



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1300**
(51) **МПК: C22C 18/00;**
C22C 18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101618

(22) 27.12.2021

(46) Бюл. 187, 2022

(71)(73) Учреждение "Технологический парк" Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими (TJ)

(72) Ганиев И.Н. (TJ); Алиев Дж.Н. (TJ); Аминов Ф.М. (TJ); Нарзуллоев З.Ф. (TJ); Абдулло М.А. (TJ)

(54) **ЦИНКОВО-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**

(56) [1]. Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Сафаров А., Джураева М. Цинк-алюминиевый сплав. **Малый патент № TJ 422** от 09. 02. 2011г.

[2]. Ганиев И.Н., Алиев Дж.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И. Цинк-алюминиевый сплав. **Малый патент № TJ 276** от 19. 05. 2009г.

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе цинка, предна-

2

значенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

Цель изобретения является улучшение коррозионной стойкости цинкового сплава. Сплав на основе цинка содержит, мас. %:

алюминий	- 5.0-55;
цирконий	- 0.01-0.5;
цинк	- остальное.

Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе цинка, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделия Изобретение относится к области металлургии, в частности к сплавам на основе цинка, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

Известен сплав на основе цинка, содержащего алюминий 5,0-55%; эрбия 0,005-0,3%; цинк – остальное [1].

Прототипом данного изобретения является сплав на основе цинка следующего химического состава: 5-55% алюминия; 0,1-0,5% стронций или барий; остальное-цинк [2]. Однако покрытия из известных сплавов не обеспечивают стабильной защиты стальных конструкций, изделий и сооружений от коррозии, так как имеют более низкую устойчивость к коррозионным воздействиям. Особенно низкие противокоррозионные свойства указанных сплавов проявляется в хлоридсодержащих средах, типа морской среды.

Скорость коррозии известных сплавов в два раза выше, чем у заявляемого сплава и потому и не обеспечивают должной защиты от коррозии стальных конструкций и изделий.

Цель изобретения — это улучшение коррозионной стойкости цинкового сплава-содержащего 5,0-55 мас. % алюминия путём легирования цирконием в количестве 0,01-0,5 мас%. Сплав на основе цинка содержит, мас.%: алюминий 5,0-55; цирконий 0,01-0,5; цинк -остальное. Скорость коррозии заявляемого сплава 0,19-0,39 г/м²·ч.

Сравнение данных таблицы 1 свидетельствует о преимуществе заявляемого сплава перед известным по патенту [2].

На основе сплавов цинка с алюминием (Zn5Al, Zn55Al) с оптимальным содержанием легирующего

компонента (0,01-0,5 мас.% циркония) получают покрытия стойкие к любым атмосферам и против газовой коррозии, что объясняется быстрым заполнением пор продуктами коррозии цинка.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Для получения сплавов использовали цинк марки Ц1 (ГОСТ 3640-94), алюминий марки А7 (99,7%Al). Сплавы, составы которых приведены в таблице 1, сплавляют при 750-800°С в печах сопротивления. Расплав перемешивают, снимают шлак, вводят расчетное количество циркония (лигатура алюминия с 2% цирконием) и отбирают пробу для химического анализа, исследования коррозионных и электрохимических свойств. Образцы для исследования коррозионно-электрохимических свойств имели цилиндрическую форму, диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Исследования проводили в растворе электролита 3,0 %-ного NaCl, потенциостатическим методом на потенциостате ПИ-50.1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/сек с выходом на программатор ПР-8 и самописцем ЛКД-4. В качестве вспомогательного-электрода использовали платиновый электрод. Потенциодинамические кривые снимали следующим образом: от стационарного потенциала после выдержки электрода в растворе 1 час, шли в анодную область до значения тока – 2мА, затем обратным ходом достигали потенциала коррозии, после чего заходили в глубоко катодную область до значения потенциала $E = -1,6$ В, и обратным ходом до значения тока, равного нулю, далее снимали ход анодной кривой до значения тока 2мА. Анодные кривые обрабатывались. Рассчитанные из катодных ветвей кривых значения скорости коррозии сплавов обобщены в таблице 1. Видно, что по коррозионной устойчивости заявляемый цинково-алюминиевый сплав, содержащий цирконий превосходит известный цинково-алюминиевый сплав с барием [2].

Таблица 1

Коррозионно-электрохимические характеристики цинково – алюминиевых сплавов, легированных цирконием, в среде электролита 3,0 %-ного NaCl

Предлагаемый сплав содержащий, мас.%	Содержание циркония в сплаве, мас.%	Скорость коррозии	
		$i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч
5% алюминия; 0,01 – 0,5% циркония; цинк - остальное	-	0,110	1,34
	0,01 Zr	0,032	0,39
	0,1 Zr	0,023	0,28
	0,5 Zr	0,018	0,22
55% алюминия; 0,01 – 0,5% циркония; цинк - остальное	-	0,038	0,29
	0,01 Zr	0,032	0,25
	0,1 Zr	0,026	0,20
	0,5 Zr	0,025	0,19
Известный сплав состава 5% Al; Zn-остальное, легированный барием по патенту ТУ № 276	-	0,110	1,34
	0,05 Ba	0,055	0,67
	0,1 Ba	0,058	0,70
	0,3 Ba	0,062	0,75

Изучение кинетики процесса окисления цинково – алюминиевых сплавов проводилось методом термогравиметрии с использованием специальной установки. Кинетику окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al с цирконием, в твердом состоянии исследовали при температуре 523K (табл. 2). Скорость окисления для исходного цинково-алюминиевого сплава Zn5Al составляет $2,10 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 523 K, а для сплава с 0,5 мас.% цирконием равняется $1,17 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при этом энергия активации окисления для исходного сплава составляет 128,84 кДж/моль, а для сплава с 0,5 мас.% цирконием 208,26 кДж/моль (таблица 2).

На основании проведенных исследований кинетики окисления цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с цирконием, в твердом состоянии установлены, что окисления сплавов подчиняется

гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. При окислении сплавов Zn5Al и Zn55Al соответственно с увеличением температуры отмечается плавное увеличение скорости окисления, а с увеличением количества добавки скорость окисления уменьшается.

Таким образом, легирование цирконием исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al уменьшает их окисляемость. Уменьшение скорости окисления сопровождается соответствующим увеличением величины кажущейся энергии активации во всех случаях. Видно, что по устойчивости к окислению заявляемый цинк-алюминиевый сплав, содержащий цирконий превосходит в 2 раза известный цинково-алюминиевый сплав с барием [2].

Таблица 2

Жаростойкость и твердость цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных цирконием, в твердом состоянии

Предлагаемый сплав содержащий, мас. %	Содержание циркония в сплаве, мас. %	Температура окисления, K	Истинная скорость окисления $\text{K} \cdot 10^{-4}, \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль	Твердость сплавов НВ, МПа
5% алюминия; 0,01 – 0,5% циркония; цинк - остальное	-	523K	2,10	128,84	454
	0,01 Zr	523K	1,99	135,88	582
	0,5 Zr	523K	1,19	187,84	772
55% алюминия; 0,01 – 0,5% циркония; цинк - остальное	-	523K	2,13	154,51	392
	0,01 Zr	523K	1,84	160,06	491
	0,5 Zr	523K	1,17	208,26	637
Известный сплав состава 5% Al; Zn-остальное, легированный барием по патенту TJ № 276	-	573K	2,30	140,24	370
	0,05 Ba	573K	2,50	91,95	570
	0,3 Ba	573K	4,05	28,18	760

Выбор циркония в качестве легирующего компонента цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al объясняется их положительным влиянием на физико-химические и механические свойства цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al (табл.2).

Добавки циркония (0,01...0,5 мас%) оказывают модифицирующее влияние на структуру исходных сплавов, то есть с ростом содержания циркония наблюдается уменьшение размера зёрен твердых

растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) и их глобуляризации.

Малые добавки циркония (0,01...0,05 мас. %), играя роль модификатора структуры, значительно глобуляризуют и измельчают структуру исходных цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, что приводит к улучшению их коррозионной стойкости. Большие добавки циркония (0,1-0,5 мас. %) являются нежелательными, так как огрубляют микроструктуру исходных цинково-алюминиевого сплава Zn5Al,

также при этом кристаллизуется из расплава интерметаллическая фаза неизвестного состава в виде крупных игольчатых выделений (Фиг. 1 и 2).

Заявляемый сплав имеет скорость коррозии в 2-3 раза меньше, чем у известного сплава. Снижение скорости коррозии на 50% позволяет сэкономить расход сплавного защитного покрытия также на 50%. При стоимости 1 тонны цинка 4000 \$ США и 50% экономии металла экономический эффект от его использования составляет $4000 \$ \cdot 50\% = 2000 \$$. При расходе 1000 тонны сплава экономия равно: $1000 \text{ тн} \cdot 2000 \$ = 2000 \text{ 000 } \$ \text{ США}$.

Пример расчета состава шихты для получения 1 кг сплава Zn5Al с цирконием, мас. %:

1000гр $\longrightarrow$ 100%

X $\longrightarrow$ 0,5%

$X = 1000 \cdot 0,5 / 100 = 5 \text{ гр}$

Zn – 945,25 гр.

Al – 49,75 гр.

Zr – 5 гр.

$945,25 + 49,75 + 5 = 1000 \text{ гр.} = 1 \text{ кг шихты.}$

Пример расчета на 100 гр. сплава Zn5Al:

100 гр. $\longrightarrow$ 0,5 гр. Zr

100 гр. – 0,5 гр. = 99,5 гр. Zn5Al

100 гр. $\longrightarrow$ 5 гр. Al

99,5 гр. $\longrightarrow$ X

$X = 99,5 \cdot 5 / 100 = 4,975 \text{ Al}$

100 гр. $\longrightarrow$ 95 гр. Zn

99,5 гр. $\longrightarrow$ X

$X = 99,5 \cdot 95 / 100 = 94,525 \text{ гр. Zn}$

Таблица 3

Zn5Al (2% Zr)

мас.%	Al + Zr, (гр.)= Лигатура Al + Zr	Zn, (гр.)
0,01	$4,9995 + 0,01 = 5,0095$	94,9905
0,1	$4,995 + 0,1 = 5,095$	94,905
0,5	$4,975 + 0,5 = 5,475$	94,525

Пример расчета состава шихты для получения 1 кг сплава Zn55Al с цирконием, мас. %:

1000гр $\longrightarrow$ 100%

X $\longrightarrow$ 0,5%

$X = 1000 \cdot 0,5 / 100 = 5 \text{ гр}$

Zn – 447,75 гр.

Al – 547,25 гр.

Zr – 5 гр.

$447,75 + 547,25 + 5 = 1000 \text{ гр.} = 1 \text{ кг шихты.}$

Пример расчета для получения 100 гр. сплава Zn55Al:

100 гр. $\longrightarrow$ 0,5 гр. Zr

100 гр. – 0,5 гр. = 99,5 гр. Zn55Al

100 гр. $\longrightarrow$ 55 гр. Al

99,5 гр. $\longrightarrow$ X

$X = 99,5 \cdot 55 / 100 = 54,725 \text{ гр. Al}$

100 гр. $\longrightarrow$ 45 гр. Zn

99,5 гр. $\longrightarrow$ X

$X = 99,5 \cdot 45 / 100 = 44,775 \text{ Zn}$

Таблица 4

Zn55Al (2% Zr)

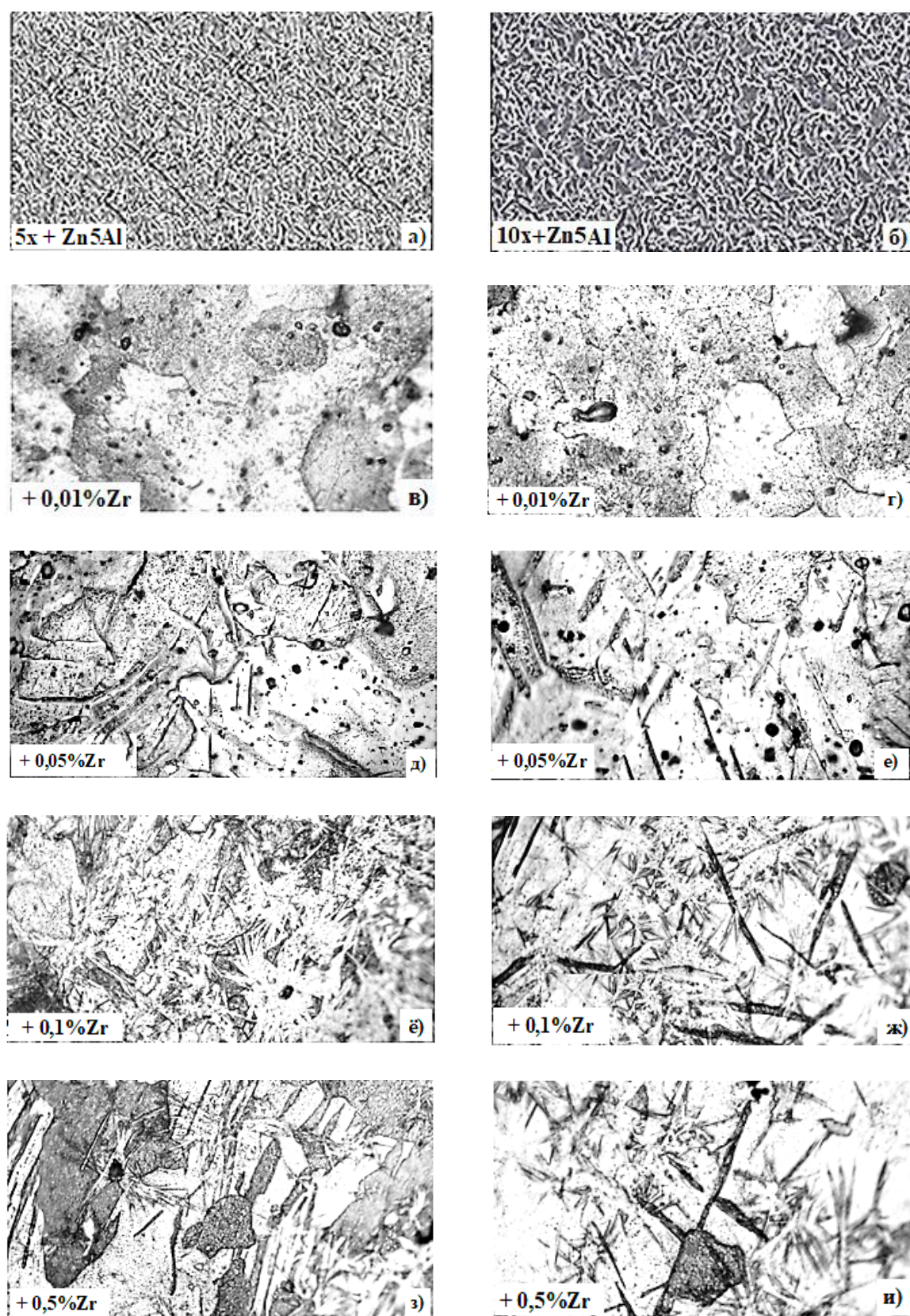
мас.%	Al + Zr, (гр.)= Лигатура (Al + Zr)	Zn, (гр.)
0,01	$54,9945 + 0,01 = 55,0045$	44,9955
0,1	$54,945 + 0,1 = 55,045$	44,955
0,5	$54,725 + 0,5 = 55,225$	44,775

Формула изобретения

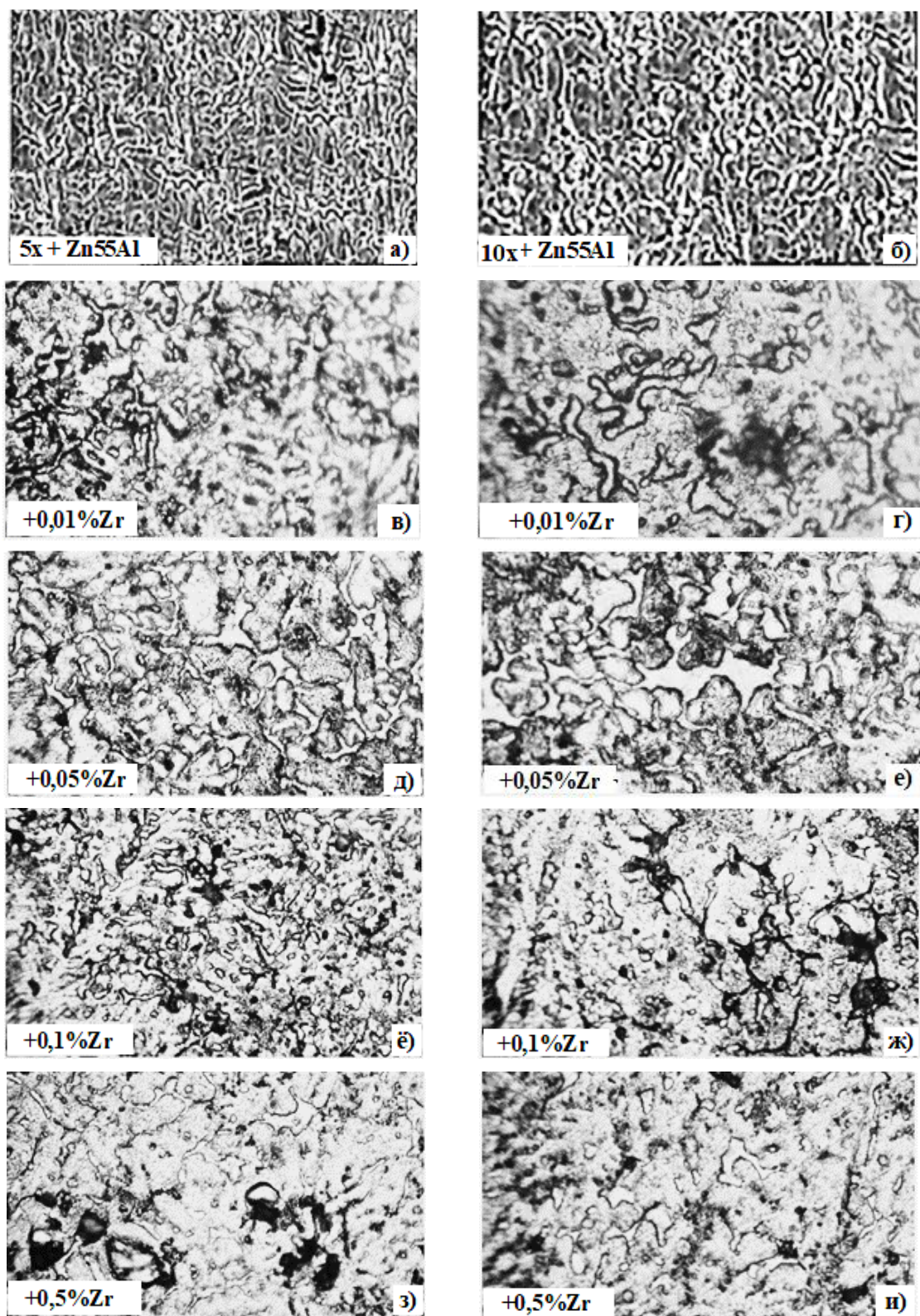
Цинковый сплав, содержащий алюминий, отличающийся тем, что дополнительно содержит цирконий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий	– 5,0-55,0
цирконий	– 0,01-0,5
цинк	– остальное

ЦИНКОВО-АЛЮМИНОВЫЙ СПЛАВ



Фиг. 1



Фиг. 2

Компьютерный набор: Нигораи А.