość na rozciąganie R_r kG/mm², wytrzymałość przy długotrwałym obciążeniu D.F kG/mm² dla 1% wydłużenia na rok, twardość według Brinella H_B kG/mm² i liczbę zawijania F.

Lp.	Cu%	Ti%	Mg%	A/G	R_r	D.F.	H_B	F
1	0,8	—	—	A G	25 16	2 3	35 33	2 1
2	0,8	—	0,01	A G	35 22	3 4	70 60	0 0
3	0,8	0,15	—	A G	25 18	3 6	35 45	2 3
4	—	0,20	0,01	A G	45 35	3 8	70 60	0 3

Wyniki te spełniają wymagania postawione początkowo (+), nie spełniają ich (—), lub spełniają tylko częściowo (±).

Lp.		R_r	D.F.	H_B	F
1	A G	± —	— —	— —	+ —
2	A G	+ —	— —	+ +	— —
3	A G	± —	— +	— ±	+ +
4	A G	+ +	— +	+ +	— +

Stop 4 zawierający 0,20% wagowych Ti i 0,01% wagowych Mg spełnia więc, zwłaszcza w stanie wyżarzonym, wszystkie postawione wymagania.

W szczególności stwierdzono, że osiągalna wytrzymałość przy długotrwałym obciążeniu 8 kG/mm², przy 1% wydłużeniu na rok, zależy od pozornie jednorodnego rozdrobnienia w strukturze faz zawierających tytan i tym samym zależy od wielkości wlewków. Wyjaśniają to poniższe dane.

Stop zawierający 0,3% wagowych Ti, w postaci wlewków różnej wielkości, walcowano na gorąco w temperaturze 250°C do grubości 5 mm, następnie walcowano na zimno do grubości 1 mm (stopień zwalcowania 80%) i wyżarzono w temperaturze 250°C.

Dla porównania przerabiano w takich samych

warunkach stop zawierający 0,3% wagowych Ti i 0,01% wagowych Mg oraz mierzono ich wytrzymałość przy długotrwałym obciążeniu. Wyniki są następujące:

Ciężar Wlewka kG	Wytrzymałość przy długotrwałym obciążeniu kG/mm ² przy 1% wydłużenia na rok	
	0,3% Ti, reszta Z_n	0,3% Ti, 0,01% Mg reszta Z_n
20	8,0	9,0
100	7,5	9,0
300	6,0	8,5
500	5,0	8,0
800	4,0	8,0

Stop cynkowo-tytanowy zawierający magnez wykazuje w strukturze największe rozdrobnienie faz zawierających tytan, natomiast stop nie zawierający magnezu wykazuje różnice na przekroju wlewka.

Tak więc w przypadku wlewków o ciężarze powyżej 100 kG maksymalnie osiągalna wytrzymałość przy długotrwałym obciążeniu stopów cynkowo-tytanowych maleje, natomiast u stopów cynkowo-tytanowo-magnezowych wielkość ta pozostaje w wysokim stopniu niezależna od ciężaru wlewka.

Podane wartości wskaźników wytrzymałościowych można uzyskać dla stopów cynkowych opartych na cynku rafinowanym, hutniczym lub mieszaninach tych gatunków, przy zachowaniu poniższych warunków.

Zawartość tytanu wynosi od 0,05 do 0,5% wagowych a magnezu oraz(lub) litu oraz(lub) berylu od 0,003 do 0,1% wagowych. Górna granica zawartości aluminium oraz(lub) żelaza w tych stopach wynosi 0,01% wagowych. Dopuszczalne i często korzystne są zawartości miedzi w granicach od 0,1 do 1,7% wagowych, manganu do 0,4% wagowych i niklu oraz(lub) kobaltu do 0,2% wagowych.

Po przeróbce na gorąco przez walcowanie lub zgniatanie przy redukcji grubości co najmniej 20%, zwłaszcza 50 do 95%, stopy przerabia się dalej plastycznie na zimno (walcuje, przeciąga) w temperaturach poniżej 150°C, zwłaszcza w 20 do 80°C i wreszcie wyżarza w temperaturach powyżej 150°C, zwłaszcza w temperaturach 200 do 350°C.

Uzyskuje się wówczas następujące charakterystyczne własności: wytrzymałość na rozciąganie: nie mniej niż 30 kG/mm², przeważnie 33 do 43 kG/mm²; wytrzymałość przy długotrwałym obciążeniu: 8 do 9 kG/mm², nie mniej jednak niż 7 kG/mm²; twardość według Brinella: nie mniej niż 50 kG/mm², przeważnie 55 do 65 kG/mm². Zawijanie o 180° bez pęknięć, co odpowiada liczbie zawijania 3.

Stopy według wynalazku odznaczają się występowaniem naturalnej granicy elastyczności nowego rodzaju u stopów cynkowych do przeróbki

plastycznej, przy czym stosunek granicy do wytrzymałości przewyższa 0,8.

Do wytwarzania stopów cynkowych zawierających tytan używa się tytan w postaci proszku tytanowego lub tzw. gąbką tytanową, którą otrzymuje się między innymi przez redukcję $TiCl_4$ przy pomocy magnezu. Ponieważ w czasie tej redukcji magnez stosuje się w nadmiarze, to produkt reakcji zawiera obok tytanu także magnez i odpowiednie ilości chlorku magnezowego. Oba te składniki usuwa się w znany sposób w procesie rektyfikacji lub przez traktowanie kwasem tak, że gąbka tytanowa zawiera zwykle tylko 0,05 do 0,2% wagowych magnezu i nieco $MgCl_2$. Tę gąbkę tytanową wprowadza się za tym do stopu cynkowego zawsze poniżej 0,001% wagowych Mg przy 0,5% wagowych tytanu. Ponadto stwierdzono, że własności stopu zawierającego 0,05 do 0,5% wagowych tytanu i 0,003 do 0,1% wagowych magnezu są szczególnie powtarzalne wtedy, gdy do wytwarzania stopu cynkowo-tytanowo-magnezowego stosuje się gąbkę tytanową z niecałkowicie usuniętym chlorkiem magnezowym i magnezem.

Z jednej strony chlorek magnezowy zawarty w tytanie działa przy wytwarzaniu stopów cynkowo-tytanowych lub stopów przygotowawczych jako żużel chroniący ciekły stop przed powstawaniem zgaru, z drugiej strony magnez potrzebny dla stopu cynkowo-tytanowo-magnezowego zostaje wprowadzony doń bez strat.

W celu wytwarzania stopów zawierających 0,05 do 0,5% wagowych tytanu i 0,003 do 0,1% wagowych magnezu, zwłaszcza dla średnich zawartości

magnezu wynoszącej 0,01% wagowych każdorazowo dobiera się odpowiednią gąbkę tytanową zawierającą magnez i chlorek magnezowy.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stop cynkowy zawierający około 0,05 do 0,5% wagowych tytanu, **znamienny tym**, że dodatkowo zawiera beryl oraz(lub) lit oraz(lub) zwłaszcza magnez w ilości od 0,003 do 0,1% wagowych.
2. Stop według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera żelazo oraz(lub) aluminium w ilości poniżej 0,01% wagowych.
3. Stop według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że zawiera miedź w ilości od 0,1 do 1,7% wagowych.
4. Stop według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że zawiera mangan w ilości do 0,4% wagowych.
5. Stop według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że zawiera nikiel oraz(lub) kobalt w ilości od śladów do 0,2% wagowych.
6. Sposób wytwarzania stopu według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że w temperaturach poniżej 150°C, zwłaszcza 20 do 80°C stop poddaje się obróbce bezwiórowej, przez na przykład walcowanie, przeciąganie lub zgniatanie, przy stopniu odkształcania co najmniej 20%, zwłaszcza 50 do 95%, a następnie wyżarza w temperaturach powyżej 150°C, zwłaszcza w temperaturach od 200 do 300°C.
7. Sposób wytwarzania stopu według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że tytan wprowadza się w postaci gąbki tytanowej lub proszku tytanowego, z których częściowo lub całkowicie usunięto zawarty w nich chlorek magnezowy względnie magnez.