



(54) **Sposób otrzymywania stopu wstępnego cynku z tytanem**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
02.12.2002 BUP 25/02

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.05.2007 WUP 05/07

(73) Uprawniony z patentu:
**Zakłady Metalurgiczne SILESIA Spółka Akcyjna
Grupa Impexmetal SA, Katowice, PL
Malinowski Czesław, Kraków, PL
Małecki Stanisław, Zabierzów, PL
Lejkowski Jacek, Katowice, PL
Napióra Tomasz, Katowice, PL
Spyra Marek, Katowice, PL
Pawlicha Stanisław, Katowice, PL
Koprowski Wiesław, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:
**Czesław Malinowski, Kraków, PL
Stanisław Małecki, Zabierzów, PL
Bernard Kucz, Katowice, PL
Jacek Lejkowski, Katowice, PL
Tomasz Napióra, Katowice, PL
Marek Spyra, Katowice, PL
Stanisław Pawlicha, Katowice, PL
Wiesław Koprowski, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:
Zieliński Stefan

(57) 1. Sposób otrzymywania stopu wstępnego cynku z tytanem przez stapianie składników stopowych, **znamienny tym**, że do pieca elektrycznego indukcyjnego niskiej częstotliwości wsaduje się kolejno do 70% wagowych czystego cynku, po stopieniu którego kąpiel cynku podgrzewa się do temperatury około 800°C i wprowadza się metaliczny tytan w postaci gąbki tytanowej, którą zanurza się pod powierzchnię kąpeli cynku przy pomocy ceramicznego wtapiaka a po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu na powierzchnię kąpeli metalowej kładzie się pozostałą ilość metalicznego cynku, po czym nagrzewa się całość wsadu i topi się dodany składnik stopowy utrzymując temperaturę w granicach 800-850°C a po rozpuszczeniu tytanu w płynnym cynku obniża się temperaturę kąpeli do 700°C i po zdjęciu z powierzchni kąpeli metalowej fazy utlenionej odlewa się stop wstępny cynku do wlewnic.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stop wstępny cynku z tytanem, przeznaczony szczególnie do wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej zawierającego miedź i tytan.

Z układu równowagi Zn-Ti wynika że cynk z tytanem tworzy szereg związków międzymetalicznych o nieokreślonej temperaturze topnienia, przy czym rozpuszczalność tytanu w cynku w temperaturze 550°C wynosi około 1,3% wagowych Ti. W czasie chłodzenia związku międzymetaliczne Zn-Ti o mniejszej zawartości cynku wchodzi w reakcję perytektyczną z fazą ciekłą dając związki o coraz większym udziale procentowym cynku, aż do osiągnięcia przemiany eutektycznej w temperaturze 418,6°C, składającej się z kryształów cynku oraz fazy Zn₁₅Ti. Z układu równowagi wynika, że jeżeli stop wstępny Zn-Ti zawiera zwiększone zawartości tytanu powyżej 1,3% wagowych to utworzone fazy międzymetaliczne będą rozpuszczały się w ciekłym cynku o temperaturze 550°C, ale w praktyce problemem do rozwiązania pozostaje jednak szybkość rozpuszczania tych związków międzymetalicznych w ciekłym cynku.

Z publikacji Jerzego Kaczyńskiego pt. Tytan, WNT Warszawa 1961r. str. 145 znane są od strony cynku nieokreślone strukturalnie fazy TiZn₁₅ i TiZn₁₀.

Z polskiego opisu patentowego nr 46493 znany jest stop cynku z eutektyczną zawartością tytanu (0,2-0,4 Ti). Sposób jego otrzymywania stwarza poważne trudności z uwagi na stosunkowo przewlekłe rozpuszczanie w kąpeli cynku wysokotopliwego tytanu w atmosferze gazu szlachetnego lub próżni.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie sposobu otrzymywania stopu wstępnego cynku z tytanem, w którym tytan stosunkowo szybko rozpuszcza się w stopionym cynku przy niewielkich stratach tytanu i cynku w czasie wtapienia składnika stopowego.

Wytyczone zagadnienie techniczne rozwiązuje sposób otrzymywania stopu wstępnego cynku z tytanem przez stapianie składników stopowych według wynalazku, charakteryzujący się tym, że do pieca elektrycznego indukcyjnego niskiej częstotliwości wsaduje się kolejno do 70% wagowych czystego cynku, po stopieniu którego kąpiel cynku podgrzewa się do temperatury około 800°C i wprowadza się metaliczny tytan w postaci gąbki tytanowej, którą zanurza się pod powierzchnię kąpeli cynku przy pomocy ceramicznego wtapiaka a po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu na powierzchnię kąpeli metalowej kładzie się pozostałą ilość metalicznego cynku, po czym nagrzewa się całość wsadu i topi się dodany składnik stopowy utrzymując temperaturę w granicach 800-850°C a po rozpuszczeniu tytanu w płynnym cynku obniża się temperaturę kąpeli do 700°C i po zdjęciu z powierzchni kąpeli metalowej fazy utlenionej odlewa się stop wstępny cynku do wlewnic. Masa zanurzonego tytanu w stopionym cynku o temperaturze do 800°C w stosunku do masy cynku wynosi do 4,5% wagowych Ti. Kąpiel metalową o temperaturze do 850°C i poniżej tej temperatury homogenizuje się przez mieszanie za pomocą indukowanych w stopionym cynku prądów wirowych.

Sposób otrzymywania stopu wstępnego cynku z tytanem według wynalazku umożliwia uzyskanie stopu cynku zawierającego do 3% wagowych Ti posiadającego temperaturę topnienia do 550°C, który może być wykorzystany w charakterze korektora zawartości tytanu przy wytwarzaniu stopów cynku z miedzią i tytanem do przeróbki plastycznej. W czasie wytwarzania stopu wstępnego utworzona na powierzchni warstwa tlenku cynku chroni przed parowaniem cynku kąpiel cynkową o temperaturze do 850°C o czym świadczy brak dymów nad powierzchnią kąpeli cynkowej. Przy zawartości blisko 3% wagowych tytanu w stopie wstępnym cynku, w środkowej części wlewka najpóźniej krystalizującej, pojawiająca się ciemna faza krucha zawiera około dwukrotnie wyższą zawartość tytanu niż faza metaliczna. Ilość fazy kruchej jest mała i nie stanowi to przeszkody we wprowadzeniu i stosunkowo szybkim rozpuszczeniu stopu wstępnego cynku do kąpeli metalowej przy wytwarzaniu stopu cynku z miedzią i tytanem do przeróbki plastycznej w warunkach pieca płomiennego.

Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z tytanem jest bliżej przedstawiony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Do pieca indukcyjnego średniej częstotliwości około 1kHz ładuje się 70 części wagowych cynku rektyfikowanego. Cynk ten zawiera minimum 99,995% wagowych Zn oraz maksimum do 0,003% wagowych Pb, do 0,003% wagowych Cd, do 0,002% wagowych Fe, do 0,001% wagowych Sn, do 0,001% wagowych Al. Cynk rektyfikowany stapia się w piecu indukcyjnym i podgrzewa do temperatury 800°C. Do kąpeli cynku wprowadza się 2 części wagowe tytanu w postaci gąbki tytanowej i zanurza się przy pomocy ceramicznego wtapiaka pod powierzchnię kąpeli cynku. Kierowana do kąpeli gąbka tytanowa ma granulację od 12-25mm i zawiera minimum 99,60% wagowych Ti, 0,021% wagowych Fe, 0,002% wagowych Si, 0,012% wagowych Ni, 0,005% wagowych Al, 0,009%

wagowych Cr, 0,002% wagowych Sn, 0,031% wagowych Mg, 0,002% wagowych Mn, 0,005% wagowych C, 0,05% wagowych O₂, 0,004% wagowych N₂ i 0,083% wagowych Cl. Po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu na powierzchnię kładzie się wlewki cynku w ilości 30 części wagowych. Zakładana zawartość w stopie wstępnym tytanu wynosi 1,96% wagowych. Wprowadzane na powierzchnię cynku wlewki cynku zapobiegają również wypływaniu gąbki tytanowej na powierzchnię kąpeli. W piecu indukcyjnym cały wsad nagrzewa się i topi się dodany składnik stopowy w tym wlewki cynku utrzymując temperaturę w granicach 800-850°C. W tym czasie indukowane w stopionym cynku prądy wirowe powodują mieszanie kąpeli, dzięki czemu następuje intensywne rozpuszczanie tytanu w płynnym cynku. Po rozpuszczeniu tytanu obniża się temperaturę kąpeli do 700°C i po zdjęciu z powierzchni kąpeli fazy utlenionej odlewa się stop wstępny do wlewnic. Sumaryczny czas wytwarzania stopu wstępnego wynosi około 1 godziny. Otrzymany stop wstępny cynku ma strukturę jednorodną wielofazową o charakterze metalicznym. Uzyskany stop wstępny cynku zawiera 1,70% wagowych Ti. Wyznaczona temperatura początku topnienia za pomocą termoanalyzera wykazuje, że początek topnienia jednej fazy wynosi około 420°C a drugiej fazy 470°C. Uzyskany stop wstępny cynku topi się w temperaturze poniżej 550°C.

P r z y k ł a d II. Do pieca indukcyjnego średniej częstotliwości około 1kHz ładuje się 70 części wagowych cynku elektrolitycznego. Cynk ten zawiera 99,995% wagowych Zn oraz maksimum do 0,003% wagowych Pb, do 0,003% wagowych Cd, do 0,002% wagowych Fe, do 0,001% wagowych Sn, do 0,001% wagowych Cu i do 0,001% wagowych Al, przy czym suma zanieczyszczeń w cynku wynosi maksimum 0,005% wagowych. Cynk elektrolityczny stapia się w piecu indukcyjnym i podgrzewa się do temperatury 800°C. Do kąpeli cynku wprowadza się 3 części wagowe tytanu w postaci gąbki tytanowej i zanurza się przy pomocy ceramicznego wtapiaka pod powierzchnię kąpeli cynku. Kierowana do kąpeli gąbka tytanowa ma granulację od 12-25mm i zawiera 99,60% wagowych Ti, 0,021% wagowych Fe, 0,002% wagowych Si, 0,012% wagowych Ni, 0,005% wagowych Al, 0,009% wagowych Cr, 0,002% Sn, 0,031% wagowych Mg, 0,002% wagowych Mn, 0,005% wagowych C, 0,05% wagowych O₂, 0,004% wagowych N₂ i 0,083% wagowych Cl. Po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu na powierzchnię metalowej kąpeli kładzie się wlewki cynku w ilości 30 części wagowych. Zakładana zawartość w stopie wstępnym tytanu wynosi 2,91% wagowych. Wprowadzane na powierzchnię kąpeli cynku wlewki cynku czystego zapobiegają wypływaniu gąbki tytanowej. W piecu indukcyjnym cały wsad nagrzewa się i topi się dodany składnik stopowy w tym wlewki cynku utrzymując temperaturę kąpeli w granicach 800-850°C. W tym czasie indukowane w stopionym cynku prądy wirowe powodują mieszanie kąpeli, dzięki czemu następuje intensywne rozpuszczanie tytanu w płynnym cynku. Po rozpuszczeniu tytanu obniża się temperaturę kąpeli do 700°C i po zdjęciu z powierzchni kąpeli fazy utlenionej odlewa się stop wstępny do wlewnic. Sumaryczny czas wytwarzania stopu wstępnego wynosi około 1 godziny. Otrzymany stop wstępny cynku ma strukturę jednorodną wielofazową z tym, że w pobliżu jamy usadowej pojawia się niekiedy ciemna krucha faza, w której zawartość tytanu może wynosić do 7,30% wagowych Ti. Uzyskany stop wstępny cynku zawiera 2,41% wagowych Ti co daje stosunek do założonej zawartości - 0,83. Wyznaczona temperatura początku topnienia za pomocą termoanalyzera wykazuje, że początek topnienia jednej fazy wynosi około 420°C a drugiej fazy 470°C. Uzyskany stop wstępny cynku topi się w całości w temperaturze poniżej 550°C.

Piec indukcyjny służący do otrzymywania stopu wstępnego cynku z tytanem nie może mieć wyłożenia wanny piecowej z karbomodu pomimo, że materiał ten jest odporny na działanie cynku, ale z tytanem istnieje możliwość tworzenia się TiC.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania stopu wstępnego cynku z tytanem przez stapianie składników stopowych, **znamienny tym**, że do pieca elektrycznego indukcyjnego niskiej częstotliwości wsaduje się kolejno do 70% wagowych czystego cynku, po stopieniu którego kąpiel cynku podgrzewa się do temperatury około 800°C i wprowadza się metaliczny tytan w postaci gąbki tytanowej, którą zanurza się pod powierzchnię kąpeli cynku przy pomocy ceramicznego wtapiaka a po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu na powierzchnię kąpeli metalowej kładzie się pozostałą ilość metalicznego cynku, po czym nagrzewa się całość wsadu i topi się dodany składnik stopowy utrzymując temperaturę w granicach

800-850°C a po rozpuszczeniu tytanu w płynnym cynku obniża się temperaturę kąpeli do 700°C i po zdjęciu z powierzchni kąpeli metalowej fazy utlenionej odlewa się stop wstępny cynku do wlewnic.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że masa zanurzonego tytanu w stopionym cynku o temperaturze do 800°C w stosunku do masy cynku wynosi do 4,5% wagowych Ti.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że kąpiel metalową o temperaturze do 850°C i poniżej tej temperatury homogenizuje się przez mieszanie za pomocą indukowanych w stopionym cynku prądów wirowych.