



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: **342782**

(51) Int.Cl.⁸
C22C 35/00
C22C 18/02

(22) Data zgłoszenia: **25.09.2000**

(54) **Stop wstępny cynku i sposób wytwarzania tego stopu**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

08.04.2002 BUP 08/02

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2006 WUP 11/06

(73) Uprawniony z patentu:

**Huta Cynku MIASTECZKO ŚLĄSKIE,
Miasteczko Śląskie,PL
Malinowski Czesław,Kraków,PL
Małecki Stanisław,Kraków,PL
Utracki Roman,Tarnowskie Góry,PL
Stasik Tadeusz,Tarnowskie Góry,PL
Orlicz Jerzy,Tarnowskie Góry,PL
Uliszak Andrzej,Tarnowskie Góry,PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Czesław Malinowski,Kraków,PL
Stanisław Małecki,Kraków,PL
Roman Utracki,Tarnowski Góry,PL
Tadeusz Stasik,Tarnowskie Góry,PL
Jerzy Orlicz,Tarnowskie Góry,PL
Andrzej Uliszak,Tarnowskie Góry,PL**

(74) Pełnomocnik:

Zieliński Stefan

(57) 1. Stop wstępny cynku z miedzią i tytanem, **znamienny tym**, że zawiera od 10 do 15% wagowych miedzi, od 8 - 15% wagowych tytanu a pozostałość stanowi czysty cynk, korzystnie cynk rektyfikowany o zawartości co najmniej 99,99% wagowych cynku.

2. Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem przez stopienie składników stopowych, **znamienny tym**, że do pieca, korzystnie elektrycznego indukcyjnego niskiej częstotliwości, wsaduje się kolejno około 70% części wagowych cynku rektyfikowanego, po stopieniu którego i osiągnięciu temperatury około 800°C dodaje się określoną masę gąbki tytanowej i miedzi metalicznej oraz cynku rektyfikowanego, po czym stapia się składniki stopowe i następnie utrzymuje się temperaturę kąpieli na poziomie około 850°C przez okres do 1 godziny w czasie której dokonuje się homogenizacji stopu przez mieszanie prądami wirowymi, po czym stop wstępny o temperaturze 850 - 860°C odlewa się do form.

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest stop wstępny cynku i sposób wytwarzania tego stopu, przeznaczony zwłaszcza do wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej zawierającego miedź i tytan.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 46493 stop wstępny miedzi z tytanem, przeznaczony jest do wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej. Skład stopu wstępnego leży w pobliżu eutektyki i ma od 20 do 30% wagowych Ti. Ten stop wstępny przeważnie zawiera dodatek cynku rafinowanego.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 46493 sposób wytwarzania stopu wstępnego miedzi i tytanu polega na tym, że miedź i tytan topi się razem w próżni lub w atmosferze czystego argonu. Temperaturę topienia stopu przygotowawczego obniża się przez dodanie cynku. Stop wstępny po odlaniu i zakrzepnięciu rozpuszcza się w kąpeli cynku metalicznego.

Niedogodnością znanego stopu wstępnego przeznaczonego do wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej jest wysoka temperatura tego stopu przy składzie zbliżonym do eutektycznego powyżej 875°C a przy niskich zawartościach tytanu powyżej 890°C. Z tego powodu sposób wytwarzania stopu wstępnego prowadzi się w temperaturze powyżej 900°C co utrudnia wprowadzenie do kąpeli stopu wstępnego cynku rafinowanego z uwagi na jego wysokie odparowanie w tych temperaturach. Stop wstępny mający wysoką temperaturę topnienia, przy wytwarzaniu stopu cynku w temperaturze do 800°C powoduje stosunkowo długotrwałe rozpuszczanie stopu wstępnego w kąpeli cynku i znaczne straty cynku w postaci pary oraz utleniania cynku i także tytanu.

Znany sposób z polskiego opisu patentowego nr 72862 sporządzania stopu wstępnego złożonego z cynku oraz tytanu i innych dodatków stopowych polega na tym, że na dno tygla lub wanny o znacznej głębokości pieca do topienia metali ogrzanej do temperatury 200°C ładuje się w kawałkach nieznaczną ilość cynku umożliwiającą przykrycie dna tygla lub wanny pieca. Cynk kierowany do wytwarzania zaprawy posiada czystość 99,99% wagowych Zn. Następnie na ściśle ubitą warstwę cynku ładuje się do tygla warstwę topnika (żużla). Topnik składa się z chlorku magnezu i chlorku sodu zmieszanych z nieznaczną ilością chlorku cynku uprzednio odwodnionym. Chlorki magnezu i sodu miesza się w stosunku wagowym jak 7:3.

Dodatek chlorku cynku ma głównie na celu obniżenie temperatury topnienia topnika.

Przed załadowaniem do tygla chlorki magnezu i sodu suszy się najpierw w temperaturze 150°C a następnie wspólnie stapia się je w temperaturze około 500°C i odpędza wodę związaną (higroskopijną). Operację obróbki chlorków prowadzi się aż do uspokojenia kąpeli chlorków to znaczy do momentu odparowania wody. Sole pozbawione wody wylewa się z naczynia w którym dokonywano ich obróbki. Następnie rozdrabnia się skrzepnięte topniki i przechowuje w naczyniu hermetycznie zamkniętym.

Na warstwę topnika ładuje się do tygla z kolei metaliczny tytan najkorzystniej w postaci rozdrobnionej - proszku tytanowego o ziarnistości poniżej 5 mm. Kierowany do tygla metaliczny tytan może posiadać nawet dość znaczne zanieczyszczenia w zależności od sposobu jego otrzymywania. Tytan ten może stanowić rozdrobnioną gąbkę tytanową otrzymaną przykładowo przez redukcję $TiCl_4$, przy pomocy zwłaszcza sodu. Gąbka, tytanowa zawiera znaczne ilości sodu i chlorku sodu. Te składniki nie muszą być usuwane przed skierowaniem gąbki tytanowej jako wsadu do tygla, znanymi metodami na przykład w procesie rektyfikacji lub przez traktowanie kwasem. Warstwę tytanu ściśle ubija się. Na warstwę metalicznego tytanu nakłada się warstwę czystego cynku, którą także ściśle ubija się. Z kolei na warstwę cynku nakłada się warstwę topnika, metalicznego tytanu i cynku. Ilość układanych na przemian warstw topnika, tytanu i cynku zależy od głębokości tygla lub wanny pieca, ale nie powinna przekraczać 2/3 jego wysokości. W warstwie topnika, tytanu i cynku, ilość tytanu a także topnika w stosunku do cynku nie przekracza 3% wagowych.

Na ułożoną ostatnią warstwę czystego cynku w tyglu układa się warstwę topnika, warstwę sproszkowanego tytanu oraz cynku i na wierzch warstwę rozdrobnionej miedzi elektrolitycznej najkorzystniej miedź beztlenową. Z kolei na warstwę miedzi ładuje się do tygla warstwę topnika, warstwę sproszkowanego tytanu, warstwę cynku i warstwę miedzi. Ostatnią warstwę miedzi przykrywa się topnikiem. W warstwie topnika, tytanu, cynku i miedzi ilość tytanu wynosi 27% wagowych Ti w stosunku do masy razem wziętej miedzi i tytanu a najkorzystniej 29% atomowych Ti w stosunku do całości miedzi i tytanu. Ilość natomiast cynku w stosunku do miedzi ma się co najmniej jak 1:1. Ilość topnika nie przekracza zawartości tytanu w stosunku do masy wszystkich metali zawartych w warstwie.

W całej masie przygotowywanego wsadu w stosunku do cynku ilość tytanu nie przekracza 3% wagowych, ilość miedzi 30% wagowych a ilość topnika wynosi od 3 do 5% wagowych w stosunku do wszystkich składników stopu wstępnego.

Po załadowaniu tygla materiałem wsadowym podgrzewa się go do temperatury 400°C po czym podwyższa się intensywnie temperaturę tygla, ale tylko do 900°C. W czasie podgrzewania najpierw stapia się cynk na dnie tygla oraz stopniowo w wyższych warstwach tygla. Już w tym okresie na samej granicy warstwy stopionego cynku i sproszkowanego tytanu dokonuje się dyfuzyjne rozpuszczanie tytanu w cynku i wytwarza się niskotopliwa eutektyka, przy czym tytan jako lżejszy ma tendencję poruszania się do góry w kierunku warstwy płynnego cynku a cynk natomiast spływa w dół do warstwy sproszkowanego tytanu. W miarę podnoszenia się temperatury całego wsadu topią się wszystkie warstwy cynku ułożone w tyglu oraz wszystkie warstwy topnika. Topnik po stopieniu jako lżejszy od tytanu przemieszcza się przez warstwę sproszkowanego tytanu. W czasie tego procesu sproszkowany tytan oczyszcza się z chlorku sodu, ponieważ ten związek topi się i przechodzi do kąpieli topników. Metaliczny sól zawarty w sproszkowanym tytanie podlega reakcji z chlorkiem cynku zgodnie ze wzorem: $\text{ZnCl}_4 + 2\text{Na} = \text{Zn} + 2\text{NaCl}$. Przechodzenie cynku do kąpieli metalowej następuje aż do momentu ustalenia równowagi między kąpielą metalową a kąpielą solną zawierającą chlorek sodu i cynku. Metaliczny magnez, który może być zawarty w sproszkowanym tytanie podlega reakcji z chlorkiem sodowym zgodnie ze wzorem: $2\text{NaCl} + \text{Mg} = \text{MgCl}_2 + 2\text{Na}$.

Powstały natomiast metaliczny sól oraz sól pozostający jeszcze w sproszkowanym tytanie wykorzystuje się jako odtleniacz stopu wstępnego lub także do związania chloru zawartego w tytanie. Płynny topnik po przejściu przez warstwę sproszkowanego tytanu przepływa warstwę cynku i kolejne warstwy wsadu aż do powierzchni kąpieli metalowej tworzącego się stopu wstępnego. W czasie tego ruchu topnik oczyszcza tytan z chlorku sodowego, sodu chloru i ewentualnie magnezu oraz z kolei powstały sól odtlenia zwłaszcza miedź lub tytan oraz redukuje zawarty w tytanie TiCl_4 do tytanu metalicznego. W górnej części tygla po stopieniu cynku następuje od dołu oddziaływanie na tę warstwę cynku warstwą tytanu i topnika a od góry w warstwę cynku opada miedź i rozpuszcza się w płynnej kąpieli cynkowej. Nie rozpuszczone kawałki miedzi lub powstała faza międzymetaliczna cynku i miedzi o wyższej temperaturze topnienia od 900°C przechodzi do następnej niższej warstwy kąpieli metalowej, ale nie osiąga dna tygla, ponieważ rozpuszcza się w cynku zawierającym niniejsze ilości miedzi. Po stopieniu całej masy wsadu przegrzewa się kąpiel w temperaturze około 50°C powyżej linii likwidus stanowiącej początek zakresu krzepnięcia wytworzonego stopu wstępnego a najkorzystniej w temperaturze do 850°C. Temperatura przegrzanej kąpieli metalowej nie powinna przekraczać 900°C. W przypadku stwierdzenia, że stop cynku zawiera jeszcze znaczne ilości zanieczyszczeń Na lub Mg albo Al, stop rafinuje się gazowym chlorem w temperaturze do 850°C. W czasie tej operacji tworzą się przede wszystkim chlorki sodu a także magnezu i aluminium, a na końcu dopiero tytan, a w dalszej kolejności cynku. Straty tych składników stopu są bardzo nieznaczne, przy utrzymaniu stechiometrycznie potrzebnej ilości gazowego chloru. Chlorki metali powstałe w czasie tej operacji wypływają z kąpieli i topią się z topnikiem (żużłem) pływającym na powierzchni kąpieli. Następnie utrzymując temperaturę kąpieli powyżej likwidusu miesza się kąpiel metalową przez okres do pół godziny przy pomocy mieszadła odpornego na korodujące działanie cynku. Wirnik mieszadła umieszcza się na 1/2 wysokości płynnej kąpieli metalowej. Tak przygotowany stop poddaje się uspokojeniu i po zdjęciu z jego powierzchni roztopionych soli odlewa się do form metalowych podgrzanych uprzednio od 150 do 200°C.

Roztopione sole zawraca się do następnej szarży wytwarzania wstępnego stopu cynku w ilości co najmniej 1/3 w stosunku do nowych składników topnika (chlorków).

Znany sposób sporządzenia stopu wstępnego z tytanem i innymi metalami umożliwia wtapianie tytanu o znacznej ilości zanieczyszczeń, które usuwa się w trakcie sporządzania stopu wstępnego. Proces wytwarzania stopu wstępnego w tyglu w praktyce powoduje utlenianie cynku pomimo prowadzenia procesu pod warstwą topników. Przyczyną tego jest również duża różnica temperatur topienia cynku i składników stopowych oraz wysoka prężność par cynku. W efekcie tego powoduje to straty cynku i tytanu w zgarach powstających na powierzchni kąpieli metalowej.

Znany sposób wytwarzania w istocie wstępnego stopu cynkowego do produkcji blach z polskiego opisu patentowego nr 179322 (P-310265) polega na tym, że do kąpieli cynkowej o temperaturze od 650 do 800°C znajdującej się w kondensatorze pieca rektyfikacyjnego oraz ciśnieniu par cynku nad kąpielą od 10 do 100 mm słupa H_2O albo do zbiornika usytuowanego pod kolumną rektyfikacyjną wprowadza się porcjami gąbkę tytanową w ilości od 0,1 do 0,3% wagowych w stosunku do ciężaru

kąpieli cynkowej lub tytan w postaci metalicznej (litej). Kąpiel cynkowa zawiera minimum 99,995% wagowych Zn oraz maksimum do 0,003% wagowych Pb, oraz 0,003% wagowych Cu, oraz 0,002% wagowych Fe, 0,001% wagowych Sn, 0,001% wagowych Cu, 0,001% wagowych Al. Kierowana do kąpieli gąbka tytanowa zawiera minimum 99,7% wagowych Ti oraz maksimum do 0,01% wagowych C, 0,02% wagowych Fe, 0,01% wagowych Si, 0,03% wagowych Ni i 0,04% wagowych O₂. Następnie do kąpieli cynkowej wprowadza się miedź w postaci granulatu lub metalicznej w ilości 0,1 do 1,2% wagowych w stosunku do ciężaru kąpieli cynkowej. Wprowadzana do kąpieli cynkowej miedź zawiera minimum 99,50% wagowych Cu, oraz maksimum do 0,003% wagowych Bi, 0,05% wagowych Pb, 0,05 wagowych Sb, 0,05% wagowych As, 0,05% wagowych Fe, 0,002% wagowych Ni i 0,002% wagowych Sn. Składniki stopowe mogą być spojone z cynkiem. Wtedy odważoną ilość dodatku stopowego ładuje się do formy odlewniczej i zalewa cynkiem zawierającym minimum 99,995% wagowych Zn a po skrzepnięciu poszczególne gąski kieruje się do kąpieli cynkowej.

Dodatki stopowe do kąpieli cynkowej kieruje się przez otwór wykonany w bocznej ścianie kondensatora pieca rektyfikacyjnego lub do otworu wypływu cynku z kondensatora pieca rektyfikacyjnego albo do syfonowego zbiornika usytuowanego pod kolumną rektyfikacyjną bezpośrednio lub za pomocą ceramicznego wtapniaka. Ceramicznym wtapniakiem obciąża się w kąpieli cynkowej zwłaszcza gąbkę tytanową lub tytan w postaci litej żeby składnik stopowy nie wypłynął na powierzchnię kąpieli cynkowej. Kąpiel cynkowa wraz z dodatkami stopowymi przepływa korzystnie przez półki kolumny rektyfikacyjnej co powoduje wprowadzenie w płynny cynk składników stopowych i wytworzenie roztworu w postaci kąpieli stopowej, która przepływa do odbieralnika i jest odlewana do form w postaci płyt lub bloków. Od wprowadzenia dodatków stopowych do kąpieli cynkowej do wypływu kąpieli stopowej czas związany ściśle z rektyfikacją wynosi do 8 godzin.

Uzyskiwany stop cynkowy zawiera co najmniej od 0,08 do 1,0% wagowych Cu oraz od 0,06 do 0,2% wagowych Ti a gdy zawartość tych składników jest wyższa żądany skład uzyskuje się, przez dodanie cynku o zawartości minimum 99,95% wagowych Zn w piecu przygotowującym stop do odlewania przykładowo taśmy, którą następnie poddaje się walcowaniu.

Znany sposób wytwarzania stopu cynkowego do produkcji blach umożliwia wprowadzenie tytanu do kąpieli cynkowej w warunkach bez dostępu powietrza tylko z kontaktem par cynku w hermeticznym przestrzeni. Pomimo tego warunki panujące w kondensatorze kolumny rektyfikacyjnej oraz różnice w szybkościach rozpuszczania w cynku, miedzi i tytanu, spowodowane różnicami w ich temperaturach topnienia oraz wielkościami powierzchni międzyfazowej ciała stałe - ciecz oraz pewnym stopniem utlenienia wprowadzanej do cynku zwłaszcza gąbki tytanowej ze względu na duże powinowactwo do tlenu i czasokres przebywania cynku w kondensatorze, wynikający z wielkości produkcji i wymiarów kondensatora, w praktyce trudno ustalić takie parametry (warunki) technologiczne, które przy tym postępowaniu wprowadzenia miedzi i tytanu do cynku zapewniałyby otrzymywanie stopów cynkowych o stabilnym składzie chemicznym. Znany sposób ma również tę niedogodność, że produkowanie w kondensatorze kolumny rektyfikacyjnej stopów cynku z dodatkiem miedzi i tytanu ogranicza efektywność wykorzystywania cynku otrzymywanego w tej kolumnie do produkcji innych stopów cynku, gdyż będą one zanieczyszczone przez dłuższy okres czasu tymi metalami.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie składu stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem oraz sposobu wytwarzania tego stopu wstępnego cynku o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia.

Stop wstępny cynku z miedzią i tytanem według wynalazku zawiera od 10 - 15% wagowych miedzi, od 8 - 15% wagowych tytanu a pozostałość stanowi czysty cynk, korzystnie cynk rektyfikowany o zawartości co najmniej 99,99% wagowych cynku.

Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem przez stapianie składników stopowych według wynalazku charakteryzuje się tym, że do pieca, korzystnie elektrycznego indukcyjnego niskiej częstotliwości wsaduje się kolejno około 70% części wagowych cynku rektyfikowanego, po stopieniu którego i osiągnięciu temperatury około 800°C dodaje się określoną masę gąbki tytanowej i miedzi metalicznej oraz cynku rektyfikowanego, po czym stapia się składniki stopowe i następnie utrzymuje się temperaturę kąpieli na poziomie około 850°C przez okres do 1 godziny w czasie której dokonuje się homogenizacji stopu przez mieszanie prądami wirowymi, po czym stop wstępny o temperaturze 850-860°C odlewa się do form. Wprowadzanie do kąpieli cynkowej o temperaturze 800°C gąbki tytanowej, miedzi oraz reszty cynku rektyfikowanego dokonuje się w dwóch etapach.

Stop wstępny cynku i sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem według wynalazku rozwiązuje trudności techniczne wynikające głównie z różnicy temperatur topnienia miedzi

i tytanu w stosunku do cynku, dużego powinowactwa do tlenu tytanu i cynku, a także niskiej temperatury wrzenia cynku 907°C, która jest niższa od temperatur topienia składników stopowych oraz zróżnicowania w ciężarach właściwych cynku, miedzi i tytanu, które może doprowadzić do segregacji grawitacyjnej. Postępowanie według wynalazku nie powoduje w czasie wytwarzania stopu wstępnego cynku pojawienia się nadmiernej ilości fazy tlenkowej w zgarach. Skład stopu wstępnego cynku i sposób według wynalazku umożliwia przy niskich stratach cynku a w szczególności tytanu wytwarzanie stopu wstępnego cynku zawierającego od 10 do 15% wagowych miedzi oraz od 8-15% wagowych tytanu, który nieoczekiwanie według przeprowadzonych oznaczeń ma temperaturę topnienia w granicach 675 do 685°C. Wzajemna relacja w zawartościach między miedzią i tytanem w wynalezionych granicach w stopach wstępnych cynku może ulegać wahaniom w zależności od zapotrzebowania na skład chemiczny gotowych stopów cynku z miedzią i tytanem. Zmniejszenie zawartości tytanu i miedzi w wytwarzanych stopach wstępnych cynku nie obniża wyraźnie temperatury topnienia stopu wstępnego, ale powoduje konieczność stosowania większej ilości stopu wstępnego do wytwarzania stopu cynku. Odwrotnie zwiększenie zawartości tytanu w stopie wstępnym powoduje podniesienie jego temperatury topnienia co w efekcie powodowałoby większe straty cynku wskutek parowania i utleniania w procesie wytwarzania stopu na bazie cynku.

Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku według wynalazku prowadzi się w piecu elektrycznym indukcyjnym niskiej częstotliwości. W tym celu przygotowuje się określoną masę cynku rektyfikowanego oraz gąbki tytanowej i kawałki miedzi katodowej lub korzystniej miedzi beztlenowej w zależności od przewidywanego składu chemicznego stopu wstępnego. Do pieca najpierw wsaduje się około 70% masy cynku rektyfikowanego, który stapia się a następnie kapiel metalową podgrzewa się do temperatury około 800°C i wprowadza się do stopionego cynku w kolejności gąbkę tytanową, miedź oraz resztę cynku. Dla lepszego wykorzystania pojemności roboczej pieca dodawanie gąbki tytanowej, miedzi i reszty cynku wykonuje się w dwóch etapach. Po wprowadzeniu tych składników piec zamyka się, ażeby ograniczyć dostęp tlenu. Kolejność wprowadzania poszczególnych składników stopowych odgrywa dużą rolę, związaną głównie z ograniczeniem utlenienia gąbki tytanowej. Tytan wprowadzony w pierwszej kolejności do stopionego cynku jest w nim częściowo zanurzony a wprowadzenie na niego miedzi oraz reszty cynku powoduje zanurzenie gąbki tytanowej w kąpieli metalowej cynku co ogranicza jej utlenianie. Po załadowaniu składników stopowych piec intensywnie ogrzewa się, ażeby nastąpiło nagrzanie i rozpuszczenie składników stopowych w cynku. Topiący się cynk w górnej partii wsadu spływa w dół ograniczając tym samym utlenianie gąbki tytanowej. Pod koniec topienia zmniejsza się intensywność ogrzewania pieca, ażeby ograniczyć straty cynku przez parowanie. Po osiągnięciu przez kapiel temperatury około 850°C przeprowadza się proces homogenizacji stopu przez mieszanie go prądami wirowymi przy takich parametrach które nie powodują wzrostu temperatury metali. Proces homogenizacji prowadzi się przez okres 30 minut do 1 godziny. Po homogenizacji stop o temperaturze około 850°C odlewa się do formy.

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

P r z y k ł a d I

Do pieca indukcyjnego wsaduje się 15 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, 0,001% wagowych Sn, do 0,001% wagowych Al. Cynk rektyfikowany topi się w piecu i po osiągnięciu przez kapiel temperatury 800°C wprowadza się około dwie części wagowe gąbki tytanowej oraz około 2 części wagowe kawałków drutu miedzianego. Kierowana do kąpieli gąbka tytanowa ma granulację od 12 - 25 mm i zawiera minimum 99,60% 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. Wprowadzona do kąpieli cynkowej miedź zawiera minimum 99,99% wagowych Cu + Ag oraz maksimum do 0,0001% wagowych Bi, 0,0006% wagowych Pb, 0,0001% wagowych Sb, 0,0001% wagowych As, 0,0006% wagowych Fe, 0,0005% wagowych Ni, 0,0001% wagowych Sn, 0,0005% wagowych Zn, 0,0015% wagowych S, 0,0020% wagowych Ag, 0,0002% wagowych Te i 0,0002% wagowych Se. Na powierzchni drutu miedzianego kładzie się wlewki albo wlewki cynku rektyfikowanego o masie 3 części wagowych. Następnie piec zaczęto intensywnie nagrzewać celem stopienia wsadu. Po stopieniu składników stopowych wsaduje się resztę gąbki tytanowej, miedzi i cynku. Operacja wsadowania i topienia trwa około 20 minut. Łącznie do przygotowania stop wstępny zużyto 20 części wagowych cynku oraz po

3,73 części wagowych gąbki tytanowej oraz miedzi. Przewidywana zawartość miedzi i tytanu w otrzymanym stopie wstępnym, przy założeniu braku strat cynku wskutek parowania i utleniania oraz tytanu wskutek utleniania winny wynosić: 13,39% wagowych miedzi oraz 13,39% wagowych tytanu. Po stopieniu całości wsadu piec zasilano małym prądem wystarczającym do utrzymania temperatury kąpeli na poziomie 850°C, który równocześnie zapewnia mieszanie kąpeli i homogenizację stopu wstępnego indukowanymi prądami wirowymi. Temperaturę kąpeli mierzono za pomocą termopary PtRh-Rh zanurzonej w kąpeli. Po 1 godzinie homogenizacji stop wstępny odlano do formy. Uzyskano 25,5 części wagowych stopu wstępnego oraz 2 części wagowe zgarów. Analiza chemiczna stopu wstępnego wykazała w nim następujące zawartości: 13,43% wagowych Cu i 11,17% wagowych Ti. W zgarach zawartość miedzi kształtowała się na poziomie 12,5% wagowych a tytanu - 14,8% wagowych. Oznaczona temperatura topnienia stopu wstępnego wynosiła 685°C.

Przykład II

Do pieca indukcyjnego wsaduje się 18 części wagowych cynku rektyfikowanego. Cynk ten zawiera minimum 99,99% wagowych Zn oraz maksimum do 0,005% wagowych Pb, 0,005% wagowych Cd, 0,003% wagowych Fe, 0,001% wagowych Sn i 0,002% wagowych Cu. Cynk rektyfikowany stapia się w piecu i po osiągnięciu temperatury 800°C do kąpeli metalowej wprowadza się około 2 części wagowych gąbki tytanowej oraz około 2 części wagowych kawałków drutu miedzianego. Kierowana do kąpeli metalowej gąbka tytanowa ma granulację od 12-25 mm i zawiera minimum 99,60% wagowych Ti i 0,066% wagowych Cl, 0,02% wagowych Fe, 0,033% wagowych O₂, 0,003% wagowych Si, 0,014% wagowych Ni, 0,005% wagowych C, do 0,005% wagowych Al, 0,012% wagowych Cr, 0,002% wagowych Sn, 0,016% wagowych Mg, do 0,002% wagowych Mn i 0,01% wagowych N₂. Wprowadzona do kąpeli cynkowej miedź zawiera minimum 99,99% wagowych Cu + Ag oraz maksimum do 0,0005% wagowych Bi, 0,001% wagowych Pb, 0,001% wagowych Sb, 0,001% wagowych As, 0,001% wagowych Fe, 0,001% wagowych Ni, 0,001% wagowych Sn, 0,001% wagowych Zn, 0,002% wagowych S oraz 0,001% wagowych O₂ i 0,0005% wagowych P. Na powierzchnię drutu miedzianego kładzie się wlewki albo wlewki cynku o masie około 3,5 części wagowych. Następnie piec intensywnie nagrzewa się celem stopienia wsadu. Po stopieniu zawsadowano resztę gąbki tytanowej, miedzi i cynku. Operacja wsadowania i topienia trwała około 20 minut. Łącznie do przygotowania stopu wstępnego zużyto 24 części wagowe cynku rektyfikowanego oraz po 3,73 kg gąbki tytanowej oraz miedzi. Przewidywane zawartości miedzi i tytanu w otrzymanym stopie wstępnym, przy założeniu braku strat cynku wskutek parowania i utleniania oraz tytanu wskutek utleniania winny wynosić: 11,85% wagowych miedzi oraz 11,85% wagowych tytanu. Po stopieniu całości wsadu piec zasilano małym prądem wystarczającym do utrzymania temperatury na poziomie 850°C, który równocześnie zapewnia mieszanie kąpeli i homogenizację przedstopu indukowanymi prądami wirowymi. Temperaturę kąpeli mierzono za pomocą termoelementu PtRh-Pt zanurzonego w kąpeli. Po 1 godzinie homogenizacji stopu wstępnego odlewano do formy. Uzyskano 30 części wagowych stopu wstępnego oraz 1 część wagowa zgarów. Analiza chemiczna stopu wstępnego wykazała w nim następujące zawartości: 12,64% wagowych Cu i 9,74% wagowych Ti. Zawartość miedzi w zgarach kształtowała się na poziomie 12,01% wagowych Cu a tytanu 13,68% wagowych Ti. Oznaczona temperatura topnienia stopu wstępnego wynosiła 675°C.

Przykład III

Przeprowadzono 8 wytopów stopu wstępnego cynku zgodnie z postępowaniem przedstawionym w przykładach I i II. Łącznie zawsadowano 155 części wagowych cynku rektyfikowanego, 29 części wagowych gąbki tytanowej oraz 29 części wagowych drutu miedzianego. Wzajemne relacje między składnikami stopowymi odpowiadają przedstawionym w przykładzie I. Uzyskano 198 części wagowych stopu wstępnego i 12,5 części wagowych zgarów. Średnia analiza chemiczna stopu wstępnego cynku wykazała w nim następujące zawartości: 13,63% wagowych Cu (odchylenie standardowe 0,83%) i 10,72% wagowych Ti (odchylenie standardowe 0,61%). Zawartość miedzi w zgarach kształtowała się na poziomie około 13,5% wagowych Cu a tytanu 14% wagowych Ti. Oznaczone temperatury topnienia kilku losowo wybranych stopów wstępnych nie wykazały większych różnic i wynosiły 685°C.

Z uzyskanych wytopów wlewki stopu wstępnego cynku wprowadza się do kąpeli cynku rektyfikowanego i wytwarza się stop cynku do przeróbki plastycznej.

Stop wstępny cynku otrzymany sposobem według wynalazku umożliwia wytwarzanie stopu cynku, zwłaszcza do przeróbki plastycznej o zmiennych zawartościach miedzi i tytanu w zależności od

potrzeb wynikających ze wzajemnych relacji pomiędzy miedzią i tytanem w produkowanych stopach cynku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stop wstępny cynku z miedzią i tytanem, **znamienny tym**, że zawiera od 10 do 15% wagowych miedzi, od 8 - 15% wagowych tytanu a pozostałość stanowi czysty cynk, korzystnie cynk rektyfikowany o zawartości co najmniej 99,99% wagowych cynku.

2. Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem przez stopienie składników stopowych, **znamienny tym**, że do pieca, korzystnie elektrycznego indukcyjnego niskiej częstotliwości, wsaduje się kolejno około 70% części wagowych cynku rektyfikowanego, po stopieniu którego i osiągnięciu temperatury około 800°C dodaje się określoną masę gąbki tytanowej i miedzi metalicznej oraz cynku rektyfikowanego, po czym stapia się składniki stopowe i następnie utrzymuje się temperaturę kąpieli na poziomie około 850°C przez okres do 1 godziny w czasie której dokonuje się homogenizacji stopu przez mieszanie prądami wirowymi, po czym stop wstępny o temperaturze 850 - 860°C odlewa się do form.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że wprowadzanie do kąpieli cynkowej o temperaturze 800°C gąbki tytanowej, miedzi oraz reszty cynku rektyfikowanego dokonuje się w dwóch etapach.

