



ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ

ВЕДОМСТВО

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

1

(21) 2301791

(22) 31.01.2023

(46) Бюл. 194, 2023

(71)(73) Институт технологий инновационного менеджмента в городе Куляб

(72) Мирмухамедов М.М. (TJ); Шохиён А.Н. (TJ); Шохиён Ф.А. (TJ); Шарипов Дж.Х. (TJ); Ганиев И.Н. (TJ); Амрохонов А.С. (TJ); Хакимов И.Б. (TJ); Рахимов Ф.А. (TJ); Обидов З.Р. (TJ).

(54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**

(56) 1. Малый патент Республики Таджикистан. Цинк-алюминиевый сплав. 2009, №TJ 276.

2. Малый патент Республики Таджикистан. Цинк-алюминиевый сплав. 2011, №TJ 422.

2

3. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / Пер. с англ.— под общ. ред. И.Н. Фридляндера.— М.: Металлургия, 1979.— 604 с.

(57) Изобретение относится к области металлургии, в частности к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

Цель изобретения — улучшение анодной устойчивости сплава-покрытия к коррозионным воздействиям, что достигается дополнительным введением в цинк-алюминиевый сплав иттрий или неодим. Сплав на основе цинка содержит, мас. %: алюминий 0.5-55; иттрий или неодим 0.005-0.5; цинк — остальное. Скорость коррозии сплавного покрытия — 0.10-0.18 г/м²·ч.

Изобретение относится к области металлургии, в частности к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве анодного сплавного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

Известен сплав на основе цинка, содержащего мас. %: алюминий 5.0-55; стронций или барий 0.005-0.3; цинк – остальное [1].

Прототипом является сплав на основе цинка следующего химического состава: 5-55 мас. % алюминия; 0.1-0.5 эрбий, остальное-цинк [2].

Однако покрытия из известных сплавов не обеспечи-

вают стабильной защиты стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозии, так как имеют более низкую устойчивость к коррозионным воздействиям.

Цель изобретения – улучшение анодной устойчивости сплава-покрытия к коррозионным воздействиям, что достигается дополнительным введением в цинк-алюминиевый сплав иттрием или неодимом. Сплав на основе цинка содержит, мас. %: алюминий 0.5-55; иттрий или неодим 0.005-0.5; цинк – остальное. Скорость коррозии сплавного покрытия – 0.10-0.18 г/м²·ч (таблица).

Таблица

Содержание компонентов в сплаве, мас. %			Коррозионно-электрохимические свойства				Скорость коррозии	
Al	Y или Nd	Zn	-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	<i>i</i> _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
			B				A/м ²	г/м ² · ч
Предложенный								
0.5	0.005	остальное	0.992	1.002	0.874	0.890	0.042	0.51
22	0.1	- // -	0.968	0.980	0.863	0.877	0.031	0.32
55	0.5	- // -	1.080	1.100	0.990	0.998	0.055	0.67
Оптимальный								
0.5	0.01	остальное	0.895	0.901	0.685	0.705	0.012	0.15
22	0.05	- // -	0.887	0.896	0.670	0.693	0.009	0.10
55	0.1	- // -	0.983	1.088	0.765	0.795	0.015	0.18
Известный								
5	-	остальное	1.100	1.115	0.965	0.980	0.109	0.33
55	-	- // -	1.020	1.210	0.900	1.060	0.040	0.31

Данные таблицы свидетельствуют о преимуществе предложенного оптимального состава сплава перед известным [2].

Диаграмме состояния системы Zn-Al посвящено значительное число исследований, выполненных методами физико-химического анализа [3]. Эти исследования были выполнены методами микроструктурного анализа, дифференциальной записи кривых нагрева и охлаждения сплавов, а также методами измерения электросопротивления для сплавов и постоянной кристаллической решетки твердого раствора Zn в Al при высоких температурах. Область Al+ZnAl очень узкая, и её пределы точно не установлены. Однако с повышением температуры растворимость цинка резко возрастает с образованием непрерывного ряда твердых растворов с ГЦК-решеткой. При этом все фазы имеют одинаковую структуру и отличаются только параметрам решетки [3].

Цинк-алюминиевые сплавы (Zn0.5Al, Zn5Al, Zn22Al, Zn55Al) являются основы защитных покрытий изделия из стали и чугуна. Цинк и алюминий не имеют аллотропических превращений, а имеют по одну модификацию. Растворение добавок происходит в основном на атомном уровне. Оно может изменять параметры атомно-кристаллической решетки основы. Растворение выбранного элемента в данной основе всегда повышает характеристики её прочности, пластичности и т.д. Пластичность цинкового сплава зависит от двух критериев: предельной растворимости α и критерия распределения $\omega = \alpha/\beta$. Критерий ω определяет характер распределения легирующего элемента в структуре сплава. Этому критерию отвечает алюминий и элемент из группы РЗМ (скандий или церий), который являются экономически целесообразны легирующих добавок Zn-Al сплавов. Коррозионная стойкость полностью определяется защитным

действием фазы, обогащенной Al, то есть выше стойкости Zn или цинковой фазы, обогащенной цинком. В этой связи признается целесообразным увеличение содержания Al в Zn сплаве и переход по фазовому составу к α -твердому раствору согласно диаграмме состояния [3], что повышает его коррозионную стойкость.

С учётом вышеизложенного, для разработки новых анодных защитных покрытий был выбран эвтектидные, эвтектические и промежуточные сплавы цинка с алюминием и оптимальным содержанием в него легирующего компонента (по 0.01-0.1 мас.% иттрия или неодима) (таблица). Поскольку разработанные покрытия из этих сплавов показывают анодную устойчивость к любым коррозионным агрессивным средам, что объясняется быстрым заполнением пор продуктами коррозии цинка с алюминием и редкоземельными металлами (Y, Nd).

Коррозионное поведение сплавов определяется их химическими и фазовыми составами и при этом фазовый состав зависит от физикохимии взаимодействия компонентов сплава. Легирующий элемент сплава однозначно играет роли структурообразователя либо модификатора. Несмотря на количество наличий фаз в составе сплавов модификатор воздействует на площади различных фазовых включений. В данном случае, добавки редкоземельных металлов (Y или Nd) играют роли модификатора структуры базовых цинк-алюминиевых сплавов. Механизм влияния модификатора-РЗМ (Y или Nd) обуславливается тем, что сложившись по граням появляющихся зёрен во времени затвердевания сплава затрудняют явление рекристаллизацию или фазовых коагуляцию, что препятствует возрастанию зерен и, укрепляя грани, тормозят кинетики процесса их рекристаллизации. Структуры продуктов коррозии в случае диспергирования целиком перекрывают небольшую по значению межкристаллитную прослойку и обостряют пассивность сплавов по механизму коррозионной стойкости покрытия.

На основании выполненных экспериментальных исследований микроструктуры легированных цинк-алюминиевых сплавов с РЗМ (Y или Nd) установлено, что добавки иттрия или неодима (0.01-0.1 мас.%) оказывают сильное модифицирующее влияние на структуру Zn-Al сплавов, то есть с ростом содержания легирующего компонента наблюдается уменьшение размера зёрен твердых растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) и их глобуляризации. Наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрируются при сравнении исследованных сплавов. Введение в цинк-алюминиевые сплавы иттрия или неодима приводит к росту граничных потенциалов питтинговой коррозии (таблица). Сравнения Zn-Al сплавов обработанных РЗМ показало, что сплавы с иттрием или неодимом (0.01%) характеризуются более мелкой структурой, чем исходные Zn-Al сплавы, что подтверждается установленным значением скорости коррозии для

легированных Zn-Al сплавов со скандием или церием.

Цинк-алюминиевые (анодные) сплавы обладают существенное различие от других анодных материалов, содержащееся в формировании на поверхностной стороне фазовые слои, составляющее из оксидов толстой толщины. Анодное поведение сплавного электрода определяет этот слой, следовательно, можно охарактеризовать как систему металлооксидов с электропроводимостью основы и фазового оксидного слоя и необычно с большой величины потенциала. Отдельные ионы празеодима, входящие в составе Zn-Al сплавов смогут изменять активность поверхности в зависимости от электродных реакций и перераспределяются при их скорости.

Промежуточный сплав по составу, присоединяющимся к грани перехода от зоне растворимости легирующих элементов в базовых сплавах недалеко к эвтектики из твёрдых растворов и интерметаллических соединений преимущественно соответствуют изменением в свойствах. Отсюда, коррозионное поведение сплавов устанавливается растворимостью продуктов химической и электрохимической коррозии компонентов сплава. Добавки иттрия или неодима к цинк-алюминиевым сплавам очень результативны, особенно малые добавки 0.01-0.1 мас.% эффективно улучшает коррозионную стойкость сплавов (таблица), что обуславливается модифицирующими воздействиями на структуру твёрдых растворов на основе цинка, а также уплотнением защитного слоя оксидов или же ростом истинной поверхности анода низкорастворимого продукта процесса окисления. Некоторые ионы из этих металлов, входящие в состав сплавов, могут менять активность поверхности по отношению к электродным реакциям, в результате чего перераспределяются их скорости. Единственными отличительными чертами для сравнения редкоземельных металлов – иттрия с неодимом как легирующих добавок цинк-алюминиевых сплавов в плане разработки защитного покрытия изделий из стали и чугуна является следующее: иттрий по сравнению неодима имеет положительное значение электродного потенциала ($E = -2.372\text{В} \leftrightarrow 2.431\text{В}$, соответственно), что придает сплаву-покрытию более привлекательный декоративный вид, чем неодима.

Каждую смесь, состоящую из цинка, алюминия и его соответствующие лигатуры с иттрием (7% Y) или неодимом (10% Nd), сплавляют при 700-8500С в шахтных печах электрического сопротивления типа СШОЛ. Расплав перемешивают, снимают шлак, и отбирают пробу для химического анализа и исследования коррозионно-электрохимических свойств. Образцы для исследования коррозионно-электрохимических свойств имели цилиндрическую форму высотой 100-120мм и диаметром 8-10мм. Исследования проводили в среде 3%-ного раствора NaCl с pH=7.3, потенциодинамическим методом на потенциостате ПИ-50.1.1 со скоростью развертки

потенциала 2мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного – платиновый электрод. Потенциодинамические кривые снимали следующим образом: от стационарного потенциала, который снимали после выдержки электрода в растворе 1 час, шли в анодную область до значения тока – 5мА, за

тем обратным ходом достигали потенциала коррозии, после чего заходили в глубоко катодную область до значения $E = -1.4$ В, и обратным ходом до значения тока, равного нулю, далее снимали ход анодной кривой до значения 5мА. Анодные кривые обрабатывались. Основные коррозионно-электрохимические характеристики снятие с анодных потенциодинамических кривых обобщены в таблице.

Формула изобретения

Сплав, содержащий цинк и алюминий, отличающийся тем, что дополнительно содержит иттрия или неодима при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Алюминий	–	0.5-55.0
Иттрий или неодим	–	0.005-0.5
Цинк	–	остальное

Компьютерный набор: Алиева Л..