



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

1

(21) 2001485
(22) 27.11.2020
(46) Бюл. 171, 2021
(71)(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Бердиев А.Э. (TJ); Абдухоликова П.Н. (TJ); Аминова Н.А. (TJ); Алиханова С.Дж. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ); Содикова С.С. (TJ)
(54) **ЦИНКОВЫЙ СПЛАВ**
(56) [1] Патент РФ №2037550, С 23 С 18/04, 1995
[2] Цинковый сплав ZnAl4A, 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 коррозионностойких покрытий

2

стальных изделий, наносимых методом горячего цинкования. Предложен сплав на основе цинка, содержащий, мас. %:

алюминий	– 1-4
медь	– 0,5-1,5
элемент, выбранный из группы кальций, стронций, барий	– 0,05-1,0
цинк и примеси	– остальное

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

Таким образом, 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 мелко-дисперсных 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 на стальных изделиях 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 соответственно получаемого из него покрытия стальных изделий, в среде электролита NaCl.

Прототипом предлагаемого изобретения по химическому составу и достигаемому результату является цинковый сплав ZnAl4A, 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 кальций, стронций, барий, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий – 1-4
медь – 0,5-1,5
элемент выбранный из группы
кальций, стронций, барий – 0,05-1,0
цинк и примеси – остальное.

Покрытия из известных сплавов не обеспечивают стабильной защиты стальных конструкций, изделий и сооружений от коррозии, так как имеют бо-

лее низкую устойчивость к коррозионному воздействию. Особенно низкие противокоррозионные свойства указанных сплавов проявляется в хлорид-содержащих средах, типа морской среды. Скорость коррозии известных сплавов выше, чем у заявляемого сплава и поэтому не обеспечивают длительную эксплуатацию стальных конструкций в районах с активной химической атмосферной.

Предлагаемый сплав имеет следующие электрохимические характеристики:

- рабочий потенциал – $1,020 \pm 1,077В$;
- скорость коррозии – $105,3 \pm 120,0 \text{ г/м}^2 \cdot \text{час}$.

Данный сплав имея высокие электрохимические характеристики позволяет снизить стоимость защитных покрытий за счет использования цинка технической чистоты и вторичного сырья. Введение в сплав элемента выбранного из группы кальций, стронций, барий способствует образованию на защищаемой поверхности защитных покрытий гидроксидной пленки и улучшает их пассивацию.

Ниже приведены основные физико-химические свойства металлов использованных при получении предложенного сплава.

Алюминий - мягкий, легкий, серебристо-белый металл с высокой тепло- и электропроводностью, парамагнетик. Температура плавления 660°C . К достоинствам алюминия и его сплавов следует отнести его малую плотность ($2,7 \text{ г/см}^3$), сравнительно высокие прочностные характеристики, хорошую тепло- и электропроводность, технологичность, высокую коррозионную стойкость. Совокупность этих свойств позволяет отнести алюминий к числу важнейших технических материалов. Он легко вытягивается в проволоку и прокатывается в тонкие листы.

Широко применяется как конструкционный материал. Основные достоинства алюминия в этом качестве - лёгкость, податливость штамповке, коррозионная стойкость. Электропроводность алюминия всего в 1,7 раза меньше, чем у меди, при этом алюминий приблизительно в 4 раза дешевле за килограмм, но, за счёт в 3,3 раза меньшей плотности, для получения равного сопротивления его нужно приблизительно в 2 раза меньше по весу. Поэтому он широко применяется в электротехнике для изготовления проводов, их экранирования и даже в микроэлектронике при напылении проводников на поверхности кристаллов микросхем.

Медь - золотисто-розовый пластичный металл, на воздухе быстро покрывается оксидной плёнкой, которая придаёт ей характерный интенсивный желтовато-красный оттенок. Тонкие плёнки меди на просвет имеют зеленовато-голубой цвет.

Медь обладает высокой тепло- и электропроводностью (занимает второе место по электропроводности среди металлов после серебра). Удельная электропроводность при 20°C : $55,5-58 \text{ мсм/м}$. Медь имеет относительно большой температурный коэффициент сопротивления: $0,4 \text{ \%}/^\circ\text{C}$ и в широком диапазоне температур слабо зависит от температуры. Медь является диамагнетиком.

Из-за низкого удельного сопротивления, медь широко применяется в электротехнике для изготовления силовых кабелей, проводов или других проводников, например, при печатном монтаже. Медные провода, в свою очередь, также используются в об-

мотках энергосберегающих электроприводов и силовых трансформаторов.

Другое полезное качество меди - высокая теплопроводность. Это позволяет применять её в различных теплоотводных устройствах, теплообменниках, к числу которых относятся и широко известные радиаторы охлаждения, кондиционирования и отопления.

В разнообразных областях техники широко используются сплавы с использованием меди, самыми широко распространёнными из которых являются упоминавшиеся выше бронза и латунь. Оба сплава являются общими названиями для целого семейства материалов, в которые помимо олова и цинка могут входить никель, висмут и другие металлы.

В ювелирном деле часто используются сплавы меди с золотом для увеличения прочности изделий к деформациям и истиранию, так как чистое золото очень мягкий металл и нестойко к этим механическим воздействиям.

Прогнозируемым новым массовым применением меди обещает стать её применение в качестве бактерицидных поверхностей в лечебных учреждениях для снижения внутрибольничного бактериопереноса: дверей, ручек, водозапорной арматуры, перил, поручней кроватей, столешниц - всех поверхностей, к которым прикасается рука человека.

Физические свойства. Кальций, стронций и барий относятся к подгруппе щелочноземельных металлов II группы периодической системы элементов. Ниже приведены важнейшие физические свойства этих металлов, а также упругости их паров в зависимости от температуры.

Давление паров бария при 1200° около 50 мм рт. ст. Из приведенных данных следует, что щелочноземельные металлы имеют заметную упругость паров даже при низких температурах. Механические свойства. Твердость кальция по Бринелю равна 13,7 кг/мм², бария 4,2 кг/мм².

Модуль упругости кальция колеблется от 2000 до 2600 кг/см². Относительное удлинение кальция, возогнанного в вакууме и переплавленного в аргоне, равно 53%. Чистый кальций - металл ковкий, он хорошо прессуется при 200-400 °С и прокатывается в листы.

Химические свойства. В ряду напряжений кальций, стронций и барий находятся среди наиболее электроотрицательных металлов, что обуславливает их большую химическую активность. Они легко вытесняют водород не только из разбавленных кислот, но и из воды. На воздухе эти металлы покрываются пленкой, состоящей в основном из окислов и частично из перекиси и нитридов этих металлов.

Применение чистых щелочноземельных металлов. Чистый кальций применяется для восстановления металлов (U, Th, Cr, V, Zr, Rb, Cs, некоторые редкоземельные металлы) из их соединений, а также для очистки аргона от примеси азота.

Чистые щелочноземельные металлы широко применяют в качестве поглотителей газов в высоковакуумных приборах, например в электронных трубках. Чистый стронций применяют для изготовления люминофоров и фотоэлементов. Сплав Ba-Ni используется в радиолампах.

Для эксперимента были использованы сплавы на основе цинка, содержащего железа не более 0,02%, свинца до 2,5% и примеси различных металлов. 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 кальция, стронция и бария в виде лигатуры с алюминием. 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, скорость коррозии и электрохимический потенциал свободной коррозии сплавов приведены в таблице.

Таблица

Коррозионно-электрохимические характеристики цинковых сплавов с кальцием, стронцием и барием, в среде электролита 3%-ного NaCl

№ п/п	Химический состав сплавов. мас.%	Потенциал свободной коррозии, В (х.с.э.)	Скорость коррозии
			К·10 ⁻³ , г/м ² ·час
1	Известный сплав (прототип) по ГО-СТу 25140-93: Al – 4.0 Cu – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,002	124,4
2	Предлагаемый сплав: Al – 4.0 Cu – 1.0 Ca – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,077	120,0
3	Al – 4 Cu – 1 Ca – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,054	111,6
4	Al – 4.0 Cu – 1.0 Sr – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,069	115,7
5	Al – 4 Cu – 1 Sr – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,035	110,4
6	Al – 4.0 Cu – 1.0 Ba – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,055	112,6
7	Al – 4 Cu – 1 Ba – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,020	105,3

Исследование коррозионно-электрохимического поведения цинковых сплавов, легированного одним элементом из группы кальций, стронций, барий 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°C) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным – платиновый электрод.

Исследование коррозионных и электрохимических свойств проводилось в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с на приборе ПИ-50-1.1. 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 $E_{\text{кор}}$ и ток коррозии $i_{\text{кор}}$, потенциалы питтингообразования $E_{\text{п.о.}}$ и репассивации $E_{\text{реп}}$.

Величину $E_{\text{реп}}$ 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: $K = i_{\text{кор}} \cdot k$, где k – электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка составляет $1.22\text{ г/А}\cdot\text{час}$. Воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялся $\pm 5 \div \pm 10\text{ мВ}$, а плотность тока коррозии составляла $(0,001 - 0,005) \cdot 10^{-2}\text{ А/м}^2$.

Как видно из таблицы, сплавы NN2-7, содержащие щелочноземельные металлы в заявленных

пределах, имеют высокие электрохимические характеристики, причем наименьшее значение рабочего потенциала имеет сплав N3. Для сравнительной оценки на основе того же цинка был приготовлен известный сплав, взятый за прототип по ГОСТу 25140-93.

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.

Механизм действия щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические свойства исходного сплава (прототип) заключается в изменении, т.е. измельчении микроструктур сплавов путём абсорбирования на поверхности первичных выделений фаз в процесс их кристаллизации из расплава и последующего затормаживания роста. Щелочноземельные металлы, являясь известными модификаторами структуры сплавов широко используются в процессе плавки и литья алюминиевых сплавов. В нашем случае модифицирующая их способность использовалось для группы цинковых сплавов. Происходящие в результате модификации структуры способствуют увеличению коррозионной стойкости цинковых сплавов.

Использование предлагаемого сплава по сравнению с прототипом позволит изготавливать более дешёвые 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% за счёт повышения их коррозионной стойкости. Повышение коррозионной стойкости сплавов на 10% позволяет уменьшить массу изделий тоже на 10%. При стоимости 1тн цинковых сплавов 4000 \$ США 10%-ное снижение массы при объеме производства 1000 тн. Сплава равняется $100\text{тн} \times 400\$ = 40\,000\$$ США.

Формула изобретения

Цинковый сплав, содержащий алюминий и медь, **отличающийся тем, что** дополнительно содержит элемент, выбранный из группы, включающий кальций, стронций, барий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий	– 1-4
медь	– 0,5-1,5
элемент, выбранный из группы	
кальций, стронций, барий	– 0,05-1,0
цинк и примеси	– остальное.