



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения** К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901352

(22) 16.09.2019

(46) Бюл. 164, 2020

(71) Российско-Таджикский (Славянский) университет (TJ)

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Бердиев А.Э. (TJ);
Абдухоликова П.Н. (TJ); Аминова Н.А. (TJ);
Алихонова С.Дж. (TJ); Одинаев У.Н. (TJ);
Якубов У.Ш. (TJ); Идиев И.Ш. (TJ)

(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (TJ)

(54) **СПЛАВ НА ОСНОВЕ ЦИНКА**

(56) (1) Патент РФ №2037550, С 23 С 18/04, 1995

(2) Цинковый сплав $ZnAl_4A$, ГОСТ 25140-93

(3) ГОСТ 25140-93 на цинковые сплавы.

(57) Изобретение относится к металлургии, а именно к сплавам на основе цинка, используемым в разных отраслях промышленности для изготовления деталей с повышенными требованиями к коррозионной

стойкости, а также для коррозионно-стойких покрытий стальных изделий, наносимых методом горячего цинкования.

Предложен сплав на основе цинка, содержит, мас. в %:

алюминий	– 1-4
медь	– 0,5-1,5
элемент, выбранный из группы галлий, индий и таллий	– 0,5-1,0
цинк и примеси	– остальное

Технический результат изобретения является повышение коррозионной стойкости сплава при воздействии на него солевого тумана.

Предложенное изобретение позволяет получить покрытия стойкие в агрессивных атмосферных средах, а также против газовой коррозии, что объясняется структурными изменениями и улучшением защитных свойств продуктов коррозии сплавов.

Изобретение относится к металлургии, а именно, к сплавам на основе цинка, используемым в различных отраслях промышленности для изготовления деталей с повышенными требованиями к коррозионной стойкости, а также для коррозионно-стойких покрытий стальных изделий, наносимых методом горячего цинкования и изготовления мелкодисперсных порошков-наполнителей, используемых в различных антикоррах.

Известен сплав на основе цинка для нанесения защитного покрытия стальных изделий при горячем цинковании, содержащий алюминий, мишметалл и марганец при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий	– 3,0-5,5
мишметалл	– 0,005-0,05
марганец	– 0,005-0,05
цинк –	– остальное [1].

Недостатком данного сплава является невысокая коррозионная стойкость получаемого из него покрытия стальных изделий при воздействии на них солевого тумана.

Известен также сплав на основе цинка, содержащий алюминий, медь, магний, железо, свинец, олово, кадмий и кремний при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий	– 3,0-5,5
медь	– не более 0,06
магний	– 0,02-0,06
железо	– не более 0,06
свинец	– не более 0,004
олово	– не более 0,001
кадмий	– не более 0,003
кремний	– не более 0,015
цинк	– остальное [2].

Недостатком данного сплава является его невысокая коррозионная стойкость и невысокая коррозионная стойкость получаемого из него покрытия стальных изделий в среде электролита NaCl.

Прототипом к предлагаемому изобретению по химическому составу и достигаемому результату является сплав $ZnAl_4A$, ГОСТ 25140-93 [3]. Часть компонентов данного известного цинкового сплава - алюминий, медь, магний, железо, свинец и олово совпадают с компонентами настоящего изобретения.

Задачей настоящего изобретения является создание нового сплава на основе цинка с повышенной коррозионной стойкостью.

Техническим результатом, на который направлено изобретение, является повышение коррозионной стойкости сплава в среде электролита NaCl.

Для достижения указанного технического результата сплав на основе цинка содержит алюминий, медь и один элемент из группы галлий, индий, таллий, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий	– 1-4
медь	– 0,5-1,5
один из элементов группы галлий, индий и таллий	– 0,5-1,0
цинк и примеси –	остальное.

Покрытия из известных сплавов не обеспечивают стабильной защиты стальных конструкций, изделий и сооружений от коррозии, так как имеют более низкую устойчивость к коррозионному воздействию. Особенно низкие противокоррозионные свойства указанных сплавов проявляется в хлоридсодержащих средах, типа морской среды. Скорость коррозии известных сплавов выше, чем у заявляемого сплава и поэтому не обеспечивают длительную эксплуатацию стальных конструкции в районах с активной химической атмосферной.

Предлагаемый сплав имеет следующие электрохимические характеристики:

- рабочий потенциал – $1,008 \div 1,084V$;
- скорость коррозии – $0,108 \div 0,119 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$.

Данный сплав имея высокие электрохимические характеристики, что позволяет снизить стоимость защитных покрытий за счет использования цинка технической чистоты и вторичного сырья. Введение в сплав элемента выбранного из группы галлий, индий, таллий способствует разрушению образующейся на поверхности защитных покрытий гидроксидной пленки и исключает пассивацию.

Ниже приведены основные физико-химические свойства металлов использование при получении приложенный сплава.

Алюминий это серебристо-белый блестящий металл. На воздухе быстро окисляется и покрывается плотной оксидной пленкой. Тоже самое происходит и при действии концентрированных кислот.

Наличие подобной особенности делает изделия из этого металла устойчивыми к коррозии, что, естественно, очень удобно для людей. Поэтому и находит такое широкое применение в строительстве именно алюминий. Свойства вещества также еще интересны тем, что данный металл очень легкий, при этом прочный и мягкий. Сочетание таких характеристик доступно далеко не каждому веществу. Можно выделить несколько основных физических свойств, которые характерны для алюминия. Высокая степень ковкости и пластичности. Из данного металла изготавливают легкую, прочную и очень тонкую фольгу, его же прокатывают в проволоку. Температура плавления - $660^\circ C$. Температура кипения - $2450^\circ C$. Плотность - $2,7 \text{ г/см}^3$. Физические и химические свойства алюминия определяют области его применения и использования. Как легкий, прочный и антикоррозионный металл, алюминий применяется в самолето - и кораблестроении.

Медь - один из первых металлов, которые человек начал применять для технических целей. Вместе с золотом, серебром, железом, оловом, свинцом и ртутью, медь известна людям с древнейших времен и сохраняет свое важное техническое значение до наших дней.

Медь - малоактивный металл, который не взаимодействует с водой, растворами щелочей, соляной и разбавленной серной кислотой. Однако, медь растворяется в сильных окислителях (например, азотной и концентрированной серной).

Медь обладает достаточно высокой стойкостью к коррозии. Однако, во влажной атмосфере, содержащей углекислый газ, поверхность металла покрывается зеленоватым налетом (патиной).

При отрицательных температурах медь имеет более высокие прочностные свойства и более высокую пластичность, чем при температуре 20 °С. Признаков холодноломкости техническая медь не имеет. С понижением температуры увеличивается предел текучести меди и резко возрастает сопротивление пластической деформации. Эти положительные свойства меди передаются сплавам на основе цинка при его легировании.

В виде простых веществ галлий, индий, таллий, а также алюминий — серебристые, очень пластичные металлы с низкими температурами плавления и высокими — кипения (кроме таллия). В этом отношении уникален галлий: температуру плавления ниже, чем у него, имеют только ртуть и цезий; в то же время у галлия из-за высокой температуры кипения самый большой интервал жидкого состояния из всех металлов (~2200 °С). Все металлы обладают сверхпроводимостью.

Уникальность кристаллической структуры галлия обусловлена образованием атомных пар Ga-Ga (молекул Ga₂) с преимущественно прочной ковалентной связью и относительно слабой связью атомов каждой пары с шестью атомами других пар элементарной кристаллической ячейки.

Структура и характер химической связи между атомами в твердом галлии обуславливает необычное изменение его свойств при плавлении и кристаллизации: увеличение плотности (с 5,09 до 6,09 г/см³). Вследствие значительного уменьшения плотности твердого галлия по сравнению с расплавленным при кристаллизации твердые кристаллы галлия плавают на поверхности расплава, что в совокупности с переохлаждением расплава создает трудности при проведении процесса зонной перекристаллизации и выращивании монокристаллов.

При охлаждении расплавленный галлий способен оставаться в жидком состоянии до -40 °С.

Металлы довольно реакционноспособны, но на воздухе при обычной температуре Ga и In, так же как и Al, покрываются плотной защитной оксидной пленкой и не окисляются; таллий окисляется медленно. Они имеют отрицательные нормальные потенциалы, вследствие чего должны растворяться в неоокисляющих кислотах с выделением водорода. Таллий не растворяется в HCl вследствие образования нерастворимого TlCl. Галлий растворяется в растворах щелочей, индий — в концентрированных растворах щелочей, таллий в щелочах не растворяется. Все эти положительные качества указанных металлов предаются цинку при его легировании ими.

Для эксперимента были использованы сплавы на основе цинка, содержащие железа не более 0,02%, свинца до 2,5% с различным содержанием

легирующих компонентов в заявленных пределах. Сплавы готовили в графитовых тиглях в электрической печи. Процесс приготовления сплавов осуществляли следующим образом: расплавляли цинк марки ЦЗ, вводили расчетное количество лигатуры цинк-медь (содержание меди 5%), алюминия марки А85 и металлических галлия, индия, таллия. После выравнивания состава по объему расплава проводили рафинирование хлористым цинком или хлористым аммонием в количестве 0,2% от массы расплава. После отстаивания в течение 10-15 мин производили разливку сплавов при температуре 450-480 °С. Химический состав и электрохимические характеристики сплавов приведены в таблице.

Исследование коррозионно-электрохимического поведения цинковых сплавов, легированного одним элементом из группы галлий, индий, таллий проводилось в растворе хлорида натрия с концентрацией 3,0%, с помощью потенциостата ПИ-50.1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописцем ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20 °С) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным — платиновый электрод.

Таблица
Коррозионно-электрохимические характеристики цинковых сплавов с галлием, индием и таллием, в среде электролита 3%-ного NaCl

№ п/п	Химический состав сплавов, мас. %	Потенциалы свободной коррозии, В (х.с.э.)	Скорость коррозии
			К·10 ⁻³ , г/м ² ·час
1	Известный сплав (прототип) по ГОСТу 25140-93:	1,002	124,4
	Al – 4.0 Cu – 1.0 Zn и примеси – остальное		
2	Предлагаемый сплав	1,084	119,5
	Al – 4.0 Cu – 1.0 Ga – 0.05 Zn и примеси – остальное		
3	Al – 4 Cu – 1 Ga – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,046	112,2
4	Al – 4.0 Cu – 1.0 In – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,050	118,3

Таблица (продолжение)

5	Al – 4 Cu – 1 In – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,015	111,0
6	Al – 4.0 Cu – 1.0 Tl – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,040	115,9
7	Al – 4 Cu – 1 Tl – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,008	108,5

Исследование проводилось в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с. Электроды потенциодинамически анодно поляризовали от установившегося значения стационарного потенциала до резкого возрастания тока (до постоянного значения тока 2А), затем в обратном направлении до значения потенциала – 1.5 В, при котором происходит восстановление оксидной пленки. Затем образцы снова поляризовали в положительном направлении до потенциала питтингообразования. Из полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии $E_{кор.}$ и ток коррозии $i_{кор.}$, потенциалы питтингообразования $E_{п.о.}$ и репассивации $E_{реп.}$.

Величину $E_{реп.}$ определяли графически как потенциал, при котором наблюдается первый

перегиб на обратном ходе анодной кривой, или как потенциал, при котором происходит пересечение прямого и обратного хода анодной поляризационной кривой. Скорость коррозии определялся по формуле: $K = i_{кор.} \cdot k$, где k – электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка составляет 1.22 г/А·час. Воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялся $\pm 5 \div \pm 10$ мВ, а плотность тока коррозии составляла $(0,001 - 0,005) \cdot 10^{-2}$ А/м².

Как видно из таблицы, сплавы NN2-7, содержащие легирующие компоненты в заявленных пределах, имеют высокие электрохимические характеристики, причем наибольшие значения рабочего потенциала имеет сплав N3. Для сравнительной оценки на основе того же цинка был приготовлен известный сплав, взятый за прототип по патенту SU 1351137, 1986г.

Как видно из таблицы, электрохимические характеристики и низкая скорость коррозии предлагаемого сплава, приготовленного на основе цинка с указанным содержанием железа, значительно превышают те же характеристики известного сплава, приготовленного на той же основе.

Использование предлагаемого сплава по сравнению с прототипом позволит изготавливать более дешевые протекторы с высокими электрохимическими характеристиками и достаточным сроком службы. Экономический эффект от использования изобретения заключается в продлении срока службы стальных изделий и сооружений на 15-20%.

Формула изобретения

Сплав на основе цинка содержащий алюминий и медь **отличающийся тем, что** дополнительно содержит один из элементов группы галлий, индий и таллий при следующем соотношении компонентов, мас. в %:

алюминий	- 1-4
медь	- 0,5-1,5
один из элементов группы галлий, индий и таллий	- 0,5-1,0
цинк и примеси	- остальное

Компьютерный набор: Ризоева С.Р.