



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

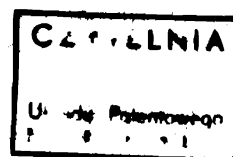
Zgłoszono: 30.06.77 (P. 199306)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79

Opis patentowy opublikowano: 05.07.1982

Int. Cl.² C22C 1/02



Twórcy wynalazku: Stanisław Socha, Włodzimierz Woźniczko, Stefan Górni-
siewicz, Jan Wesolowski, Jan Kubas, Tadeusz Łączek,
Jerzy Turoń

Uprawniony z patentu: Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice (Polska)

Sposób wytwarzania stopu Zn-Al-Pb przeznaczonego do cynkowania taśm i blach stalowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stopu Zn-Al-Pb przeznaczonego do cynkowania taśm i blach stalowych.

Sposób dotyczy stopu zawierającego wagowo 0,1–0,3% Al i 0,1–0,25% Pb, reszta cynk, umożliwiającego uzyskanie na stali ogniowych powłok metalicznych o drobno-kryształicznej strukturze, bezkwatowych lub z bardzo drobnym kwiatem.

Znany i stosowany sposób wytwarzania tego rodzaju stopów polega na tym, że cynk o bardzo wysokiej czystości, w postaci gąsek lub bloków, pochodzących z destylacyjnego procesu rektyfikacji, stapia się w całości w temperaturze 450–460°C.

Następnie z powierzchni metalowej kąpieli ściąga się zgary i wprowadza się do niej aluminium w postaci zaprawy Zn-Al. Po stopieniu zaprawy kąpiel miesza się i wprowadza się do niej ołów metaliczny w postaci małych gąsek. Po stopieniu ołowiu kąpiel miesza się powtórnie i ściąga się z jej powierzchni zgary, a wytworzony stop odlewa się do form.

Ulepszeniem powyższego sposobu jest stosowanie do produkcji wspomnianych stopów cynku rektyfikowanego, wzbogaconego w ołów, pobieranego z odpowiedniej frakcji z kolumny rektyfikacyjnej, a następnie wzbogacanie go do wymaganej zawartości ołowiu, dodatkiem metalicznego ołowiu.

Znane są również sposoby wytwarzania wymienionego stopu z cynku rektyfikowanego z dodatkiem cynku elektrolitycznego w gąskach lub blokach. Wymaga to jednak stosowania cynku elektrolitycznego o bardzo dużej

2

czystości, szczególnie nie zawierającego domieszek niemetalicznych.

Sposób według wynalazku polega na tym, że stop wytwarza się z katod cynkowych. Katody cynkowe zawierające mniejszą lub większą ilość zokludowanego siarczynu cynku oraz inne zanieczyszczenia pochodzące z procesu hydrometalurgicznego, w postaci tlenków manganu, magnezu czy szlamów z elektrolizy, stapia się w piecu indukcyjnym.

Po uzyskaniu ciekłego cynku w ilości 80–90% pojemności wsadowej pieca usuwa się zgarniaczem zgary będące produktami utlenienia zanieczyszczeń, po czym kąpiel przez 2–5 minut pozostawia się bez mieszania i powtórnie usuwa się zanieczyszczenia, a następnie rozpoczyna się wprowadzanie do tak oczyszczonej kąpieli pozostałej ilości katod, które od tej chwili wprowadza się porcjami.

Wielkość poszczególnych porcji wprowadzanych katod dobiera się tak, aby powstająca każdorazowo po ich stopieniu warstwa częściowo utlenionych zanieczyszczeń na lustrze kąpieli wynosiła 2–5 cm, a pod lustrem kąpie-
li 10–15 cm.

Cienka warstwa zanieczyszczeń na lustrze kąpieli pozwala na łatwe ich wypalenie przy swobodnym dostępie powietrza, natomiast stosunkowo nie gruba warstwa zanieczyszczeń pod lustrem kąpieli, tworząca fazę stałą w ciekłym cynku, utrzymuje się w górnej części kąpieli i nie przechodzi poprzez przegrodę w dolnej części pieca do jego studzienki przelewowej, a więc nie zanieczyszcza tej części ciekłego cynku.

Po stopieniu każdej porcji katod, wypływającą na lustro kąpieli cynkowej warstwę zanieczyszczeń, skrapia się wodnym, nasyconym roztworem soli, zawierającym wagowo 10–30% NH_4Cl i 70–90% ZnCl_2 , miesza się aż do jej spulchnienia i zanieczyszczenia wypala się w temperaturze 500–520°C.

Spulchnianie i wypalanie zanieczyszczeń prowadzi się w ten sposób, że po skropieniu warstwy zanieczyszczeń roztworem soli miesza się ją zgarniaczem przez 5–10 minut, a następnie podnosi się temperaturę kąpieli do 500–520°C i znów miesza się kilkakrotnie przez 0,5–2 minuty, stosując po każdym mieszaniu dwuminutową przerwę. Cały proces mieszania po osiągnięciu temperatury 500–520°C trwa, łącznie z przerwami, 5–10 minut. Po zakończonym procesie mieszania ściąga się warstwę produktów utlenienia w postaci zgarów.

Następnie nie zmieniając temperatury kąpieli cynkowej wprowadza się do niej następne porcje katod cynkowych, a po wprowadzeniu każdej z porcji stosuje się wyżej opisane operacje skrapiania, mieszania, spulchniania, sukcesywnego wypalania zanieczyszczeń i usuwania produktów utlenienia.

Gdy w wyniku przetopienia szeregu partii katod, piec topielny jest już napełniony ciekłym cynkiem, prowadzi się końcowe sukcesywne wypalanie zanieczyszczeń w temperaturze 530–560°C zarówno w piecu topielnym jak i w jego studzience przelewowej. Po końcowym wypaleniu zanieczyszczeń, usunięciu zgarów i uzyskaniu czystego, ciekłego cynku wolnego od fazy stałej, co sprawdza się w znany sposób i kilkakrotnym ściągnięciu kożucha tlenkowego, ciekły cynk wprowadza się do odrębnego pieca topielnego stopowego.

Po odstaniu kąpieli w drugim piecu przez okres 10–20 minut, w temperaturze 450–460°C usuwa się zgąry i dodaje się do kąpieli znaną zaprawę Zn-Al. Zaprawę tę wprowadza się w postaci rozdrobnionych kawałków rozsypując je równomiernie po całym lustrze kąpieli. Po roztopieniu zaprawy, kąpiel w znany sposób miesza się, usuwa się zgąry, a następnie wprowadza się porcjami znaną zaprawę Zn-Pb lub metaliczny ołów. Zaprawę Zn-Pb rozsypuje się porcjami, równomiernie po całym lustrze kąpieli, a po stopieniu każdej porcji kąpiel poddaje się procesowi intensywnego mieszania.

W przypadku stosowania metalicznego ołowiu, wprowadza się go w postaci cienkich blaszek o grubości 1–2 mm, które rozsypuje się porcjami równomiernie po całym lustrze kąpieli, a po wprowadzeniu każdej porcji ołowiu kąpiel poddaje się procesowi intensywnego mieszania, przy czym mieszanie rozpoczyna się jeszcze przed zupełnym stopieniem blaszek ołowiu.

Takie wprowadzenie ołowiu pozwala na szybkie rozmieszanie go w postaci drobnych kuleczek w całej masie stopu, a tym samym uniknięcie jego segregacji.

Po wprowadzeniu ołowiu prowadzi się rafinację uzyskanego stopu Zn-Al-Pb. W tym celu do ciekłego stopu wprowadza się dzwon wypełniony rafinatorem, zawierającym wagowo 5–8% chlorku amonu, 1–2% parafiny i 90–94% kalafonii, a po zakończeniu wydobywania się gazów, wytworzonych z pirogenicznego rozkładu rafinatora i wypłynięciu spienionej warstwy wyflotowanych tlenków Al_2O_3 i ZnO , zarówno z lustra kąpieli w piecu stopowym topielnym jak i w jego studzience przelewowej, kąpiel pozostawia się bez mieszania przez 1–2 godzin, podnosząc równocześnie temperaturę kąpieli do 500°C i ponownie ściąga się resztki gromadzącego się

na lustrze kąpieli wyflotowanego Al_2O_3 , po czym stop odlewa się w znany sposób do wlewnic o dowolnych kształtach i wymiarach.

Zastosowanie wynalazku, dzięki wprowadzeniu wypalania strefowego zanieczyszczeń niemetalicznych, przy zastosowaniu spulchniania odpowiednimi roztworami topnikowymi oraz dzięki końcowej rafinacji flotującej gotowego ciekłego stopu, usuwającej Al_2O_3 oraz resztki pozostałych zanieczyszczeń pochodzących z katod cynkowych oraz uniknięciu segregacji ołowiu i aluminium, pozwala na otrzymanie stopu Zn-Al-Pb umożliwiającego, na odpowiednich urządzeniach, uzyskanie na taśmach i blachach stalowych powłok drobnokrystalicznych, bezkwiatowych lub na żądanie z bardzo drobnym kwiatem, które charakteryzują się lepszą jakością wynikającą z równomiernej grubości oraz odpowiedniego stopnia chropowatości zewnętrznej powierzchni warstwy powłoki, pozwalającego na uzyskanie lepszej przyczepności do niej powłok lakierowanych od powłok otrzymanych ze stopów wytwarzanych znany sposóbem.

Dodatkową zaletą sposobu według wynalazku jest możliwość produkowania stopu o wysokiej jakości, bezpośrednio z katod cynkowych zawierających duże ilości zanieczyszczeń niemetalicznych.

Sposób według wynalazku przedstawiono dokładnie w poniższych przykładach:

Przykład. Katody cynkowe stopiono w piecu indukcyjnym i po uzyskaniu ciekłego cynku w ilości 80% pojemności pieca, usunięto zgarniaczem zgąry z powierzchni lustra kąpieli metalowej. Z kolei pozostawiono kąpiel bez mieszania przez 2 minuty i po wypłynięciu z ciekłego cynku pozostałej ilości zanieczyszczeń i ich utlenieniu, usunięto je zgarniaczem.

Następnie wprowadzono do kąpieli porcje katod cynkowych w takiej ilości, aby po ich stopieniu wytworzyła się na lustrze kąpieli cynkowej warstwa zanieczyszczeń nie grubsza niż 2 cm, a pod lustrem kąpieli nie grubsza niż 10 cm. Z kolei górną warstwę zanieczyszczeń skropiono nasyconym roztworem soli, złożonej z 10% ciężarowych chlorku amonu i 90% ciężarowych chlorku cynku, mieszano zgarniaczem przez 5 minut aż do jej spulchnienia, a następnie podniesiono temperaturę kąpieli do 500°C i ponownie mieszano kilkakrotnie przez 0,5 minuty, stosując po każdym mieszaniu dwuminutową przerwę. Cały proces mieszania od chwili osiągnięcia temperatury 500°C łącznie z przerwami wynosił 5 minut. Po zakończeniu mieszania ściągnięto warstwę produktów utlenienia w postaci zgarów.

Następnie, nie zmieniając temperatury kąpieli cynkowej, wprowadzono do niej dalsze porcje katod cynkowych, stosując te same operacje skrapiania, mieszania, spulchniania i sukcesywnego wypalania zanieczyszczeń przy temperaturze 500°C, zarówno w piecu topielnym jak i w jego studzience przelewowej.

Gdy w wyniku przetapiania szeregu partii katod, piec topielny został napełniony ciekłym cynkiem, rozpoczęto końcowe sukcesywne wypalanie zanieczyszczeń w temperaturze 530°C, zarówno w piecu topielnym jak i w jego studzience przelewowej.

Po końcowym wypaleniu zanieczyszczeń, usunięciu zgarów i uzyskaniu czystego ciekłego cynku, wolnego od zanieczyszczeń w postaci fazy stałej przepompowano go w ilości 9500 kg do oddzielnego pieca topielnego stopowego. Przy czym przed przepompowywaniem, w

5

znany sposób stwierdzono, że ciekły stop nie wykazuje obecności resztek fazy stałej.

Po odstaniu się kąpieli w piecu topielnym przez okres 10 minut, w temperaturze 450°C, usunięto zgary i dodano zaprawę Zn-Al zawierającą 40% ciężarowe aluminium, w ilości 450 kg. Zaprawę tę wprowadzono w postaci rozdrobnionych kawałków rozsypując je równomiernie po całym lustrze kąpieli.

Po stopieniu zaprawy kąpiel mieszano w znany sposób, usunięto zgary, a następnie wprowadzono do kąpieli metaliczny ołów w postaci blaszek o grubości 1 mm, rozsypując je porcjami równomiernie po całej powierzchni lustra kąpieli. Po wprowadzeniu każdej porcji ołowiu kąpiel mieszano intensywnie, rozpoczynając mieszanie jeszcze przed zupełnym stopieniem ołowiu.

Po wprowadzeniu całego namiaru ołowiu w ilości 22 kg, rozpoczęto rafinację utworzonego stopu Zn-Al-Pb. W tym celu do ciekłego stopu wprowadzono dzwon wypełniony rafinatorem składającym się z 5% ciężarowych chlorku amonu, 1% ciężarowych parafiny i 94% ciężarowych kalafonii, a po zakończeniu wydobywania gazów, wytworzonych z pirogenicznego rozkładu rafinatora i wypłynięciu spienionej warstwy wylotowanych tlenków Al_2O_3 , ZnO i PbO ściągnięto je z lustra kąpieli w piecu stopowym topielnym jak i w jego studzińce przelewowej.

Następnie kąpiel pozostawiono bez mieszania przez 1 godzinę i równocześnie podniesiono jej temperaturę do 500°C i ponownie ściągnięto resztki gromadzących się na lustrze kąpieli wylotowanych tlenków. W wyniku tych operacji otrzymano 9880 kg stopu. Brakująca w bilansie materiałowym ilość metalu 92 kg przypada na zgary złożone z ZnO, Al_2O_3 i PbO. Ciekły stop w ilości 8500 kg przepompowano do płaskich wlewnic poziomych, studzonych od spodu wodą. W piecu topielnym stopowym pozostawiono resztę ciekłego stopu w ilości 1380 kg, w celu utrzymania ciągłości pracy pieca indukcyjnego i do wytwarzania kolejnej szarży stopu cynkowego.

Uzyskane wlewki ze stopu posiadały skład chemiczny wagowo 0,16% Al, 0,20% Pb, reszta cynk. Analiza chemiczna stopu wykazała, że jest on wolny od domieszek tlenkowych w postaci Al_2O_3 , PbO i ZnO. Badania metalograficzne stopu wykazały, że aluminium jest w nim równomiernie rozłożone, podobnie jak ołów.

Ponadto ołów rozłożony jest w stopie zbliżonym do dyspersyjnego, co gwarantuje uniknięcie jego segregacji przy ponownym przetopie stopu w procesie wytwarzania powłok.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania stopu Zn-Al-Pb przeznaczonego do cynkowania taśm i blach stalowych, zawierającego wagowo 0,1–0,3% Al, i 0,1–0,25% Pb, reszta Zn i tworzącego na taśmach i blachach powłokę drobnokrystaliczną, bezkwaśną lub z bardzo drobnym kwiatem, polegający na stopieniu cynku, usunięciu zgarów i wprowadzeniu do kąpieli metalicznej domieszek stopowych w postaci zaprawy Zn-Al i zaprawy Zn-Pb lub metalicznego ołowiu, a następnie odlaniu wytworzonego stopu do form, **znamienny tym**, że stop wytwarza się z katod cynkowych, które stapia się w piecu topielnym aż do uzyskania ciekłego cynku w ilości 80–90% pojem-

6

ności wsadowej pieca, a po uzyskaniu tej ilości i ściągnięciu zgarów, następne porcje katod wprowadza się w określonej ilości, przy czym wielkość poszczególnych porcji wprowadzanych i topionych sukcesywnie katod cynkowych, dobiera się tak, aby powstająca każdorazowo warstwa zanieczyszczeń na lustrze kąpieli wynosiła 2–5 cm, a pod lustrem kąpieli 10–15 cm, a po stopieniu każdej porcji katod, wypływającą na lustro kąpieli cynkowej, warstwę zanieczyszczeń skrapia się wodnym, nasyconym roztworem soli, zawierającym wagowo 10–30% NH_4Cl i 70–90% ZnCl, miesza się aż do jej spulchnienia, wypala się zanieczyszczenia w temperaturze 500–520°C, a następnie usuwa się je w znany sposób, natomiast po stopieniu wszystkich porcji katod, końcowe wypalenie zanieczyszczeń przeprowadza się w temperaturze 530–560°C, a po ich usunięciu ciekły cynk wprowadza się do odrębnego pieca topielnego i stopowego, gdzie po odstaniu kąpieli w temperaturze 450–460°C przez 10–20 minut i ponownym usunięciu zgarów dodaje się do niej znaną zaprawę Zn-Al, a po jej roztopieniu, kąpiel miesza się, ponownie usuwa się zgary i wprowadza się porcjami znaną zaprawę Zn-Pb lub metaliczny ołów, który wprowadza się porcjami w postaci blaszek o grubości 1–2 mm, które rozsypuje się równomiernie po całym lustrze kąpieli, a po wprowadzeniu każdej porcji ołowiu kąpiel poddaje się procesowi intensywnego mieszania, przy czym mieszanie rozpoczyna się jeszcze przed zupełnym stopieniem się blaszek ołowiu, a następnie prowadzi się rafinację uzyskanego stopu Zn-Al-Pb za pomocą dzwonu wypełnionego rafinatorem, który zawiera wagowo 5–8% chlorku amonu, 1–2% parafiny i 90–94% kalafonii, po czym po zakończeniu rafinacji i ściągnięciu z lustra kąpieli wylotowanych zanieczyszczeń niemetalicznych, kąpiel pozostawia się bez mieszania przez 1–2 godzin i równocześnie podnosi się temperaturę do 500°C i ponownie ściąga się resztki wypływające na lustro kąpieli wylotowanego Al_2O_3 , a następnie stop odlewa się w znany sposób do wlewnic o dowolnych kształtach i wymiarach.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że utworzoną warstwę zanieczyszczeń wypływających na lustro kąpieli w procesie topienia katod, po skropieniu jej roztworem soli, miesza się przez 5–10 minut, a następnie podnosi się temperaturę do 500–520°C, po czym miesza się kilkakrotnie przez 0,5–2 minut, stosując po każdym mieszanii dwuminutową przerwę, cały proces mieszania wraz z przerwami wynosi 5–10 minut.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwę zanieczyszczeń powstałych w procesie topienia katod usuwa się zarówno z lustra kąpieli w piecu indukcyjnym, jak i w jego studzińce przelewowej.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zaprawę Zn-Al wprowadza się w postaci rozdrobnionych kawałków rozsypując je równomiernie po całym lustrze kąpieli.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozdrobnioną zaprawę Zn-Pb rozsypuje się porcjami po całym lustrze kąpieli, a po jej stopieniu każdej porcji kąpiel poddaje się procesowi intensywnego mieszania.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed odlaniem stopu do wlewnic, po zakończonym procesie rafinacji, ściąga się spienioną warstwę wylotowanych tlenków, zarówno z lustra kąpieli w piecu stopowym topielnym jak i w jego studzińce przelewowej.