



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 46493

Kl. 40 b, 13
Kl. internat. C 22 c

Stolberger Zink^{*)}
Aktiengesellschaft für Bergbau und Hüttenbetrieb

Aachen, Niemiecka Republika Federalna

Stop cynku do przeróbki plastycznej i sposób jego wytwarzania

Patent trwa od dnia 16 lutego 1961 r.

Pierwszeństwo: 19 lutego 1960 r. dla zastr. 4, 6, 7+11, i 7 czerwca 1960 r. dla zastr. 1, 2, 3, 5 (Niemiecka Republika Federalna).

Jedną z ważniejszych własności stopu metalicznego jest zachowanie się w stanie stałym przy zginaniu, zawijaniu, tłoczeniu i ciągnięciu w normalnej temperaturze.

Metale krystalizujące w układzie heksagonalnym, takie jak cynk, wykazują w tym zakresie silną zależność od kierunku odkształcania oraz wrażliwość na wpływ temperatury w czasie ich wytwarzania lub przeróbki plastycznej. Skutkiem tej ostatniej jest rekrystalizacja, a z nią obniżenie plastyczności stopu. Zmniejszenie tych wad starano się uzyskać przez zastosowanie dodatków stopowych, przy czym dodatki tworzące kryształy mieszane (kryształy roztworu stałego), jak na przykład małe ilości

magnezu, powodują wprawdzie rozdrobnienie ziarna, lecz równocześnie działają utwardzająco tak, że w rezultacie plastyczność stopu zostaje obniżona. Natomiast dodatki krystalizujące pierwotnie, jak na przykład żelazo, które wydziela się w postaci kryształów twardego cynku, lub mangan, działają na ziarno rozdrabniająco, ale również obniżają plastyczność wskutek wytworzenia zbyt dużych kryształitów, na granicach ziarn. Z kolei dodatek glinu jest ograniczony ze względu na skłonność do korozji międzykryształicznej, wyłącznie do stopów opartych na cynku rafinowanym, przy czym ich własności technologiczne obniżają się znacznie pod wpływem temperatury.

Badania prowadzone nad glinem wykazały, że można uzyskać strukturę drobnoziarnistą

^{*)} Właściciel patentu oświadczył, że twórcą wynalazku jest dr Erich Peizel.

stosując bardzo niewielkie dodatki tytanu. Mianowicie wydzielone pierwotnie kryształy Al—Ti działają jako zarodki krystalizacji. Jednak w przypadku cynku dodatek tytanu nie powoduje takich zmian. Stopy z eutektyczną zawartością tytanu (0,2—0,4% Ti) nie są na tyle drobnoziarniste, aby posiadały wysoką plastyczność niezbędną do przeróbki plastycznej. Ponadto poważne trudności stwarza rozpuszczanie w cynku wysokotopliwego tytanu w atmosferze gazu szlachetnego lub w próżni. Łatwiej natomiast rozpuszczają się w cynku niskotopliwe stopy przygotowawcze miedzi z tytanem lub manganu z tytanem. W związku z badaniami wpływu stopów przygotowawczych miedziano-tytanowych, mangan-tytanowych lub trójskładnikowych miedziano-mangan-tytanowych na własności tworzyw cynkowych przerobionych plastycznie, stwierdzono zaskakujące fakty.

Jak wiadomo, tytan w stanie stałym posiada w wysokim stopniu zdolność rozpuszczania azotu i wodoru, która szczególnie utrudnia jego wytwarzanie i przeróbkę. Tytan zawierający azot lub wodór albo azot i wodór rozpuszczone w postaci roztworu stałego jest kruchy i bardzo trudno obrabialny.

Jeżeli jednak czysty tytan, o stopniu czystości, któremu odpowiada twardość Brinella 60—80 Hb, zostanie przetopiony w próżni na stop przygotowawczy Cu—Ti i w tej postaci zostanie dodany do cynku, to już przy zawartości od 0,5 do 1% miedzi i od 0,1 do 0,4% tytanu — uzyskuje się stosunkowo drobnoziarnisty podział tytanów. Zostało również stwierdzone, że wzrasta wytrzymałość takich stopów na pełzanie, zwłaszcza jeżeli tworzywo zostanie ogrzane do temperatury 150—200 °C. Jednak ze wzrostem zawartości tytanu obrabialność stopów maleje (U.S.Pat. 2,472,402). Podatność do przeróbki plastycznej tego rodzaju stopów nie osiąga więc jeszcze maksymalnej wartości, aczkolwiek skłonność do rekrytalizacji zostaje przesunięta do wyższych temperatur w porównaniu z temperaturami rekrytalizacji cynku.

Przedmiotem wynalazku są stopy do przeróbki plastycznej zawierające tytan i oparte na cynku rafinowanym, hutniczym lub ich mieszaninach, w których plastyczność i inne korzystne własności uzyskuje się przez zawartość w tytanie od 1 do około 67% atomowych wodoru rozpuszczonego w postaci roztworu stałego, albo też w postaci związku. Część albo całkowita ilość wodoru związanego z ty-

tanem lub rozpuszczonego w kryształach mieszanym może być także zastąpiona przez azot lub tlen albo azot i tlen. Stopy według wynalazku zawierają oprócz tytanu jeszcze inne składniki stopowe na przykład miedź w ilości około 0,1 do 10%, ponadto w pewnych przypadkach 0,1 do 50% glinu i ewentualnie małe ilości innych metali, na przykład 0,05 do 1,5 manganu. Najkorzystniejsza zawartość tytanu w stopach mieści się w granicach wagowo od 0,01 do 1%. Przy tym miedź w ilości do około 50% może być w nich zastąpiona manganem, a tytan w ilości także do około 50% — cyrkonem, lub hafnem, albo cyrkonem i hafnem. W stopach tych wodór lub wodór i azot wprowadza się do ciekłego stopu przygotowawczego, zawierającego prócz cynku tytan i miedź lub tytan, miedź i mangan, po czym zakrzepły stop przygotowawczy rozpuszcza się w ciekłym cynku. Stop z cynku, tytanu i miedzi przez zastosowanie tytanu nie zawierającego tlenu, azotu i wodoru bez użycia stopu przygotowawczego sporządza się w taki sam sposób jak stop przygotowawczy. Stopy według wynalazku odznaczają się wyjątkowo korzystnymi własnościami decydującymi o ich przydatności do przeróbki plastycznej, to jest odpornością na zginanie, wytrzymałością na obciążenia statyczne i udarnością. Ponadto korzystnie zachowują się przy znacznych odkształceniach plastycznych.

W pierwszym rzędzie zostały zbadane stopy cynku oparte na cynku rafinowanym oraz na cynku hutniczym, który dotychczas był uznawany jako nieodpowiedni do takich celów, ponieważ przy zawartościach ołowiu powyżej 0,1% występuje korozja międzykrystaliczna. Następnie zostały zbadane stopy zawierające 0,1 do 2% miedzi, 0,05 do 1% tytanu oraz stopy potrójne zawierające dodatkowo 0,05 do 1,5% manganu. Stopy te odlewano w postaci wlewków, które — po przewalcowaniu wstępnym w temperaturze 250°C — przerabiano plastycznie na blachy o grubości 0,6 mm, przy czym przeróbkę plastyczną prowadzono w temperaturze 20 do 100°C, a zwłaszcza w zakresie 50 do 80°C.

Własności blach oznaczono w próbie na zginanie, przy czym porównywano blachy w stanie wyjściowym i po wyżarzeniu w temperaturze 200°C w ciągu 2 godzin. Cynk rafinowany i cynk hutniczy wyżarzone w tych warunkach tracą swoje własności plastyczne. Jako miarę własności blach przyjęto liczbę zgięć, to jest ilość zgięć i rozgięć próbki do momen-

tu jej złamania. Wyniki poniższe odnoszą się do stopu zawierającego około 0,6% miedzi i około 0,1% tytanu.

Przykład pierwszy. Miedź i tytan topiono razem w próżni lub w atmosferze czystego argonu. Przy tym, jako najkorzystniejsze, dobrano stężenia tytanu leżące w pobliżu eutektyki, to jest 20 do 30% Ti. Temperaturę topnienia stopu przygotowawczego można jeszcze bardziej obniżyć przez dodanie cynku. Zakrzepił stop przygotowawczy rozpuszczono następnie w ciekłym cynku.

	W stanie wyjściowym	Po wyżarzeniu 200°C/2 godz.
Cynk rafinowany (liczba zgłęć)	12—14	1—2
Stop (liczba zgłęć)	3—5	5—8

Rozmieszczone w stopie kryształy zawierające tytan są średnio drobne i często mają postać igieł. Natomiast w tworzywie wyżarzonym występują rekrytalizowane kryształy cynku.

Przykład drugi. Płynną miedź stopiono z tytanem. Otrzymany w ten sposób stop przygotowawczy nasycono a) wodorem albo b) amoniakiem. Okazało się, że sposób nagazowania nie miał wpływu na dalsze rezultaty, to znaczy czy najpierw ciekła miedź była nagazowana wodorem lub amoniakiem i dopiero do nasyconego stopu był wprowadzony tytan, czy też stop i tytan były nagazowane niezależnie. We wszystkich przypadkach stwierdzono, że zarówno wodór względnie wodór i azot były związane z tytanem.

	W stanie wyjściowym	Po wyżarzeniu 200°C/2 godz.
Stop (liczba zgłęć)	15—20	25—30

Kryształy zawierające tytan mają postać kuleczek i są wyjątkowo wysoko rozdrobnione. Po wyżarzeniu kryształy te nie zmieniają swojego zewnętrznego wyglądu ani nie następuje rekrytalizacja stopu. Natomiast w rezultacie wyżarzenia znacznie wzrasta podatność do kształtowania.

Zgodnie z danymi analitycznymi okazało się, że w tym przypadku wpływ wywierają nie składniki czysto metaliczne — mianowicie tytan lub powstałe związki intermetaliczne tytanu z metalami — lecz zawarty w nich wodór lub azot albo wodór i azot, względnie tlen, których zawartość mieści się w określonych granicach. Tak więc istotny wpływ w strukturze drobnoziarnistej wywierają nie związki metali z tytanem jako takie, lecz ich zdolność tworzenia stałych roztworów z wodorem i azotem. O skuteczności wymienionych pierwiastków związanych z tytanem lub rozpuszczonych w nim, świadczy fakt, że pomimo wysokiej — jak dla stopów cynku — temperatury wyżarzania, która od 100°C została rozszerzona do 300—350°C plastyczność stopu wzrasta. Nie wykluczone jest również ewentualne redukujące działanie wodoru tytanu na substancje tlenkowe znajdujące się na granicach ziarn.

Jak wiadomo w stopach cynku zawierających ołów, a więc w stopach opartych na cynku hutniczym, podczas krzepnięcia ołów wydziela się w postaci kropelek. Prowadzi to do nierównomiernego rozmieszczenia ołowiu w strukturze stopu (segregacja). Wskutek tego stopy do przeróbki plastycznej oparte na cynku hutniczym wykazują zawsze gorszą podatność do kształtowania plastycznego, niż analogiczne stopy zawierające cynk rafinowany. Przy pomocy sposobu podanego w przykładzie 2 uzyskuje się o wiele lepszą plastyczność także i w przypadku cynku hutniczego.

Przykład trzeci. Stopy przygotowawcze sporządza się jak w przykładzie 2. Stopy te wykazują następującą liczbę zgłęć (próbki w postaci blachy grubości 0,6 mm wyżarzanej w temperaturze 300°C przez 2 godziny).

	W stanie wyjściowym	Po wyżarzeniu 300°C/2 godz.
Cynk hutniczy (liczba zgłęć)	2—3	0—1
Cynk rafinowany (liczba zgłęć)	5—6	12—15

Próba w parze wodnej w ciągu 10 dni nie wykazała istnienia korozji międzykrystalicznej ani spadku innych własności.

Przykład czwarty. Przykład niniejszy przedstawia porównanie wytrzymałości na obciążenia statyczne cynku rafinowanego i różnych stopów. Wytrzymałość na obciążenia statyczne mierzono na próbkach w kształcie paszków grubości 0,6 mm i długości 600 mm. Obciążenie działało zgodnie z kierunkiem walcowania. Pasek zamocowany w szczękach był obciążany za pośrednictwem ramienia dźwigni

ni o przekładni 1:10. Odczyt wydłużenia na dłuższym ramieniu dźwigni mógł sięgać 200 mm, to jest 3,3%.

Pomiary porównawcze wykonane dla: cynku rafinowanego, cynku rafinowanego zawierającego 1% Cu (Zn Cu 1), cynku rafinowanego z dodatkiem 0,15% Ti (Zn Ti 15) i złożonego stopu Zn-Cu-Ti (STZ) o następujących składach:

	Cynk rafinowany	Zn Cu 1	Zn Ti 15	Zn Cu Ti Mn STZ
Zn %	99,99	99	99,85	Reszta (cynk rafinowany)
Cu %	—	1	—	0,4—0,8
Ti %	—	—	0,15	0,1—0,2 opt. 0,15
Mn %	—	—	—	0,1—0,2

Stop ostatni badano także w stanie ulepszonym (STZ ulepsz.). Tytan znajdujący się w stopie oznaczonym STZ zawiera około 5% atomowych wodoru albo około 20% atomowych azotu, lub odpowiadającą im ilość tlenu. Pierwiastki te rozpuszczone są w postaci roz-

tworu stałego względnie tworzą związki z tytanem.

Wytrzymałość taśmy z cynku rafinowanego i różnych stopów na obciążenia statyczne w kierunku równoległym do kierunku walcowania (dni/1% wydłużenia).

Tworzywo	Obciążenie kG/mm ²						
	2	4	6	8	10	12	14
Cynk rafinowany	40	0,63	0,01	—	—	—	—
Zn Cu 1	(1600)	32,—	1,0	0,02	—	—	—
Zn Ti 15	—	(3200)	126,—	3,20	0,04	—	—
STZ	—	—	—	350	10	0,2	—
STZ wyżarzony i przewalcowany	—	—	—	—	(1000)	20,—	0,63

Tabela wykazuje w szczególności, że dla stopu ZnTi z dodatkiem Cu i Mn według wynalazku, oznaczonego STZ, dopuszczalne obciążenie przy szybkości pełzania rzędu 1% na rok (350 dni) wynosi 8 kG/mm². Maksymalne mo-

żliwości ulepszonych gatunków stopów nie są przy tym jeszcze wykorzystane. Wytrzymałość na pełzanie odpowiadającą wydłużeniu o 1% w ciągu roku osiąga się pod następującymi obciążeniami granicznymi (kG/mm²):

Cynk rafinowany	ZnCu 1	Zn z dod. 0,15 Ti	ZnTiCuMn (STZ)	ZnTiCuMn wyżarz. i przewalc. (STZ ulepsz.)
1,2	2,8	5,5	8,0	10,5

Wytrzymałość stopu STZ na obciążenia odpowiada 60% granicy proporcjonalności odkształceń, podczas gdy w stopach typu Zn i Cu 1 przy takiej samej wytrzymałości i granicy proporcjonalności odkształceń dopuszczalne obciążenia stanowią zaledwie 20% wymienionej wartości.

Stwierdzono ponadto, że w próbach długotrwałych walcownicze stopy cynkowe zawierające tytan zachowują się jeszcze lepiej niż to wyliczono. Natomiast stopy nie zawierające tytanu — zachowują się gorzej.

W stopach cynkowych według wynalazku posiada znaczenie także wielkość wydłużenia. Tak więc w stopie o składzie podanym wyżej pod sybolem STZ tuż przed zerwaniem zostaje osiągnięte wydłużenie 120%, jednak w bezpośrednim sąsiedztwie miejsca rozerwania go wydłużenie osiąga wartość 200%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stop cynku zawierający tytan składający się z cynku rafinowanego, cynku hutniczego lub ich mieszaniny, znamienny tym, że tytan zawiera co najmniej od 1%—67% atomowych wodoru w postaci związku albo też rozpuszczonego w postaci roztworu stałego.
2. Stop według zastrz. 1, znamienny tym, że całość lub część wodoru rozpuszczonego w roztworze stałym albo związanego z tytanem jest zastąpiona przez azot lub tlen albo azot i tlen.
3. Stop według zastrz. 1—2, znamienny tym, że zawiera od 0,01 do 1% wagowo tytanu.
4. Stop według zastrz. 1—3, znamienny tym, że tytan w ilości do 50% jest zastąpiony przez cyrkon lub hafn albo cyrkon i hafn.
5. Stop według zastrz. 1—4, znamienny tym, że oprócz tytanu zawiera miedź w ilości od 0,1 do 10% wagowo i ewentualnie glin w ilości od 0,1 do 50% wagowo.
6. Stop według zastrz. 5, znamienny tym, że miedź w ilości do 50% jest w nim zastąpiona przez mangan.
7. Stop według zastrz. 5—6, znamienny tym, że po obróbce plastycznej przeprowadzonej na zimno w zakresie temperatur około od 20 do 100°C, zostaje wyżarzony w zakresie temperatur około od 100 do 350°C.
8. Sposób wytwarzania stopu według zastrz. 1—7, znamienny tym, że płynną miedź zawierającą cynk nasycy się wymienionymi gazami, zwłaszcza wodorem lub amoniakiem, a następnie wprowadza się do niej tytan.
9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tym, że nasycy się gazem oddzielnie stop i oddzielnie tytan.
10. Sposób wytwarzania stopu zawierającego miedź według zastrz. 1—7, znamienny tym, że do stopionej i nasyconej wodorem miedzi wprowadza się tytan, który już sam zawiera rozpuszczony lub związany z nim wodor, azot lub tlen albo azot i tlen, a otrzymany stop rozpuszcza się następnie w cynku.
11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że do stopu miedziano-tytanowego po nasyceniu go wodorem wprowadza się dodatkowo cynk.

Stolberger Zink
Aktiengesellschaft
für Bergbau
und Hüttenbetrieb

Zastępca: inż. Zbigniew Kamiński
ręcznik patentowy