



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.V.1966 (P 114 749)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano 25.III.1968



Kl 40 b, 1/02

MKP C 22 c

UKD
669.2/8.018.046.5

1 1/02

Współtwórcy wynalazku: inż. Witold Kwiecień, Gerard Frasek, Robert Musioł, dr Herbert Czichoń, mgr inż. Krystyna Złobińska, mgr inż. Aniela Kaczmarzyk, mgr inż. Marian Cwienk, Alojzy Pniok

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe „Silesia” Przedsiębiorstwo Państwowe, Katowice — Welnowiec (Polska)

**Sposób wytwarzania stopu cynkowego do produkcji
płyt chemigraficznych przeznaczonych do jednostopniowego
trawienia**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stopu cynkowego zawierającego do 0,15% wagowych aluminium, do 0,07% wagowych magnezu oraz do około 0,005% wagowych berylu do wyrobu płyt (blach) chemigraficznych przeznaczonych do otrzymywania klisz drukarskich metodą jednostopniowego trawienia.

Dotychczas znany stop cynku z aluminium i magnezem do produkcji płyt chemigraficznych przeznaczonych do jednostopniowego trawienia otrzymuje się w ten sposób, że do płynnej kąpeli cynkowej o czystości 99,9% wagowych cynku wprowadza się dodatki stopowe w postaci stopu aluminium-magnezowego zawierającego 90% wagowych aluminium i 10 % wagowych magnezu.

Stop aluminium-magnezowy wprowadza się do kąpeli cynkowej w temperaturze od 500 do 550°C i dla otrzymania równomiernego składu chemicznego stosuje się intensywne mieszanie kąpeli metalowej. Po usunięciu z powierzchni kąpeli tlenków wprowadza się przy pomocy dziurkowanego naczynia na dno kąpeli polistyren w ilości około 100 g na jedną tonę kąpeli metalowej. Wydzielające się gazy z rozkładu tego środka rafinującego powodują redukcję tlenków metalu lub unoszenie ich na powierzchnię. Po procesie rafinacji obniża się temperaturę kąpeli metalowej do temperatury od 480 do 500°C i odlewa się wlewki walcownicze do form uprzednio podgrzanych do temperatury

2

180°C. W czasie krzepnięcia metalu formy odlewnicze chłodzi się od dołu wodą.

Odlane płyty walcuje się wstępnie w temperaturze powyżej 150°C, przy czym maksymalny stopień zgniotu w czasie kilku operacji pojedynczego walcowania stosuje się od 50 do 60%. Po tym otrzymaną walcówkę walcuje się w temperaturze poniżej 150°C przy całkowitym stopniu zgniotu do 80%. Po obcięciu blach na żądany format, powierzchnię ich obrabia się mechanicznie w operacjach skórowania, szlifowania i polerowania. Pomimo szeregu zalet w stosunku na przykład do blach ze stopu cynku z magnezem blachy otrzymane ze stopu cynku, aluminium i magnezu posiadają stosunkowo niską temperaturę rekrytalizacji od 180 do 230°C przez co w czasie hartowania warstwy światłoczułej następuje rozrost kryształków oraz krzywienie i zmiana wymiarów płyt chemigraficznych.

Tolerancja trawienia tych blach wynosi maksimum 0,5 litra roztworu kwasu azotowego. Tolerancja trawienia wyraża się w praktyce przemysłowej ilością stężonego kwasu azotowego (35 do 42%Be), którą dodać można do standartowej kąpeli trawiącej, otrzymując w ustalonych warunkach klisze drukarskie nadające się do druku. Praktyka w przemyśle poligraficznym wykazuje, że jedynie blachy o tolerancji trawienia powyżej jednego litra kwasu azotowego nadają się do przemysłowego stosowania w technice jednostopni-

wego trawienia. Poza tym kadm występujący w cynku przeważnie powyżej 0,003% wagowych tworzy roztwór stały, który działa niekorzystnie w czasie jednostopniowego procesu trawienia hamując szybkość rozpuszczania metalu w kwasie azotowym.

Dotychczas także znany sposób otrzymywania drobnoziarnistych blach ze stopu cynkowego polega na tym, że cynk czysty o zawartości około 99,99% Zn i zawierający około 0,002% Cd topi się w temperaturze od 500 do 550°C w piecu płomien-
nym lub indukcyjnym a następnie wprowadza się dodatki stopowe w postaci stopu aluminium z magnezem o składzie wagowym 90% Al i 10% Mg w ilości od 1,8 kg/tonę stopu, po czym czysty magnez w ilości do 0,7 kg/tonę stopu, w celu otrzymania stopu cynku z aluminium i magnezem o zawartości od 0,08 do 0,15% wagowych aluminium oraz od 0,04 do 0,07% wagowych magnezu. Po stopieniu dodatków stopowych i dokładnym wymieszaniu kąpieli płynny metal rafinuje się polistyrenem stosując go w ilości około 20 g na jedną tonę kąpieli metalowej. Wprowadzony na dno tej kąpieli polistyren ulega rozkładowi na gazowe węglowodory o własnościach redukujących.

Produkty rozkładu środka rafinującego z jednej strony redukują zawarte w kąpieli tlenki cynku i dodatków stopowych a z drugiej strony ułatwiają przedostawanie się tych zanieczyszczeń na jej powierzchnię. Po usunięciu tlenków cynku i tlenków dodatków stopowych z powierzchni metalowej obniża się temperaturę płynnego stopu cynkowego od 480 do 520°C, odlewa do form odlewniczych usytuowanych na przykład na obrotowej maszynie karuzelowej podgrzanych do temperatury od 180 do 220°C, chłodzonych od dołu strumieniem wody, zaś od góry nagrzewanych przy pomocy grzejników elektrycznych. Wlewki o temperaturze powyżej 150 do 250°C walcuje się pojedynczo wstępnie do grubości zależnej od żądanej grubości końcowych blach tak jednak by stopień zgniotu we wszystkich przepustach nie był niższy od 70% a stopień zgniotu w jednym przepuszczeniu nie był większy od 2%. Po walcowaniu wstępnym i obcięciu na odpowiednie formaty walcuje się pojedynczo blachy wykańczające w temperaturze od 50 do 170°C, przy czym stopień zgniotu we wszystkich przepustach przy walcowaniu wykańczającym nie może przekroczyć 60% a w pojedynczym przepuszczeniu stopień zgniotu 10%. Odwalcowane na końcowy wymiar blachy poddaje się następnie obróbce termicznej przez wygrzewanie ich w temperaturze od 180 do 220°C przez dziesięć do piętnastu minut.

Wadą tego sposobu wytwarzania stopu cynkowego do produkcji płyt chemigraficznych przeznaczonych do jednostopniowego trawienia pomimo korzystnej temperatury rekrytalizacji otrzymywanych płyt chemigraficznych wynoszącej około 250°C i tolerancji trawienia powyżej 1,0 litra roztworu azotowego kwasu oraz rafinacji kąpieli metalowej przy pomocy polistyrenu jest głównie fakt, że część tlenków cynku i innych metali wchodzących w skład stopu pozostaje w stanie stałym w postaci skupisk mniej lub więcej równomiernie rozłożonych na granicach ziarn roztworu stałego

cynku — aluminium obok eutektyki cynk — magnez. Skupiska tlenków powodują obniżenie własności chemigraficznych stopu, z powodu tworzenia podczas trawienia kopii zwłaszcza wypalonych w temperaturze 20°C krostowatych tworów w dnie kopii oraz nieregularnych pobocznic stożka wypukłych elementów druku.

Także dotychczas znany stop cynku z aluminium i magnezem z dodatkiem berylu do produkcji płyt chemigraficznych przeznaczonych do jednostopniowego trawienia wytwarza się w ten sposób, że do płynnej kąpieli cynkowej o czystości 99,99% wagowych cynku wprowadza się bloki cynku czystego, dodatki stopowe w postaci stopu aluminium-magnezowego zawierającego 90% wagowych aluminium i 10% wagowych magnezu oraz czystego metalicznego magnezu. Stop aluminium-magnezowy oraz metaliczny magnez wprowadza się do kąpieli cynkowej o temperaturze od 500 do 650°C lub nawet powyżej tej granicy. W trakcie stapiania cynku oraz dodatków stopowych do kąpieli kieruje się beryl w postaci stopu wstępnego z aluminium. Ten stop wstępny zawiera około 1,4% wagowych berylu a resztę aluminium i posiada temperaturę topienia około 645°C.

Kapiele cynkowa obniża znacznie temperaturę topienia stopu wstępnego Al — Be tak, że proces wtapienia berylu prowadzi się poniżej 645°C, ale wtedy operacja ta jest stosunkowo długotrwała i nawet przy intensywnym mieszanii nie zawsze równomiernie rozprowadza się beryl w kąpieli metalowej oraz aluminium zawarte w stopie wstępnym z berylem. W czasie stapiania cynku i jego dodatków stopowych zachodzą procesy utleniania magnezu i berylu, przy czym beryl posiada największe powinowactwo do tlenu i w końcowej fazie procesu redukuje tlenki aluminium, magnezu oraz pozostały tlenek cynku. W rezultacie rafinacji otrzymuje się w stanie stałym roztwór cynku i aluminium, eutektykę magnezu z cynkiem oraz jeden typ tlenku, — tlenek berylu wydzielający się na granicy ziarn, przy czym średni skład stopu ustala się w granicach od 0,05 do 0,5% wagowych aluminium, od 0,01 do 0,10% wagowych magnezu i od 0,00 do 0,05% wagowych berylu a reszta cynk czysty o czystości minimum 99,99% wagowych cynku.

Tak przygotowany stop po ściągnięciu zgarów z powierzchni kąpieli odlewa się na wlewiki walcownicze, które po ogrzaniu do temperatury 250°C walcuje się na gorąco w temperaturze od 100 do 300°C utrzymując temperaturę w czasie ostatniego przepustu przeważnie w granicach od 150 do 180°C. Blachy walcowane na gorąco poddaje się żarzeniu odprężającemu w ciągu 3 godzin w temperaturze 150°C, po czym ochłodzone płyty walcuje się wykańczając w temperaturze od 20 do 120°C, a najkorzystniej stosując 30% stopień zgniotu w pojedynczym przepuszczeniu.

Zastosowanie stopu cynku z aluminium, magnezem z dodatkiem berylu pozwala na otrzymanie płyt, które w czasie trawienia rozpuszczają się równomiernie tworząc stożek zwiększający się do dna kliszy. Dno kliszy jest wolne od chropowatości a pobocznica stożka jest gładka i nie posiada grubokrystalicznej powierzchni.

Poza tym płyty te posiadają znacznie większą

szybkość trawienia. Wadą jednak sposobu wytwarzania stopu cynkowego z aluminium i magnezem, z dodatkiem berylu jest fakt kłopotliwego wtapienia berylu w postaci stopu wstępnego z aluminium w stosunkowo wysokich temperaturach, które niekiedy powodują powstawanie znacznej ilości zgarów oraz duże rozpuszczanie ich w kąpeli metalowej z tego powodu znacznych ilości tlenu cynku i gazów jak na przykład azotu.

Celem wynalazku jest usunięcie lub przynajmniej zmniejszenie niedogodności w czasie wytwarzania stopu cynku do produkcji płyt chemicznych przeznaczonych do jednostopniowego trawienia a zwłaszcza stopu cynku z aluminium i magnezem z dodatkiem berylu.

Zadanie wytyczone w celu zmniejszenia podanych niedogodności zostało rozwiązane zgodnie z wynalazkiem w ten sposób, że rozdrobniony beryl o ziarnistości do 1 mm stapia się w tyglu w temperaturze około 1300°C lub nieco poniżej tej temperatury pod warstwą żużla (topnika) złożonego z NaCl i KCl lub NaCl i CaCl₂ oraz aluminium nałożonego na warstwę żużla w górnej części tygla. Następnie po stopieniu aluminium i berylu obniża się temperaturę kąpeli znacznie poniżej 900°C i kieruje się do kąpeli cynk w postaci podgrzanych kawałków a po stopieniu cynku miesza się metalową kąpiel, po czym odlewa się zaprawę do form żeliwnych.

W trakcie przygotowywania zaprawy (stopu wstępnego) dodaje się odpowiednie ilości poszczególnych metali a zwłaszcza cynku, aby otrzymać skład stopu od 1 do 1,25% wagowych berylu, od 10 do 12% wagowych aluminium i reszta czystego cynku o czystości 99,99% wagowych Zn. Zaprawa posiada skład eutektyczny i topi się w temperaturze poniżej 500°C. W oddzielnym piecu topielnym stapia się cynk oraz zaprawę, którą wprowadza się do kąpeli aluminium i magnez.

Aluminium i magnez wprowadza się w postaci zaprawy złożonej z 16% wagowych magnezu, 25% wagowych aluminium a resztę stanowi cynk o czystości 99,99% wagowych Zn. Po stopieniu dodatków stopowych to jest aluminium i magnezu kąpiel poddaje się rafinacji polistyrenem lub kalafonią. Za pomocą tych środków dokonuje się redukcji tlenków metali i usuwania zawiesziny z kąpeli. Następnie po obniżeniu temperatury kąpeli od 480 do 490°C dodaje się porcjami zaprawę z berylem mieszając kąpiel po każdorazowym dodaniu zaprawy. Średnio dodaje się 4 kg zaprawy z berylem na tonę kąpeli metalowej. Dodając beryl do kąpeli dokonuje się kolejnego procesu redukcji tlenków metali a zwłaszcza cynku, przy czym beryl w czasie tego procesu prawie w całości przechodzi w tlenek berylu. Tak przygotowany stop cynku odlewa się i poddaje się przeróbce plastycznej w zasadzie znanymi dotychczas metodami.

Sposób wytwarzania stopu cynkowego do produkcji płyt chemicznych przeznaczonych do jednostopniowego trawienia według wynalazku polega w zasadzie na tym, że oddzielnie przygotowuje się stopy wstępne złożone z cynku, aluminium i berylu oraz cynku, aluminium i magnezu, które stapia się z kolei w kąpeli metalicznego cynku.

Stop wstępny (zaprawę) cynku z aluminium i berylu wytwarza się w ten sposób, że rozdrobniony metaliczny beryl o ziarnistości do 10 mm ładuje się na dno tygla najkorzystniej tygla grafitowego o następnie warstwę żużla (topnika) w ilości od 30 do 50% wagowych w stosunku do ciężaru metalicznego berylu a złożonego z chlorku sodu i chlorku potasu w stosunku 1:1 lub chlorku sodu i chlorku wapnia zmieszanych w stosunku 1:1. Chlorki sodu, potasu i wapnia przed załadowaniem do tygla suszy się w temperaturze 110°C. Na warstwę żużla nakłada się aluminium w kawałkach w ilości co najmniej 10 części wagowych aluminium na 1 część metalicznego berylu ułożonego na dnie tygla. Po załadowaniu metalicznego berylu, soli i aluminium górną część tygla podłącza się pod urządzenie wentylacyjne i podgrzewa się dno tygla do temperatury do 1300°C. W czasie podgrzewania najpierw stapia się aluminium, po czym stapiają się chlorki sodu i potasu lub chlorki sodu i wapnia, które wypływają na powierzchnię kąpeli metalowej. Z kolei temperatura kąpeli aluminium rośnie a beryl jako lżejszy od aluminium stara się wypłynąć na powierzchnię kąpeli. Jednak w czasie procesu wypływania na powierzchnię kąpeli z dna tygla następuje dyfuzyjne rozpuszczenie metalicznego berylu w płynnym aluminium, przy czym na granicy płynnego aluminium i metalicznego berylu tworzy się niskotopliwa eutektyka, która oddziela się od metalicznego berylu a z kolei aluminium miesza się z pozostałą częścią berylu aż do całkowitego rozpuszczenia w kąpeli aluminiowej metalicznego berylu. Po osiągnięciu w czasie topienia temperatury prawie białego żaru przez dno tygla ogrzewa się jeszcze tygiel do około 30 minut, po czym przerywa się ogrzewanie i obniża się temperaturę kąpeli poniżej 900°C oraz ładuje się cynk o czystości 99,99% wagowych Zn w postaci podgrzanych kawałków. Temperaturę w czasie stapiania cynku utrzymuje się poniżej 900°C z tym, że znaczne obniżenie temperatury poniżej tej granicy jest niedopuszczalne z uwagi na możliwość skrzepnięcia płynnego metalu.

W czasie operacji stapiania cynku a zwłaszcza po stopieniu cynku metalową kąpiel miesza się na przykład prętem grafitowym. W trakcie przygotowywania składników stopowych zaprawy (stopu wstępnego) dodaje się tyle poszczególnych metali z zwłaszcza cynku aby otrzymać skład stopu od 1 do 1,25% wagowych berylu, od 10 do 12% wagowych aluminium i reszta czystego cynku o czystości 99,99% wagowych Zn. Operacja wytwarzania stopu wstępnego w ilości 10 kg w tyglu grafitowym, trwa około dwóch godzin. Następnie płynny metal po zdjęciu z jego powierzchni soli i zgarów odlewa się do podgrzanych do temperatury 150°C form żeliwnych umożliwiających odlewanie wielodzielnych bloków. W czasie odlewania płynnego stopu do form urządzenie odlewnicze pozostaje pod działaniem wentylacji ssącej. Ściągnięte sole i zgary z kąpeli metalowej przed odlaniem stopu jak i pozostałość wydobyta z tygla po odlaniu stopu umieszcza się w metalowej beczce i odstawia

w wyznaczone miejsce w celu likwidacji zagrożenia zatrucia otoczenia berylem lub jego związkami.

Stop wstępny (zaprawa) cynku z aluminium i magnezem otrzymuje się w ten sposób, że do kąpieli cynku o czystości 99,99% wagowych Zn o temperaturze od 550 do 600°C dodaje się aluminium, po czym do kąpieli cynku i aluminium wprowadza się magnez. Kąpiel przed odlaniem miesza się a następnie obniża temperaturę do 500°C, usuwa zgary i odlewa płynny stop do żeliwnych form umożliwiających utworzenie wielodzielnych bloków. Ilość dodatków metalicznych ustala się zwykle na takim poziomie, aby otrzymać stop złożony z 16% wagowych magnezu, 22% wagowych aluminium i reszty cynku o czystości 99,99% wagowych Zn.

W oddzielnym piecu płomiennym lub indukcyjnym stapia się cynk czysty o czystości 99,99% wagowych Zn i zawierający około 0,002% wagowych Cd lub poniżej tej zawartości w temperaturze poniżej 500°C, po czym do kąpieli cynkowej wprowadza się zaprawę cynku z aluminium i magnezem w ilości 4,5 kg na 1 t kąpieli metalowej i jednocześnie miesza kąpiel cynkową. Po stopieniu zaprawy cynku z aluminium i magnezem ściąga się zgary z powierzchni metalu a kąpiel poddaje się rafinacji polistyrenem lub kalafonią lub mieszaniną polistyrenu i kalafonii przez wprowadzenie ich do dna kąpieli porcjami. Te środki rozkładając się odtleniają kąpiel metalową i usuwają zanieczyszczenia z wnętrza kąpieli metalowej na jego powierzchnię, przy czym węglowodory powstałe z rozkładu kalafonii przeważnie redukują tlenki metali, ponieważ posiadają znaczną aktywność redukcyjną. Po ściągnięciu z kąpieli powstałych zgarów aż do osiągnięcia powierzchni o wyglądzie lustrzanym i błyszczącym obniża się temperaturę kąpieli od 480 do 490°C.

Następnie do kąpieli metalowej porcjami dodaje się zaprawy cynku z aluminium i berylem w ilości 4 kg na tonę kąpieli stalowej. Zaprawę do kąpieli dodaje się w postaci kawałków, przy czym po dodaniu każdej porcji zaprawy miesza się kąpiel a kolejno porcje zaprawy dodaje się po stopieniu poprzednio dodanej porcji zaprawy.

W ten sposób zapewnia się najlepsze wykorzystanie berylu jako środka odtleniającego podczas wtapienia go do kąpieli. Po stopieniu ostatniej porcji (stopu) zaprawy berylowej miesza się jeszcze kąpiel przez kilka minut i następnie pozostawia się kąpiel w bezruchu w celu odstania się stopu. Po odstaniu kąpieli ściąga się z powierzchni kąpieli popiół a płynny metal o temperaturze od 480 do 490°C odlewa się w znany sposób jako wlewki przeznaczone do walcowania. Proces przeróbki plastycznej i obróbki powierzchniowej dokonuje się w zasadzie ogólnie znanymi dotychczas sposobami.

Zastosowanie sposobu według wynalazku umożliwia prawie całkowitą likwidację utleniania i zagazowania kąpieli metalowej przez co beryl nie wpływa na powierzchnię kąpieli. W związku z tym stężenie berylu w zgarach powstałych na kąpieli metalowej jest tak nieznaczne, że odpady

te nie są niebezpieczne dla otoczenia. Poza tym skład zaprawy z berylem otrzymanej sposobem według wynalazku nie powoduje strat berylu w czasie operacji jego stapiania z aluminium i cynkiem.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania stopu cynkowego do produkcji płyt chemigraficznych przeznaczonych do jednostopniowego trawienia składający się z procesów przygotowania zaprawy cynku z aluminium i berylem oraz cynku z aluminium i magnezem, stapiania składników w postaci zapraw i cynku czystego, rafinacji kąpieli metalowej odlewania wlewków, walcowania blachy, obróbki cieplnej i mechanicznej obróbki powierzchni blach, **znamienny tym**, że do kąpieli czystego cynku o temperaturze poniżej 500° zawierającego najwyżej 0,002% wagowo kadmu, dodaje się najpierw zaprawę cynku z aluminium i magnezem o składzie wagowym 16% Mg, 22% Al i reszta cynku o czystości 99,99% Zn w ilości 4,5 kg na tonę kąpieli metalowej, następnie porcjami polistyren lub kalafonię albo polistyren i kalafonię a z kolei po usunięciu zgarów z kąpieli miesza się kąpiel i małymi porcjami dodaje się środka rafinującego w postaci zaprawy cynku z aluminium i berylem o składzie wagowym od 1,0 do 1,25% Be, od 10 do 12% Al i resztę cynku czystego w ilości 4 kg na 1 tonę stopu, po czym po kilku minutowym wymieszaniu kąpieli, odstaniu i ściągnięciu zgarów płynny stop o temperaturze od 480 do 490°C odlewa się w znany sposób i poddaje przeróbce plastycznej, obróbce cieplnej i mechanicznej znanymi w istocie sposobami.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdrobniony beryl o ziarnistości do 10 mm stapia się w tyglu grafitowym w temperaturze od 1300°C pod warstwą topnika w ilości od 30 do 50% wagowych w stosunku do metalicznego berylu złożonego z chlorku sodu i chlorku potasu w stosunku 1:1 lub chlorku sodu i chlorku wapnia w stosunku 1:1 oraz aluminium w kawałkach w ilości co najmniej 10 części wagowych aluminium na część metalicznego berylu, przy czym najpierw stapia się aluminium a następnie topnik, który wypływa na powierzchnię aluminium a z kolei beryl w czasie wypływania z dna tygla poprzez dyfuzyjne rozpuszczenie w kąpieli metalowej, po czym po całkowitym stopieniu berylu obniża się temperaturę stopu poniżej 900°C i ładuje cynk w postaci podgrzanych kawałków a następnie kąpiel miesza się i po usunięciu z powierzchni stopu topnika i zgarów odlewa się stop do wielodzielnych form uprzednio podgrzanych do temperatury 150°C.
3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do kąpieli cynku o czystości 99,99% wagowych Zn o temperaturze od 550 do 600°C dodaje się aluminium, po czym po stopieniu aluminium dodaje się magnez a po wymieszaniu kąpieli obniża się jej temperaturę do 500°C usuwa zgary i odlewa do form metalowych umożliwiających utworzenie wielodzielnych bloków.

