



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

(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. Stop wstępny cynku z miedzią i tytanem, **znamienny tym**, że zawiera do 5% wagowych tytanu oraz do 5% wagowych miedzi a pozostałość stanowi czysty cynk, korzystnie cynk rektyfikowany o zawartości co najmniej 99,995% wagowych cynku, przy czym stosunek wagowy tytanu do miedzi w gotowym stopie mieści się w granicach od 0,7 do 1,0.

2. Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem przez stapianie składników stopowych, **znamienny tym**, że do pieca elektrycznego indukcyjnego korzystnie niskiej częstotliwości wsaduje się kolejno do 70% wagowych czystego cynku, po stopieniu którego kąpiel metalową podgrzewa się do temperatury około 800°C, wprowadza się metaliczny tytan w postaci gąbki tytanowej, który zanurza się pod powierzchnię kąpeli cynku przy pomocy ceramicznego wtapiaka a następnie dozuje się do kąpeli metalicznej miedzi, korzystnie katodową i zanurza się ją pod powierzchnię kąpeli cynku za pomocą ceramicznego wtapiaka a po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu i miedzi na powierzchnię kąpeli kładzie się pozostałą ilość metalicznego cynku, po czym nagrzewa się cały wsad i topi się dodane składniki stopowe utrzymując temperaturę w granicach 800-850°C a po rozpuszczeniu tytanu i miedzi w płynnym cynku obniża się temperaturę kąpeli do 750°C i po zdjęciu z powierzchni kąpeli fazy utlenionej odlewa się stop wstępny cynku do wlewnic.

Opis wynalazku

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

Znany z polskiego opisu patentowego nr 46 493 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 46 493 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 topliwości 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 72 862 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 (żuźła). 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 otrzymania. 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: $ZnCl_2 + 2Na = Zn + 2NaCl$. 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: $2NaCl + Mg = MgCl_2 + 2Na$.

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 mniejsze ilości miedzi. Po stopieniu całej masy wsadu przegrzewa się kapiel 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 (żużlem) pływającym na powierzchni kąpieli. Następnie utrzymując temperaturę kąpieli powyżej likwidusu miesza się kapiel 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 179 322 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 kapielą

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 kąpeli 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 kąpeli 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 O_2 . Następnie do kąpeli cynkowej wprowadza się miedź w postaci granulatu lub metalicznej w ilości 0,1 do 1,2% wagowych w stosunku do ciężaru kąpeli cynkowej. Wprowadzana do kąpeli 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 kąpeli cynkowej.

Dodatki stopowe do kąpeli 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 wtapiaka. Ceramicznym wtapiakiem obciąża się w kąpeli cynkowej zwłaszcza gąbkę tytanową lub tytan w postaci litej żeby składnik stopowy nie wypłynął na powierzchnię kąpeli 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 kąpeli stopowej, która przepływa do odbieralnika i jest odlewana do form w postaci płyt lub bloków. Od wprowadzenia dodatków stopowych do kąpeli cynkowej do wypływu kąpeli 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 99,995% 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 kąpeli cynkowej w warunkach bez dostępu powietrza tylko z kontaktem par cynku w hermetycznej 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 stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem o temperaturze topnienia poniżej $550^{\circ}C$ dla wytworzenia stopu cynku z miedzią i tytanem do przeróbki plastycznej w piecach płomiennych.

Wytyczone zagadnienie rozwiązuje stop wstępny cynku, przeznaczony do wytwarzania stopu cynku do przeróbki plastycznej zawierającego miedź i tytan oraz sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku.

Stop wstępny cynku z miedzią i tytanem według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera do 5% wagowych tytanu oraz do 5% wagowych miedzi a pozostałość stanowi czysty cynk, korzystnie cynk rektyfikowany o zawartości co najmniej 99,995% wagowych cynku, przy czym stosunek wagowy tytanu do miedzi w gotowym stopie mieści się w granicach od 0,7 do 1,0.

Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem przez stapianie składników stopowych charakteryzuje się tym, że do pieca elektrycznego indukcyjnego korzystnie niskiej częstotliwości wsaduje się kolejno do 70% wagowych czystego cynku, po stopieniu którego kąpiel metalową podgrzewa się do temperatury około $800^{\circ}C$, wprowadza się metaliczny tytan w postaci gąbki

tytanowej, który zanurza się pod powierzchnię kąpeli cynku przy pomocy ceramicznego wtapiaka a następnie dozuje się do kąpeli metalicznej miedzi, korzystnie katodową i zanurza się ją pod powierzchnię kąpeli cynku za pomocą ceramicznego wtapiaka a po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu i miedzi na powierzchnię kąpeli kładzie się pozostałą ilość metalicznego cynku, po czym nagrzewa się cały wsad i topi się dodane składniki stopowe utrzymując temperaturę w granicach 800-850°C a po rozpuszczeniu tytanu i miedzi w płynnym cynku obniża się temperaturę kąpeli do 750°C i po zdjęciu z powierzchni kąpeli 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 8,6% wagowych Ti a masa zanurzonej miedzi w stopionym cynku o temperaturze do 800°C wynosi do 8,5% wagowych Cu. Kąpiel metalowa o temperaturze do 850°C i poniżej tej temperatury homogenizuje się przez mieszanie za pomocą indukowanych w stopionym cynku prądów wirowych.

Stop wstępny cynku i sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem według wynalazku rozwiązuje zagadnienie wynikające z różnicy temperatury topnienia tytanu i miedzi w stosunku cynku, dużego powinowactwa do tlenu tytanu i cynku a także niskiej temperatury wrzenia cynku wynoszącej 907°C oraz zróżnicowania w ciężarach właściwych cynku, miedzi i tytanu. Po szeregu próbach nieoczekiwanie okazało się, że w zestawionym składzie stopu cynku o zawartości tytanu i miedzi do 5% wagowych, wprowadzenie składników stopu to jest tytanu i miedzi pod powierzchnię kąpeli cynku o temperaturze około 800°C oraz pokładanie na powierzchni kąpeli cynku wlewków metalicznego cynku bez naruszenia wytworzonej warstewki tlenku cynku powoduje w temperaturze w granicach 800-850°C szybkie rozpuszczanie tytanu i miedzi z wytworzeniem faz międzymetalicznych o niskich temperaturach topnienia, które w efekcie umożliwiają stopienie stopu wstępnego w temperaturze poniżej 550°C, co pozwala na wytworzenie stopu cynku z miedzią i tytanem do przeróbki plastycznej w piecach płomiennych.

Zaletą sposobu wytwarzania stopu wstępnego cynku jest mała ilość powstających zgarów, w których obserwuje się nieznaczne podwyższenie zawartości tytanu i miedzi w stosunku do zawartości tych składników w stopie wstępnym cynku po jego odlaniu do wlewnic. Efektem dodatkowym jest ponadto fakt, że wytworzona na powierzchni cienka warstewka tlenku cynku zapobiega w znacznym stopniu parowaniu cynku oraz utlenianiu tytanu i cynku, co w praktyce przemysłowej ogranicza straty tych składników w procesie wytwarzania stopu wstępnego cynku z tytanem i miedzią.

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 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 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 12-25 mm 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. Następnie dozuje się do kąpeli cynku 3 części wagowe miedzi w postaci drutu miedzianego, które również przy pomocy ceramicznego wtapiaka zanurza się pod powierzchnię stopionego cynku w celu zapobieżenia wynurzenia się miedzi wraz z tytanem na powierzchnię kąpeli. Wprowadzana do kąpeli cynku miedź zawiera minimum 99,99% wagowych Cu + Ag oraz maksimum do 0,0001% wagowych Bi, do 0,0006% wagowych Pb, do 0,0001% wagowych Sb, 0,0001% wagowych As, do 0,0006% wagowych Fe, do 0,0005% wagowych Ni, 0,0001% wagowych Sn, do 0,0005% wagowych Zn, do 0,0015% wagowych S, do 0,0020% wagowych Ag, do 0,0002% wagowych Te i 0,0002% wagowych Se. Po zanurzeniu w kąpeli cynku tytanu i miedzi na powierzchnię kładzie się wlewki cynku w ilości 30 części wagowych. Zakładana zawartość w stopie wstępnym tytanu i miedzi wynosi po 2,83% wagowych a zakładany stosunek tytanu do miedzi wynosi 1,0. Wprowadzone na powierzchnię cynku wlewki cynku zapobiegają również wypływowi gąbki tytanowej i drutu miedzianego na powierzchnię kąpeli. W piecu indukcyjnym cały wsad nagrzewa się i topi się dodane składniki stopowe 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 i miedzi w płynnym cynku. Po rozpuszczeniu tytanu i miedzi obniża się temperaturę kąpeli do 750°C i po zdjęciu z powierzchni

kąpieli 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. Uzyskany stop wstępny cynku zawiera 2,90% wagowych Cu i 2,70% wagowych Ti co daje otrzymany stosunek tytanu do miedzi -0,93. Wyznaczona temperatura początku topnienia za pomocą termoanalyzera wykazuje, że początek topnienia jednej fazy wynosi 420°C a drugiej fazy 495°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 kąpieli cynku wprowadza się 4,5 części wagowych tytanu w postaci gąbki tytanowej i zanurza się przy pomocy ceramicznego wtapiaka pod powierzchnię kąpieli cynku. Kierowana do kąpieli gąbka tytanowa ma granulację od 12-25 mm 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. Następnie dozuje się do kąpieli cynku 5 części wagowych miedzi w postaci kawałków drutu miedzianego, które również przy pomocy ceramicznego wtapiaka zanurza się pod powierzchnię cynku w celu zapobieżenia wynurzenia się miedzi wraz z tytanem na powierzchnię kąpieli. Wprowadzona do kąpieli cynku miedź zawiera 99,99% wagowych Cu + Ag oraz maksimum do 0,0002% wagowych Bi, do 0,001% wagowych Pb, do 0,0004% wagowych Sb, do 0,0003% wagowych As, do 0,001% wagowych Fe, 0,0006% wagowych Ni, do 0,0002% wagowych Sn, do 0,0008% wagowych Zn i do 0,002% wagowych S. Po zanurzeniu w kąpieli cynku tytanu i miedzi na powierzchnię metalowej kąpieli kładzie się wlewki cynku w ilości 30 części wagowych. Zakładana zawartość w stopie wstępnym tytanu wynosi 4,11% wagowych a zawartość miedzi wynosi 4,57% wagowych co daje zakładany stosunek tytanu do miedzi 0,9. Wprowadzane na powierzchnię kąpieli cynku wlewki cynku czystego zapobiegają wypływaniu gąbki tytanowej i drutu miedzianego. W piecu indukcyjnym cały wsad nagrzewa się i topi się dodane składniki stopowe w tym wlewki cynku utrzymując temperaturę kąpieli w granicach 800-850°C. W tym czasie indukowane w stopionym cynku prądy wirowe powodują mieszanie kąpieli, dzięki czemu następuje intensywne rozpuszczanie tytanu i miedzi w płynnym cynku. Po rozpuszczeniu tytanu i miedzi obniża się temperaturę kąpieli do 750°C i po zdjęciu z powierzchni kąpieli 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. Uzyskany stop wstępny cynku zawiera 4,60% wagowych Cu i 3,75% wagowych Ti co daje otrzymany stosunek tytanu do miedzi - 0,82. 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.

Zastrzeżenia patentowe

1. Stop wstępny cynku z miedzią i tytanem, **znamienny tym**, że zawiera do 5% wagowych tytanu oraz do 5% wagowych miedzi a pozostałość stanowi czysty cynk, korzystnie cynk rektyfikowany o zawartości co najmniej 99,995% wagowych cynku, przy czym stosunek wagowy tytanu do miedzi w gotowym stopie mieści się w granicach od 0,7 do 1,0.

2. Sposób wytwarzania stopu wstępnego cynku z miedzią i tytanem przez stapianie składników stopowych, **znamienny tym**, że do pieca elektrycznego indukcyjnego korzystnie niskiej częstotliwości wsaduje się kolejno do 70% wagowych czystego cynku, po stopieniu którego kąpiel metalową podgrzewa się do temperatury około 800°C, wprowadza się metaliczny tytan w postaci gąbki tytanowej, który zanurza się pod powierzchnię kąpieli cynku przy pomocy ceramicznego wtapiaka a następnie dozuje się do kąpieli metalicznej miedź, korzystnie katodową i zanurza się ją pod powierzchnię kąpieli cynku za pomocą ceramicznego wtapiaka a po zanurzeniu w kąpieli cynku tytanu i miedzi na powierzchnię kąpieli kładzie się pozostałą ilość metalicznego cynku, po czym nagrzewa się cały wsad i topi się dodane składniki stopowe utrzymując temperaturę w granicach 800-850°C a po rozpuszczeniu tytanu

i miedzi w płynnym cynku obniża się temperaturę kąpieli do 750°C i po zdjęciu z powierzchni kąpieli fazy utlenionej odlewa się stop wstępny cynku do wlewnic.

3. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że masa zanurzonego tytanu w stopionym cynku o temperaturze do 800°C w stosunku do masy cynku wynosi do 8,6% wagowych Ti a masa zanurzonej miedzi w stopionym cynku o temperaturze do 800°C wynosi do 8,5% wagowych Cu.

4. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że kąpiel metalowa o temperaturze do 850°C i poniżej tej temperatury homogenizuje się przez mieszanie za pomocą indukowanych w stopionym cynku prądów wirowych.

