



Patent dodatkowy
do patentu nr 44 278

Zgłoszono: 2. II. 1965 (P 107 225)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.I.1967

Kl. 15 I, 2/01

MKP B 41 n 1/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. Witold Kwiecień, mgr inż. Jan Miodyński
mgr inż. Marian Cwienk, mgr Tadeusz Niede-
dek, mgr inż. Józef Żemelka, mgr Herbert
Czichon, inż. Bolesław Czajkowski, Czesław
Orłowski, Jan Bańczyk, Alojzy Pniok

Właściciel patentu: Zakłady Cynkowe, „Silesia” Przedsiębiorstwo Pań-
stwowe, Katowice — Wełnowiec (Polska)

Sposób otrzymywania drobnoziarnistych blach ze stopu cynkowego przeznaczonych do wyrobu płyt chemigraficznych do jednostopniowego procesu trawienia

1

Przedmiotem patentu głównego nr 44278 jest stop cynkowy do wyrobu drobnoziarnistych płyt chemigraficznych zawierający od 0,05 do 0,4% wagowych aluminium oraz niewielki dodatek magnezu, przy czym dodatki stopowe wprowadza się do kąpeli cynkowej w temperaturze od 500 do 550 °C w postaci stopu aluminium-magnezowego składającego się z 90% wagowych aluminium i 10% wagowych magnezu.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania drobnoziarnistych blach ze stopu cynkowego według patentu głównego nr 44278, ale o korzystniejszym składzie; złożony z procesu stapiania składników stopowych, rafinacji płynnej kąpeli metalowej, odlewania płynnego metalu, walcowania wlewków w granicach temperatur powyżej dolnej i poniżej górnej granicy temperatury kruchości cynku, oraz wygrzewania walcowanej blachy przed lub w czasie mechanicznej obróbki powierzchni (skórowanie, szlifowanie i polerowanie).

Dotychczas przeważnie stosowano klisze drukarskie z płyt cynkowych otrzymanych ze stopu cynkowego zawierającego kadm lub kadm i ołów. W czasie przygotowywania klisz drukarskich płyty te ogrzewa się do temperatury od 150 do 250 °C, aby znajdującą się na ich powierzchni warstwę emalii uczynić kwasoodporną. Następnie płyty trawi się roztworami kwasu azotowego, ażeby pogłębić różnicę wysokości między miejscami druku-

2

jącymi i nie drukującymi. Ponieważ zaś podczas tego trawienia zachodzi także podtrawienie rysunku, przeto proces trawienia należy prowadzić stopniowo to znaczy trawi się a następnie zabezpiecza rysunek za pomocą lakieru ochronnego, po czym znów trawi i znów zabezpiecza wykonując tę czynność kilkakrotnie, przeważnie od 3 do 5 razy.

Płyty poligraficzne ze znanego stopu cynkowego z dodatkiem kadmu lub kadmu i ołowiu mają strukturę grubokrystaliczną, przy czym podczas ogrzewania do temperatury powyżej 150 °C zachodzi w nich rekrytalizacja i ziarna ulegają dalszemu powiększaniu się. Trawienie takich płyt przebiega nierównomiernie a otrzymany przy ich pomocy rysunek przede wszystkim ze stopu cynku z kadmem jest nieostry.

Wady wielostopniowego trawienia klisz drukarskich usunęło zastosowanie stopów cynkowych umożliwiających produkcję blach drobnoziarnistych charakteryzujących się wyższą temperaturą rekrytalizacji. Poza tym zastosowano metody jednostopniowego trawienia klisz drukarskich przez co wyeliminowano pracę ręczną i skrócono czas przygotowania ich do około 20 minut. Metoda jednostopniowego trawienia wymaga stosowania odpowiedniego urządzenia do trawienia i odpowiedniego roztworu trawiącego. Miara przydatności użytkowej drobnoziarnistych blach ze stopu cynkowego jest ich tolerancja trawienia. Wyraża się ona ilością stężonego kwasu azotowego (35—42 °Be),

którą dodać można do standartowej kąpielii trawiącej, otrzymując w ustalonych warunkach klisze drukarskie nadające się do druku. Praktyka w przemyśle poligraficznym wykazała, że jedynie blachy o tolerancji trawienia powyżej jednego litra kwasu azotowego, nadają się do przemysłowego stosowania ich w technice jednostopniowego trawienia.

Nie wszystkie jednak stopy cynkowe umożliwiające produkcję blach służących do wyrobu (płyt) klisz drukarskich są dogodne w stosowaniu do jednostopniowego trawienia w praktyce w przemyśle poligraficznym. Poważny także wpływ na jakość płyt chemigraficznych posiada oprócz składu tworzywa sposób produkcji blach z określonego stopu cynkowego.

Otrzymane blachy ze stopu cynku z dodatkiem do 0,1% magnezu charakteryzowały się korzystną strukturą i dość wysoką temperaturą rekryształizacji. Jednak z tego stopu w procesie przeróbki plastycznej w warunkach przemysłowych uzyskiwano blachy o stosunkowo niskiej plastyczności. Poza tym podczas trawienia na płycie chemigraficznej powstawał niewyraźny rysunek, ponieważ dodatek stopowy magnezu ulegał podtrawieniu przez co niszczył się szybko rysunek na kliszy drukarskiej.

Blachy otrzymane ze stopu według patentu polskiego nr 44278 usunęły szereg wad w dotychczas stosowanych blachach ze stopów cynku z magnezem. Proces otrzymywania blach z tego stopu polegał na tym, że do płynnej kąpielii cynkowej o czystości 99,9% Zn wprowadzono dodatki stopowe w postaci stopu aluminium — magnezowego zawierającego 90% wagowych aluminium i 10% wagowych magnezu. Stop aluminium — magnezowy wprowadzony był do kąpielii cynkowej w temperaturze od 500 do 550°C i dla otrzymania równomiernego składu chemicznego stosowano intensywne mieszanie kąpielii metalowej. Po usunięciu z powierzchni kąpielii tlenków wprowadzono przy pomocy dziurkowanego naczynia na dno kąpielii polistyren w ilości około 100 g na jedną tonę kąpielii metalowej.

Wydzielające się gazy z rozkładu tego środka rafinującego powodują redukcję tlenków metali lub unoszenie ich na powierzchnię. Po procesie rafinacji obniżano temperaturę kąpielii metalowej do temperatury od 480 do 500 °C i odlewano wlewki walcownicze do form uprzednio podgrzanych do temperatury 180 °C. W czasie krzepnięcia metalu formy odlewnicze były chłodzone od dołu wodą. Odlane płyty walcowano wstępnie w temperaturze powyżej 150 °C, przy czym maksymalny stopień zgniotu w czasie kilku operacji pojedynczego walcowania nie przekraczał od 50 do 60%. Po tym otrzymaną walcówkę walcowano w temperaturze poniżej 150 °C przy całkowitym stopniu zgniotu do 80%. Po odcięciu blach na żądany format, powierzchnię ich obrabiano mechanicznie w operacjach skórowania, szlifowania i polerowania. Pomimo szeregu zalet w stosunku do blach ze stopów cynku z magnezem blachy otrzymane ze stopu według patentu nr 44278 posiadały stosunkowo niską temperaturę rekryształizacji od 180 do 230 °C przez co w

czasie hartowania warstwy światłoczułej następował rozrost kryształów oraz krzywienie i zmiana wymiarów płyt chemigraficznych. Tolerancja trawienia tych blach wynosiła maksimum 0,5 litra roztworu kwasu azotowego. Poza tym kadm występujący w cynku przeważnie powyżej 0,003% tworzył roztwór stały, który działał niekorzystnie w czasie jednostopniowego procesu trawienia hamując szybkość rozpuszczania metalu w kwasie.

Celem wynalazku jest usunięcie lub przynajmniej zmniejszenie niedogodności jakie powstają w procesie jednostopniowego trawienia drobnoziarnistych blach ze stopu cynkowego złożonego z cynku, aluminium i magnezu.

Sposób otrzymywania drobnoziarnistych blach ze stopu cynkowego według wynalazku polega na tym, że cynk czysty o zawartości około 99,99% cynku i zawierający około 0,002% kadmu lub poniżej tej zawartości, topi się w temperaturze od 500 do 550 °C w piecu płomiennym lub indukcyjnym a następnie wprowadza się dodatki stopowe w postaci stopu aluminium z magnezem o składzie wagowym 90% Al i 10% Mg w ilości do 1,8 kg/t 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 kąpielii płynny metal rafinuje się polistyrenem stosując go w ilości około 200 g lub nieco powyżej tej ilości na jedną tonę kąpielii metalowej. Wprowadzony na dno tej kąpielii polistyren ulega rozkładowi na gazowe węglowodory o własnościach redukujących. Produkty rozkładu środka rafinującego z jednej strony redukują zawarte w kąpielii tlenku cynku i dodatków stopowych a z drugiej strony ułatwiają przedostanie się tych zanieczyszczeń na jej powierzchnię. Obok polepszenia własności rafinacja polistyrenem w ilości około 200 g na tonę kąpielii metalowej korzystnie wpływa także na własności chemigraficzne blach. Rafinacja polistyrenem zmniejsza bowiem w stopie cynkowym ilość wtrąceń niemetalicznych a pozostałe wtrącenie pozwala rozłożyć bardziej lub mniej równomiernie na granicach ziarn umożliwiając przez to w czasie jednostopniowego trawienia otrzymanie kliszy drukarskiej o czystym dnie i gładkiej powierzchni elementów wytrawionych.

Po usunięciu tlenków cynku i tlenków dodatków stopowych z powierzchni kąpielii metalowej obniża się temperaturę płynnego stopu cynku 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. Są to optymalne warunki odlewania dla tego stopu cynkowego, ograniczające powstawanie jam skurczowych i zbyt gruboziarnistej struktury użytkowej strony blach.

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 prze-

pusztach nie był niższy od 70%, a stopień zgniotu w jednym przepuszczeniu nie był większy od 20%.

Po walcowaniu wstępnym i obciążeniu na odpowiednie formaty walcuje się pojedyncze blachy wykańczając w temperaturze od 50 do 100 °C, przy czym stopień zgniotu we wszystkich przepuszczeniach przy walcowaniu wykańczającym nie może przekroczyć 60%, a w pojedynczym przepuszczeniu stopień zgniotu 10%. Aby otrzymać końcowe wymiary blach stosuje się przy zachowaniu odpowiednich stopni zgniotów różne grubości wlewków ze stopu cynkowego przeznaczonych do walcowania. Taki sposób przeróbki plastycznej wlewków gwarantuje jak największy udział średniej wielkości ziarn, które mają obok składu chemicznego stopu decydujący wpływ na własności chemigraficzne blach w procesie jednostopniowego trawienia. Taki sposób przeróbki plastycznej pozwala osiągnąć jednocześnie optymalne własności mechaniczne blach.

Odcwalcowane na końcowy wymiar blachy poddaje się następnie obróbce termicznej przez wygrzewanie ich w temperaturze od 180 ° do 220 °C przez pięć do dziesięciu minut. Obróbka termiczna jest procesem normalizującym wielkość ziarna po przerobie walcowniczym do wymiarów odpowiadających technice jednostopniowego trawienia i jednocześnie umożliwia usunięcie naprężeń wewnętrznych przez co powoduje stabilizację wymiarów i kształtu blach w czasie termicznego hartowania warstwy kopiowej, stosowanego w drukarniach. Obróbkę termiczną można także stosować w czasie mechanicznej obróbki powierzchni blach w przerwach między procesami skórowania, szlifowania lub polerowania.

Otrzymane blachy ze stopu cynkowego zawierającego od 0,08 do 0,15% wagowych aluminium

oraz od 0,04 do 0,07% wagowych magnezu sposobem według wynalazku posiadają temperaturę rekryształizacji około 250 °C lub nieco powyżej tej granicy i tolerancję trawienia powyżej 1,0 litra kwasu azotowego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania droбноziarnistych blach ze stopu cynkowego przeznaczonych do wyrobu płyt chemigraficznych do jednostopniowego procesu trawienia według patentu nr 44278 ale o korzystniejszym składzie chemicznym, składający się z procesów: stapiania składników, odlewania wlewków, walcowania blach, obróbki cieplnej i mechanicznej obróbki powierzchni, **znamienny tym**, że do kąpieli czystego cynku o temperaturze 500 do 550 °C, zawierającego najwyżej 0,002% wagowo kadmu, dodaje się najpierw stop Al — Mg w składzie wagowym 90% Al i 10% Mg w ilości do 1,8 KG/tonę stopu, następnie czysty magnez w ilości do 0,7 KG/tonę stopu oraz w celu rafinacji polistyrenu w ilości 200 g/tonę kąpieli i tak przygotowany stop odlewa się w formach ogrzewanych od góry do temperatury od 180 do 220 °C a od dołu chłodzonych wodą, po czym ochłodzone wlewki do temperatury od 150 do 250 °C walcuje się aż do osiągnięcia stopnia zgniotu w granicach do 70%, przy stopniu zgniotu w pojedynczym przepuszczeniu poniżej 20%, a następnie pojedyncze blachy w temperaturze poniżej 150 °C walcuje się do osiągnięcia stopnia zgniotu 60%, przy stopniu zgniotu w pojedynczym przepuszczeniu do 10%, oraz wyżarza się je przed lub w czasie obróbki mechanicznej w temperaturze od 180 do 220 °C w czasie pięciu do dziesięciu minut w celu normalizacji ziarn i likwidacji naprężeń.