

Изобретение относится к сплавам на основе свинца, используемым в качестве защитных покрытий металлического проката или изделий, работающих в среде серных и сернистых газов, а также в среде нефтепродуктов, и применяемых преимущественно для изготовления топливных баков автомобилей и тракторов.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому объекту является сплав на основе свинца, содержащий олово, сурьму, медь, висмут, мышьяк и бор при следующих соотношениях, мас. %:

олово	0,5–1,5
сурьма	2,0–2,8
медь	0,001–0,3
висмут	0,02–0,28
бор	0,003–0,025
мышьяк	0,002–0,2
свинец	остальное,

причем суммарное содержание мышьяка и бора составляет 0,005-0,205%, а суммарное содержание легирующих компонентов 2,53-4,25% [1].

Известный сплав имеет повышенную прочность, пластичен. Но в качестве покрытия не обеспечивает достаточной адгезии к стальной основе, низкой пористости, что снижает антикоррозионные свойства системы сталь-покрытие.

В основу изобретения поставлена задача усовершенствовать сплав на основе свинца, который можно использовать в качестве защитного покрытия стального проката и металлоизделий. Решение этой задачи позволяет также при минимальном расходе дорогостоящих материалов и снижении стоимости покрытия, улучшить адгезию и сплошность покрытия за счет применения рационального соотношения компонентов сплава, а также улучшить антикоррозионные свойства покрытия при сохранении удовлетворительной штампуемости.

Изобретение характеризуется тем, что сплав на основе свинца, включающий олово, сурьму, висмут, медь и мышьяк, отличается тем, что он дополнительно содержит цинк при следующем соотношении компонентов, мас. %:

олово	1,6–5,0
сурьма	0,9–4,5
медь	0,05–0,2
мышьяк	0,05–0,2
висмут	0,03–0,05
цинк	0,01–0,05
свинец	остальное,

причем суммарное содержание легирующих компонентов составляет 2,64-9,0%, а отношение содержания мышьяка к цинку не превышает 10.

Применение заявленного сплава на основе свинца в качестве покрытия стальной поверхности листов, полос или изделий позволяет улучшить коррозионную стойкость покрытия, повысить его твердость, улучшить способность к вытяжке и сцепляемость свинцового расплава со сталью, при этом существенно снижается пористость покрытия и улучшается растекаемость металлического расплава, что обеспечивает снижение массы покрытия при уменьшении его разнотолщинности, экономится дорогостоящее дефицитное олово при одновременном улучшении качества покрытия,

Олово в концентрации 1,6-5% в сочетании с добавками сурьмы, висмута и с заявленным содержанием других компонентов обеспечивает формирование равномерного, мелкопористого подслоя и покрытия с высокими адгезионными свойствами. При количестве олова меньше 1,6% в сплаве не обеспечивается достаточная повсеместная адгезия покрытия и хорошая растекаемость.

Пять процентов олова - предел, выше которого оно уже не оказывает существенного влияния на рост антикоррозионных и адгезионных свойств.

Содержание в сплаве сурьмы в количестве 0,9...4,5% повышает сплошность покрытия и коррозионную стойкость, его твердость.

Содержание в сплаве сурьмы менее 0,9% уменьшает сплошность покрытия и коррозионную стойкость, уменьшает его твердость и способность к сварке и пайке. При концентрации сурьмы более 4,5% ухудшаются смачивающие свойства сплава, сурьма начинает выпадать из расплава в виде интерметаллида, характер сплава меняется и избыток сурьмы становится для покрытия бесполезным.

При содержании висмута 0,03...0,05% в сплаве улучшается жидкотекучесть сплава и качество покрытия, повышается его коррозионностойкость.

При заданном интервале содержания меди улучшаются антикоррозионные свойства и сцепление покрытия, деформируемость и внешний вид.

Введение заданной концентрации мышьяка приводит к заметному росту коррозионной стойкости покрытия, а дополнительное легирование цинком позволяет образовать гальванопару между покрытием и стальной поверхностью, в результате чего достигается протекторная защита стальной основы в местах возможных пор.

Сочетание мышьяка и цинка с соотношением, не превышающим 10, обеспечивает более длительное сохранение протекторных свойств цинка в покрытии.

Сочетание всех ингредиентов в рекомендованных суммарно концентрациях в интервале 2,64-9% обеспечивает синергетический эффект комплекса эксплуатационных свойств покрытия, дает возможность за счет введения образующих легкоплавкие эвтектики элементов снизить температуру расплава.

Выбор граничных параметров состава сплава обусловлен условиями достижения технического результата.

Сплавы приготавливали в лабораторных условиях методом плавления. Лабораторная установка для нанесения свинцового покрытия представляла собой U-образное трубчатое колено из нержавеющей стали. В центре колена находился исследуемый расплав. В одном из колен над расплавом расположена зона флюса, в другом - зона масла, служащая для формирования слом покрытия на выходе. Температуру каждой зоны поддерживали с помощью нихромовых обмоток, подключенных через трансформатор к сети.

Образцы перед нанесением покрытия обезжиривали бензином АИ-93, промывали холодной водой, травили в

растворе соляной кислоты без подогрева концентрации 150 г/л, промывали горячей водой, высушивали. После нанесения покрытия образцы охлаждали в воде при 70-90°C.

Использовались следующие материалы:

- стальная подложка из холоднокатаного тонколистового проката в рулонах из стали марки 08Ю, шероховатость образцов в пределах 1,3-1,5Ra;
- свинец по ГОСТ 3778-77 марки С1;
- олово по ГОСТ 860-75 марки 01пч;
- сурьма по ГОСТ 1089-82;
- медь по ГОСТ 859-78 марки Мl;
- висмут по ГОСТ 10928-75;
- цинк по ГОСТ 3640-79 марки ЦО;
- мышьяк металлический по МРТУ 6-09-2560-65;
- свинец сурьмянистый по ГОСТ 1292-74 марки ССу1.

Полученные освинцованные образцы подвергали технологическим испытаниям.

Твердость измеряли по методу Роквелла на приборе "Супер-Роквелл" по шкале Т, ГОСТ 22975-86.

Испытания на выдавливание сферической лунки по методу Эриксона проводили на приборе MBT по ГОСТ 10510-80 с оценкой глубины сферической лунки - h, мм.

Контроль мехсвойств осуществляли по ГОСТ 11701-84 на универсальной машине ИФ-1000. Отношение σ_T/σ_B характеризует способность металла с покрытием к глубокой вытяжке.

Массу покрытия определяли радиоизотопным измерителем массы покрытия РИМП-4 (блок детектирования БДП-4, содержащий источник бета-излучения с радионуклидом Р-85, типа БИК-М, активностью 10мКи, ТУ 95.626-79) в единицах поверхностной плотности - г/м² с двух сторон образца.

Разнотолщинность определяли как среднеквадратичную величину:

$$S_{\text{кв}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\delta_i - \delta_{\text{ср}})^2 / (n-1)}$$

Пористость покрытия определяли по ГОСТ 9.302-88 методом наложения фильтровальной бумаги, пропитанной раствором калия железосинеродистого и натрия хлористого. Количество пор: $N_{\text{общ}}/S$, где $N_{\text{общ}}$ - число пор на образце с двух сторон; S - площадь контролируемой поверхности.

Коррозионную стойкость покрытия определяли по площади (%) коррозионных поражений после экспозиции образцов в термовлагокамере Г-4 (ГОСТ 9.042-75) при 100% влажности, температуре 60°C±2°C в течение 3 суток и 18 часов естественного охлаждения при отключенной камере.

Кроме того, снимали анодные поляризационные кривые в 3%-ном растворе NaCl; применяли потенциостат ПИ-50-1 с двухкоординатным самописцем ЛКД-4. При этом определяли стационарный потенциал коррозии, анодный ток растворения при постоянном потенциале.

Во всех случаях испытывали по 3 образца.

В результате применения заявляемого сплава с уменьшением пористости (с 4,8 до 0,3пор/см²) по сравнению с прототипом коррозионные процессы замедляются минимум в 6 раз, несмотря на меньшую массу покрытия, табл. 1.

Снизилась также разнотолщинность покрытия (на 27,1г/м²) и отношение σ_T/σ_B , характеризующее улучшение вытяжки (с 0,74 до 0,68), повысилась твердость, табл. 1.

В цехе свинцевания металла горячим способом металлургического завода им.Коминтерна было проведено свинцевание листов по ТУ 14-15-351-94 и предлагаемым сплавом.

Анализ полученных данных показывает, что на освинцованных листах с предлагаемым составом сплава величина пористости уменьшается с 3,5-10,8 до 0-0,9пор/см² и практически устраняются коррозионные потери; снижается разнотолщинность покрытия с 14-40 до 4-15г/м² при уменьшении массы покрытия с 58 до 35г/м²; с уменьшением массы отношения σ_T/σ_B с 0,71-0,83 до 0,68-0,76 возрастает способность к вытяжке; увеличивается твердость с 28-40 до 44-50 НРС, табл. 2.

Длительные испытания в промышленной атмосфере (территория завода) в течение 12 и 24 месяцев, позволяют сделать наиболее надежные выводы о коррозионной устойчивости сплава, табл. 2.

Таблица 1

Качество покрытий из сплава на основе свинца

Варианты изменения параметров	Масса покрытия, г/м ²	Разнотолшинность, г/м ²	Твердость по Роквеллу, НРС 30/100	Площадь коррозионных поражений после камер Г-4, %	Анодный ток расстворения при $\varphi=310$ мВ, мА/см ²	Пористость, пор/см ²	Отношение предела текучести к временному сопротивлению, σ_T/σ_B
4 Sn; 2,5 Sb; 0,04 Bi; по 0,12 Cu и As; 0,03 Zn	35,8	4,1	5,0	0	0,5	0,3	0,68
1,5	43,1	10,4	41	7	2,0	1,0	0,73
1,6		9,8	43	3	0,6	0,6	0,72
Sn 5,0		13,2	42	1	0,4	0,4	0,69
5,1		14,6	41	1	0,4	0,4	0,70
0,85	44,6	10,1	40	5	2,0	3,1	0,72
Sb 0,90		10,0	42	2	0,4	2,8	0,71
4,5		12,8	43	0	0,4	2,6	0,70
4,6		13,0	43	6	0,8	2,7	0,70
0,02	40,3	9,9	42	7	3,0	3,9	0,73
Bi 0,03		9,7	43	2	0,7	3,1	0,70
0,05		10,0	43	4	0,7	2,8	0,70
0,06		10,1	43	10	5,0	3,0	0,72
0,04	41,6	13,4	41	5	2,5	3,8	0,72
Cu 0,05		12,0	42	2	0,5	2,1	0,71
0,20		9,6	44	1	0,5	0,9	0,70
0,21		9,6	44	1	0,5	0,9	0,70
0,04	41,2	10,5	40	12	4	2,9	0,72
As 0,05		9,5	41	2	0,3	1,8	0,71
0,20		9,3	44	0	0,2	0,4	0,70
0,21		9,3	45	0 эколог.	0,2	0,4	0,73
0,005	39,8	10,2	42	10	3,0	3,6	0,72
0,01		9,4	42	3	0,4	1,6	0,71
Zn 0,05		9,3	44	0	0,2	0,5	0,72
0,06		9,6	43	1	0,9	0,9	0,73
As 1	38,2	5,2	40	9	4,5	1,8	0,70
Zn 5		6,9	44	5	2,2	1,5	0,73
10		8,2	45	2	0,3	0,4	0,71
20		10,3	42	2 эколог.	0,5	0,7	0,75
Сум- 2,54	44,5	10,1	43	5	2,1	2,8	0,73
мар. 2,64	36,2	5,3	42	1	0,5	1,6	0,69
зн. 9,0	39,6	7,1	41	0	0,2	0,4	0,70
комп. 11	42,2	9,6	41	3	0,9	1,8	0,70
По ТУ 14-1-4867-90 (первый аналог)	55,2	23,2	35	30	10	11,8	0,83
Прототип	58,2	31,2	32	20	5	4,8	0,74

Т а б л и ц а 2

Качество покрытий, полученных в промышленных условиях

Состав, %	Масса покрытия, г/м ²	Разно-тол-щин-ность, г/м ²	Твер-дость по Роквеллу, НРС 30/100	Раз-брос вы-со-ты лун-ки, h, мм	Спо-соб-ность к вы-тяжке, σ_t/σ_b	Пори-стость, пор/см ²	Корро-зион-ные потери после Г-4, %	Длительные ис-пытания на от-крытом воздухе (пром. ат-мосф.), S поражений, %	
								12 мес.	24 мес.
86,5 Pb 13,5 Sn	58,5	14-40	28-40	0,7-0,05	0,71-0,83	3,5-10,8	12-15	30	47
93 Pb, остальное леги-рующие эле-менты заявленного состава	35,0	4-15	44-50	0,2-0	0,68-0,76	0,5-0	0	1,5	2,5