

CZESŁAW MAZANEK, ANNA BARANOWSKA, ZBIGNIEW POSTOLEK

WPŁYW PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH OŁOWIOWANIA
BLACH STAŁOWYCH OCYNKOWANYCH GŁĘBOKOTŁOCZNYCH
NA WŁASNOŚCI POWŁOKI CYNKOWO-OŁOWIANEJ

Streszczenie. Blachy stalowe z powłoką cynkowo-ołowiową przeznaczone do produkcji zbiorników paliwowych powinny charakteryzować się odpornością na korozję oraz dużą plastycznością i tłoczliwością. Własności te można uzyskać przez dobór odpowiednich parametrów ołowiowania blach stalowych ocynkowanych. W pracy zajmowano się wpływem czasu zanurzania, szybkości wyciągania blach i temperatury kąpieli na grubość powłoki ołowieanej. Zbadano własności blach ołowiowanych wg ustalonych parametrów.

1. Przebieg i wyniki badań

Do badań pobrano 9 partii blach ocynkowanych, głębokotłocznych o wymiarach 0,9 x 800 x 2160 mm. Każda partia posiadała 10 arkuszy o łącznym ciężarze 121-23 kg.

Wstępne badania wykazały, że temperaturę płynnego ołowiu należy utrzymywać w granicach 360-390°C. Stosowanie zbyt wysokich temperatur powoduje rozpuszczanie się powłoki cynkowej w kąpieli ołowieanej. W niskich temperaturach natomiast pozostają na powierzchni blachy resztki nieusuniętego topnika w postaci matowych plam, miejsca źle pokryte ołowiem, występują zacieki i miejscowe zgrubienia [1, 2, 3].

Ołowiowane blachy winny być przetrzymywane w płynnym ołowiu tylko tak długo, aż osiągną temperaturę kąpieli, a z powierzchni blach znikną resztki topnika. Optymalny czas potrzebny dla spełnienia tych warunków wynosi 50 sek. Dłuższe przetrzymywanie blach w płynnym ołowiu powoduje podobne ujemne zjawiska jakie zachodzą przy stosowaniu zbyt wysokich temperatur. Wyjmowanie blach z kąpieli powinno odbywać się z szybkością 4-8 m/min. Umożliwia to dobre spływanie ołowiu, a dzięki temu powstawanie równomiernej warstwy powłoki.

W oparciu o ustalone wstępnie parametry ołowiowania przeprowadzono szczegółowe badania nad ich wpływem na grubość powłoki ołowieanej. Zastosowano dwie metody: wagową i magnetyczną. Metoda wagowa polegała na wyznaczeniu przyrostu ciężaru blach po ołowiowaniu. Pomiarów metodą magnetyczną dokonano za pomocą powłokościomierza magnetycznego typu Sk1 produkcji IPM Warszawa (nastawionego wg wzorca oryginalnego). Wybrano po jednym arkuszu blachy (A i B) z partii III i VI (temperatura ołowiowania 380°C). Grubość blachy mierzono w 18 punktach po obu stronach arkusza

Tablica 1

$$t = 360^{\circ}\text{C}$$

$$p = 17,28 \text{ m}^2$$

Nr partii	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
V_1	3,2	3,8	4,5	5,5	6,6	7,8	8,5	9,0	9,5
q^*	122,5	122,7	122,0	122,2	121,8	121,6	121,2	121,5	121,8
q_1	125,9	126,6	126,3	127,3	128,1	129,2	129,9	131,8	133,6
n	3,4	3,9	4,3	5,1	6,3	7,6	8,7	10,3	11,8
n_1	6,0	10,0	11,0	13,8	16,0	19,4	23,0	26,2	30,0
n_2	0,197	0,226	0,248	0,295	0,364	0,440	0,503	0,596	0,682

Tablica 2

$$t = 370^{\circ}\text{C}$$

$$p = 17,28 \text{ m}^2$$

Nr partii	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
V_1	3,2	3,8	4,5	5,5	6,5	7,8	8,5	9,0	9,5
q^*	122,8	122,5	122,5	122,0	121,8	122,2	122,0	122,5	122,5
q_1	126,0	126,2	127,0	127,2	127,7	129,5	130,7	132,1	133,6
n	3,2	3,7	4,5	5,2	5,9	7,3	8,7	9,6	11,1
n_1	8,2	9,4	11,5	13,2	15,0	18,6	22,1	24,5	28,4
n_2	0,185	0,214	0,260	0,301	0,341	0,422	0,665	0,559	0,642

Tablica 3

$$t = 380^{\circ}\text{C}$$

$$p = 17,28 \text{ m}^2$$

Nr partii	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
V_1	3,2	3,8	4,5	5,5	6,5	7,8	8,5	9,0	9,5
q^*	123,0	122,5	122,0	121,4	121,8	121,3	122,0	121,0	121,5
q_1	128,5	125,8	126,3	126,2	127,4	128,4	130,2	130,2	132,3
n	2,8	3,3	4,3	4,8	5,6	7,1	8,2	9,2	10,8
n_1	7,1	8,4	11,0	12,2	14,2	18,1	21,0	23,4	27,6
n_2	0,163	0,191	0,229	0,277	0,324	0,401	0,474	0,532	0,625

Tablica 4

$$t = 390^{\circ}\text{C}$$

$$p = 17,28 \text{ m}^2$$

Nr partii	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
V_1	3,2	3,8	4,5	5,5	6,5	7,8	8,5	9,0	9,5
q'	122,7	121,8	122,4	122,6	121,7	121,5	122,5	122,0	122,5
q_1	124,7	124,9	126,2	127,0	126,7	127,8	130,0	130,5	132,9
n	2,5	3,1	3,8	4,4	5,0	6,3	7,5	8,5	10,4
n_1	6,4	8,0	9,8	11,2	12,8	16,2	19,2	21,8	26,4
n_2	0,145	0,179	0,220	0,225	0,289	0,364	0,434	0,492	0,602

V_1 - średnia szybkość wyciągania blach z kąpielii ołowianej w m/min.

q' - ciężar arkusza blachy ocynkowanej w kg

q_1 - ciężar arkusza blachy ołowianej w kg

n - nabór ołowiu w kg

n_2 - wskaźnik naboru ołowiu na 1 m^2 jednostronnej powierzchni blachy w kg/m^2 .

(9 punktów na jedną stronę, 3 odczyty w każdym punkcie). Wyniki pomiarów grubości powłok cynkowo-ołowianych zamieszczono w tablicach 1-5.

W celu określenia wpływu czasu zanurzenia na grubość powłoki ołowianej przeprowadzono próby ołowienia w temperaturze 360°C i 370°C stosując czas 30 sek oraz 1, 5, 15, 30 i 60 min. przy stałej szybkości wyciągania 6,5 m/min. Uzyskane wyniki przedstawia tablica 6.

Wnioskować można, że przy czasie zanurzenia 30 sek. próbka nie nagrzewa się wystarczająco na całej swej powierzchni. Występują naważnienia metalu szybko krzepnącego podczas wyjmowania próbki z kąpielii. Stąd, otrzymana powłoka jest grubsza niż w przypadku stosowania czasu zanurzenia 5, 15, 30 i 60 min. Tablice od 1 do 6 zawierają również dane dotyczące wpływu temperatury i szybkości wyciągania próbek z kąpielii na grubość powłoki ołowianej. Zauważyć można, że ze wzrostem temperatury grubość powłoki maleje. Spowodowane jest to zwiększeniem się lejnkości ołowiu. Szybkość wyciągania próbek z kąpielii utrzymywano w granicach od 3,2-9,5 m/min. Ze wzrostem szybkości od 3,2 do 7,8 m/min (przy stałej temperaturze) nabór ołowiu wzrasta prawie równomiernie. Nieproporcjonalny wzrost grubości przy większych prędkościach tłumaczyć można tym, że stopiony ołów wyciągnięty zostaje z blachą i krzepnie na jej powierzchni zanim zdąży spłynąć.

Przedmiotem badań własności ołowianych blach była blacha produkcji krajowej o różnej grubości powłoki cynkowo-ołowianej. Dla porównania identyczne badania przeprowadzono na blasze importowanej o powłoce składającej się ze stopu 88% Pb i 12% Sn.

Tablica 5

t = 380°C

Lp.	Blacha ocynkowana				Blacha ołowiowana				
	ARKUSZ A		ARKUSZ B		ARKUSZ A		ARKUSZ B		
	str. lewa	str. prawa	str. lewa	str. prawa	V ₁ = 4,5 m/min		V ₁ = 7,8 m/min		
					str. lewa	str. prawa	str. lewa	str. prawa	
1	19 22 23	17 15 17	16 16 16	19 19 17	27 27 27	22 25 25	36 35 35	38 38 36	
2	17 17 19	15 17 17	19 19 21	18 18 19	32 31 32	27 28 28	36 33 38	34 37 37	
3	17 17 19	20 20 19	28 19 18	19 18 18	25 17 20	26 26 28	31 32 29	41 42 40	
4	20 17 20	20 17 17	17 14 17	18 18 19	37 34 30	32 35 31	32 32 29	38 40 40	
5	13 14 17	16 17 20	21 18 18	20 21 21	37 38 35	37 37 37	44 45 42	45 45 45	
6	14 14 14	16 17 17	18 19 17	18 19 17	33 32 30	32 30 29	44 45 45	34 34 31	
7	22 17 20	16 18 17	16 17 14	16 18 18	45 45 50	34 36 36	29 27 27	36 36 34	
8	19 20 18	18 20 18	18 17 18	17 17 17	30 31 31	30 30 35	41 36 36	32 36 39	
9	24 25 23	19 21 20	15 17 17	19 17 16	29 32 35	34 34 33	47 44 44	40 40 38	
	18,6	18,8	17,4	18,2	32,2	31,0	37,6	38,0	odczyt średni
	9,8	9,0	8,6	9,4	19,6	18,8	25,1	25,5	grubość powłok (μ)
	9,4		9,0		19,2		25,3		średnia grubość powłok n ₁ (μ)
					9,8		16,3		

Tablica 6

Czas zanurzenia (min)	n ₁	
	360°C	370°C
0,5	20,0	16,7
1,0	16,2	13,6
5	15,5	13,5
15	16,5	14,3
30	17,6	15,0
60	18,4	15,8

Tablica 7

Rodzaj blachy	n ₁	Głębokość tłoczenia
Importowana	7,0	10,8
Krajowa	7,1	10,7
Krajowa	8,4	11,0
Krajowa	11,0	10,9
Krajowa	14,2	10,8

Tablica 8

Rodzaj blachy	Importowana	Krajowa			
n ₁	7,0	7,1	8,4	11,0	14,2
Liczba przegięć	8	8	9	11	11

Próby obejmowały badania tłoczliwości blach w aparacie Erichsena oraz własności plastycznych, przyczepności do podłoża i odporności korozyjnej powłok cynkowo-ołowianych.

Próba tłoczliwości objęta jest normą PN-57/H-04400, jako podstawowy rodzaj badania dla blachy stalowej zimnowalcowanej. Wielkością charakteryzującą w tym przypadku plastyczność materiału i podatność do ciągnięcia jest głębokość wtłoczenia stempla (wyrażona w mm) bez uszkodzenia czaszy tłocznej próbki. Dla wykonania tej próbki pobrano paski z blach produkcji krajowej i importowanej. Wyniki zamieszczono w tablicy 7.

Powierzchnię wytłoczonych próbek poddano następnie obserwacji mikroskopowej, w czasie której nie stwierdzono łuszczenia się powłoki nawet przy tłoczeniu prowadzącym do jej pęknięć.

Plastyczność powłok oznaczono w próbie przeginięcia blach w oparciu o PN-58/H-4407. Próbę prowadzono na przeginarce typu "Amsler" o promieniu szczęki 5 mm, a przeginięcie o $\pm 90^\circ$ odbywało się z szybkością jednego przegięcia na sekundę. Próbki posiadały wymiary 20 x 200 mm i wycięte zostały

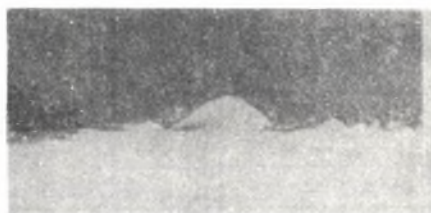
wzdłuż kierunku równoległego do przekątnej arkusza blachy. Uzyskane wyniki zostały ujęte w tablicy 8.

Dowodzą one, że istnieje graniczna grubość powłoki cynkowo-olowianej, powyżej której plastyczność nie zwiększa się. Badane powłoki po uzyskaniu krytycznej liczby przegięć ulegały pęknięciu na zginanym odcinku, przy czym najbliższe okolice pęknięcia nie wykazywały łuszczenia się powłoki.

Sprawdzanie przyczepności powłoki do podłoża dokonywano przez próbę wielokrotnego przeginania oraz na drodze obserwacji mikroskopowej zglądów na przekroju poprzecznym. Jeżeli wielokrotnie zginana powłoka pęka, to odsłonięte podłoże w przypadku dobrej przyczepności posiada kolor stalowo-srebrzysty. Natomiast jeżeli wystąpi kolor od jasnożółtego do brązowego oznacza to, że podłoże jest utlenione na skutek braku przyczepności. Do powyższych badań posłużono się próbkami blach z przeprowadzonych uprzednio prób zginania. W miejscach przełamania odłupywano warstewkę powłoki. Obserwacje okiem nieuzbrojonym wykazały w 29 przypadkach na 30 całkowitą przyczepność powłoki do podłoża stalowego. Badania mikroskopowe potwierdziły wyniki otrzymane w próbie przeginania.



Rys. 1



Rys. 2

Rysunki 1, 2 przedstawiają zgląd na przekroju poprzecznym blachy. Wszystkie nierówności podłoża (nawet bardzo duże - rys. 2) są dokładnie wypełnione przez powłokę.

Blachy stalowe z powłoką cynkowo-olowianą przeznaczone są do wyrobów zbiorników na płynne paliwo. Narażone są więc na korodujące działanie paliw jak również wody pochodzącej z mgły zawartej w powietrzu, która przedostaje się do zbiornika przy temperaturze 20-40°C [4]. Przeprowadzono próby mające na celu określenie odporności korozyjnej powłoki po odkształceniu plastycznym. Zastosowano dwie metody: jakościową i wagową.

Metoda jakościowa polega na określeniu okiem nieuzbrojonym liczby por (widocznych jako niebieskie plamki) na jednostkę badanej powierzchni. Przygotowanie próbek polegało na ich odtłuszczeniu rozpuszczalnikiem "TRI" i zabezpieczeniu krawędzi przed korozją lakierem "NITRO". Próbki zanurzone następnie w żelazocyjanku potasu na okres 30 min. a w benzynie z dodatkiem wody na okres 4 tygodni. Dla zwiększenia intensywności korozji w drugim przypadku próbki wytrząsano kilkakrotnie w ciągu dnia. Produkt koro-

zji żelazocyjanku potasu posiadała niebieskie zabarwienie, a w benzynie z dodatkiem wody brunatne. Po wyjęciu i wysuszeniu próbek poddano je obserwacji wzrokowej. Średnie wyniki z obliczeń plamek zamieszczono w tablicy 9.

Tablica 9

Ośrodek korozyjny	Tłoczność		Ilość plamek na 1 cm ² powierzchni				
	Liczba Erichsena	$m = \frac{d}{D}$	7,0	7,1	8,4	11,0	14,2
Benzyna z dodatkiem wody	0	1	0	0	0	0	0
	1	0,55	0	0	0	0	0
	3	0,53	0	1	0	0	0
	5	0,51	1	2	0	0	0
	7	0,49	2	3	2	0	0
	9	0,47	3	5	4	1	1
	10	0,46	5	7	6	2	2
Żelazocyjanek potasu	0	1	0	0	0	0	0
	1	0,55	0	0	0	0	0
	3	0,53	1	2	1	0	0
	5	0,51	1	3	2	0	0
	7	0,49	3	4	3	0	0
	9	0,47	5	6	5	2	1
	10						

Stwierdzono, że korozja dla obu ośrodków występuje w postaci nieregularnych plamek rozmieszczonych na całej powierzchni badanych próbek. Dalsze obserwacje dowiodły, że wytłoczki o grubości powłoki 11,0 i 14,2 mikrona odznaczają się dobrą odpornością na korozję, jeżeli liczba Erichsena nie przekracza wartości 7, a współczynnik ciągnięcia nie będzie miał większej wartości niż 0,49. Przy większej liczbie Erichsena i mniejszym współczynniku ciągnięcia powłoka staje się coraz bardziej porowata i mniej odporna na korozję. Wnioskować stąd można, że wzrost stopnia przeróbki plastycznej nie zmniejsza własności antykorozyjnych powłok o grubościach powyżej 8,4 mikrona.

Identycznym badaniom poddano próbki nieodkształcone plastycznie. Nie stwierdzono na ich powierzchni plamek korozyjnych.

Badania odporności korozyjnej metodą wagową przeprowadzono na próbkach płaskich oraz na wytłoczonych miseczkach. Ośrodkiem korozyjnym była etylina z dodatkiem wody destylowanej w ilości 7%. Roztwór znajdował się w naczyniu zamkniętym, które co pewien czas wytrząsano dla lepszego zetknięcia się wody z benzyną. Okres przebywania próbek w tym środowisku trwał cztery tygodnie. Próbki wyjmowano z roztworu raz w tygodniu i myto w alkoholu usuwając w ten sposób produkty korozji. Dla zaostrzenia warunków ko-

rozzi zwiększono stopień utleniania powierzchni próbek, pozostawiając je przy swobodnym dopływie powietrza na okres 5 godzin. Po wyjęciu próbek z roztworu przemywano je dokładnie alkoholem i suszono przez 8 godzin w strumieniu suchego i ciepłego powietrza. Próbki następnie ważono i z wielkości ubytku ciężaru wyznaczono w procentach stopień korozji.

Wyniki pomiarów przedstawia tablica 10.

Tablica 10

n ₁	Ciężar próbki (G)		Ubytek ciężaru (G)	Ubytek ciężaru (%)	Wsp. ciągnięcia $m = \frac{d}{D}$
	przed korozją	po korozji			
7,0	23,2142	23,0456	0,1786	0,77	1
7,1	23,2151	23,0294	0,1857	0,80	
8,4	23,2264	23,0940	0,1764	0,76	
11,0	23,2171	23,0639	0,1532	0,66	
11,2	23,2195	23,0779	0,1416	0,61	
7,0	21,2434	21,0756	0,1678	0,79	0,55
7,1	21,2442	21,0720	0,1720	0,82	
8,4	21,2455	21,0819	0,1636	0,77	
11,0	21,2471	21,1154	0,1317	0,66	
14,2	21,2495	21,1193	0,1302	0,62	
7,0	21,9536	21,7815	0,1721	0,81	0,51
7,1	21,9546	21,7724	0,1822	0,83	
8,4	21,9560	21,7870	0,1690	0,77	
11,0	21,9576	21,8103	0,1473	0,67	
4,2	21,9591	21,8208	0,1383	0,63	
7,0	22,6684	22,4835	0,1858	0,82	0,47
7,1	22,6693	22,4779	0,1914	0,84	
8,4	22,6702	22,5153	0,1568	0,78	
11,0	22,6721	22,5134	0,1587	0,70	
14,2	22,6796	22,5295	0,1451	0,64	

Stwierdzono, że różnice w stopniu skorodowania próbek w zależności od grubości powłoki są niewielkie i mieszczą się w granicach od 0,61-0,82%. Sama powłoka w przypadku obecności wody w benzynie ulega utlenieniu.

2. Wnioski

Z wyników powyższych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- grubość powłoki ołowianej nie zależy od czasu zanuzania blachy w kąpeli ołowianej, a jedynie od gęstości kąpeli, temperatury, szybkości wyciągania i gładkości powierzchni,

- proces ołowienia należy prowadzić w zakresie temperatur kąpieli 375-390°C,
- szybkość wyciągania arkuszy blach o szerokości 800-1000 mm z kąpieli ołowianej powinna wynosić 4,0-7,5 m/min,
- blachy o różnej grubości powłoki cynkowo-ołowianej posiadają tłoczność Erichsena oraz własności wytrzymałościowe kwalifikujące je do produkcji zbiorników na benzynę,
- wzrost grubości powłoki nie obniża jej plastyczności,
- powłoki cynkowo-ołowiane posiadają dobrą przyczepność do podłoża stalowego,
- blachy o grubości powłoki ołowianej 8,4 mikrona posiadają dobrą odporność na korozję.

LITERATURA

- [1] Bray J.L. - Steel tom 115, grudzień 1944 r.
- [2] Benecha A. - Metall 1921 r. 4.10.
- [3] Amer. Patent. - 1144523 i 114524.
- [4] Krauchtmacher H. - Stahl und Eisen tom 77 m 13, 1957 r.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОКРЫТИЯ СВИНЦОМ СТАЛЬНОЙ ОЦИНКОВАННОЙ ГЛУБОКОШТАМПОВОЧНОЙ ЖЕСТИ НА СВОЙСТВА ЦИНКОВО-СВИНЦОВОГО ПОКРЫТИЯ

Резюме

Стальная жесть с цинково-свинцовой оболочкой предназначенная для производства баков под горючее, должна быть стойка против коррозии, а также обладать большой штамповочностью и пластичностью. Эти свойства можно получить путём подбора соответствующих параметров покрытия свинцом стальной оцинкованной жести.

Исследовано влияние времени погружения, скорости извлечения жести и температуры ванны на толщину свинцовой оболочки. Проверено свойства жести покрытой свинцом по установленным параметрам.

S u m m a r y

Leaded galvanized steel sheeting, as a material for fuel tanks, is required to have sufficient resistance to corrosion and high ductility. Product of such properties can be obtained if appropriate parameters of the process of leading the galvanized sheeting are employed. Effects of submersion time, with drawal rate of the sheeting from the melt and lead melt temperature, on thickness of the resultant lead layer were tested and the results presented. Properties of the product were tested according to the improved values of the above parameters of leading.