



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

1

(21) 2201743
(22) 18.10.2022
(46) Бюл. 192, 2023
(71)(73) Российско-Таджикский (Славянский)
университет (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Бердиев А.Э. (TJ); Шарифзода
Н.В. (TJ); Алиева Л.З. (TJ); Абдухоликова П.Н. (TJ);
Аминова Н.А. (TJ); Алихонова С.Дж. (TJ);
Давлатзода Ф.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 коррозион-
ной стойкости, а также в качестве коррозионностой-
ких покрытий стальных изделий, наносимых мето-
дом горячего цинкования.

2

Предложен сплав на основе цинка, содержа-
щий, мас. %:

алюминий – 1-4

медь – 0,5-1,5

один из элементов группы титан, ванадий, ни-
обий – 0,05-1,0

цинк и его примеси – остальное.

Технический результат - повышение коррози-
онной стойкости сплава при воздействии на него со-
левого тумана.

Предложенное техническое решение позволя-
ет получить защитные покрытия стойкие в агрессив-
ных атмосферных средах, а также против газовой
коррозии, что объясняется структурными изменени-
ями 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 коррозионностойких 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 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 получаемых из них покрытий на стальных изделиях, 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.

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 хлорид-содержащих 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.

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 титан, ванадий ниобий, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий – 1-4
медь – 0,5-1,5

один из элементов группы титан, ванадий ниобий – 0,05-1,0

цинк и его примеси – остальное.

Предлагаемый сплав имеет следующие электрохимические характеристики:

- рабочий потенциал $-0,982 \pm 1,103$ В;
- скорость коррозии $-124,4 \div -100,4$ г/м²·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 титан, ванадий ниобий способствует образованию на защищаемой поверхности защитных покрытий гидроксидной пленки что улучшает их пассивацию.

Ниже приведены влияние легирующих добавок на основные физико-химические свойства цинка, используемого при получении предложенного сплава.

Цинк с алюминием образует однофазный твердый раствор с содержанием алюминия 1,02 мас. % при эвтектической температуре. Свойства сплавов цинка с алюминием улучшаются с повышением содержания алюминия. Так, при 4 мас. % алюминия временное сопротивление возрастает почти в три раза и составляет около 300 мПа; удлинение возрастает при добавке алюминия с 5 до 30%; ударная вязкость – от 500 до 4000 кДж/м².

Легирующие цинка алюминием улучшает также литейные свойства и способствует измельчению структуры сплавов. При добавке алюминия уменьшаются насыщение цинковых расплавов железом при плавке в стальных и чугунных тиглях, а также прилипаемость сплава к пресс-форме, повышается температура рекристаллизации цинка и его стойкость против коррозии под напряжением.

Присадка меди повышает временное сопротивление и твердость цинка. При увеличении содержания меди растут температура рекристаллизации, усталостная прочность и обрабатываемость резанием, а также антифрикционные свойства и уменьшается межкристаллитная коррозия сплавов, ухудшается жидкотекучесть сплавов и заполняемость форм при литье.

Титан, ванадий и ниобий являясь модификаторами структуры цинка и его сплавов при плавке образуют первично кристаллизующие фазы, изоморфные с основой сплава, присутствуя в расплаве в виде металлических тугоплавких примесей ограниченно растворяющихся в металле основе (цинка) способствуют измельчению кристаллической структуры литого цинка и его сплавов. Добавки 0,05-0,15% титана, ванадия и ниобия значительно измельчают зерно цинка, результатом чего является рост его механических свойств и коррозионной стойкости.

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 (97,5% Zn), вводили расчетное количество лигатуры цинк-медь (содержание меди 5%), алюминия марки А7 и лигатуры алюминия, содержащие по 2 мас. % титана, ванадия и ниобия. После выравнивания состава по объему расплава проводили рафинирование хлористым цинком или хлористым аммонием в количестве 0,2% от массы расплава. Далее отстаивая в течение 10-15 мин расплав, производили разливку образцов при температуре 450-480 °С. Химический состав, скорость коррозии и электрохимический потенциал свободной коррозии сплавов приведены в таблице.

Исследование коррозионно-электрохимического поведения цинковых сплавов, легированного одним элементом из группы титан, ванадий, ниобий 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 и вспомогательный – платиновый электрод.

Исследование коррозионных и электрохимических свойств 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 цинка, численное значение которого составляет 1.22 г/А·час. Воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялся $\pm 2 \div \pm 5$ мВ, а плотность тока коррозии составляла $(0,001 - 0,005) \cdot 10^{-2}$ А/м².

Как видно из таблицы, сплавы NN2-7, содержащие титан, ванадий, ниобий в заявленных пределах, имеют высокие электрохимические характеристики, причем наибольшее значение рабочего потенциала имеет сплав N7. 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.

Коррозионно-электрохимические характеристики цинковых сплавов с титаном, ванадием и ниобием, в среде электролита 3%-ного NaCl

№ п/п	Химический состав сплавов, мас. %	Потенциал свободной коррозии, В (х.с.э.)	Скорость коррозии
			$K \cdot 10^3$, г/м ² ·час
1	Известный сплав (прототип) по ГОСТу 25140-93: Al – 4.0 Cu – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,103	112,2
2	Предлагаемый сплав: Al – 4.0 Cu – 1.0 Ti – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,070	104,3
3	Al – 4.0 Cu – 1.0 Ti – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,031	109,8
4	Al – 4.0 Cu – 1.0 V – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,047	102,3
5	Al – 4.0 Cu – 1.0 V – 1.0 Zn и примеси – остальное	1,012	109,8
6	Al – 4.0 Cu – 1.0 Nb – 0.05 Zn и примеси – остальное	1,017	107,3
7	Al – 4.0 Cu – 1.0 Nb – 1.0 Zn и примеси – остальное	0,982	100,4

Механизм действия титана, ванадия и ниобия на коррозионно-электрохимические свойства исходного сплава (прототип) заключается в изменении микроструктуры сплавов путём измельчения первичных выделений фаз в процесс их кристаллизации из расплава и последующего затормаживания их роста. Титан, ванадий, ниобий, являясь известными модификаторами структуры сплавов, широко используются в процессе плавки и литья алюминиевых сплавов. В нашем случае модифицирующая их способность использовалась 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 дешевые протекторы защиты от коррозии стальных конструкций и защитных покрытий 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 и продления их срока эксплуатации. Рост 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 $100\text{тн} \times 400\$ = 400\,000\$$ США.

Формула изобретения

Цинковый сплав, содержащий алюминий и медь, отличающийся тем, что дополнительно содержит один из элементов группы, титан, ванадий, ниобий при следующем соотношении компонентов, мас. %:

алюминий	- 1-4
медь	- 0,5-1,5
один из элементов группы	
титан, ванадий, ниобий	- 0,05-1,0
Цинк и его примеси	- остальное.

Компьютерный набор: Нигораи А.

Заказ	Тираж	Подписное
Национальный патентно-информационный центр РТ 734042, г. Душанбе, ул. Айни, 14а		