

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

ОБИДОВ Зиёдулло Рахматович

**КОРРОЗИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

**05.17.03 – технология электрохимических процессов
и защита от коррозии**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук,
академик АН Республики
Таджикистан, профессор
И.Н. Ганиев

Душанбе - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА	
ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ,	
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ	
МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы).....	13
1.1. Структурообразование сплавов в системах Zn-Al, Al-Zn-Sc(Y,Ce, Pr,Nd), Al-Zn-Be(Mg,Ca,Sr,Ba) и характеристики оксидных фаз.....	13
1.2. Теплофизические свойства цинка, алюминия и редкоземельных металлов.....	35
1.3. Особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения цинк-алюминиевых сплавов.....	43
1.4. Цинк-алюминиевые сплавы в качестве защитного покрытия.....	51
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи	53
ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	
ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ	
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ	
IIА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	54
2.1. Исходные материалы, синтез и химический анализ сплавов.....	54
2.2. Методики исследования электрохимических свойств сплавов.....	62
2.3. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов Zn ₅ Al и Zn ₅₅ Al, легированных скандием, иттрием и эрбием в кислых, нейтральных и щелочных средах.....	65
2.4. Влияние pH среды на анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием, празеодимом и неодимом.....	88
2.5. Потенциодинамическое исследование цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами IIА группы периодической таблицы.....	98
2.6. Обсуждение результатов.....	112

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ	123
3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления.....	123
3.2. Окисление цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, в твердом состоянии.....	128
3.3. Окисление цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии.....	147
3.4. Окисление цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами ПА группы периодической таблицы	165
3.5. Обсуждение результатов.....	190
ГЛАВА 4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ.....	198
4.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения».....	198
4.2. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием.....	201
4.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом и неодимом.....	222
4.4. Температурная зависимость теплоемкости и калориметрическое определение энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами ПА группы периодической таблицы.....	243
4.5. Обсуждение результатов.....	254
ВЫВОДЫ.....	263
ЛИТЕРАТУРА.....	267
ПРИЛОЖЕНИЕ I.....	283
ПРИЛОЖЕНИЕ II.....	287

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении. Причиной, определяющей «время жизни» сплавов, являются продукты их химических и электрохимических реакций с компонентами окружающей среды. Потребность понимать и предсказывать эти процессы взаимодействия сплавов представляет огромный научный и практический интерес. Мировые потери металлов от коррозии велики и составляют более 20 млн т/год. Многообразие и сложность химических и электрохимических процессов, протекающих в многокомпонентных металлических системах при контакте с окружающей средой, не позволяют говорить о законченной термодинамической и кинетической теории процессов [1].

Черная сталь – основа промышленности, к сожалению, подвержена коррозии, поэтому надежная защита от неё является одним из эффективных путей снижения потерь металла. По оценкам, каждые 90 секунд в мире одна тонна стали превращается в ржавчину. Надежная защита от коррозии металлических конструкций должна обеспечивать их долговечную и безопасную эксплуатацию и не требовать при этом периодического повторения.

Примерно половина производимого цинка используется в качестве покрытий для защиты от коррозии стальных конструкций и изделий. В настоящее время промышленность располагает современными методами и средствами для нанесения цинковых покрытий. Физико-химические свойства цинка позволяют успешно применять его для получения защитных цинковых покрытий [2-6].

В последнее время на рынке все чаще стали появляться стальные конструкции с гальфановыми покрытиями, представляющими собой сплавы цинка с 5 и 55 мас.% алюминия (Гальфан I и II, соответственно). В настоящее время Гальфан I известен, как самая передовая технология в области оцинкования, как с точки зрения химико-физических характеристик этого

покрытия, так и с точки зрения его качества [7].

Сплавы цинка и алюминия являются основой многих коррозионностойких сплавов и защитных покрытий. Дальнейшее повышение коррозионной стойкости цинк-алюминиевых покрытий достигается легированием третьим элементом. В частности, в работе [8] показано положительное влияние щелочноземельных металлов на коррозионную устойчивость указанных сплавов в среде 3%-ного раствора NaCl. Также, при совместном введении титана, алюминия и меди скорость коррозии цинкового покрытия удается уменьшить от 10 до 3-6 мкм/год; добавка одновременно алюминия и титана снижает её до 1-2 мкм/год [6].

На основе анализа имеющихся в литературе и в сети Интернет сведений сделано заключение о необходимости легирования цинк-алюминиевых (гальфановых) сплавов (Zn5Al и Zn55Al) бериллием, магнием, щелочноземельными (ЩЗМ) и редкоземельными (РЗМ) металлами, и изучения их коррозионно-электрохимических и физико-химических свойств с целью повышения коррозионной устойчивости данных сплавов, предназначенных в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

В настоящей работе обобщены результаты исследования автора, посвященные исследованию влияния добавок РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы на коррозионно-электрохимические свойства и физикохимия сплавов Zn5Al и Zn55Al, предназначенных в качестве анодных защитных покрытий стальных конструкций, изделий и сооружений.

Тема диссертационной работы входило в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015 г.» и в «Программу внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015 г.».

Исходные материалы, синтез сплавов и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали цинк и магний металлический марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатур с РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы (2 мас.% Sc и Be, 7 мас.%

Y и 10 мас.% Ce, Pr, Nd, Er, Ca, Sr, Ba). Взвешивание шихты производили на аналитических весах APB-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Из указанных металлов были получены сплавы в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650–750°C. После выдержки до 30 мин при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Перед исследованием образцы сплавов очищали от образующегося оксида. Химический состав указанных сплавов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Для изучения коррозионно-электрохимических свойств и физикохимия полученных сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), использовали следующие современные методы исследования и приборы:

- методы микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализа элементного состава синтезированных сплавов на приборе SEM (в Открытом университете г.Маджлиси Исфохана Исламской Республике Иран);
- потенциостатический метод исследования анодных характеристик сплавов в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50.1.1;
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления сплавов в твердом состоянии;
- метод рентгенофазового анализа продуктов окисления исследованных сплавов;
- исследование теплофизических характеристик сплавов в режиме «охлаждения».

Целью и задачами диссертационной работы является разработка оптимального состава цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, предназначенными в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

В соответствии с поставленной целью, в диссертационной работе решены следующие задачи:

- исследование коррозионно-электрохимических характеристик цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды;
- изучение микроструктуры и влияния легирующих добавок на структуру и свойства легированных сплавов;
- исследование закономерностей высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в воздушной среде;
- определение фазовых составов продуктов окисления указанных сплавов и их роли в механизме окисления;
- модернизация установки для измерения удельной теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения»;
- исследование теплофизических свойств сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами различного состава, и установление закономерности изменения теплофизических свойств сплавов в интервале температур 300÷650 К;
- расчет термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) сплавов систем Zn5Al-РЗМ (Be, Mg, ЩЗМ) и Zn55Al-РЗМ (Be, Mg, ЩЗМ) в зависимости от температуры;
- изучение энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием различной концентрации;
- выбор оптимальных составов разработанных сплавов и проведение опытно-промышленных испытаний.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований:

- установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и

элементов ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды;

- выявлены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы в твердом состоянии;

- установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих РЗМ и элементы ПА группы периодической таблицы, и показана их роль в механизме окисления;

- определены закономерности изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функции двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al и тройных сплавов систем Zn5Al-Be (Mg, ЩЗМ, РЗМ) и Zn55Al-Be (Mg, ЩЗМ, РЗМ);

- получены уравнения, описывающие изменения энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимального состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, отличающихся коррозионной стойкостью и защитой их патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран.

Разработанные оптимальные составы цинк-алюминиевых сплавов защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран и проведены их опытно-промышленные испытания в качестве анодных защитных покрытий на изделиях из стали в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлиси Исфохана Исламской Республики Иран. Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет 8.1\$ на 1 м² защищаемой поверхности.

Разработанная экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан № TJ 510) используется в

научных и учебных процессах на физическом факультете Таджикского национального университета, в Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими и в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик и микроструктуры цинк-алюминиевых сплавов с РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы;
- закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления твердых сплавов Zn_{5Al} и Zn_{55Al} , легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы в зависимости от концентрации легирующего компонента и температуры;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами при высоких температурах;
- закономерности изменения теплофизических характеристик (скорости охлаждения сплавов от времени, коэффициент теплоотдачи, удельной теплоемкости) и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) цинк-алюминиевых сплавов Zn_{5Al} и Zn_{55Al} в зависимости от температуры и концентрации легирующего компонента;
- результаты калориметрического определения энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, нахождении способов и решении поставленных задач, модернизации установки, подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях, статистической обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов, имеющихся в литературе экспериментальным данным и теоретическим представлениям. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и форумах:

международных: VI Междунар. конф. «Нумановские чтения», Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2009); IV Междунар. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», Таджикский технический университет (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2010); 1st, 2nd and 3rd Intern. conf. and simp. on «Materials heat treatment», Islamic Azad University (Iran, Isfahan, Majlesi Branch, 2010, 2011, 2012); 17th Intern. conf. on «Solid compounds of transition elements» (France, Annecy, 2010); IX Intern. conf. on «Crystal chemistry of intermetallic compounds», Ivan Franko Nation University of Ukraine (Львов, 2010); Междунар. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Абишевские чтения, Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); IV Междунар. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Украина, Днепрпетровск, 2011); VII Междунар. конф. «Восточное партнерство» (Польша, 2011); Intern. conf. on «Euromat-2011» (France, Montpellier, 2011); V Междунар. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); Междунар. конф. «Перспективные разработки науки и техники» (Прага, 2011); Междунар. конф. «Достижения высшей школы» (Россия, Белгород, 2011); Междунар. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», Таджикский национальный университет (ТНУ) (Душанбе, 2011); Intern. simp. on «Calorimetry and thermal effect in catalysis» (France, Montpellier, 2012); Междунар. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», ТюмГНГУ (Россия, Тюмень, 2013); Междунар. конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази,

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); Междунар. форум «Молодежь – интеллектуальный потенциал развития страны», Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан (ПрРТ); Технологический университет Таджикистана (ТУТ) и Компания «РОССОТРУДНИЧЕСТВО» в Республике Таджикистан (Душанбе, 2015); Междунар. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», посвящ. Дню науки в Туркменистане (Ашхабад, 2015); Всероссийской междунар. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону», ТюмГНГУ (Тюмень, 2015).

республиканских: «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2009, 2011); «Молодежь и современная наука», Комитет молодежи, спорта и туризма при ПрРТ (Душанбе, 2009, 2010, 2011); «Прогрессивные методы производства», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2009); «Инновационные технологии в науке и технике», ТУТ (Душанбе, 2010); «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии», Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С.Айни (Душанбе, 2010); «Академик М. Осими и развитие образования», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); «Проблемы современной координационной химии», ТНУ (Душанбе, 2011); «Пути инновационного совершенствования обучения технологических дисциплин в учебных заведениях», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2011); «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», ТТУ (Душанбе, 2011); «Из недр земли до горных вершин», ТГМУ (Чкаловск, 2011); «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», ТНУ (Душанбе, 2011); «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методики их преподавания», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2012); «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан» (Душанбе, 2012); «Актуальные проблемы современной науки», посвящ. 70-летию Победы в Великой Отечественной Войне, Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе (Душанбе, 2015);

«Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2015).

Публикации. Результаты работы отражены в 67 научных публикациях, из которых 2 монографии, 29 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан: «Физикохимия поверхности и защита материалов», «Журнал прикладной химии», «Журнал физической химии», «Теплофизика высоких температур», «Известия вузов. Цветная металлургия», «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)», «Современный научный вестник», «Oriental Journal of Chemistry», «Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology», «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник Таджикского технического университета» и в 36 материалах международных и республиканских конференций, а также получено 9 малых патентов Республики Таджикистан и 1 патент Исламской Республики Иран.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из четырёх глав, включает введение, обзор литературы, три главы экспериментального материала, выводы, список литературы и приложений. Диссертация изложена на 300 страницах компьютерного набора, включая 115 таблиц, 162 рисунок и 171 наименование литературных источников.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С БЕРИЛЛИЕМ, МАГНИЕМ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ (обзор литературы)

1.1. Структурообразование сплавов в системах Zn-Al, Al-Zn-Sc(Y, Ce, Pr, Nd), Al-Zn-Be(Mg, Ca, Sr, Ba) и характеристики оксидных фаз [9-37]

Диаграмме состояния системы Zn-Al посвящено значительное число исследований, выполненных различными методами физико-химического анализа, которые противоречат друг друга [9-13]. Наиболее достоверные результаты приведены в работе [14]. В соответствии с этой диаграммой (рис. 1.1) при кристаллизации происходят невариантные превращения: эвтектическое (при 455⁰С) и эвтектоидное (при 236⁰С). Растворимость цинка в твердом алюминии:

Температура, ⁰С 77 127 177 227 275 327 340 351.2 340 443

Растворимость Zn в Al:

% (по массе)..... 2.5 6.2 11.5 18.0 31.6 43.5 49 61.3 69.5 70.0

% (ат.)..... 1.25 2.8 5.5 8.0 15.9 24.0 28.8 38.7 47.9 49.3

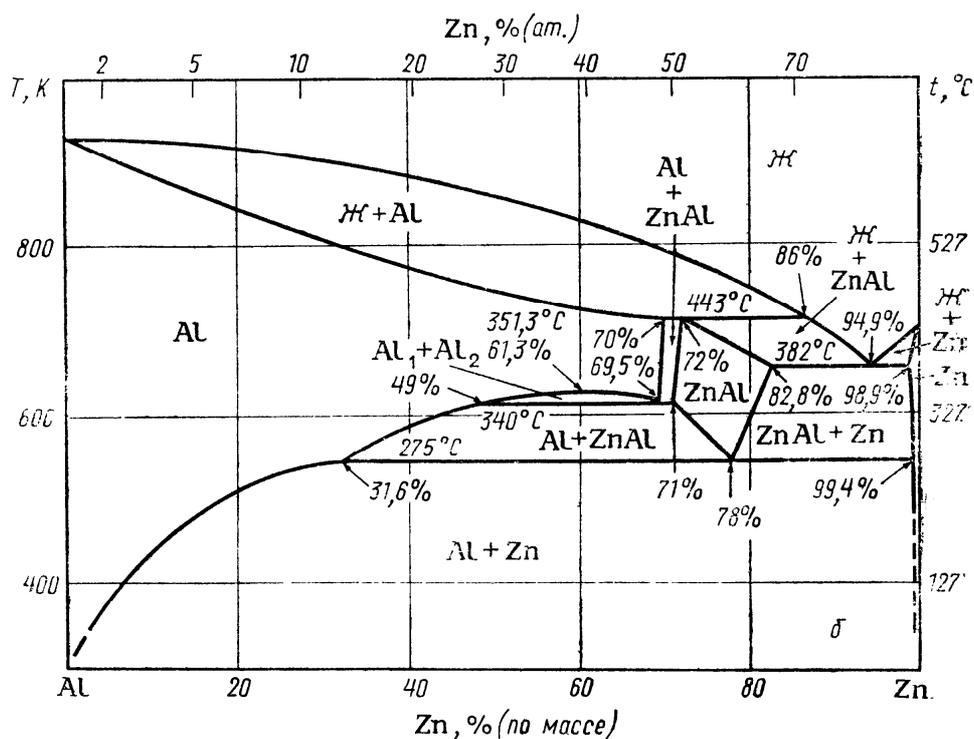


Рисунок 1.1. Диаграмма состояния системы Al-Zn [14].

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 [14].

Таким образом, Zn и Al не имеет 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 ряд элементов, который являются экономически целесообразны добавок цинкового сплава. 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 (рис. 1.1.), что повышает его коррозионную стойкость, а также позволяет снизить толщину покрытия. Однако при этом возникает опасность пассивации алюминиевой составляющей сплава. В связи с этим, в работе рассматривается возможность активации Al составляющей сплава путем введения в его состав микродобавок третьего компонента.

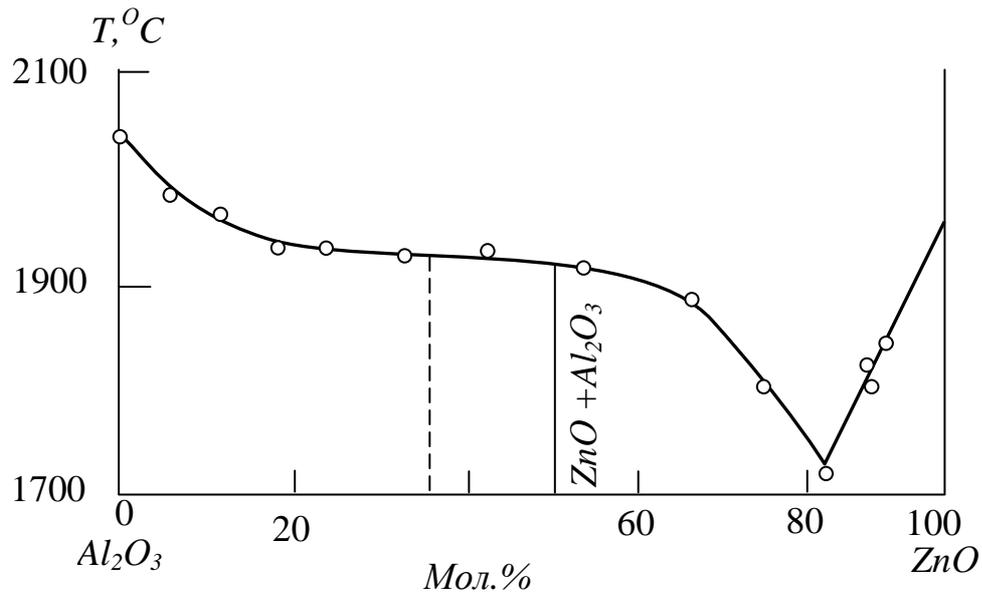
Характеристики оксидных фаз в системе ZnO-Al₂O₃. Частная система более сложных систем, имеющих значение для металлургии Zn [15], латуни, шлаки и огнеупоры (таблица 1.1). Заимствованная нами из справочника [16] ориентировочная диаграмма фазовых равновесий системы Al₂O₃-ZnO

представлена на рисунке 1.2.

Таблица 1.1

Кристаллические фазы системы ZnO-Al₂O₃ [16]

Соединение	Плотность, г/см ³	Форма кристаллов	N _q	N _p	2V _o ^o	Двуупре-ломление	Оптический знак	Цвет	Слайность	Погасание
ZnO	5.53 - 5.7	Призмы гексагональные	2.02	2.00	0	0.016	+	Красный	120	Прямое
ZnO·Al ₂ O	4.58	Кубическая система, октаэдры	1.80	-	-	-	-	-	(Ш)	-

Рисунок 1.2. Диаграмма фазовых равновесий системы ZnO-Al₂O₃ [16].

При распаде нестехиометрической шпинели между 750-1200°C обнаружены соединения, богатые глинозёмом: 4ZnO·11Al₂O₃ с гексагональной структурой ($a=5.678$, $c=13.72$ Å) и 6ZnO·94Al₂O₃ кристаллизующейся в моноклинной сингонии ($a=9.30$, $b=5.63$, $c=12.10$ Å, $\beta=100^{\circ}49$), а также для составов с соотношением Al₂O₃:ZnO>99 обнаружена Θ - фаза, принадлежащая к моноклинной сингонии ($a = 5.62$, $b = 2.91$, $c = 11.78$ Å, $\beta = 104^{\circ}09$) [41].

Структурообразование сплавов в системах Al-Zn-Sc(Y, Ce, Pr, Nd) и характеристики оксидных фаз [16-20]

Структурообразование сплавов в системе Al-Zn-Sc. В системе не обнаружено тройных соединений, а также твёрдых растворов значительной протяженности. Установлен ряд двухфазных равновесий между соединениями систем Al-Sc и Zn-Sc [17]. Кристаллизация всех сплавов заканчивается при температуре перитектической горизонтали при 643К. Растворимость цинка в соединении Al₃Sc составляет 7 ат.%. При комнатной температуре все сплавы разреза двухфазны, имеют незначительную взаимную растворимость [17]. Координаты инвариантных превращений системы Al-Zn-Al₂Sc обобщены в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Характеристики инвариантных равновесий
сплавов системы Al-Zn-Al₂Sc [17]

Инвариантная точка	Равновесия	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равновесия, К
		Al	Zn	Sc	
e ₁	L = Al+Zn	11.3	88.7	-	644
e ₂	L = Zn+ScAl ₂	6.7	90.0	3.3	663
p ₁	L+Al ₂ Sc = ScAl ₃	76.0	-	24.0	1603
p ₂	L+Al ₃ Sc = Al	99.64	-	0.36	927
E ₁	L = Al+Zn+Al ₃ Sc	10.0	88.3	1.7	640
P ₁	L+Al ₂ Sc = Zn+Al ₃ Sc	14.0	84.0	2.0	643

Таким образом, система Al-Zn-Al₂Sc представляет собой тройную эвтектическую систему с одним четырехфазным перитектическим превращением L+Al₂Sc=Zn+Al₃Sc, протекающим при температуре 643К (таблица 1.2) [17].

Характеристики оксидных фаз в системе $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Система в субсолидусной области изучена Шнейдером, Ротом и Уорингом [16]. Диаграмма фазовых равновесий данной системы построена (рисунок 1.3) Тороповым и Васильевой [16].

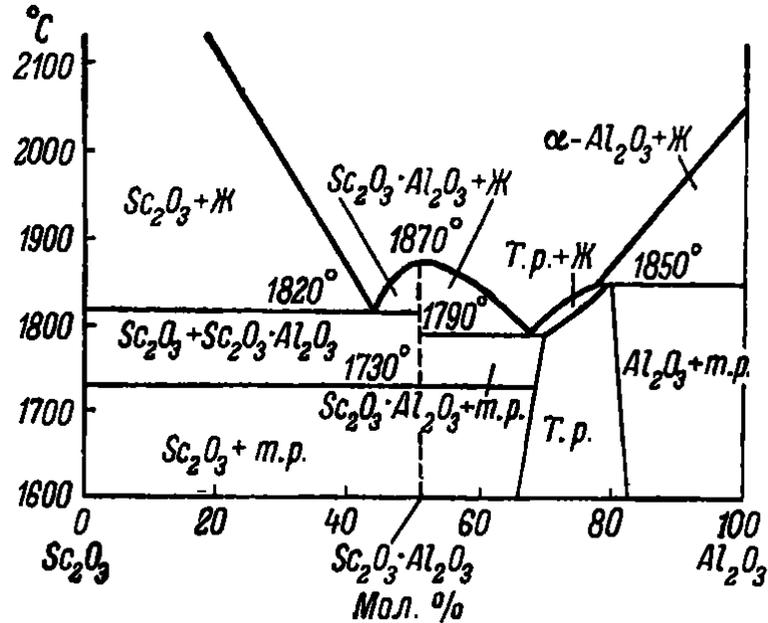


Рисунок 1.3. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16].

Авторы [16] обнаружили соединение перовскитового типа ScAlO_3 , устойчивое от точки плавления (1870°) до температуры 1730° , ниже которой диссоциирующее на Sc_2O_3 и твердый раствор. Этот твердый раствор, по-видимому, с ромбоэдрической ячейкой и не выясненной до сих пор структурной принадлежностью существует как в субсолидусной области (приблизительно 35-60 мол.% Al_2O_3), так и в примыкающей к ликвидусу области (65-80 мол.% Al_2O_3) [16].

Твердые растворы в области, примыкающей к Sc_2O_3 , были обнаружены Шнейдером с сотрудниками. Это кубические твердые растворы, характерные для оксидов редкоземельных элементов. В высокотемпературной области Торопов Н. и Васильева В. таких твердых растворов не обнаружили. Они получили соединение ScAlO_3 в метастабильном состоянии путем кристаллизации переохлажденных расплавов [16].

Структурообразование сплавов в системе Al-Zn-Y [16-18]. Диаграмма фазовых равновесий системы Al-Zn-Y строилась для сплавов, содержащих иттрия до 20 ат.% при температуре 573К и при температуре 773К для сплавов, содержащих более 20 ат.% иттрия. Твёрдый раствор алюминия находится в равновесии с твёрдым раствором на основе цинка и интерметаллида YAl_4 . Больше всего двухфазные равновесия исходят от двойных соединений YAl_2 и YZn , плавящихся конгруэнтно [17, 18].

В системе Al-Zn- Al_2Y [18] находится шесть критических точек, из которых трёхфазными эвтектического типа являются e_1 , e_2 , e_3 , трёхфазной перитектического типа p_1 , четырёхфазными эвтектического типа E_1 и перитектического P_1 [18]. Тип равновесий, составы критических точек и температура кристаллизации приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Характеристики невариантных равновесий
сплавов системы Al-Zn- Al_2Y [17, 18]

Невариантная точка	Равновесия	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равновесия, К
		Al	Zn	Y	
e_1	$L = Zn+Al$	11.3	88.7	-	654
e_2	$L = Al+Al_3Y$	97.0	-	3.0	912
e_3	$L = Zn+Al_2Y$	92.0	5.34	2.66	653
p_1	$L+Al_2Y = Al_3Y$	76.6	-	23.4	1650
P_1	$L+Al_2Y = Zn+Al_3Y$	9.0	88.5	2.5	648
E_1	$L = Zn+Al+Al_3Y$	11.0	87.5	1.5	643

Все критические точки соединены между собой пятью линиями моновариантного равновесия, которые делят систему на четыре области кристаллизаций: $Zne_3P_1E_1e_2$ - является областью кристаллизации Zn, а в области $e_3P_1p_1Al_2Y$ - кристаллизуется соединение Al_2Y , в области $p_1P_1E_1e_2$ - соединение Al_3Y и $e_1E_1e_2Al$ - является областью кристаллизации Al. Все сплавы системы Al-Zn- Al_2Y кристаллизацию заканчивают при 643К [18].

Характеристики оксидных фаз в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$. Данная система перспективна как материал для полупроводниковой техники. Авторы [16] показали, что в данной системе образуются три устойчивых химических соединения: $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ и $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (рисунок 1.4).

Соединение $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ существует, как показали исследования с помощью высокотемпературного микроскопа, в виде двух полиморфных форм. Кристаллы низкотемпературной формы принадлежат к триклинной сингонии. Соединение $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ устойчиво в очень узком интервале температур – между 1875° и 1835° . При 1875° оно плавится с разложением на $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ и жидкость; при 1835° происходит распад его на смесь соединений $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ и $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ (рисунок 1.4) [16].

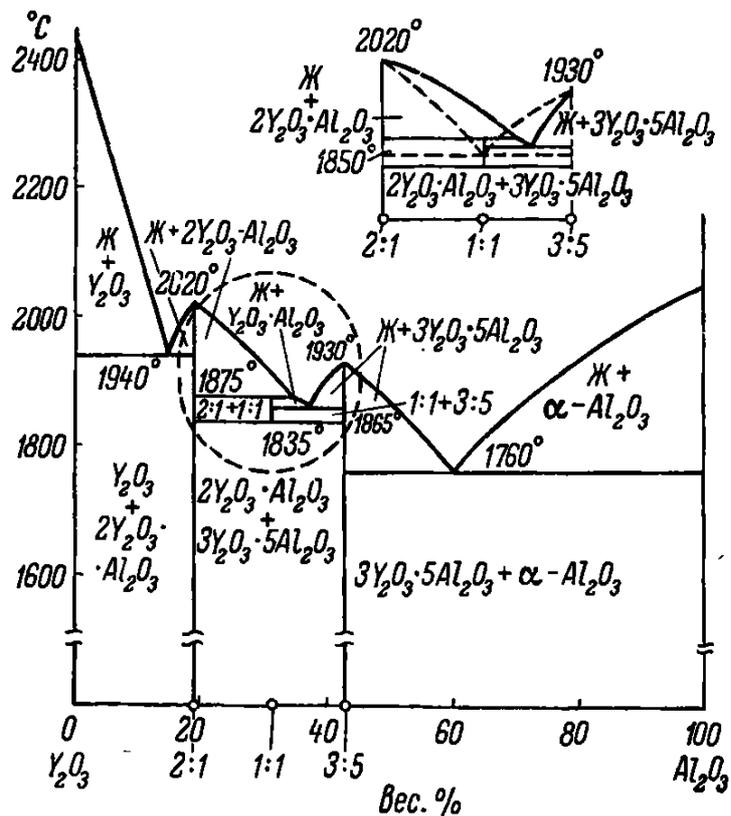


Рисунок 1.4. Диаграмма фазовых равновесий системы $Y_2O_3-Al_2O_3$ [16].

Сравнение рентгенограмм соединений $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ и $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ указывает на некоторую близость значений межплоскостных расстояний и интенсивностей линий. Можно предположить о существовании твердых растворов между этими двумя соединениями [16].

Структурообразование сплавов в системе Al-Zn-Ce [16, 17, 19]. В тройной системе обнаружено новое тройное соединение состава Al_2Zn_2Ce со структурным типом $CeGa_2Al_2$. Рентгенограмма соединения проиндцирована в тетрагональной сингонии с параметрами кристаллической решётки $a=0,4250(2)$ нм; $c=1,0982(8)$ нм. Соединение Al_2Zn_2Ce находится в равновесии с алюминием, цинком и почти со всеми двойными интерметаллидами боковых систем [17, 19].

Поверхность ликвидуса системы Al-Zn- Al_2Ce [17]. На основании исследований фазовых равновесий и дифференциально-термического анализа ряда политермических сечений установлено, что система Al-Zn- Al_2Ce триангулируется на две вторичные системы: Al- Al_2Zn_2Ce -Zn; Al- Al_2Zn_2Ce - Al_2Ce [17, 19].

Вторичная система Al- Al_2Zn_2Ce -Zn [17] ограничена тремя двойными системами эвтектического типа. Линии моновариантных эвтектических равновесий e_1E_2 ; e_5E_2 ; e_3E_2 отвечают эвтектическим равновесиям: $L=Zn+Al$, $L=Zn+Al_2Zn_2Ce$, $L=Al+Al_2Zn_2Ce$, соответственно [17, 19]. Характеристики неинвариантных равновесий в системе Al-Zn- Al_2Ce приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4

Характеристики неинвариантных равновесий
сплавов системы Al-Zn- Al_2Ce [17]

Неинвариантная точка	Равновесия	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равновесия, К
		Al	Zn	Ce	
e_1	$L= Zn + Al$	11.3	88.7	-	654
e_2	$L= Al_{11}Ce_3+ Al$	97.5	-	2.5	910
e_3	$L= Al_2Zn_2Ce + Al$	77.5	15.5	7.0	663
e_4	$L= Al_2Zn_2Ce + Al_2Ce$	41.0	38.3	20.7	648
e_5	$L= Zn + Al_2Zn_2Ce$	1.5	97.7	0.8	648
E_1	$L= Al_2Zn_2Ce+Al_{11}Ce_3+Al$	74.0	16.0	10.0	653
E_3	$L= Zn + Al_2Zn_2Ce + Al$	12.8	86.0	1.2	633
p_1	$L= Zn + Al_2Zn_2Ce + Al$	12.8	86.0	1.2	633
P_1	$L+Al_2Ce = Al_{11}Ce_3+Al_2Zn_2Ce$	67.5	20.0	12.5	683

Характеристики оксидных фаз в системе $Ce_2O_3-Al_2O_3$. Система изучалась авторами [16]. При нагревании смесей CeO_2 и Al_2O_3 в атмосфере водорода двуокись церия восстанавливалась до Ce_2O_3 , которая вступала в реакцию с окисью алюминия. Получено два химических соединения: $CeAlO_3$ и $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$, плавящихся в атмосфере водорода, соответственно при 2030 ± 30 и 1950 ± 25^0 [16].

Фазовые соотношения системы $Ce_2O_3-Al_2O_3$, при условии изучения её в атмосферах водорода и воздуха, приведены на рисунке 1.5. В восстановительной атмосфере алюминаты церия устойчивы от комнатной температуры до температуры плавления. Двуокись церия химически не взаимодействует с Al_2O_3 , но при прокаливании смесей CeO_2 и Al_2O_3 выше 1600^0 происходит разложение CeO_2 и получающаяся Ce_2O_3 образует с Al_2O_3 указанные выше соединения:



Эти реакции обратимы и при понижении температуры вновь образуются CeO_2 и Al_2O_3 . Путем закалки алюминаты церия могут быть получены в окислительной атмосфере, при этом они содержат примеси Al_2O_3 и CeO_2 .

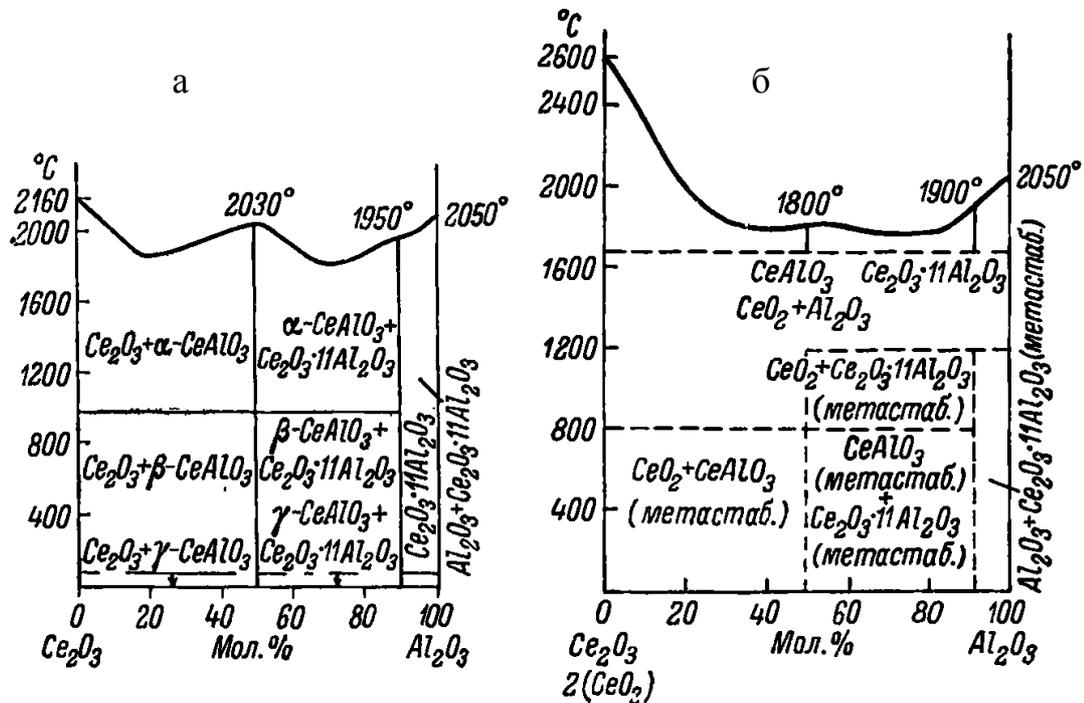


Рисунок 1.5. Фазовое равновесие в системе $Ce_2O_3-Al_2O_3$ в атмосферах водорода (а) и воздуха (б) [16].

Структурообразование сплавов в системе Al-Zn-Pr [16, 17, 20]. В системе Al-Zn-Pr найдено тройное соединение $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr}$. Его рентгенограмма проиндексирована в тетрагональной сингонии с периодами $a=0,4226(1)$ нм, $c=1,0995(5)$ нм. Установлена принадлежность соединения $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr}$ к структурному типу CeGa_2Al_2 (пр.гр. I4/mmm). В данной системе были установлены следующие квазибинарные разрезы: Zn- $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr}$; Al- $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr}$ и $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr}$ - Al_2Pr [17, 20].

В системе Al- $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr}$ - Al_2Pr [17] имеются две точки трёхфазной эвтектической кристаллизации e_4 и e_5 , точка трёхфазной перитектической кристаллизации p_1 , одна точка четырёхфазной эвтектической кристаллизации P_1 и одна точка четырёхфазной эвтектической кристаллизации E_1 . Тип равновесия в инвариантных точках, их составы и температуры приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5

Характеристики инвариантных равновесий
сплавов системы Al-Zn- Al_2Pr [17]

Инвариантная точка	Равновесия	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равновесия, К
		Al	Zn	Pr	
e_1	$L = \text{Zn} + \text{Al}$	11.3	88.7	-	654
e_2	$L = \text{Al} + \text{Al}_4\text{Pr}$	97.5	-	2.5	927
e_3	$L = \text{Zn} + \text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr}$	2.4	96.4	1.2	643
e_4	$L = \text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr} + \text{Al}$	74.6	17.0	8.4	673
e_5	$L = \text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr} + \text{Al}_2\text{Pr}$	41.5	38.0	20.5	698
p_1	$L + \text{Al}_2\text{Pr} = \text{Al}_4\text{Pr}$	81.0	-	19.0	1513
P_1	$L + \text{Al}_2\text{Pr} = \text{Al}_4\text{Pr} + \text{PrAl}_2\text{Zn}_2$	63.0	24.0	14.0	668
E_1	$L = \text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr} + \text{Al}_2\text{Pr} + \text{Al}$	72.5	17.5	10.0	648
E_2	$L = \text{Zn} + \text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Pr} + \text{Al}$	9.7	89.0	1.3	633

Характеристики оксидных фаз в системе $Pr_2O_3-Al_2O_3$ [16]. Схема, показывающая последовательность образования алюминатов празеодима, приведена на рисунке 1.6.

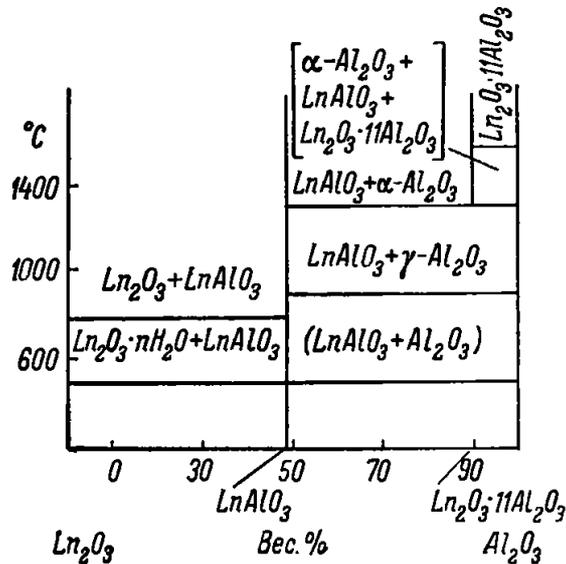


Рисунок 1.6. Схема фазовых соотношений в системах Ln_2O_3 ($Ln_2O_3=La_2O_3$, Pr_2O_3 , Nd_2O_3) – Al_2O_3 , полученная при изучении твердофазовых реакций (по Годиной и Келеру) [16].

Система изучена в субсолидусной области Годиной и Келером, исследовавшими твердофазовые реакции различным образом приготовленных исходных смесей. Обнаружено два соединения: $PrAlO_3$ и $Pr_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$. В случае сосажженных гелей реакция образования $PrAlO_3$ начинается уже около 1000° . Соединение $Pr_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ образуется приблизительно при 1300° из $PrAlO_3$ и Al_2O_3 [16].

Структурообразование сплавов в системе Al-Zn-Nd [16, 17]. Фазовое равновесие в системе Al-Zn-Nd построен в полном концентрационном интервале при температуре 573K [17]. В системе Al-Zn-Nd обнаружено тройное соединение Al_2Zn_2Nd . Его рентгенограмма проиндцирована в тетрагональную сингонию с периодом решётки $a=0,4198(1)$ нм. Установлена принадлежность соединения Al_2Zn_2Nd к структурному типу $CeGa_2Al_2$. Тройное соединение Al_2Zn_2Nd находится в равновесии с большинством двойных соединений систем Al-Zn и Zn-Nd [17]. Координаты инвариантных точек и равновесий сплавов системы

Al-Zn-Al₂Nd приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6

Характеристики неинвариантных равновесий
сплавов системы Al-Zn-Al₂Nd [17]

Неинвариантная точка	Равновесия	Концентрация компонентов, ат. %			Температура равновесия, К
		Al	Zn	Nd	
e ₁	L = Zn+Al	11.3	88.7	-	654
e ₂	L = Al+Al ₄ Nd	94.0	-	6.0	910
e ₃	L = Zn+Al ₂ Zn ₂ Nd	3.2	95.2	1.6	633
e ₄	L = Al ₂ Zn ₂ Nd+Al	72.5	18.5	9.0	673
e ₅	L = Al ₂ Zn ₂ Nd+Al ₂ Nd	41.7	37.0	21.3	693
p ₁	L+Al ₂ Nd = Al ₄ Nd	81.0	-	19.0	1510
P ₁	L+Al ₂ Nd=Al ₄ Nd+Al ₂ Zn ₂ Nd	60.6	25.4	14.0	683
E ₁	L = Al ₂ Zn ₂ Nd+Al ₂ Nd+Al	70.0	19.0	11.0	643
E ₂	L = Zn+Al ₂ Zn ₂ Nd+Al	9.0	89.5	1.5	623

Трёхфазные эвтектические точки e₁, e₃ и e₄ -лежат на моновариантных линиях e₁E₂, e₃E₂ и e₄E₂, которые стекаются в четырёхфазную точку E₂, где заканчивается кристаллизация сплавов вторичной системы при температуре 623К. Моновариантные линии пересекают систему на области кристаллизации цинка -e₁E₂e₃Zn, Al-e₁E₂e₄E₁e₂Al, тройного интерметаллида Al₂Zn₂Nd-e₃E₂e₄E₁P₁e₅NdAl₂Zn₂ [17].

Характеристики оксидных фаз в системе Nd₂O₃-Al₂O₃ [16]. Данная система изучена авторами [16] и установлено одно соединение Nd₂O₃·Al₂O₃, что представляет интерес для производства керамических материалов (рисунок 1.7).

Соединение NdAlO₃ имеет перовскитовую структуру. Кристаллы этого соединения тригональные с небольшим двупреломлением и высокими показателями преломления: $N_g=2.025$, $N_p=2.015$. Плотность моноалюмината

неодима 7.03 г/см^3 , отличается большой твердостью [16]. Инвариантные точки системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены в таблице 1.7.

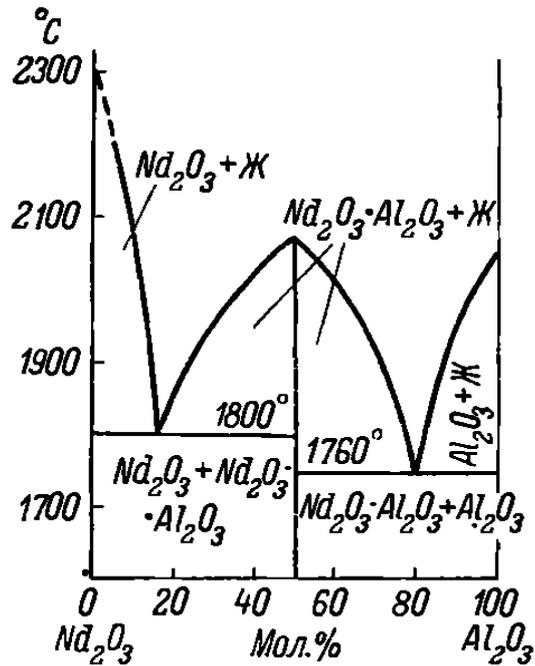


Рисунок 1.7. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16].

Таблица 1.7

Инвариантные точки в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [16]

Точка	Фазы	Процесс	Состав, мол.%		Температура, °C
			Nd_2O_3	Al_2O_3	
1	$\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 +$ жидкость	эвтектика	85	15	1860
2	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 +$ жидкость	конгруэнтное плавление	50	50	2070
3	$\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 +$ жидкость	эвтектика	20	80	1750

Параметры кристаллической решетки NdAlO_3 , по данным Рота: $a=3.747 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ 23'$. В инфракрасной области спектра NdAlO_3 имеет две полосы поглощения: 800-850 и 1000-1100 см^{-1} . Година и Келер, исследуя твердофазовые реакции в системе, брали в качестве исходного материала соосажденный гель. При 1300° образуется соединение $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ [16].

*Структурообразование сплавов в системах Al-Zn-Be(Mg, Ca, Sr, Ba)
и характеристики оксидных фаз [8, 14, 16, 21-37]*

Структурообразование в системе Al-Mg-Zn. Система была изучена полностью методами термического, микроструктурного и рентгеноструктурного анализов [14, 21].

На рисунке 1.8 приведены изотермические сечения диаграммы системы Al-Zn-Mg при 25° по данным работы [21]. При небольших сравнительно добавках цинка совместная растворимость алюминия и цинка в магнии при всех температурах несколько возрастает. На участках: изотерм, близких к двойной системе магний–цинк, совместная растворимость цинка и алюминия при увеличении концентрации алюминия также увеличивается. Максимальная растворимость алюминия и цинка в магнии отвечает составам твердых растворов в точках двойного насыщения: $\delta = \gamma + T$ и $\delta = \xi + T$ при неинвариантных превращениях. Понижение температуры приводит к значительному снижению совместной растворимости. Как видно из рисунка 1.8, к области твердого раствора на основе магния примыкают двухфазные области $\delta + \gamma$, $\delta + T$, $\delta + \xi$ и трехфазные $\gamma + T + \delta$ и $T + \delta + \xi$ [21].

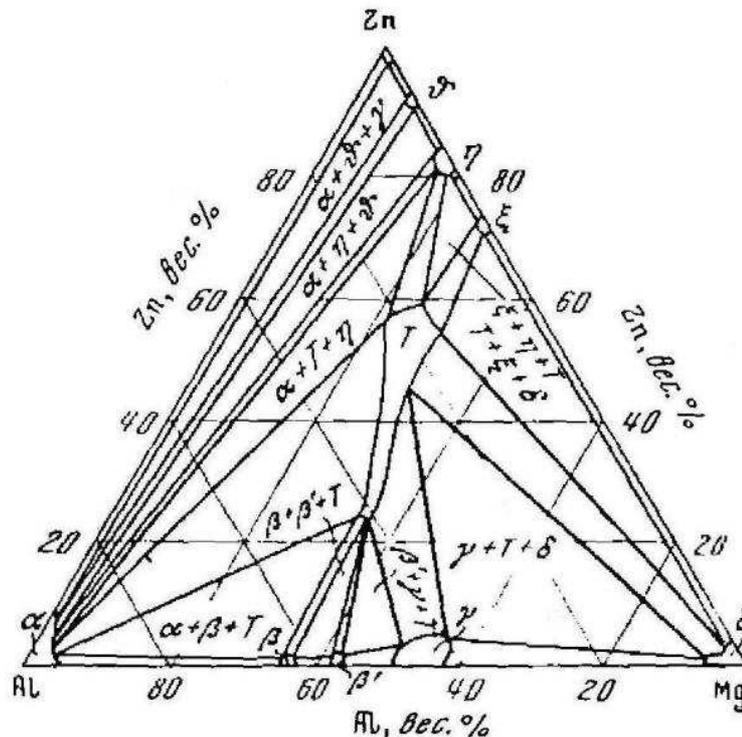


Рисунок 1.8. Изотермические сечения диаграммы системы Al-Zn-Mg при 25° [21].

Характеристики оксидных фаз в системах $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$

Система $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3$ [16] имеет значение для технологии специальных видов керамических материалов. Система изучалась авторами [22] о наличии твёрдых растворов Al_2O_3 в $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (таблица 1.8). Фостер и Ройял [23] установили в системе наряду с ранее известным соединением $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, отвечающим природному хризобериллу, новое соединение $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, по оптическим свойствам (двуосный, положительный, с малым или умеренным углом оптических осей, показатели преломления между 1.735 и 1.745) близкое к таковым синтетического хризоберилла (за исключением того, что у хризоберилла удлинение всегда положительное, а у $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ иногда встречается также и отрицательное).

Таблица 1.8

Инвариантные точки системы $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (по Лангу с соавторами) [22]

Точка	Фазы	Процесс	Состав, мас. %		Температура, °С
			BeO	Al ₂ O ₃	
1	Al ₂ O ₃ + BeO·3Al ₂ O ₃ +жидкость	Эвтектика	5.8	94.2	1890
2	BeO·3Al ₂ O ₃ +жидкость	Плавление	7.6	92.4	1910
3	BeO·3Al ₂ O ₃ + BeO·Al ₂ O ₃ +жидкость	Эвтектика	14.1	85.9	1850
4	BeO·Al ₂ O ₃ +жидкость	Плавление	19.7	80.3	1870
5	BeO·Al ₂ O ₃ + BeO +жидкость	Эвтектика	25	75	1835

Галахов при изучении системы $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ установил существование нового соединения $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, которое плавится при 1980° с разложением на окись бериллия и жидкость. Средний показатель светопреломления кристаллов $3\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ $N = 1.720$, двупреломление 0.005; погасание прямое; знак главной зоны положительный [24].

Система $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ [16] имеет большое значение для технологии специальных высокоогнеупорных материалов. Авторами [25] изучались диаграммы систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.9а,б). Твёрдые растворы шпинели и глинозёма, простираются до состава $\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Показатели преломления и плотности этих твёрдых растворов указывают на изменение параметра решётки твёрдых растворов, которых колеблется от $\alpha = 8.081 \text{ \AA}$ для состава $\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ до $\alpha = 7.91 \text{ \AA}$ для $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Параметры решётки образца шпинели нестехиометрического состава $2.7 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ в зависимости от времени изменяется при нагревании $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Согласно исследованиям авторов [26], в предельном составе периклазового твёрдого раствора содержится 18 вес.% Al_2O_3 (9.5% Al^{3+}), а в предельном составе шпинельного твёрдого раствора содержится 39 вес.% MgO (6% Mg^{2+}). Эти твёрдые растворы устойчивы выше $1500 \text{ }^\circ\text{C}$.

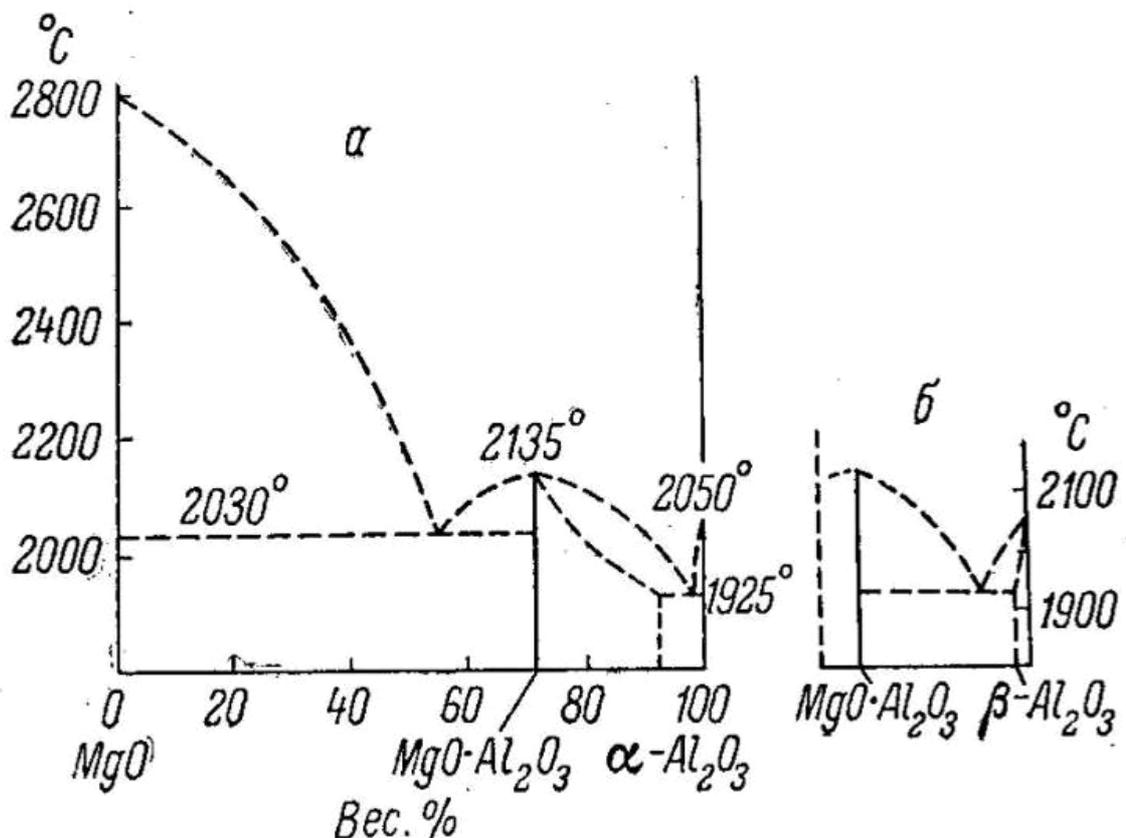


Рисунок 1.9. Диаграмма состояния системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ (по Ранкину и Мервину).

а – диаграмма системы окись магния-глинозём;

б – диаграмма системы шпинель-глинозём [26].

*Структурообразование сплавов в системах Al-Zn-ЩЗМ(Ca, Sr, Ba)
и характеристики оксидных фаз [8, 16, 27-37]*

Фазовое равновесие систем Al-Zn-ЩЗМ. В системах обнаружены шесть тройных соединений составов $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ и ЩЗМАZn . Тройные интерметаллиды $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ находятся в двухфазном равновесии с ЩЗМАZn , ЩЗМА_2 , ЩЗМА_4 и твердым раствором на основе цинка. Алюминиевый твердый раствор находится в равновесии с ЩЗМА_4 . Соединение ЩЗМАZn образует двухфазные равновесия с двойными интерметаллидами системы Zn-ЩЗМ и ЩЗМА_2 . В системах не обнаружены области твердых растворов значительной протяженности. Твердый раствор на основе цинка находится в двухфазном равновесии с тройными интерметаллидами $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$, ЩЗМАZn и двойным соединением ЩЗМА_4 [8].

Методами РФА, ДТА и МСА в системах Al-Zn-ЩЗМ установлены следующие двухфазные равновесия: Zn- ЩЗМА_2 , ЩЗМА_2 - ЩЗМZn_2 , Zn- ЩЗМАZn , ЩЗМАZn - $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$, ЩЗМАZn - ЩЗМZn_{13} , $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ - ЩЗМА_4 , Zn- ЩЗМА_4 , часть из которых являются квазибинарными. В частности, в системах Al-Zn-Sr и Al-Zn-Ba разрезы $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ - ЩЗМА_4 является квазибинарным, а в системе Al-Zn-Ca – частично квазибинарным эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов друг в друге в твердом и неограниченной – в жидком состояниях [8].

Анализ термограмм и микроструктуры сплавов позволил авторам заключить, что разрезы Zn- $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ относятся к перитектическому типу с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии, а разрезы $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ - ЩЗМА_2 относятся к системам эвтектического типа. Все сплавы этих разрезов являются двухфазными. В таблице 1.9 приведены координаты инвариантных точек в системах Zn- $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ и $\text{ЩЗМА}_2\text{Zn}_2$ - ЩЗМА_2 [8].

Разрезы ЩЗМА_2 - ЩЗМZn_2 также относятся к двойным диаграммам с химическим соединением. Интерметаллид ЩЗМАZn кристаллизуется при 50 мол.% ЩЗМZn_2 и делит систему на два разреза. Характеристики инвариантных превращений в данных системах приведены в таблице 1.9 [8].

Характеристики невариантных равновесий в системах Al-Zn-ЩЗМ [8]

Система	Тип равновесия	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равновесия, °С
		Al	Zn	ЩЗМ	
Zn-CaAl ₂ Zn ₂	Ж+CaAl ₂ Zn ₂ ↔Zn	16.0	76.8	7.2	550
Zn-SrAl ₂ Zn ₂	Ж+SrAl ₂ Zn ₂ ↔Zn	11.2	85.2	3.6	585
Zn-BaAl ₂ Zn ₂	Ж+BaAl ₂ Zn ₂ ↔Zn	5.6	91.2	3.2	600
CaAl ₂ Zn ₂ -CaAl ₂	Ж↔CaAl ₂ Zn ₂ +CaAl ₂	48.8	24.8	26.4	710
SrAl ₂ Zn ₂ -SrAl ₂	Ж↔SrAl ₂ Zn ₂ +SrAl ₂	56.7	15.0	28.3	670
BaAl ₂ Zn ₂ -BaAl ₂	Ж↔BaAl ₂ Zn ₂ +BaAl ₂	58.0	13.0	29.0	670
CaAlZn-CaAl ₂	Ж↔CaAlZn+CaAl ₂	51.5	15.2	33.3	850
SrAlZn-SrAl ₂	Ж↔SrAlZn+SrAl ₂	49.4	17.3	33.3	820
BaAlZn-BaAl ₂	Ж↔BaAlZn+BaAl ₂	51.5	15.2	33.3	780
CaAlZn-CaZn ₂	Ж↔CaAlZn+CaZn ₂	7.6	59.1	33.3	375
SrAlZn-SrZn ₂	Ж↔SrAlZn+SrZn ₂	5.2	61.5	33.3	380
BaAlZn-BaZn ₂	Ж↔BaAlZn+BaZn ₂	13.3	53.4	33.3	670
Zn-CaAlZn	Ж+CaAlZn↔Zn	12.8	71.6	15.6	665
Zn-SrAlZn	Ж+SrAlZn↔Zn	9.2	82.0	8.8	520
Zn-BaAlZn	Ж+BaAlZn↔Zn	8.8	82.4	8.8	500
CaAlZn-CaAl ₂ Zn ₂	Ж↔CaAlZn+CaAl ₂ Zn ₂	36.4	36.4	27.2	650
SrAlZn-SrAl ₂ Zn ₂	Ж↔SrAlZn+SrAl ₂ Zn ₂	38.0	38.0	24.0	655
BaAlZn-BaAl ₂ Zn ₂	Ж↔BaAlZn+BaAl ₂ Zn ₂	38.4	38.4	23.2	760
CaAlZn-CaZn ₁₁	Ж↔CaAlZn+CaZn ₁₁	11.6	72.8	15.6	610
SrAlZn-SrZn ₁₃	Ж↔SrAlZn+SrZn ₁₃	21.6	54.4	24.0	600
BaAlZn-BaZn ₁₃	Ж↔BaAlZn+BaZn ₁₃	10.0	76.0	14.0	490

Разрезы ЩЗМAlZn-ЩЗМZn₁₃ представляет собой системы эвтектического типа с ограниченной растворимостью ЩЗМZn₁₃ в соединении ЩЗМAlZn в твердом и неограниченной растворимостью компонентов друг в друге в жидком состояниях. Характеристики невариантных превращений в системах

ЩЗМАlZn-ЩЗМZn₁₃ приведены в таблице 1.9 [8].

В системах Al-Zn-ЩЗМ [8] имеет место образование по два тройных соединения, значения температур плавления приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10

Температуры плавлений тройных интерметаллидов систем Al-Zn-ЩЗМ [8]

ЩЗМ	T _{пл.} , °C	Соединение	T _{пл.} , °C	Соединение	T _{пл.} , °C
Ca	842	CaAlZn	990	CaAl ₂ Zn ₂	840
Sr	769	SrAlZn	880	SrAl ₂ Zn ₂	855
Ba	729	BaAlZn	875	BaAl ₂ Zn ₂	860

Из таблицы 1.10 видно, что с увеличением порядкового номера ЩЗМ температура плавлений у интерметаллидов эквиатомного состава ЩЗМАlZn уменьшается, а у соединений состава ЩЗМАl₂Zn₂ увеличивается. Имеется определенная корреляция между температурами плавлений чистых ЩЗМ и тройных интерметаллидов состава ЩЗМАlZn. Рост температуры плавления соединений составов ЩЗМАl₂Zn₂ с увеличением заряда ядра ЩЗМ свидетельствует об увеличении сил межатомного взаимодействия в указанных интерметаллидах [8].

Таким образом, при взаимодействии металлов определенную роль играют электронная концентрация, температурный и размерные факторы и электроотрицательность элементов. Для щелочных и щелочноземельных металлов характерно малое количество внешних электронов, энергии ионизации, электроотрицательности. Поэтому валентные электроны полностью отданы в коллективное пользование. При этом ковалентная составляющая связи, как в твердых, так и в жидких металлах практически не наблюдается. Такое разнообразие возможных взаимодействий в тройных системах образуемых ЩЗМ и алюминия с цинком указывает на вероятность образования интерметаллических соединений в них. Все это показывает, что интерметаллиды можно рассматривать как соединения со смешанной межатомной связью: (металлической, ковалентной и ионной).

Характеристики оксидных фаз в системах Al_2O_3 - CaO (SrO , BaO)

Систему Al_2O_3 - CaO [16] изучали Ранкин и Райт [27] (рисунок 1.10). В последующем был уточнён состав некоторых соединений и открыто новое соединение $CaO \cdot 6Al_2O_3$ [16].

Таваша [28] установил, что описанному Ранкином с сотрудниками алюминату $3CaO \cdot 5Al_2O_3$ в действительности соответствует формула $CaO \cdot 2Al_2O_3$, и эта формула теперь является общепринятой. В литературе до сих пор идёт дискуссия об истинном составе соединения, которому Ранкин с сотрудниками приписали формулу $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. В результате рентгенографических исследований Бюссем и Эйтель [29] предложили формулу $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. Эту формулу считают правильной Джеваратнам, Дент-Глассер и Глассер [30]. Лагерквист, Валлмарк и Вестгрэн [31] дают формулу $9CaO \cdot 5Al_2O_3$. Процентное содержание окислов в этих трех формулах мало отличается одно от другого, и поэтому используется формула $5CaO \cdot 3Al_2O_3$. На рисунке 1.10 также приведена заимствованная из книги Ли [32] диаграмма, в которой учтены новейшие исследования. Соединение $CaO \cdot 6Al_2O_3$ впервые получено Вестгреном и его сотрудниками. Это соединение является одной из разновидностей так называемого β -глинозёма.

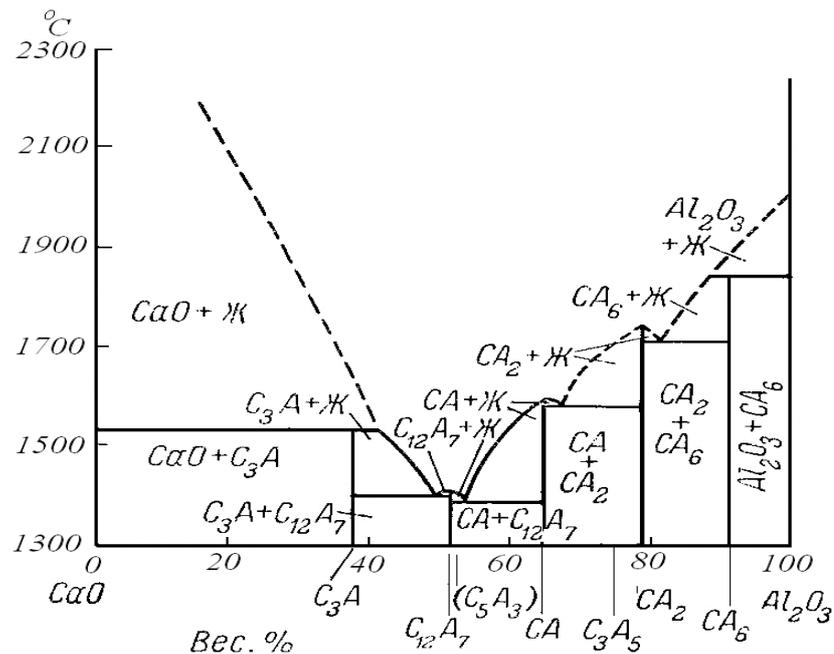


Рисунок 1.10. Диаграмма состояния системы Al_2O_3 - CaO [27].

Филоненко [33] экспериментально исследовала богатый глинозёмом участок системы и нанесла соединение $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ на диаграмму состояния.

Система Al_2O_3 - SrO . Алуминаты стронция подобно алуминатам кальция обладают гидравлическими вяжущими свойствами, в то время как бариевые алуминаты являются воздушными вяжущими цементами. Система изучена по данным Торопова и Галахова [16], сплошная линия - по данным Пурта Массача [34]. Кристаллооптические исследования алуминатов стронция приведены Тороповым [16]. Установлено существование соединений $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (открыто Массачем), $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.11а). Соединение $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ имеет две модификации: высокотемпературную (α - $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), устойчивую в области 1320 - 1690° , и низкотемпературную (β - $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), устойчивую в области 1125 - 1320° . Низкотемпературная модификация $4\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ образует твёрдые растворы с глинозёмом (или $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) (рисунок 1.11б).

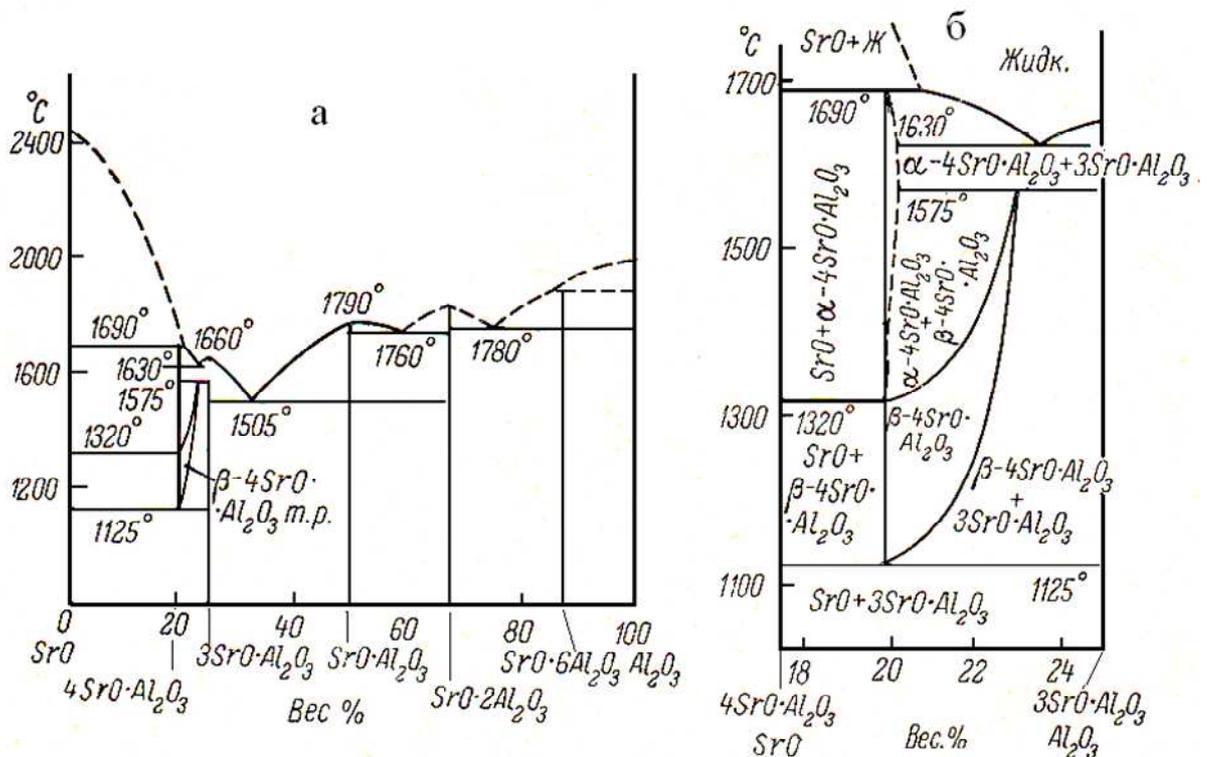


Рисунок 1.11. Диаграмма состояния системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [16]:

а - диаграмма состояния системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$;

б - часть диаграммы состояния системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$.

Система BaO-Al₂O₃. Диаграмма состояния построена Тороповым и Галаховым [16] и Пуртом [34] только на основе определения точек плавления. На рисунке 1.12 представлены обе диаграммы состояния по данным этих авторов. Отличие заключается в температуре плавления соединения 3BaO·Al₂O₃ и температуре плавления эвтектик.

Кристаллооптические алюминаты бария изучались Тороповым [16], рентгенографические - Валлмарком и Вестгреном [35], Цоллвегом [36] и Пуртом [34]. Соединение 3BaO·Al₂O₃ имеет кубическую объемно-центрированную ячейку с параметром, $a=14.151 \text{ \AA}$. Соединение BaO·Al₂O₃ с гексагональной структурой имеет параметры: $a=5.209$, $c=8.761 \text{ \AA}$. Структура подобна минералу хризоберилла. Соединение BaO·6Al₂O₃ относится к типу β -глинозема с гексагональной решеткой и параметрами: $a=5.577$, $c=22.67 \text{ \AA}$ [16].

Кальве, Тибон и Дозул [37] поставили опыты, пытаясь синтезировать двухбариевый алюминат 2BaO·Al₂O₃. Ни высокотемпературным синтезом из окислов, ни обезвоживанием гидрата Al₂O₃·2BaO·4H₂O соединение 2BaO·Al₂O₃ не было получено, как и в опытах Торопова [16].

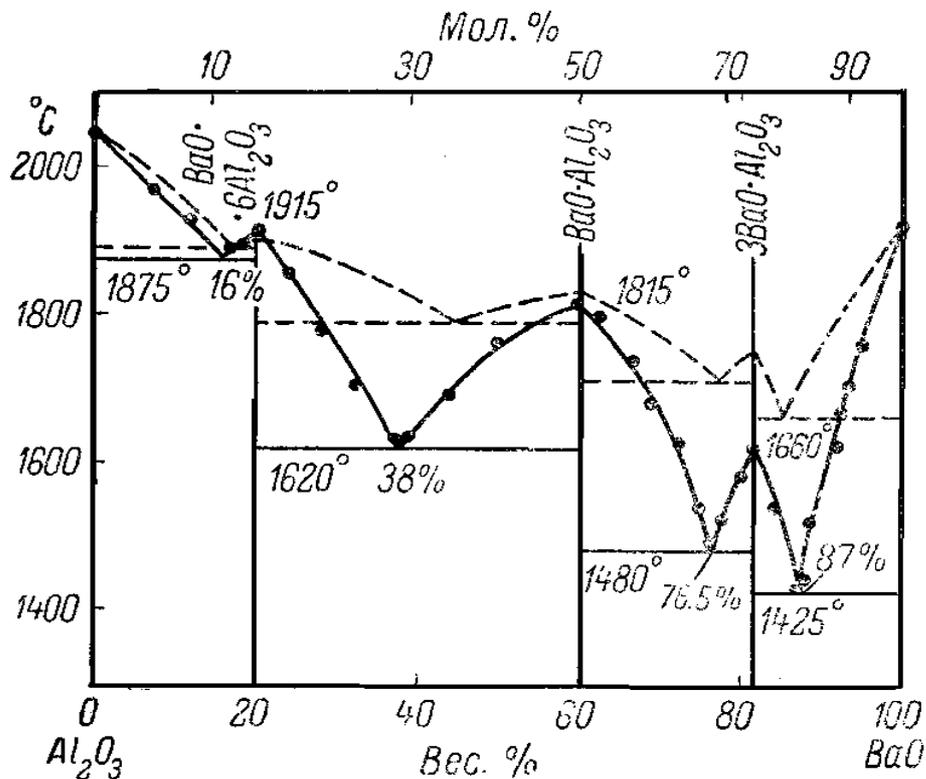


Рисунок 1.12. Диаграмма состояния системы BaO-Al₂O₃ [16, 34].

1.2. Теплофизические свойства цинка, алюминия и редкоземельных металлов [38-47]

Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинка марки Ц1 и алюминия марки А7 [38, 39]

В результате проведенных опытов авторами [38, 39] получена зависимость температуры образцов от времени охлаждения. На рисунках 1.13 и 1.14 приведена зависимость температуры для цинка марки Ц1 и алюминия марки А7 от времени охлаждения. Зависимости описываются формулами, приведенными в подрисуночных подписях, с погрешностью, не превышающей $\pm 1\%$.

Получены следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для алюминия в интервале температур 293÷873 К (1.1) и цинка в интервале температур 293÷693 К (1.2):

$$C_p^{Al} = 699.84 + 96.02 \cdot 10^{-2} T - 12 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.864 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (1.1)$$

$$C_p^{Zn} = 325.44 + 36.9 \cdot 10^{-2} T - 7 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.76 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (1.2)$$

В таблицах 1.11 и 1.12 приведена температурная зависимость удельной теплоёмкости цинка марки Ц1 и алюминия марки А7.

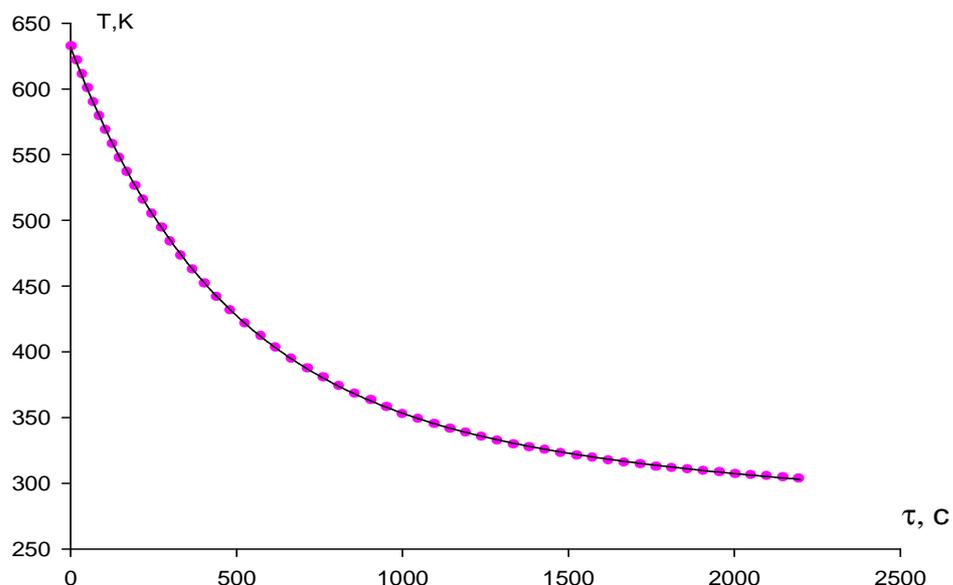


Рисунок 1.13. Кривая охлаждения цинка марки Ц1 от времени

(точка, эксперимент, сплошная линия, вычисленная по формуле:
 $T = 294.3630 \exp(-0.0022 \tau) + 337.2707 \exp(-5.2544 \cdot 10^{-5} \tau)$ [38, 39].

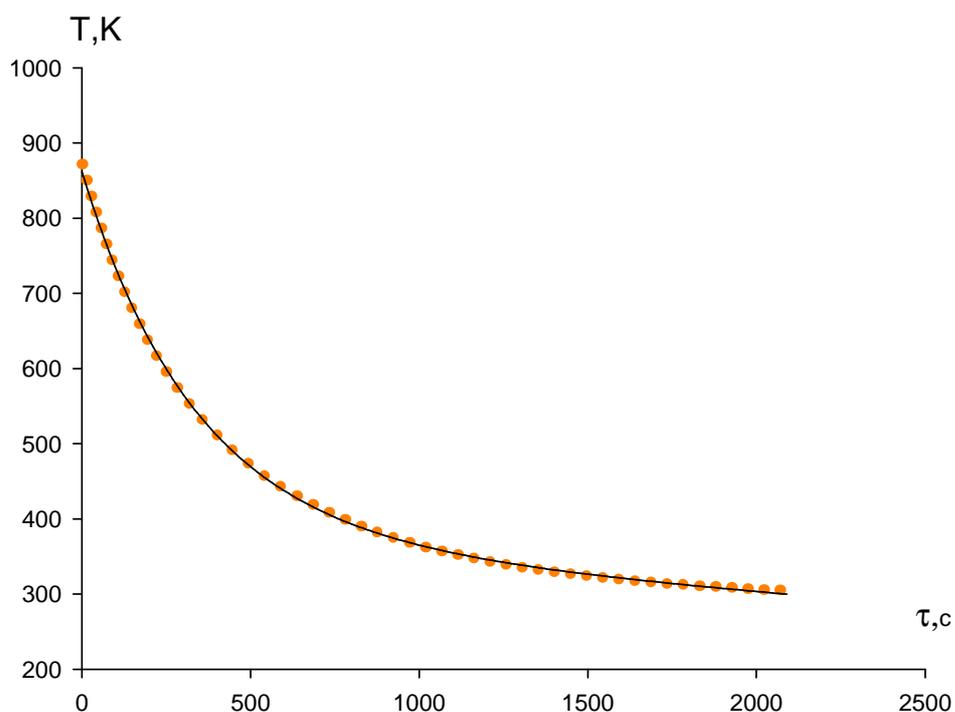


Рисунок 1.14. Кривая охлаждения алюминия марки А7 от времени

(точка, эксперимент, сплошная линия, вычисленная по формуле:

$$T = 477.3270 \exp(-0.0030 \tau) + 384.5595 \exp(-0.0001 \tau) \quad [38, 39].$$

Таблица 1.11

Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинка марки Ц1 [38, 39]

T, K	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_{\bar{v}},$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P -$ $C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_{\bar{v}} + \Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}},$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}} -$ $C_P,$ Дж/(кг·К)
608.57	379.04	6.27	25.156	410.47	442	31.53
532.50	378.34	5.48	18.190	401.92	424	22.08
473.33	377.54	4.87	15.633	398.04	412	13.96
426.00	376.64	4.39	13.829	394.86	405	10.14
387.27	375.66	4.00	12.386	392.05	399	6.95
355.00	374.59	3.35	11.268	389.51	396	6.49
327.69	373.43	3.37	10.297	387.1	392	4.9
304.28	372.19	3.13	9.488	384.81	389	4.19
284.00	370.85	2.92	8.768	382.54	385	2.46

Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминия марки А7 [38, 39]

T, K	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_{\bar{e}},$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P - C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_{\bar{e}} + \Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_P \text{ экс.},$ Дж/(кг·К)	$C_P \text{ экс.} - C_P,$ Дж/(кг·К)
857.78	914.71	45.03	157.31	1117.05	1186	68.95
772.00	912.55	40.53	134.04	1087.12	1124	36.88
701.82	910.17	36.84	117.29	1064.30	1081	16.70
643.33	907.58	33.77	104.54	1045.89	1051	5.11
593.85	904.77	31.18	94.39	1030.34	1028	-2.34
551.42	901.75	28.95	86.01	1016.71	1009	-7.71
514.67	898.52	27.02	79.09	1004.63	994	-10.63
482.50	895.09	25.33	73.18	993.60	981	-12.60
454.12	891.46	23.84	68.03	983.33	969	-14.33
428.89	887.63	22.52	63.60	973.75	959	-14.75
406.32	883.61	21.33	59.68	964.62	950	-14.62
386.00	879.40	20.26	56.16	955.82	941	-14.82
367.62	875.00	19.30	53.03	947.33	933	-14.33
350.91	870.43	18.42	50.24	939.09	926	-13.09
335.65	865.67	17.62	47.74	931.03	920	-11.03
321.67	860.75	16.89	45.41	919.73	913	-6.73
308.80	856.65	16.21	43.30	916.16	907	-9.16
293.93	850.40	15.43	40.90	906.73	900	-6.73

Согласно авторам [39] при температурах выше температуры Дебая температурная зависимость теплоемкости алюминия, меди и цинка имеет вид:

$$C_P = A + B\beta T + C\gamma_e T + \frac{D}{T^2} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) + C_t + C_m, \quad (1.3)$$

Сравнение формулы (1.3) с экспериментально полученными закономерностями показывает, что вклады от образования вакансий магнитными и структурными переходами малы.

Теплофизические свойства редкоземельных металлов [40-47]

Скандий открывает собой ряд переходных металлов и вместе с тем является представителем ряда редкоземельных элементов. Скандий обладает малой плотностью (наименьшей среди переходных металлов) и достаточно высокой температурой плавления. При температуре ниже 1610К он обладает гексагональной плотноупакованной структурой с параметрами решетки при комнатной температур: $a=0.33088$ нм, $c=0.52680$ нм, $d=2.989$ г/см³ при 297К, и $V=15.039$ см³/моль. Выше 1610К решетка скандия переходит в кубическую модификацию с периодом $a=0.4541$ нм [40, 41].

Сведения о теплоемкости скандия выше 273К обобщены в справочниках [40, 42] и представлены в таблице 1.13. Отметим, что выше 1000К теплоемкость существенно превышает классическое значение Дюлонга-Пти $C_p^D = 3R$. Погрешность приведенных значений до 1000К и при более высоких температурах ~10 %.

Таблица 1.13

Теплофизические свойства скандия [40, 42]

T, К	d г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ м ² /с	$\lambda \cdot 2$ Вт/м·К	$P \cdot 10^8$ Ом·м	L ₀
100	-	-	-	-	12.2	-
200	-	-	-	-	30.3	-
300	2.99	568	9.35	15.8	52	1.12
400	2.98	586	9.15	15.9	72	1.17
500	2.97	598	9.01	16.0	91	1.18
600	2.96	611	8.88	16.0	109	1.18
700	2.95	627	8.75	16.2	124	1.17
800	2.94	669	8.65	16.5	138	1.16
900	2.93	694	8.60	16.9	151	1.15
1000	2.92	752	8.50	17.2	163	1.15
1200	2.89	815	8.40	18.2	186	1.15
1400	2.87*	881	8.30	19.4	204	1.13
1600	2.83*	884	8.00	19.9	218	1.12
1610 _α	2.83*	983	8.00*	20.0*	219*	-
1610 _β	-	983	-	-	-	-
1814 _s	-	978	-	-	-	-

Теплофизические свойства иттрия [40, 41, 43]. Иттрий, как и скандий, при средних и высоких температурах обладает гексагональной плотноупакованной структурой с параметрами решетки при 290К: $a = 0.36482$ нм, $c = 0.57318$, $V = 19.893$ м³/г и $d = 4.469$ г/см³ при 297К. При 1761 К= $T_{\alpha-\beta}$ решетка иттрия переходит в кубическую о.ц.к. с периодом $a=0.411$ нм [40, 41, 43].

Сведения о теплоемкости иттрия приведены в таблице 1.14. Отметим, что пересекая в районе классическое значение $3R'$, температурная зависимость теплоемкости «насыщается» и до 800К остается почти постоянной, но при более высоких температурах вновь начинает возрастать и для иттрия в жидком состоянии почти вдвое превышает классическое значение. Коэффициент электронной теплоемкости иттрия $\gamma_e=8.5$ мДж/(моль К²) [40].

Таблица 1.14

Теплофизические свойства иттрия [40]

Т, К	d, г/см ³	C _p Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$		
			$\alpha_{ }$	α_{\perp}	$\alpha_{\text{ср}}$
100	4.495	-	-	100	4.495
200	4.484	-	-	200	4.484
300	4.471	298	11.2	300	4.471
400	4.459	305	10.9	400	4.459,
500	4.446	313	10.7	500	4.446,
600	4.432	321	10.5	600	4.432
700	4.417	329	10.4	700	4.417
800	4.401	338	10.5	800	4.401
900	4.383	346	10.6	900	4.383
1000	4.365	355	10.7	1000	4.365
1200	4.325	372	10.8	1200	4.325
1400	4.28 ^{*1}	389	10.4	1400	4.28 ^{*1}
1600	4.24 ^{*1}	406	10.0	1600	4.24 ^{*1}
1751 _α	-	419 ^{*2}	-	1751 _α	-
1751 _β	-	393 ^{*2}	-	1751 _β	-
1795 _s	-	393 ^{*2}	-	1795 _s	-

Теплофизические свойства церия [40-42, 44-46]. При нормальном давлении церий имеет несколько полиморфных модификаций. Низкотемпературная фаза (α -Ce) $T_{\alpha-\beta} = 143\text{K}$ имеет г.ц.к. структуру с параметрами: при 77K $a = 0.485\text{ нм}$ и при 297K $a = 0.158\text{ нм}$; $V = 17.2\text{ см}^3/\text{моль}$; $d = 8.16\text{ г/см}^3$. Выше 143K β -фаза имеет двойную г.п.у. структуру и может быть переохлаждена до низких температур, причем при 12.8K наблюдается магнитное превращение в этой фазе. При 297K β -Ce характеризуется параметрами: $a = 0.36810\text{ нм}$, $c = 1.1857\text{ нм}$, $V = 20.947\text{ см}^3/\text{моль}$; $d = 6.689\text{ г/см}^3$ [40, 41, 45].

На рисунке 1.15 представлены сведения о теплоемкости церия. Отметим данные комплексного исследования теплофизических свойств церия [40, 42, 44] (суммарное содержание примесей 0.045% , $z = 14$) методом плоских температурных волн в инертной атмосфере при использовании модулированного лазерного нагрева. Отметим также, что теплоемкость слабо изменяется при высокотемпературных структурных переходах и для жидкого состояния почти вдвое превышает классическое значение $3R'$ (рисунок 1.15). Коэффициент электронной теплоемкости церия $\gamma_e = 7.5\text{ мДж}/(\text{моль}\cdot\text{K}^2)$ (для γ -Ce) [40, 46].

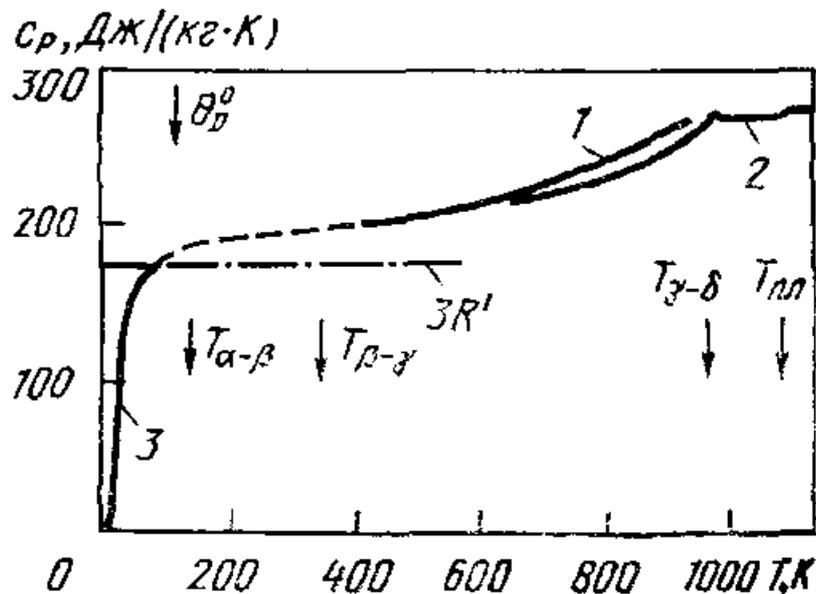


Рисунок 1.15. Температурная зависимость теплоемкости (C_p) церия:

1—[40]; 2—[42]; 3—[44].

Теплофизические свойства празеодима [40-43, 46]. При нормальном давлении празеодим имеет две полиморфные модификации: низкотемпературная фаза α -Pr имеет двойную г.п.у. структуру решетки при 293К, её параметры: $a=0.36721$ нм, $c=1.18326$ нм, $V=20.803$ см³/моль, $d=6.773$ г/см³ [40, 41, 46].

В таблице 1.15 приведены сведения о теплоемкости празеодима. По абсолютной величине эти значения совпадают в пределах 5% с калориметрическими данными [43], однако в отличие от них имеют, нелинейный характер в области 600-800К. Выше этой области теплоемкость быстро возрастает, а для празеодима в жидком состоянии почти вдвое превышает классическое значение. Коэффициент электронной теплоемкости празеодима $\gamma_e=7.28$ мДж/(моль К²) [40, 42, 47].

Таблица 1.15

Теплофизические свойства празеодима [40, 42, 47]

Т, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг·К)		$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
		[40]	[42, 47]				
100	-	-	-	-	-	40.2	-
200	-	-	-	-	-	55.5	-
300	6.77	184	-	-	12.0	69.1	1.12
400	6.76	202	-	-	13.2	78.4	1.08
500	6.75	211	210	10.5	14.9	89.0	1.08
600	6.74	224	215	11.0	15.6	97	1.05
700	6.72	238	226	11.3	17.0	104	1.04
800	6.71	253	226	11.2	18.6	11	1.05
900	6.69	269	260	11.1	19.7	117	1.05
1000	6.68	287	270	11.0	20.2	-	-
1073 _{α}	6.67	297	275	-	-	-	-
1073 _{β}	-	273	-	-	-	-	-
1200	-	273	-	-	-	-	-
1208 _s	-	273	-	-	-	-	-
1208 _l	-6.44*	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

* Данные [42] для плотности жидкого празеодима.

Теплофизические свойства неодима [40-43, 47]. Согласно данным [41], при атмосферном давлении неодим имеет две полиморфные модификации—низкотемпературную α -фазу с двойной г.п.у. структурой решетки, параметры которой при 293К: $a=0.36582$ нм; $c=1.17966$ нм; $V=20.583$ см³/моль; $d=7.008$ г/см³, и высокотемпературную β -фазу с о.ц.к. структурой ($a=0.413$ нм); температура перехода между этими модификациями $T_{\alpha-\beta}=1136$ К. Ниже 19.55К неодим магнитоупорядочен, с магнитной структурой, подобной празеодиму.

На рисунке 1.16 приведены сведения о теплоемкости неодима [40, 42, 47]. Кривая 2 соответствует результатам комплексного исследования теплофизических характеристик неодима методом плоских температурных волн в инертной среде с использованием модулированного лазерного нагрева, содержание примесей, % (по массе): кислорода 0.014, меди 0.008, железа 0.012, углерода 0.02, фтора 0.04, церия 0,1. Эти результаты в целом совпадают с калориметрическими данными [43] хотя в области 900К проявляется небольшая аномалия. Отметим, что выше 400К теплоемкость растет с повышением температуры над классическим значением $3R$ и для жидкого состояния превышает его почти вдвое.

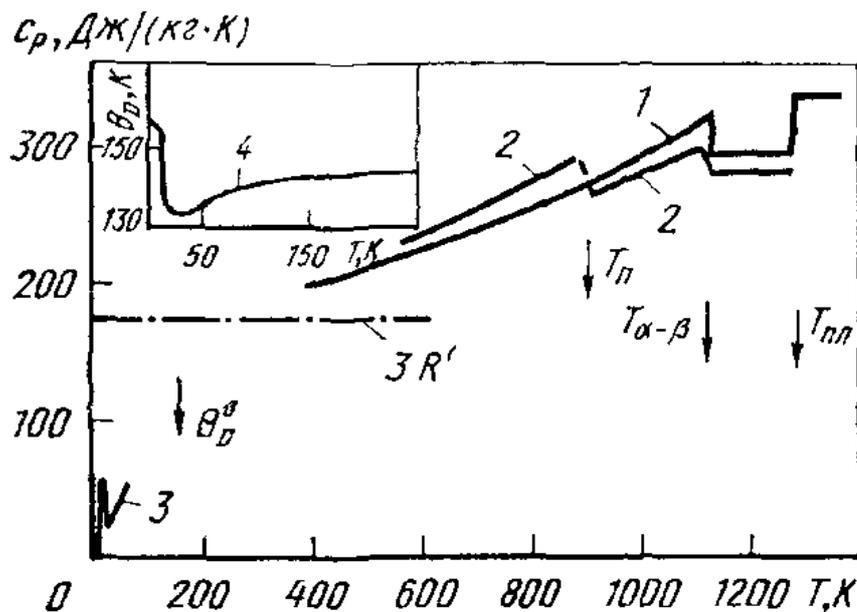


Рисунок 1.16. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) неодима:

1— [40], 2— [42], 3— [47], 4— данный о температуре Дебая (θ_D) [40].

1.3. Особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения цинк-алюминиевых сплавов [8, 48-62]

Цинк-алюминиевые сплавы широко применяются в различных отраслях народного хозяйства в качестве конструкционного материала. В частности применяются в: приборостроении, полиграфической промышленности, авиационной промышленности и автомобильной промышленности для изготовления предметов домашнего обихода [48-51].

Влияние цинка на кинетику окисления алюминиевого сплава, состав оксидной плёнки определяется физико-химическими свойствами этих элементов и их концентраций. Окисляемость цинка и его сплавов увеличивают элементы с соотношением Пиллинга-Бедворса $V_{ок.}/V_{Me} > 1$, где $V_{ок.}$ - молекулярный объем оксида; V_{Me} - объем металла, затраченного на образование оксида. Если $V_{ок.}/V_{Me} > 1$, то в этом случае плёнка сплошная и может обладать защитными свойствами. В реальных условиях, если соблюдается условие $1.0 > V_{ок.}/V_{Me} < 2.5$ – плёнка сплошная.

Элементы с высоким давлением пара и небольшой свободной энергией образования оксида при окислении расплава не остаются в оксидной плёнке, а образуют оксиды за её пределами, но, тем не менее, они увеличивают скорость окисления алюминия. Это объясняется высокой интенсивностью испарения этих металлов, в результате, которого нарушается сплошность оксидной плёнки алюминия. Через образующиеся каналы кислород воздуха свободно поступает к поверхности расплава. Окисление при этом происходит по закону близкому к линейному. Такой механизм увеличения окисляемости сплавов алюминия с цинком наблюдается при температуре $> 800^{\circ}\text{C}$. Однако, исходя из таблицы 1.16, при более низких температурах цинк уменьшает окисление алюминия [52-54].

Окисление жидкого алюминия авторы [55-57] проводили при температурах 1003, 1053 и 1103. Отмечается, что с увеличением температуры наблюдается рост удельной массы образцы (g/s) в зависимости от времени. Процесс окисления жидкого алюминия интенсивно протекает впервые 20 минут и носит прямолиней-

ный характер. В дальнейшем с формированием защитного оксидного слоя, состоящего в основном из оксида алюминия, процесс окисления затормаживается, и кривые приобретают параболический вид. Дальнейшее окисление до 60 минут не приводит к заметному росту удельной массы. Скорость окисления жидкого алюминия при температурах 1003 и 1103К составляет от $2.78 \cdot 10^{-4}$ до $5.83 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 70.12 кДж/моль (таблица 1.17) [55-57].

Таблица 1.16

Основные характеристики алюминия, цинка и их оксидов [52]

Металлы	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	P_0 при $t_{\text{пл.}}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	P , Па при 1000 К	δ_0 , мК/м при $t_{\text{пл.}}$	φ° , В при 25°C
Al	660	2500	2365	$9 \cdot 10^{-4}$	870	-1.66
Zn	419.5	911	6575	$1.2 \cdot 10^{-4}$	782	-0.76
Оксиды	ΔH_{298} кДж/моль		ΔS_{298} Дж/(моль·К)	ΔG_{1000} кДж/моль	$V_{\text{ок.}}/V_{\text{Me}}$	
Al_2O_3	-1674		51.1	-1360.5	1.31	
ZnO	-348.3		43.5	-254.0	1.58	

Окисление жидкого цинка также проводилось при температурах 743, 793, и 1003К. Показано, что с увеличением температуры скорость окисления сильно возрастает. Константа скорости окисления цинка при 743К составляет $5.83 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычисленное значение кажущейся энергии активации по углу наклона прямых линий в координатах $\lg K - 1/T$ для цинка составляет 65.32 кДж/моль (таблица 1.17) [55-57].

Процесс окисления жидкого сплава, содержащего 2.5 мас.% цинка, изучали при температурах 973 и 1073К. В течение 15-20 мин при обеих температурах наблюдается интенсивное окисление, которое в дальнейшем затормаживается. Скорость окисления изменяется от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $5.82 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации равняется 78.9 кДж/моль [55-57].

Окисление сплава, содержащего 5.0 мас.% цинка показывает, что процесс

протекает по параболическому закону. Наибольший привес удельной массы данного сплава при 1073К составил 22 мг/см^2 , наименьший привес при 973К равняется 13 мг/см^2 . Истинная скорость окисления изменяется от $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации равняется 84.13 кДж/моль. Жидкий сплав, содержащий 7.5 мас.% Zn, подвергали окислению при температурах 1023, 1073 и 1173К. Процесс окисления заканчивается к 25 минутам. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, приведенным от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K=g/s \cdot t$ составляет $3.88 \cdot 10^{-4}$, $5.56 \cdot 10^{-4}$ и $12.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при температурах 1023, 1073 и 1173К. Кажущаяся энергия активации составляет 86.67 кДж/моль (таблица 1.17) [55-57].

Таблица 1.17

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
жидких сплавов системы алюминий-цинк [55-57]

Состав сплавов, мас.%		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-6}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
Al	Zn			
100.0	0.0	1003	2.78	70.12
		1053	4.17	
		1103	5.83	
97.5	2.5	973	2.22	78.90
		1073	5.82	
95.0	5.0	973	5.00	84.13
		1023	6.67	
		1073	8.89	
92.5	7.5	1023	3.88	86.67
		1073	5.56	
		1123	12.5	
90.0	10.0	973	4.44	79.97
		1023	12.5	
		1073	13.5	
0.0	100	743	5.83	65.32
		793	9.16	
		1003	11.6	

Кинетические кривые окисления сплава, содержащего 10 мас.% цинка, показывают увеличение скорости окисления и соответственно, уменьшение кажущейся энергии активации по сравнению с сплавами, содержащими до 7.5 мас.% цинка. Если истинная скорость окисления при 973К составляет $4.44 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то при температурах 1023 и 1073К она равняется $12.50 \cdot 10^{-4}$ и $13.53 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно (таблица 1.17) [55-57].

Для расшифровки продуктов окисления жидких сплавов системы алюминий-цинк авторы [55-57] применяли методы ИКС и РФА. РФА продуктов окисления свидетельствует, что пленка, образующаяся на поверхности расплава, в основном состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оксида сложного состава $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$. Сложный оксид- $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ образуется и над расплавом, содержащим 2.5 мас.% цинка, хотя основной фазой является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В дальнейшем по мере увеличения содержания цинка в сплаве доля оксида сложного состава незначительно растёт (таблица 1.18).

Таблица 1.18

Фазовый состав продуктов окисления сплавов
системы алюминий-цинк [55-57]

Состав сплавов, мас. %		Частоты ИК-спектров, см^{-1}	Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным ИКС и РФА
Al	Zn		
100.0	0.0	455, 470, 525, 650, 790, 1100	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
97.5	2.5	470, 525, 610, 650, 790, 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
		430, 1180, 1270	$\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$
92.5	7.5	455, 470, 490, 610, 650, 790, 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
		430, 570, 1050, 1180, 1270	$\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$
90.0	10.0	170, 526, 610, 650, 810, 1090	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
		430, 570, 1050, 1180, 1270	$\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$
0.0	100.0	420, 450, 715, 895, 980, 1380	ZnO

Оксид цинка ZnO (таблица 1.18) в продуктах окисления сплавов не обнаружен. При идентификации продуктов окисления сплавов системы $Al-Zn$ методом ИКС, поглощений, относящихся к связям $Zn-O$, не обнаружено [55-57].

Авторами [58, 59] определены основные закономерности изменения электродных потенциалов твердых растворов. На основании этих и других данных можно утверждать, что легирование алюминиевых сплавов цинком разблагораживает потенциал твердого раствора, если пассивная пленка не разрушается. Цинк-алюминиевые сплавы с высоким содержанием алюминия в литом состоянии обладают плохой коррозионной стойкостью в морской воде. С повышением содержания цинка коррозионная стойкость сплавов ухудшается, и богатые цинком сплавы легко разрушаются морской водой. Такое поведение цинк-алюминиевых сплавов обусловлено тем, что повышение содержания цинка делает их электрохимический потенциал более электроотрицательным.

Изменение электрохимического потенциала алюминиево-цинковых сплавов в 3%-ном растворе $NaCl$ в зависимости от состава и температуры отжига сплавов характеризуют кривые, приведенные на рисунке 1.17 [60].

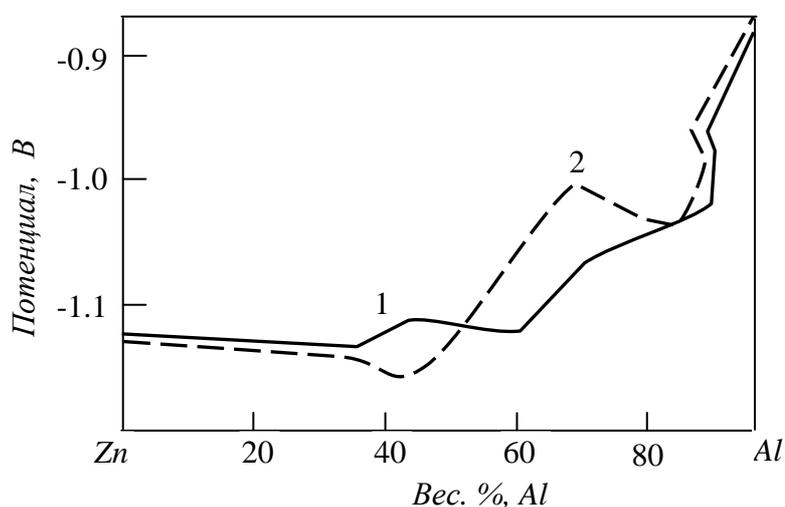


Рисунок 1.17. Изменение электрохимического потенциала алюминиево-цинковых сплавов в 3%-ном растворе $NaCl$ в зависимости от состава и температуры отжига: 1- отожжен при $375^{\circ}C$; 2- при $200^{\circ}C$ [60].

Даже присутствие в алюминии $1\%Zn$ является уже достаточным, чтобы сделать такой сплав анодным по отношению к чистому алюминию. Алюминиево-

цинковые сплавы склонны к коррозии под напряжением и к межкристаллической коррозии. Склонность сплавов к коррозии под напряжением возрастает с повышением содержания цинка [48, 49, 61, 62].

Ю.А. Клячко и Л.Л. Кунин [49] изучали коррозионную стойкость алюминиево-цинковых сплавов в 0.8N растворе HCl и в 2N растворе NaOH. Полученные ими данные об изменении состава коррозионной стойкости алюминиево-цинковых сплавов приведены в виде кривых на рисунке 1.18.

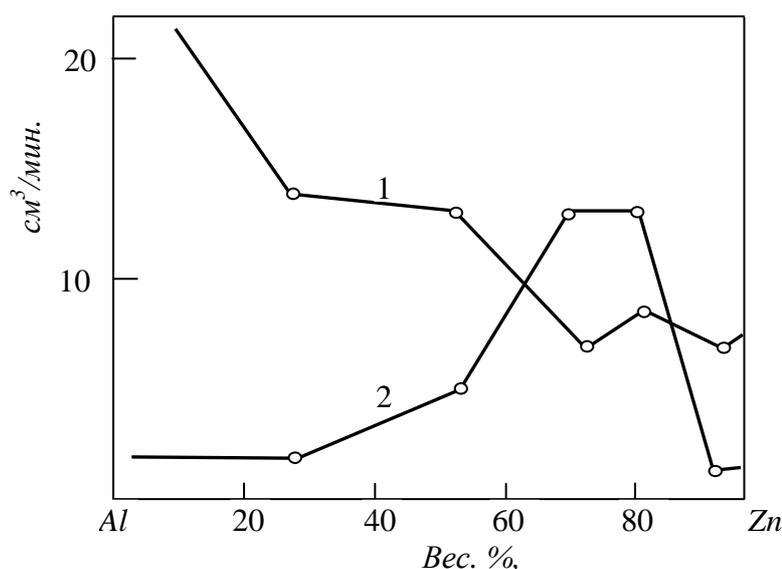


Рисунок 1.18. Коррозионная стойкость алюминиево-цинковых сплавов в 0.8N растворе HCl (кривая 1) и в 2N растворе NaOH (кривая 2) [49].

Интенсивность коррозии определялась по количеству выделившегося водорода. Испытаниям подвергались сплавы, отожженные в водороде при 220°C в течение 12 часов. Как следует из кривых, максимальной коррозионной стойкостью в обеих средах обладают сплавы на основе цинка эвтектического или близкого к эвтектическому составу. Увеличение содержания цинка (до 75%) в сплавах вызывает непрерывное повышение их коррозионной стойкости в 0.8N растворе HCl. Дальнейшее повышение содержания цинка сопровождается некоторым снижением коррозионной стойкости сплавов при 84% Zn и повышением коррозионной стойкости до максимума при 95% Zn (рисунок 1.18).

Несколько иной характер изменения коррозионной стойкости сплавов наблюдается в среде 2N растворе NaOH. В этом случае повышение содержания

цинка до 25% не изменяет коррозионной стойкости алюминия. Дальнейшее повышение содержания цинка увеличивает коррозию сплавов. Минимальной коррозионной стойкостью в этой среде обладают сплавы с содержанием 65-80% Zn. Затем коррозионная стойкость сплавов увеличивается и достигает максимума при содержании ~ 95% Zn (рисунок 1.18).

При коррозии сплавов Zn-50% Al и Zn-60% Al в 3%-ном растворе NaCl образовывались белые продукты. Привес образцов сплава Zn-50% Al увеличивался по мере снижения скорости охлаждения. Для образца, закаленного в воде, этот привес составил 70 г/м^2 за 21.6 к/с, а для образца, охлажденного со скоростью 1.21 к/с - 145 г/м^2 за это же время. Привес образцов сплава Zn-60% Al почти не зависел от режима термообработки и составлял во всех случаях около 100 г/м^2 [60].

Согласно исследованиям, проведенным авторами работы [8], при постоянном содержании щелочноземельного металла 0.1 мас.% и изменении концентрации цинка от 0.01 до 6.0 мас.% незначительное изменение стационарного потенциала (потенциал коррозии) наблюдается только для тройных сплавов системы Al-Zn-Ca. Для стронцийсодержащих сплавов системы изменение потенциалов находится в пределах ошибки эксперимента. Потенциалы питтингообразования и репассивации смещаются в отрицательную область. Отмечается увеличение величины плотности тока начала пассивации в 1.5 раза для сплавов системы Al-Zn-Ca и в 3 раза для сплавов системы Al-Zn-Sr (таблица 1.19). Практически полное совпадение величины потенциалов питтингообразования и репассивации свидетельствует, что данные сплавы не подвергаются репассивации в среде 3%-ного раствора NaCl [8].

Следует отметить, что аналогичная картина наблюдается также и для сплавов, в которых содержание цинка оставалось постоянным (4 мас.%) и концентрация щелочноземельного металла изменялась от 0.05 до 5.0 мас.%. Данные таблицы 1.19 свидетельствуют, что наиболее отрицательные величины потенциала коррозии отмечаются для тройных сплавов с кальцием [8].

Электрохимические характеристики сплавов систем Al-Zn-Ca (числитель)
и Al-Zn-Sr (знаменатель) (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) [8]

Содержание Zn и Ca(Sr) в алюминии, мас.%(Al-остальное)		Электрохимические свойства						
		-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
Ca (Sr)	Zn	В					мА/см ²	
0.1	0.1	<u>0.875</u>	<u>1.33</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>0.82</u>	<u>0.30</u>
		0.901	1.35	1.20	0.870	0.871	0.41	0.26
0.1	2.0	<u>0.878</u>	<u>1.33</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>0.94</u>	<u>0.30</u>
		0.902	1.35	1.20	0.870	0.871	0.56	0.26
0.1	3.0	<u>0.896</u>	<u>1.35</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>0.98</u>	<u>0.30</u>
		0.907	1.35	1.20	0.870	0.871	0.82	0.28
0.1	4.0	<u>0.899</u>	<u>1.34</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>1.19</u>	<u>0.30</u>
		0.908	1.35	1.20	0.870	0.871	0.84	0.28
0.1	5.0	<u>0.906</u>	<u>1.35</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>1.33</u>	<u>0.30</u>
		0.910	1.35	1.20	0.900	0.901	0.86	0.28
0.1	6.0	<u>0.923</u>	<u>1.35</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.822</u>	<u>1.35</u>	<u>0.30</u>
		0.912	1.35	1.20	0.900	0.901	1.10	0.26
0.05	4.0	<u>0.900</u>	<u>1.37</u>	<u>1.15</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.02</u>	<u>0.30</u>
		0.904	1.35	1.20	0.900	0.901	0.84	0.36
0.15	4.0	<u>0.917</u>	<u>1.37</u>	<u>1.20</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.22</u>	<u>0.40</u>
		0.960	1.35	1.20	0.900	0.901	0.87	0.36
0.5	4.0	<u>0.979</u>	<u>1.37</u>	<u>1.20</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.34</u>	<u>0.40</u>
		0.962	1.34	1.20	0.900	0.901	1.05	0.36
1.0	4.0	<u>0.989</u>	<u>1.37</u>	<u>1.25</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.46</u>	<u>0.40</u>
		0.970	1.34	1.20	0.900	0.901	1.10	0.36
3.0	4.0	<u>1.025</u>	<u>1.37</u>	<u>1.25</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.50</u>	<u>0.40</u>
		0.975	1.34	1.20	0.900	0.901	1.23	0.40
5.0	4.0	<u>1.036</u>	<u>1.37</u>	<u>1.30</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.55</u>	<u>0.40</u>
		0.980	1.35	1.20	0.900	0.901	1.45	0.40

При максимальном содержании ЦЗМ (5.0 мас.%) сплавы с кальцием имеют потенциал (-1.036) В, тогда как сплавы, легированные стронцием – (-0.980) В. Плотность тока начала пассивации больше у кальцийсодержащих сплавов, чем у сплавов, легированных стронцием (таблица 1.19). Более высокая концентрация кальция вызывает кристаллизацию фазы CaAl₄ в структуре сплавов и соответственно росту их избирательной коррозии [8].

1.4. Цинк-алюминиевые сплавы в качестве защитного покрытия [2, 6]

Наиболее широкое распространение получили покрытия сплавами цинка. Из легирующих элементов цинка основным является алюминий, который вводят для повышения коррозионной стойкости покрытия, механических и технологических свойств и улучшения внешнего вида покрытия. Кадмий ($<0.2\%$) повышает стойкость покрытия. Олово вводят ($<1\%$) для улучшения внешнего вида покрытия; оно играет такую же роль, как и кадмий. При одновременном введении в расплав алюминия и олова получают блестящие покрытия. Необходимо отметить, что такая тройная композиция ($Zn+Al+Sn$) имеет и высокую анодную активность. Это позволяет применять такие покрытия для эффективного протекторного действия в природных средах [6].

В последние годы все более широкое применение получают цинковые покрытия, легированные редкими элементами [6]. При их незначительном содержании ($0.001-0.01\%$) удается существенно улучшить механические свойства и коррозионную стойкость цинковых покрытий. Так, теллур и церий повышают пластичность покрытия – уменьшают опасность растрескивания при сжатии и растяжении в процессе изгиба оцинкованных изделий. При этом скорость коррозии цинкового покрытия в потоке морской воды ($1.5-3.0$ м/с) при $20-80^{\circ}\text{C}$ уменьшается в $1.5-2.0$ раза (рисунок 1.19). Аналогичное влияние оказывают 0.1% Се и 0.001% В. Во всех случаях с повышением температуры от 20 до 80°C коррозионная стойкость покрытия уменьшается примерно в 1.5 раза. Высокая коррозионная стойкость цинковых покрытий, легированных редкоземельными элементами, сохраняется при увеличении скорости потока среды [6].

Сплавы цинка и алюминия создают покрытия [2], стойкие к любым атмосферам, что объясняется быстрым заполнением пор продуктами коррозии цинка. Контакт алюминия с цинком безопасен, следовательно, цинк, растворяясь, электрохимически защищает алюминий (рисунок 1.20). Покрытия из алюминия находят также широкое применение для защиты железа и стали против газовой коррозии [2].

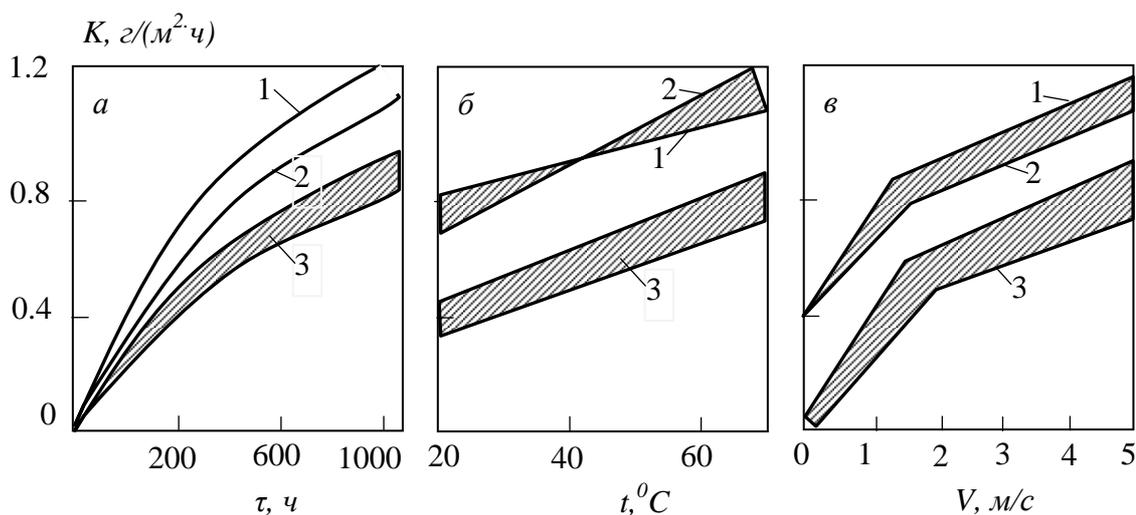


Рисунок 1.19. Влияние длительности испытаний (а), температуры (б) и скорости потока морской воды (в) на скорость коррозии покрытия (к), полученного в расплавах: 1– Zn неотожженный; 2– Zn отоженный; 3 – Zn с редкими элементами (0.001-0.01% Te, Se, Re и B) [6].

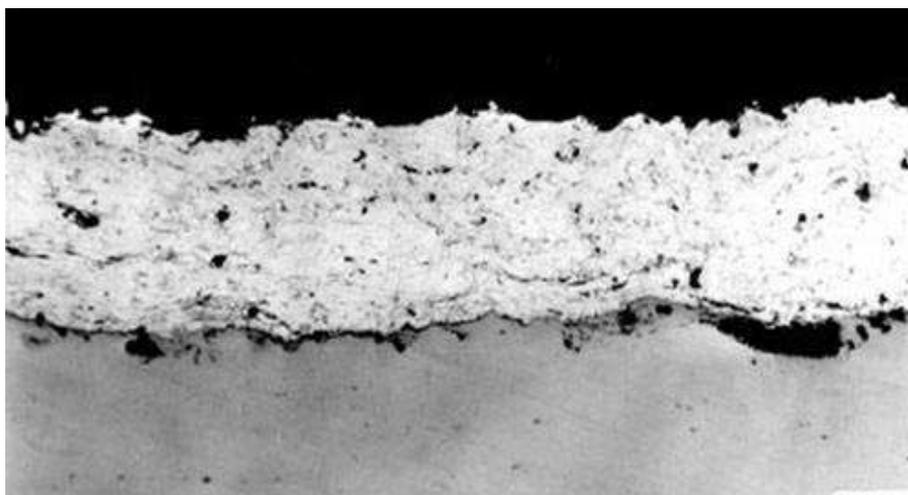


Рисунок 1.20. Цинк-алюминиевое покрытие [2].

Таким образом, цинк и алюминий образуют плотный слой продуктов коррозии по объему значительно больший, чем металл, из которого они образовались. Цинк-алюминиевое покрытие, находящееся длительное время в воде, покрывается плотным слоем окиси карбоната или гидроокиси цинка, поры закупориваются продуктами коррозии. Такое покрытие со временем значительно увеличивает коррозионную стойкость.

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Выполненный обзор литературы показывает, что диаграммы состояния тройных систем Zn-Al-PЗМ(ЩЗМ) изучены хорошо, особенно в областях богатых цинком и алюминием. Установлены фазовые равновесия, проведена сингулярная триангуляция систем, определены координаты четырёх и трёхфазных нонвариантных превращений. Полученные сведения позволяют научно определить фазовый состав синтезируемых сплавов на основе систем Zn-Al-PЗМ и Zn-Al-Be(Mg, ЩЗМ).

Имеются сведения о характере взаимодействия оксидов алюминия с оксидами цинка, бериллия, магния, щелочноземельных и редкоземельных металлов в пределах двойных систем. Что касается сведений о взаимодействии оксидов указанных металлов в рамках тройных систем, то нами такие данные в литературе не обнаружены. Также имеются данные о кинетике окисления жидких сплавов алюминия с цинком и ЩЗМ, их электрохимического поведения в среде 3%-ного раствора NaCl, хотя эти сплавы находят применение при разработке протекторных сплавов.

Расширение областей применения, особенно в различных агрессивных средах цинк-алюминиевых сплавов, требует систематических исследований коррозионно-электрохимических и физико-химических свойств твердых сплавов с участием PЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы. Однако, обзор литературы свидетельствует, что коррозионно-электрохимические свойства и физикохимия сплавов Zn₅Al (Гальфан I) и Zn₅₅Al (Гальфан II) с указанными металлами практически не исследованы.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что исследование коррозионно-электрохимических свойств и физикохимия цинк-алюминиевых сплавов Zn₅Al и Zn₅₅Al, легированных PЗМ(Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), предназначенных в качестве анодных защитных покрытий стальных конструкций и изделий из них, являются актуальной задачей и имеют как фундаментальный, так и прикладной характер.

ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ IIА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

2.1. Исходные материалы, синтез и химический анализ сплавов

Основой разработки новых сплавов на основе цинка и алюминия, совершенствования технологии производства и улучшения их свойств является развитие фундаментальных научных металлургических исследований наряду с решением технологических задач. Важной интерес к легированным сплавам, прежде всего, обусловлен возможностью значительного улучшения, а иногда принципиального изменения физико-химических свойств известных материалов. Поэтому экспериментальное исследование физико-химических свойств цинк-алюминиевых сплавов, несомненно, представляет как научный, так и практический интерес, особенно в свете широкого использования его в качестве защитных покрытий [2, 6, 7].

В качестве исходного материала использовали цинк и магниевый металлический марки ХЧ(гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатур с РЗМ и элементами IIА группы периодической таблицы (2 мас.% Sc и Be, 7 мас.% Y и 10 мас.% Ce, Pr, Nd, Er, Ca, Sr, Ba). Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Из указанных металлов были получены сплавы в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650–750°C. После выдержки до 30 мин при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Перед исследованием образцы сплава очищали от образующегося оксида. Химический состав указанных сплавов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея) (рисунок 2.1), принцип работы которой описан в работе [63]. Характеристики прибора приведены в таблице 2.1.



Рисунок 2.1. Сканирующий электронный микроскоп SEM.

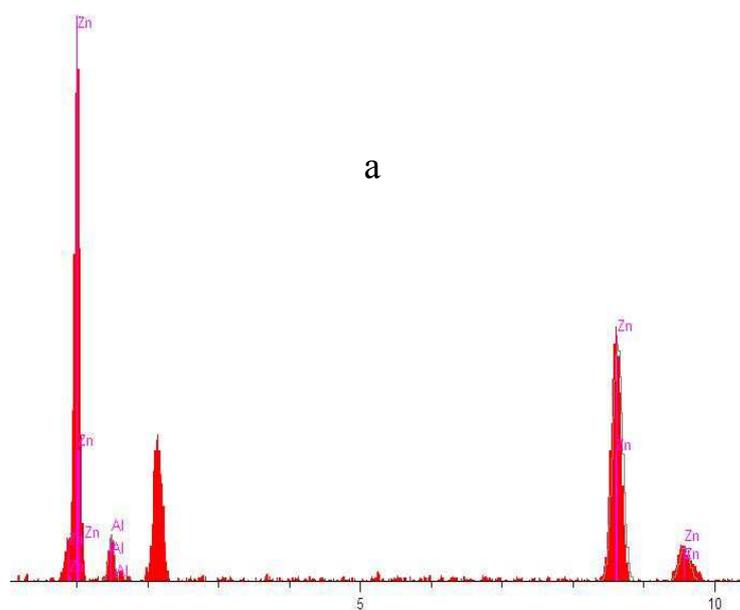
Таблица 2.1

Характеристики сканирующего электронного микроскопа
SEM серии AIS2100 (прод. на след. стр.)

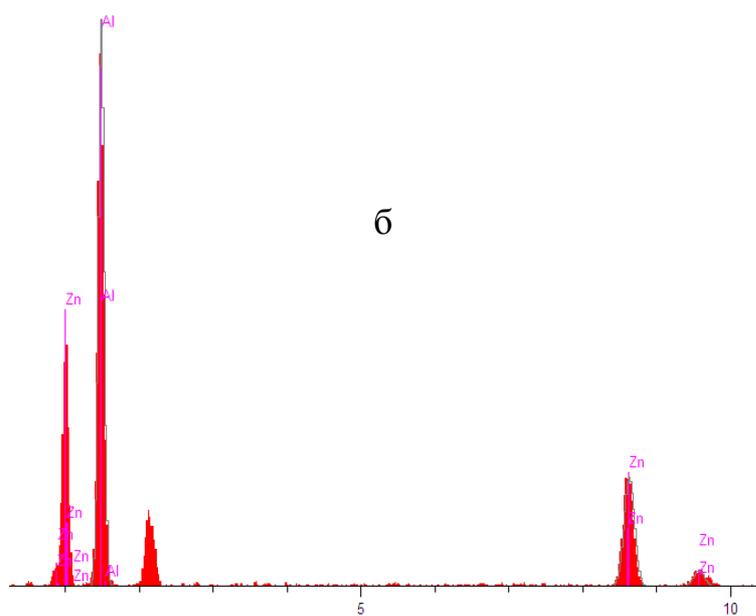
<i>Наименование</i>	<i>Характеристики</i>
Разрешение в режиме высокого вакуума	3.0нм (30 кВ), 8.0нм (3 кВ), 15.0 нм (1кВ)
Разрешение в режиме низкого вакуума	4.0 нм (30 кВ)
Увеличение	От x8 до x300 000 (при 11 кВ или выше)
	От x5 до x300 000 (при 10 кВ или ниже)
Предустановленное увеличение	Пятишаговое, настраиваемое
Набор управляющих меню пользователя	Оптика, столик образца, режим изображения, давление LV, стандартный набор
Режим изображения	Во вторичных электронах, «состав», «топография», темное поле
Ускоряющее напряжение	От 0.5 кВ до 30 кВ
Катод	LaB ₆ юстированный в заводских условиях
Электронная пушка	Автоматизированная, с ручной коррекцией
Конденсор	Зум-конденсор
Объектив	Сверхконический объектив

Апертура объектива	3-х стадийная, с тонкой настройкой по XY
Память стигматора	Встроенная
Электрический сдвиг изображения	± 50 мкм, (WD=10 мм)
Автоматические функции	Фокус, яркость, контраст, стигматор
Столик для образцов	Эвцентрический, наклон от -10° до 90°
Привод столика	Опционально (2-х, 3-х и 5-ти осевой)
Навигация	Два изображения
Замена образцов	Выдвиганием сбоку
Максимальный размер образца	150 мм в диаметре
Компьютер	IBM PC/AT совместимый
Операционная система	MS Windows XP
Монитор	Жидкокристаллический, 15", 1 или 2
Размер изображения	640x480, 1280x960, 2560x1920 пикселей
Вывод полноразмерного изображения	Встроенный
Реперные изображения	Два
Псевдоокрашивание	Встроенное
Количество выводимых изображений	Два изображения, четыре изображения
Цифровое увеличение	Встроенное
Двойное увеличение	Встроенное
Сетевой интерфейс	Ethernet
Формат изображений	BMP, TIFF, JPEG
Автоматическое архивирование	Встроенное
Программа SMile View	Встроенная
Вакуум система	Полностью автоматизированная
Переключение вакуум систем	Через функции меню, менее 1 минуты
LV давление	От 1 до 270 Па
JED-2300 EDS	Встроенный

В качестве примера, выборочно, на рисунках 2.2-2.5 представлено интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, церием, бериллием и магнием (результаты для остальных компонентов сплава различного состава прилагаются в приложении I диссертации). Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины.



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	4.989	4.403	48.51	K α	Al
	wt%.	95.011	13.137	431.75	K α	Zn
Total	wt%.	100.000				



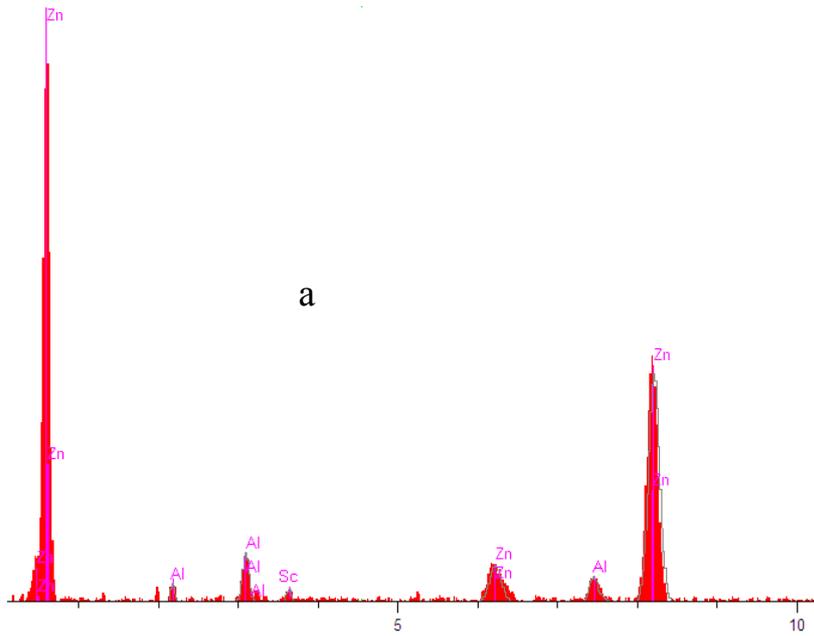
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	55.140	21.986	1,209.46	K α	Al
	wt%.	44.860	12.878	414.98	K α	Zn
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

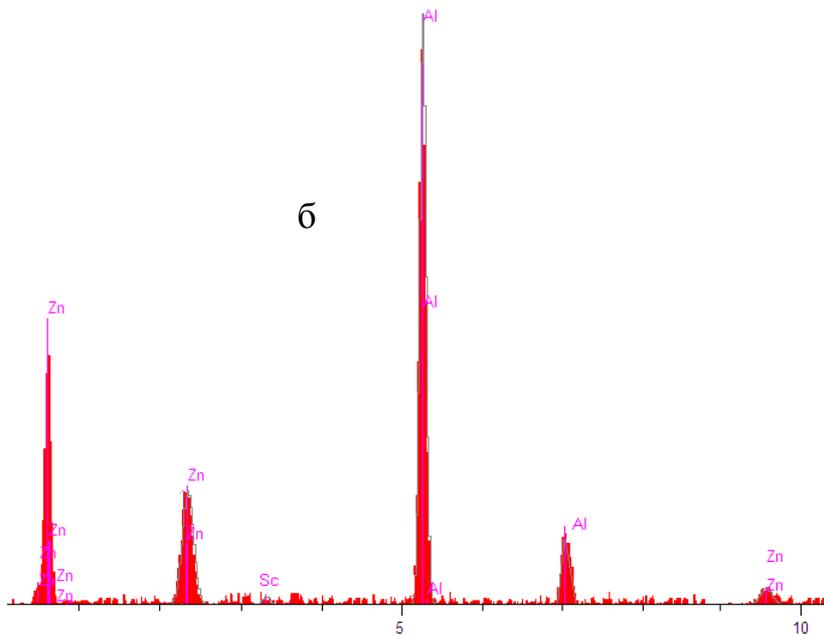
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.2. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), снятых на приборе SEM.



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%.	5.010	3.539	42.29	Ka	Al
	wt%.	94.980	13.926	501.36	Ka	Zn
	wt%.	0.010	1.643	11.75	Ka	Sc
Total	wt%.	100.000				



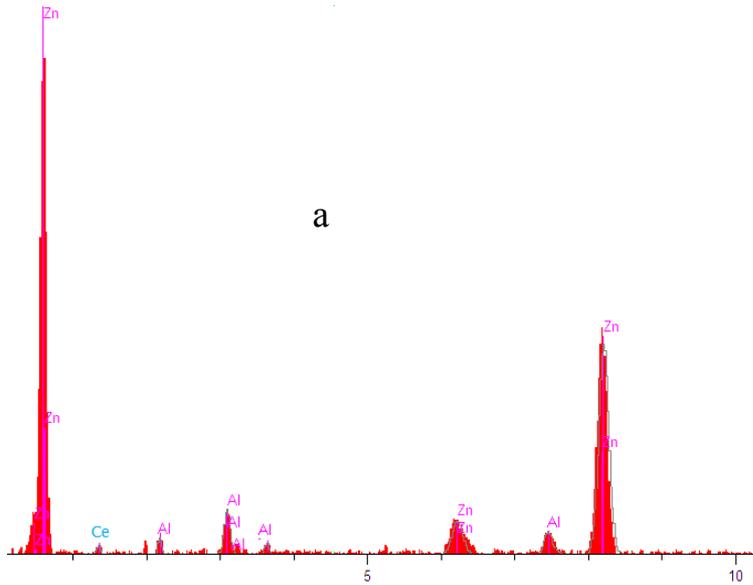
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%.	54.990	4.611	48.51	Ka	Al
	wt%.	45.001	15.127	431.75	Ka	Zn
	wt%.	0.009	1.832	12.67		Sc
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

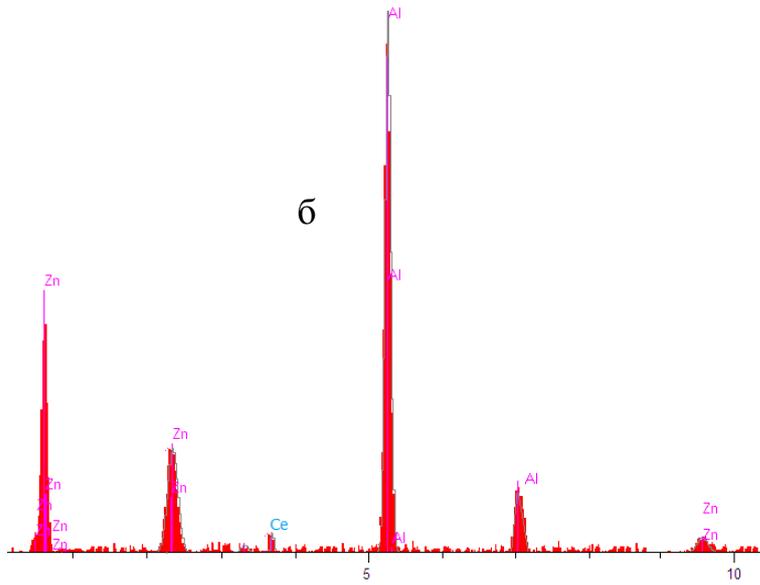
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.3. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.01 мас.% скандий.



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	5.010	3.539	42.29	K α	Al
	wt%.	94.980	13.926	501.36	K α	Zn
	wt%.	0.010	1.643	11.75	K α	Ce
Total	wt%.	100.000				



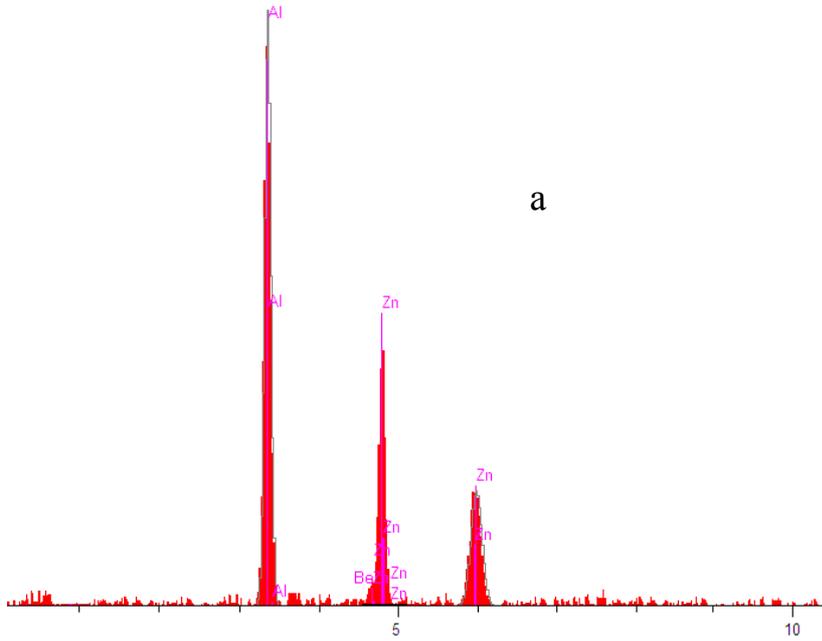
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	54.990	4.611	48.51	K α	Al
	wt%.	45.001	15.127	431.75	K α	Zn
	wt%.	0.009	1.832	12.67		Ce
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

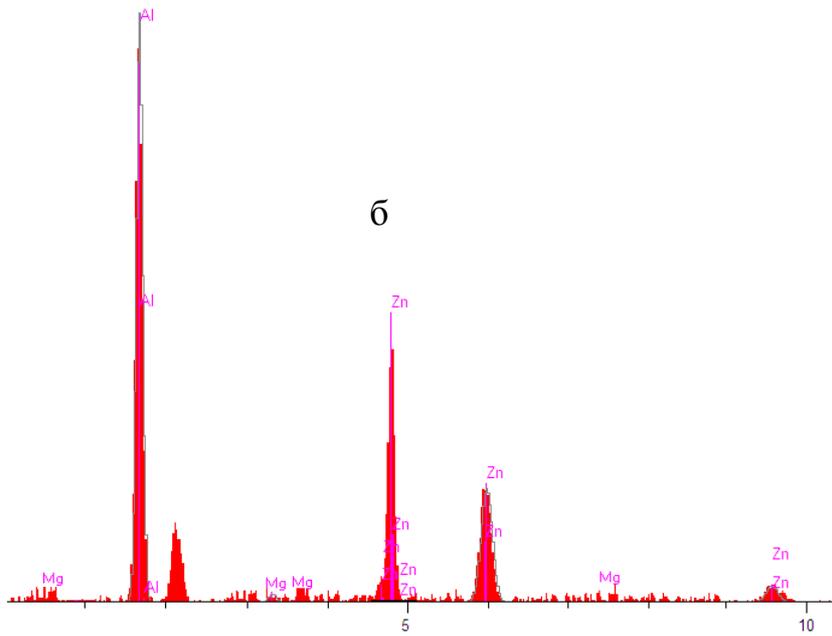
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.4. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.01 мас.% церий.



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	55.001	21.129	1,275.4	Ka	Al
	wt%	44.899	15.641	517.76	Ka	Zn
	wt%	0.100	2.154	14.23	Ka	Be
Total	wt%	100.00	21.129	1,275.4		



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	54.769	27.986	1,367.23	Ka	Al
	wt%	45.131	15.878	619.98	Ka	Zn
	wt%	0.100	2.134	15.45	Ka	Mg
Total	wt%	100.00				

kV 20.0
 Take off Angle 25.0°
 Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.5. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплава Zn55Al, содержащего по 0.1 мас.% бериллий (а) и магний (б).

В обобщенном виде, в таблице 2.2 приведены результаты химического анализа сплавов в виде заданных и установленных количеств легирующего элемента (на примере редкоземельных металлов) в сплавах Zn5Al и Zn55Al по данным анализа на приборе SEM.

Таблица 2.2

Анализ содержания редкоземельных металлов
в сплавах Zn5Al и Zn55Al на приборе SEM

Сплав	Заданное количество редкоземельных металлов, мас. %			Установленное в результате анализа количество РЗМ на приборе SEM		
	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>
<i>Zn5Al</i>	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005
	0.01	0.01	0.01	0.010	0.010	0.009
	0.05	0.05	0.05	0.050	0.047	0.049
	0.1	0.1	0.1	0.095	0.100	0.098
	0.5	0.5	0.5	0.500	0.498	0.493
	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>
	0.005	0.005	0.005	0.0050	0.0046	0.0038
	0.01	0.01	0.01	0.0097	0.0100	0.0095
	0.05	0.05	0.05	0.0500	0.0478	0.0494
	0.1	0.1	0.1	0.0953	0.0995	0.0980
	0.5	0.5	0.5	0.5000	0.4995	0.4949
<i>Zn55Al</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>
	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005
	0.01	0.01	0.01	0.009	0.010	0.010
	0.05	0.05	0.05	0.050	0.050	0.046
	0.1	0.1	0.1	0.100	0.097	0.094
	0.5	0.5	0.5	0.497	0.496	0.500
	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>
	0.005	0.005	0.005	0.0048	0.0050	0.0049
	0.01	0.01	0.01	0.0010	0.0097	0.0010
	0.05	0.05	0.05	0.0498	0.0500	0.0490
	0.1	0.1	0.1	0.1000	0.0998	0.0993
0.5	0.5	0.5	0.4999	0.4996	0.5000	

Результаты анализа свидетельствуют, что составы полученных сплавов практически соответствуют заданному соотношению ингредиентов сплава. Технология синтеза сплавов может быть применён и при синтезе других составов.

2.2. Методики исследования электрохимических свойств сплавов

В последние годы с применением потенциодинамических методов стало возможным оценить роль электродного потенциала в поведении сплава при пассивации и в пассивном состоянии. Оказалось, что зависимость скорости растворения от потенциала является важнейшей коррозионной характеристикой сплава, которая может быть использована как для предсказания его коррозионной стойкости, так и для выбора способа защиты в заданных условиях [64, 65-74].

Настоящий раздел работы посвящен исследованию влияния добавок РЗМ(Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементов ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) на анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, предназначенных для нанесения защитных покрытий на стальных конструкциях и изделий горячим методом.

Сведения об исходных материалах, синтезе сплавов и химическом анализе исследуемых сплавов, подробно описаны в предыдущем параграфе. Из каждой плавки отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Торцевая часть образцов изолировалась коррозионностойким лаком, что позволяло исследовать в них одинаковую подготовленную площадь поверхности сплава. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали и обезжиривали в течение 10-15с в 10%-ном растворе NaOH. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20°C) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами проводилось в кислой (0.001н.(pH=3), 0.01н.(pH=2), 0.1н.(pH=1) HCl), нейтральной (0.03-, 0.3- и 3%-ный NaCl (pH=7)) и щелочной (0.001н.(pH=10), 0.01н.(pH=11), 0.1н.(pH=12) NaOH) средах, в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала $v=2\text{мВ/с}$ на потенциостате ПИ-50.1.1 по

методике, описанной в работах [64, 75, 76]. В качестве примера на рисунке 2.6 представлено схематическое изображение последовательности операций по снятию полной поляризационной кривой для цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного 0.05 мас.% церием.

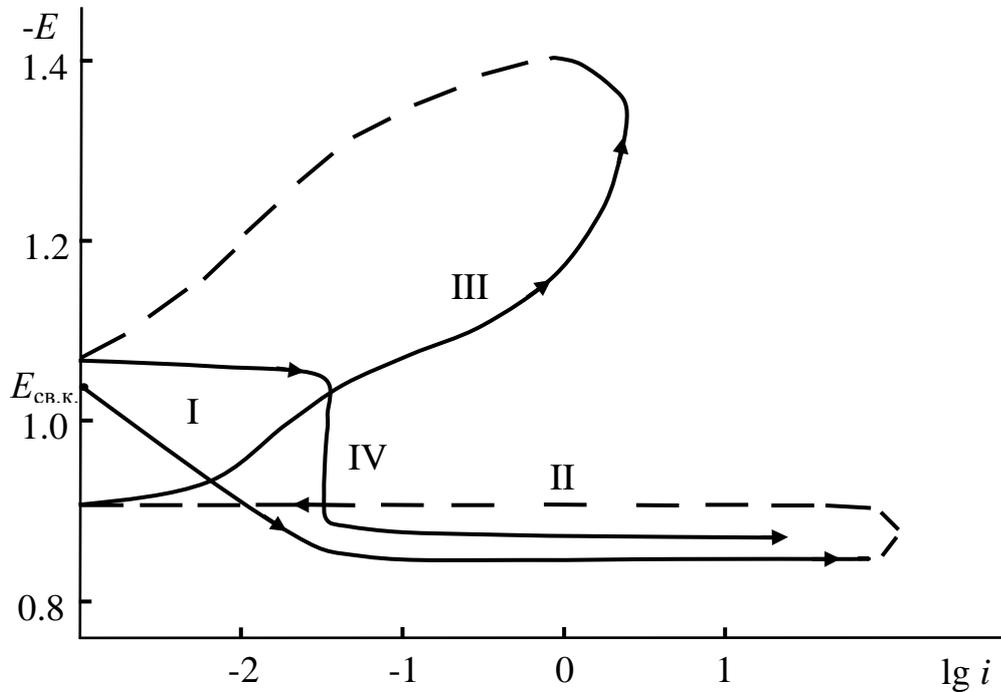


Рисунок 2.6. Потенциодинамическая поляризационная кривая (2мВ/с) сплава Zn55Al, содержащего 0.05 мас.% церия в 3%-ном растворе NaCl. E – потенциал (В), i – плотности тока ($\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$).

Последовательность операций по снятию полной поляризационной кривой исследованных сплавов следующая: образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от свободного (стационарного или бестокового) потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (кривая I), затем – в обратном направлении до $E = -1.200\dots-1.400$ мВ, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава (кривые II, III), и наконец, – снова в положительном (кривая IV). С помощью поляризационных кривых, полученных после заключительного этапа поляризации, определялись коррозионно-электрохимические характеристики потенциала $-1.600 \div -1.800$ В. Плотности тока

коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии, определяли по катодной кривой с учётом наклона тафелевской прямой, равной $b_k=0.12$ В [77]. На рисунке 2.7 представлено потенциодинамические катодные поляризационные кривые на примере сплава Zn55Al, легированного кальцием, в электролите NaCl.

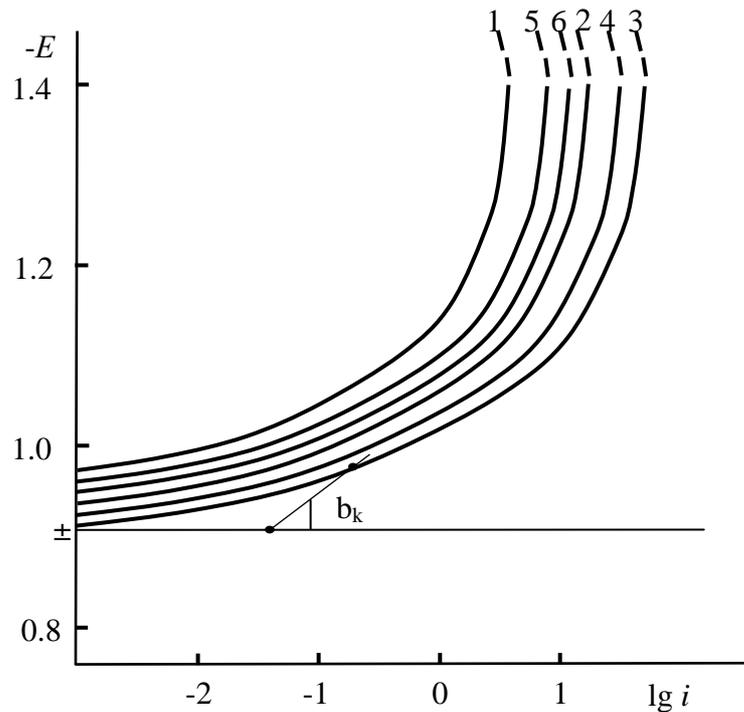


Рисунок 2.7. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые сплава Zn55Al(1), содержащего кальций(2-6) в 3%-ном электролите NaCl. C_{Ca} (мас. %): 2 – 0.005, 3 – 0.01, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.

Расчёт плотности тока коррозии ($i_{корр.}$, А/м²) проводили по следующим уравнениям:

$$S = \pi r^2 ; \quad i = I / S ,$$

где: S – рабочая поверхность круглых образцов, м²; I – сила тока коррозии, А.

Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией $i_{корр.}$ и находится по формуле:

$$K = i_{корр.} \cdot \kappa ,$$

где $\kappa = 0.778$ г/(А·ч) – электрохимический эквивалент сплава Zn55Al, определяемый как среднее численное значение для цинка (1.22) и алюминия (0.335). Характер коррозии определялся визуально.

**2.3. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al
и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием
в кислых, нейтральных и щелочных средах**

Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием

Согласно диаграмме состояния системы Al-Zn-Sc структура исходного Zn55Al состоит из твердых растворов цинка в алюминии и алюминия в цинке, находящихся в эвтектоидном равновесии друг с другом. Добавление скандия к данному материалу изменяет его структуру, и полученный трехфазный сплав отличается от двойного наличием интерметаллида Al_3Sc , который при охлаждении, являясь центром кристаллизации, вызывает измельчение структуры сплава в целом и её модификаций [17]. Исходя из этого, в качестве легирующего компонента сплавов Zn5Al, Zn55Al был выбран скандий в диапазоне 0.005-0.5мас.%.

Потенциостатическое исследование анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al(Zn+5%Al) и Zn55Al(Zn+55%Al) (мас.%), легированных скандием, проводилось в кислых, нейтральных и щелочных средах различной pH, в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1, по методике описанной в разделе 2.2 и в работах [75-78].

В таблице 2.3 и на рисунке 2.8 представлено изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, во времени в средах 3%; 0.3 и 0.03%-ного раствора NaCl, фиксируемое в течение 1ч. Из данных результатов следует, что в первые минуты погружения сплава в раствор происходит резкое смещение потенциала в положительную область, а по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите величина $E_{св.корр.}$ смещается в отрицательную сторону, что косвенно свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов в среде NaCl. По-видимому это связано с динамикой формирования защитной оксидной плёнки, которое завершается к 30-35 минуте от начала погружения электрода в электролит и мало зависит от их химического состава. Та же картина наблюдается у сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавкой различного количества скандий в средах 0.1н.; 0.01н.; 0.001н. HCl и 0.1н.; 0.01н.; 0.001н. NaOH (таблицы 2.4, 2.5 и рисунки 2.9, 2.10).

Таблица 2.3

Изменение потенциала свободной коррозии сплава Zn55Al, легированного скандием во времени, в среде электролита NaCl

Среда	Содержание Sc в сплаве Zn55Al, мас. %	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
3% NaCl	-	1.041	1.040	1.037	1.032	1.027	1.020	1.020	1.020
	0.005	1.024	1.020	1.015	1.010	1.004	1.000	1.000	1.000
	0.01	1.010	1.008	1.006	1.004	0.997	0.995	0.995	0.995
	0.05	1.004	1.000	0.995	0.982	0.978	0.975	0.975	0.975
	0.1	1.032	1.028	1.023	1.020	1.019	1.018	1.018	1.018
	0.5	1.048	1.043	1.038	1.037	1.036	1.035	1.035	1.035
0.3% NaCl	-	1.022	1.022	1.020	1.016	1.009	1.002	1.001	1.000
	0.005	0.997	0.995	0.993	0.988	0.985	0.980	0.980	0.980
	0.01	0.983	0.982	0.980	0.978	0.976	0.975	0.975	0.975
	0.05	0.965	0.961	0.960	0.957	0.954	0.950	0.950	0.950
	0.1	1.015	1.011	1.006	1.000	0.996	0.994	0.994	0.994
	0.5	1.022	1.020	1.018	1.016	1.016	1.015	1.015	1.015
0.03% NaCl	-	0.992	0.991	0.990	0.988	0.982	0.973	0.972	0.970
	0.005	0.960	0.959	0.957	0.954	0.952	0.950	0.950	0.950
	0.01	0.955	0.953	0.951	0.950	0.948	0.945	0.945	0.945
	0.05	0.940	0.936	0.934	0.930	0.927	0.925	0.925	0.925
	0.1	0.982	0.978	0.976	0.973	0.970	0.967	0.967	0.967
	0.5	0.998	0.996	0.993	0.991	0.989	0.987	0.987	0.987

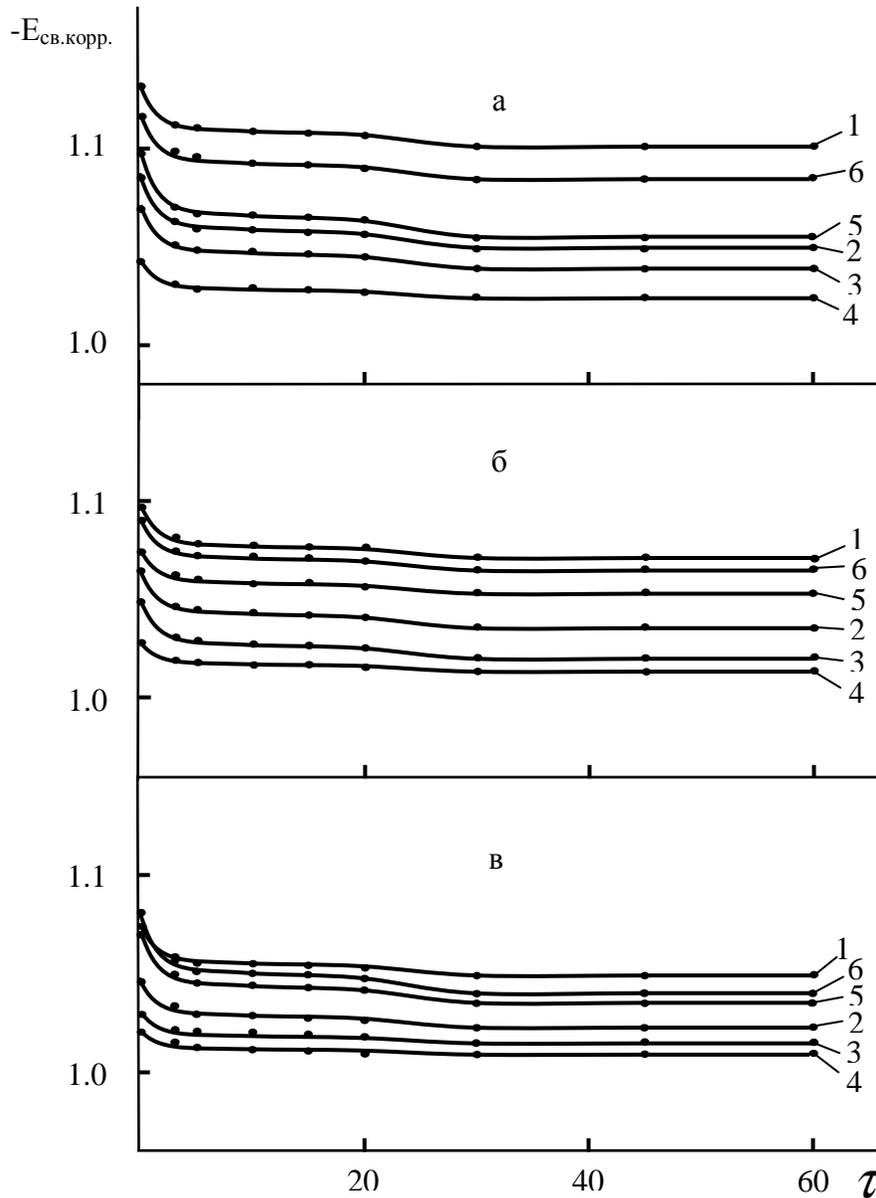


Рисунок 2.8. Изменение потенциала свободной коррозии $E_{св.корр.}$ (В) во времени τ (мин) сплава Zn5Al (1), содержащего скандия (2-6) в среде электролита 3% (а); 0.3% (б) и 0.03%-ного (в) NaCl. C_{Sc} (мас. %): 2 – 0.005, 3 – 0.01, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.

Таблица 2.4

Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного скандием во времени, в среде электролита HCl

Среда	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	30	40	60
0.1н HCl	-	1.018	1.015	1.014	1.011	1.006	0.997	0.992	0.992
	0.005	0.951	0.950	0.950	0.948	0.947	0.943	0.940	0.940
	0.01	0.910	0.910	0.909	0.907	0.905	0.902	0.900	0.900
	0.05	0.876	0.875	0.874	0.872	0.871	0.867	0.866	0.866
	0.1	0.103	0.102	0.100	0.998	0.996	0.992	0.990	0.990
	0.5	1.022	1.021	1.020	1.020	1.019	1.013	1.011	1.011
0.01н HCl	-	0.982	0.980	0.977	0.974	0.970	0.964	0.960	0.960
	0.005	0.938	0.937	0.936	0.934	0.930	0.927	0.925	0.925
	0.01	0.915	0.914	0.914	0.912	0.910	0.906	0.905	0.905
	0.05	0.886	0.885	0.885	0.882	0.879	0.877	0.875	0.875
	0.1	0.995	0.994	0.993	0.989	0.986	0.983	0.980	0.980
	0.5	1.053	1.052	1.050	1.046	1.041	1.038	1.035	1.035
0.001н HCl	-	0.963	0.962	0.960	0.958	0.955	0.950	0.947	0.947
	0.005	0.906	0.905	0.904	0.901	0.897	0.896	0.895	0.895
	0.01	0.896	0.895	0.893	0.889	0.884	0.882	0.880	0.880
	0.05	0.855	0.854	0.851	0.849	0.847	0.846	0.845	0.845
	0.1	0.983	0.981	0.979	0.976	0.969	0.966	0.965	0.965
	0.5	1.031	1.029	1.027	1.024	1.018	1.014	1.013	1.013

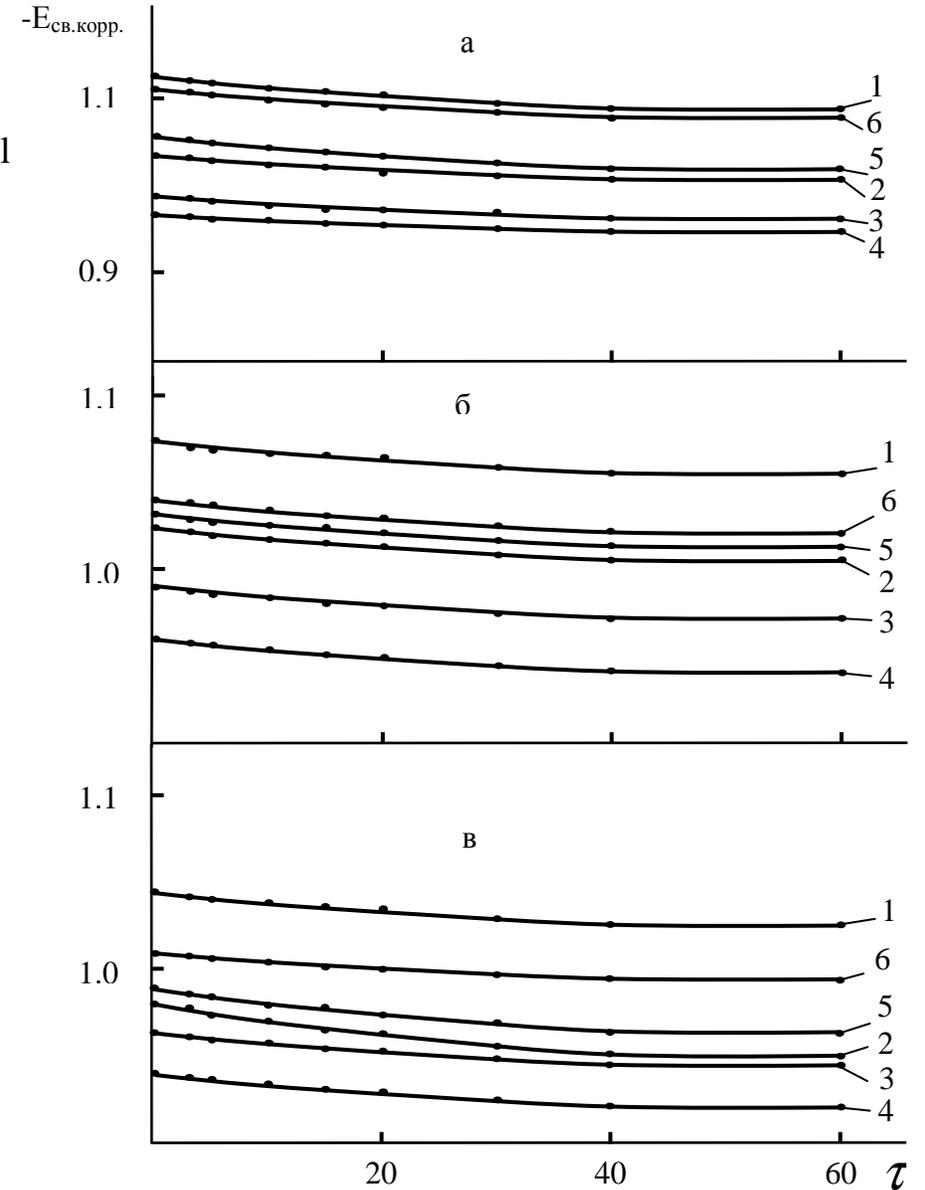


Рисунок 2.9. Изменение потенциала свободной коррозии $E_{\text{св.корр.}}$ (В) во времени τ (мин) сплава Zn5Al (1), содержащего скандия (2-6) в среде электролита 0.1н (а); 0.01н (б) и 0.001н (в) HCl. C_{Sc} (мас.%): 2 – 0.005, 3 – 0.01, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.

Таблица 2.5

Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава

Zn5Al, легированного скандием во времени, в среде электролита NaOH

Среда	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас. %	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	30	45	60
0.1н NaOH	-	1.190	1.190	1.188	1.186	1.185	1.183	1.180	1.180
	0.005	1.116	1.115	1.115	1.114	1.113	1.112	1.110	1.110
	0.01	1.100	1.099	1.098	1.097	1.097	1.096	1.095	1.095
	0.05	1.075	1.074	1.074	1.073	1.073	1.072	1.070	1.070
	0.1	1.122	1.121	1.120	1.119	1.118	1.117	1.115	1.115
	0.5	1.151	1.151	1.149	1.149	1.147	1.143	1.140	1.140
0.01н NaOH	-	1.165	1.163	1.161	1.158	1.155	1.152	1.150	1.150
	0.005	1.100	1.099	1.097	1.094	1.092	1.092	1.090	1.090
	0.01	1.091	1.090	1.088	1.085	1.084	1.081	1.080	1.080
	0.05	1.067	1.066	1.064	1.061	1.059	1.056	1.055	1.055
	0.1	1.118	1.116	1.113	1.109	1.107	1.105	1.103	1.103
	0.5	1.126	1.123	1.119	1.114	1.113	1.112	1.110	1.110
0.001н NaOH	-	1.140	1.140	1.138	1.136	1.135	1.131	1.130	1.130
	0.005	1.057	1.056	1.056	1.053	1.053	1.051	1.050	1.050
	0.01	1.040	1.040	1.038	1.037	1.037	1.036	1.035	1.035
	0.05	1.025	1.024	1.023	1.023	1.023	1.021	1.020	1.020
	0.1	1.081	1.079	1.078	1.074	1.074	1.072	1.070	1.070
	0.5	1.099	1.099	1.096	1.093	1.093	1.090	1.087	1.087

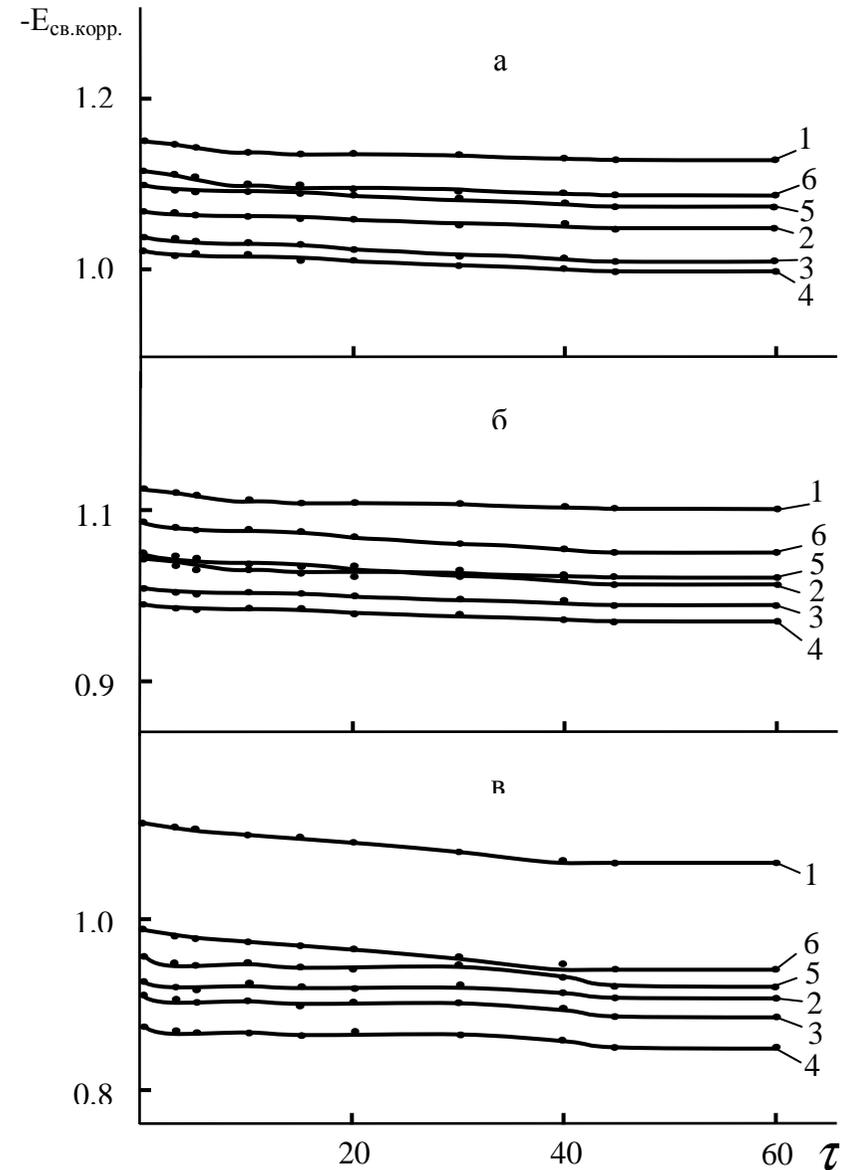


Рисунок 2.10. Изменение потенциала свободной коррозии $E_{\text{св.корр.}}$ (В) во времени τ (мин) сплава Zn55Al(1), содержащего скандия (2-6) в среде электролита 0.1н (а); 0.01н (б) и 0.001н (в) NaOH. C_{Sc} (мас. %): 2 – 0.005, 3 – 0.01, 4 – 0.05, 5 – 0.1, 6 – 0.5.

Однако в кислом электролите образование защитной плёнки зафиксировано к 40-й минуте от начала процесса (таблица 2.4, рисунок 2.9), а в щелочной – этот процесс происходит к 45-й минуте (таблица 2.5, рисунок 2.10).

В качестве примера на рисунках 2.11 и 2.12 представлены анодные ветви поляризационных кривых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в среде 0.001н HCl, 0.03% NaCl и 0.001н NaOH, полученные после окончательной поляризации. Кривые 2–4, отвечающие образцам с добавками 0.005-0.05% Sc, смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с кривой 1 для исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения.

Результаты исследования анодного поведения легированных цинк-алюминиевых сплавов скандием, представленные в таблицах 2.6-2.8, показывают, что добавки Sc в незначительных количествах (0.005-0.05 мас.%) сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную область, однако при больших концентрациях Sc величина $E_{\text{св.корр.}}$ последовательно смещается в сторону отрицательных значений. Такая зависимость характерна и для потенциалов коррозии ($-E_{\text{корр.}}$), питтингообразования ($-E_{\text{по.}}$) и репассивации ($-E_{\text{реп.}}$). С ростом концентрации хлорид-ионов указанные потенциалы легированных скандием сплавов, уменьшаются, что свидетельствует о снижении их коррозионной стойкости. Подобная тенденция имеет место во всех исследованных средах (таблицы 2.6-2.8).

На рисунке 2.13а,б представлена зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавкой скандия от pH среды, рассчитанная по значениям плотности тока коррозии указанных образцов, снятых в электролитах 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCl, 0.03-; 0.3- и 3%-ный (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH. Сначала наблюдается плавное снижение скорости коррозии исходного сплава Zn5Al, однако дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента её несколько увеличивает как в среде электролита HCl, так и NaOH. Минимальные значения K зафиксированы в интервале pH=3÷9 (рисунок 2.13).

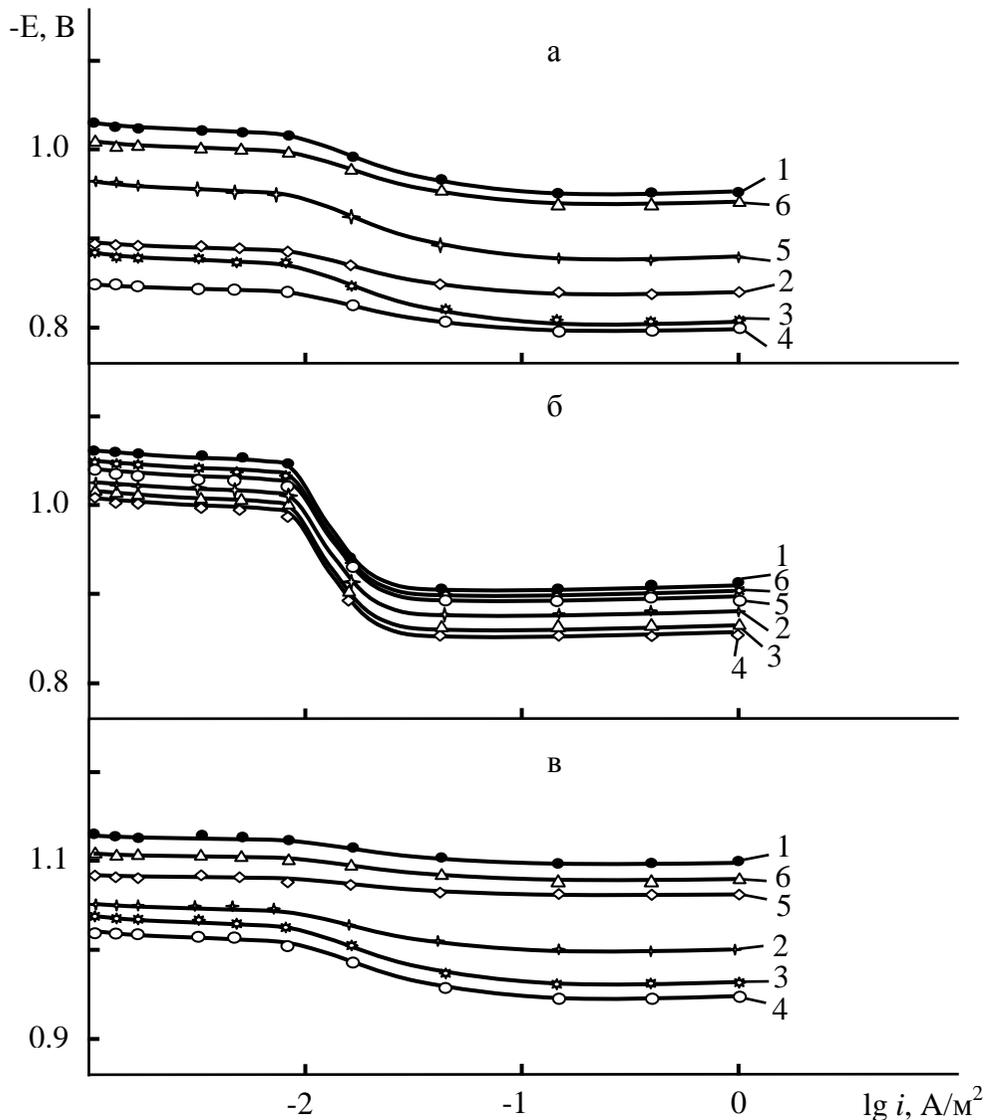


Рисунок 2.11. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего скандий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

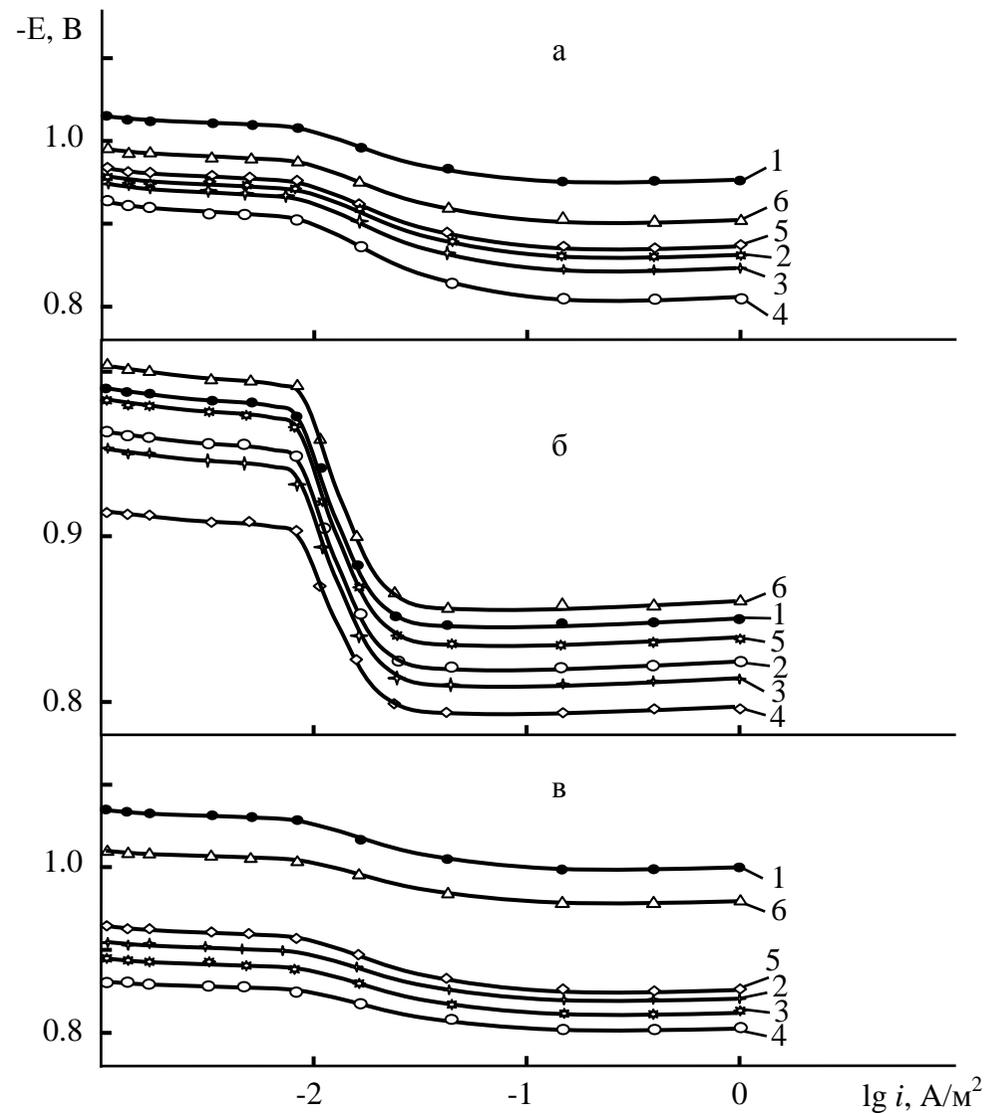


Рисунок 2.12. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего скандий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных скандием, в среде электролита HCl

Электролит	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Sc в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1н HCl	-	1.102	1.107	1.015	1.023	0.148	1.80	-	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.572
	0.005	0.940	0.947	0.865	0.873	0.095	1.16	0.005	1.012	1.015	0.945	0.957	0.053	0.388
	0.01	0.900	0.907	0.830	0.838	0.095	1.15	0.01	0.961	0.965	0.905	0.915	0.052	0.381
	0.05	0.866	0.870	0.820	0.827	0.092	1.12	0.05	0.950	0.955	0.880	0.897	0.050	0.366
	0.1	0.990	0.995	0.873	-	0.099	1.20	0.1	1.020	1.025	0.970	0.989	0.057	0.418
	0.5	1.061	1.067	-	-	0.113	1.38	0.5	1.023	1.030	0.990	-	0.059	0.432
0.01н HCl	-	1.060	1.065	0.985	0.998	0.138	1.68	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.440
	0.005	0.925	0.920	0.855	0.864	0.094	1.14	0.005	1.008	1.010	0.940	0.953	0.039	0.286
	0.01	0.905	0.908	0.822	0.830	0.093	1.13	0.01	0.973	0.970	0.925	0.936	0.036	0.264
	0.05	0.875	0.880	0.810	0.817	0.090	1.10	0.05	0.940	0.942	0.900	0.910	0.035	0.256
	0.1	0.980	0.985	0.895	0.908	0.095	1.15	0.1	1.013	1.015	0.915	0.920	0.045	0.330
	0.5	1.035	1.030	0.970	-	0.107	1.30	0.5	1.020	1.025	0.950	0.957	0.047	0.344
0.001н HCl	-	1.027	1.025	0.950	0.965	0.114	1.39	-	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.366
	0.005	0.895	0.895	0.840	0.846	0.062	0.75	0.005	0.950	0.950	0.860	0.865	0.021	0.154
	0.01	0.880	0.883	0.805	0.812	0.046	0.56	0.01	0.945	0.943	0.845	0.853	0.018	0.132
	0.05	0.845	0.851	0.800	0.810	0.041	0.51	0.05	0.920	0.925	0.815	0.822	0.016	0.117
	0.1	0.965	0.965	0.880	0.885	0.070	0.85	0.1	0.961	0.965	0.870	0.878	0.023	0.168
	0.5	1.013	1.018	0.940	0.947	0.083	1.01	0.5	0.993	0.995	0.900	0.905	0.036	0.264

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных скандием, в среде электролита NaCl

Электролит	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Sc в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	1.100	1.115	0.965	0.980	0.109	1.33	-	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.271
	0.005	1.050	1.055	0.936	0.945	0.042	0.51	0.005	1.000	1.015	0.865	0.881	0.020	0.146
	0.01	1.040	1.043	0.925	0.934	0.040	0.48	0.01	0.995	1.005	0.855	0.877	0.014	0.103
	0.05	1.025	1.030	0.917	0.927	0.039	0.47	0.05	0.975	0.970	0.835	0.848	0.012	0.088
	0.1	1.055	1.060	0.942	0.956	0.052	0.63	0.1	1.018	1.030	0.880	0.896	0.022	0.161
	0.5	1.085	1.088	0.955	0.968	0.065	0.79	0.5	1.035	1.055	0.905	0.917	0.024	0.176
0.3% NaCl	-	1.070	1.080	0.935	0.950	0.105	1.28	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.242
	0.005	1.036	1.039	0.915	0.930	0.038	0.46	0.005	0.980	0.995	0.845	0.860	0.019	0.139
	0.01	1.020	1.024	0.913	0.923	0.034	0.41	0.01	0.975	0.985	0.835	0.845	0.013	0.095
	0.05	1.014	1.016	0.905	0.915	0.033	0.40	0.05	0.950	0.955	0.815	0.824	0.011	0.081
	0.1	1.052	1.055	0.918	0.931	0.044	0.54	0.1	0.994	1.010	0.860	0.876	0.020	0.146
	0.5	1.065	1.075	0.930	0.945	0.053	0.65	0.5	1.015	1.025	0.885	0.897	0.022	0.161
0.03% NaCl	-	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24	-	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.220
	0.005	1.023	1.025	0.895	0.904	0.037	0.45	0.005	0.950	0.965	0.825	0.833	0.018	0.132
	0.01	1.015	1.017	0.867	0.880	0.035	0.43	0.01	0.945	0.955	0.815	0.825	0.012	0.088
	0.05	1.010	1.013	0.860	0.873	0.033	0.40	0.05	0.925	0.915	0.795	0.804	0.010	0.073
	0.1	1.035	1.038	0.905	0.910	0.041	0.50	0.1	0.967	0.985	0.840	0.856	0.019	0.139
	0.5	1.040	1.045	0.910	0.922	0.049	0.60	0.5	0.987	1.005	0.860	0.877	0.021	0.154

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных скандием, в среде электролита NaOH

Электролит	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Sc в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1N NaOH	-	1.180	1.183	1.140	-	0.165	2.01	-	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.696
	0.005	1.110	1.115	1.064	-	0.122	1.49	0.005	1.050	1.050	1.000	1.011	0.074	0.542
	0.01	1.095	1.095	1.052	-	0.119	1.44	0.01	1.015	1.020	0.962	0.968	0.072	0.527
	0.05	1.070	1.080	1.040	-	0.115	1.40	0.05	1.000	1.005	0.901	0.909	0.070	0.513
	0.1	1.115	1.118	1.077	-	0.128	1.56	0.1	1.077	1.080	1.020	1.027	0.075	0.550
	0.5	1.140	1.145	-	-	0.144	1.75	0.5	1.087	1.090	1.032	-	0.077	0.564
0.01N NaOH	-	1.150	1.148	1.050	1.055	0.158	1.92	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.550
	0.005	1.090	1.100	1.035	1.041	0.111	1.35	0.005	1.017	1.020	1.005	1.007	0.056	0.410
	0.01	1.080	1.086	1.025	1.034	0.108	1.32	0.01	0.990	0.995	0.815	0.822	0.053	0.388
	0.05	1.055	1.055	1.020	-	0.106	1.29	0.05	0.976	0.980	0.790	0.796	0.050	0.366
	0.1	1.103	1.107	1.040	-	0.119	1.45	0.1	1.020	1.025	0.840	0.848	0.058	0.425
	0.5	1.110	1.116	1.045	-	0.120	1.48	0.5	1.045	1.047	0.885	0.891	0.063	0.462
0.001N NaOH	-	1.130	1.135	1.100	1.110	0.142	1.73	-	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.403
	0.005	1.050	1.055	1.025	1.034	0.085	1.03	0.005	0.907	0.910	0.841	0.845	0.021	0.154
	0.01	1.035	1.040	0.963	0.970	0.077	0.93	0.01	0.885	0.890	0.827	0.835	0.020	0.146
	0.05	1.020	1.022	0.950	0.960	0.069	0.84	0.05	0.855	0.860	0.807	0.811	0.017	0.124
	0.1	1.070	1.080	1.060	1.073	0.093	1.14	0.1	0.920	0.930	0.855	0.861	0.022	0.161
	0.5	1.108	1.110	1.080	1.087	0.095	1.16	0.5	0.984	1.000	0.960	0.963	0.025	0.183

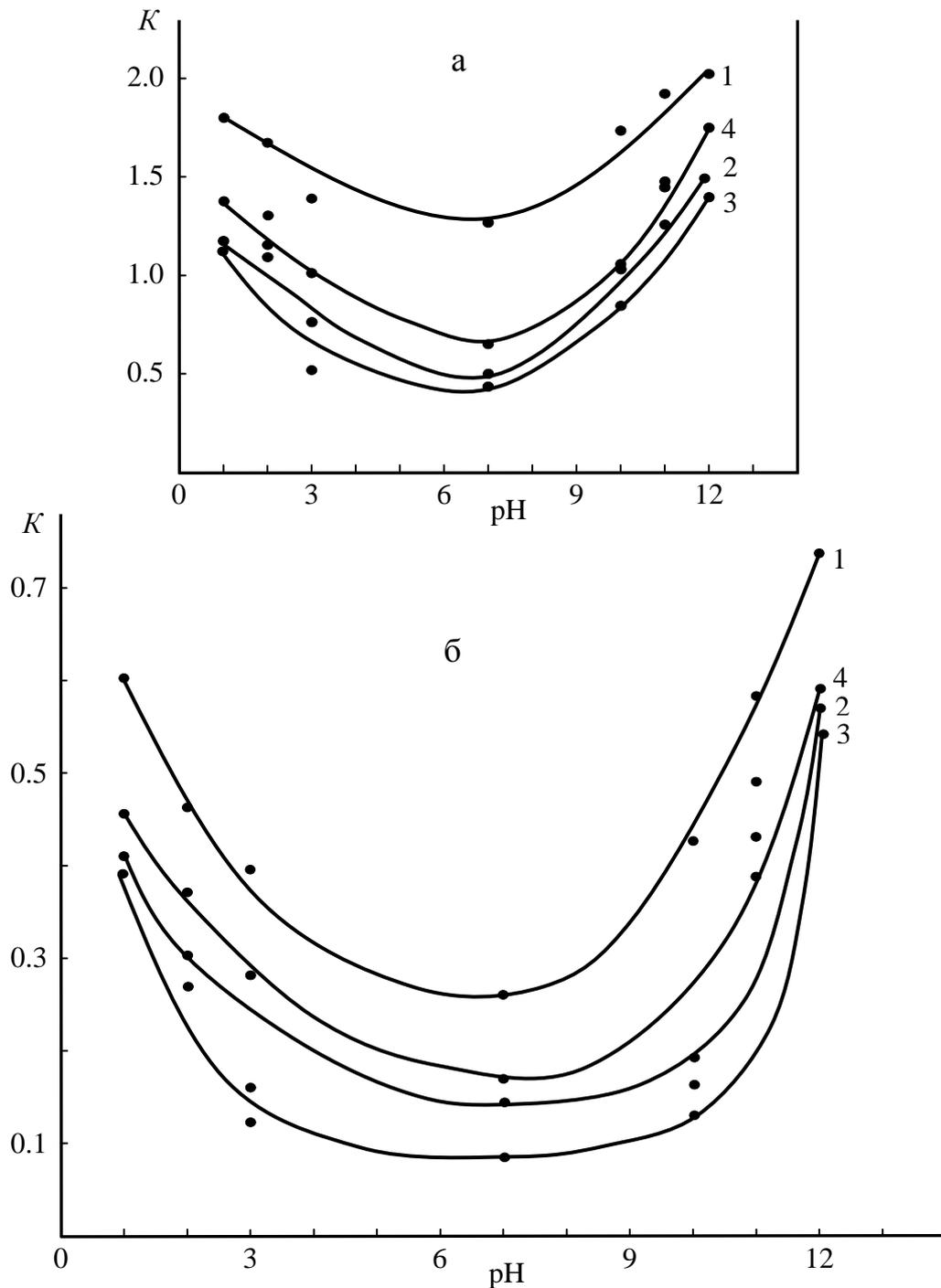


Рисунок 2.13. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al(а) и Zn55Al(б), содержащих 0.005(2), 0.05(3) и 0.5 мас.% (4) скандия от pH среды.

В целом, добавки скандия (0.005-0.05 мас.%) повышают коррозионную стойкость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в 2–3 раза. Предложенные составы цинк-алюминиевых сплавов, содержащих скандия могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкции, изделий и сооружений, применяемых при различных агрессивных средах.

Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием проводилось в кислой (0.001н; 0.01н; 0.1н HCl), нейтральной (0.03; 0.3; 3% NaCl) и щелочной (0.001н; 0.01н; 0.1н NaOH) средах электролитов на потенциостате ПИ-50-1. Анодные характеристики указанных сплавов, рассчитанные из потенциодинамических поляризационных кривых и представленные в таблицах 2.9-2.11, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения, сняты при скорости развёртки потенциала 2мВ/с.

Исследование зависимости потенциала свободной коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием во времени в кислых, нейтральных и щелочных средах различной комбинации состава среды проводилось в течение часа. Для всех исследованных групп сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что объясняет динамику формирования защитной оксидной плёнки, которая завершается к 40-45 минутам от начала процесса. Так, после одного часа выдержки в растворе 0.3%-ного NaCl установившийся потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al составляет: -1.000 В, а у легированного 0.05 мас.% иттрием сплава: -0.944 В (таблица 2.10).

Результаты исследования показывают, что установившийся значение потенциала свободной коррозии исходного сплава Zn55Al, содержащего различную концентрацию иттрия, в среде электролита NaCl меньше по сравнению с исходным сплавом Zn5Al, легированным иттрием, соответственно в кислой и щелочной среде электролитов HCl и NaOH (таблицы 2.9, 2.11). Такая закономерность наблюдается при рассмотрении других потенциалов и скорости коррозии от состава электролита и количества добавки (таблицы 2.9-2.11).

На рисунках 2.14 и 2.15 представлены анодные ветви поляризационных кривых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием, в среде 3%-ного электролита NaCl, которые показывают, что кривые всех сплавов с добавками иттрия смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с кривых исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al. Анодные кривые 2-4 для сплава Zn55Al с концентрацией иттрия 0.05±0.05 мас.% располагаются левее

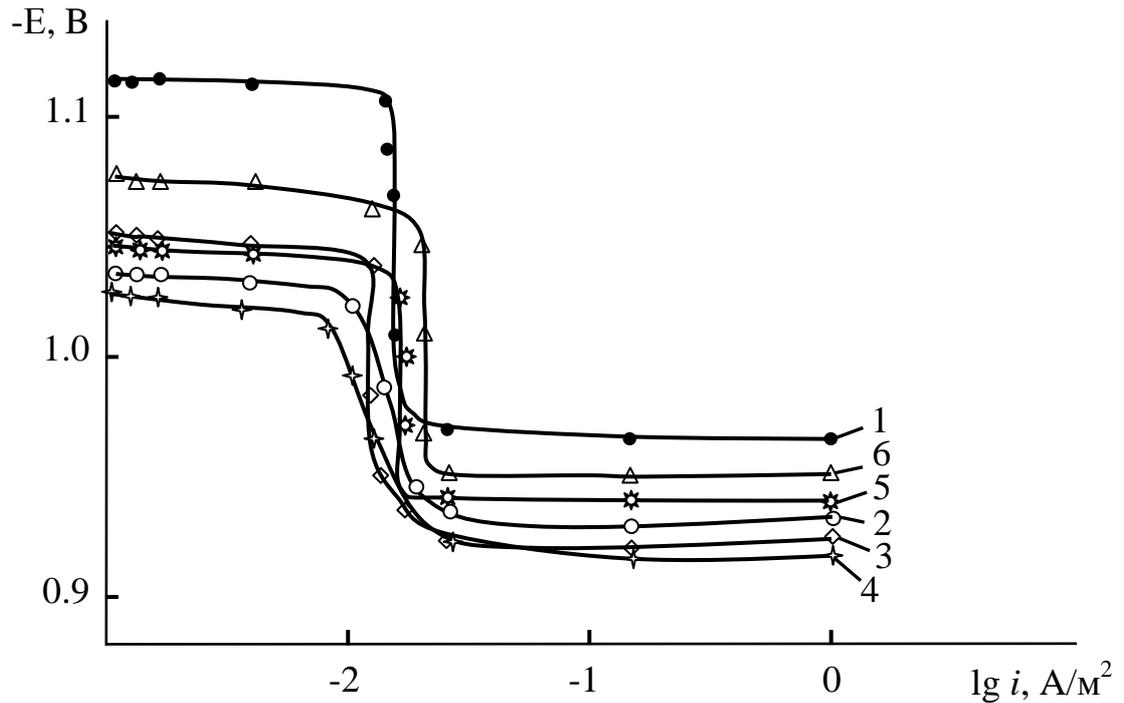


Рисунок 2.14. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего иттрия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в среде электролита 3%-ного NaCl.

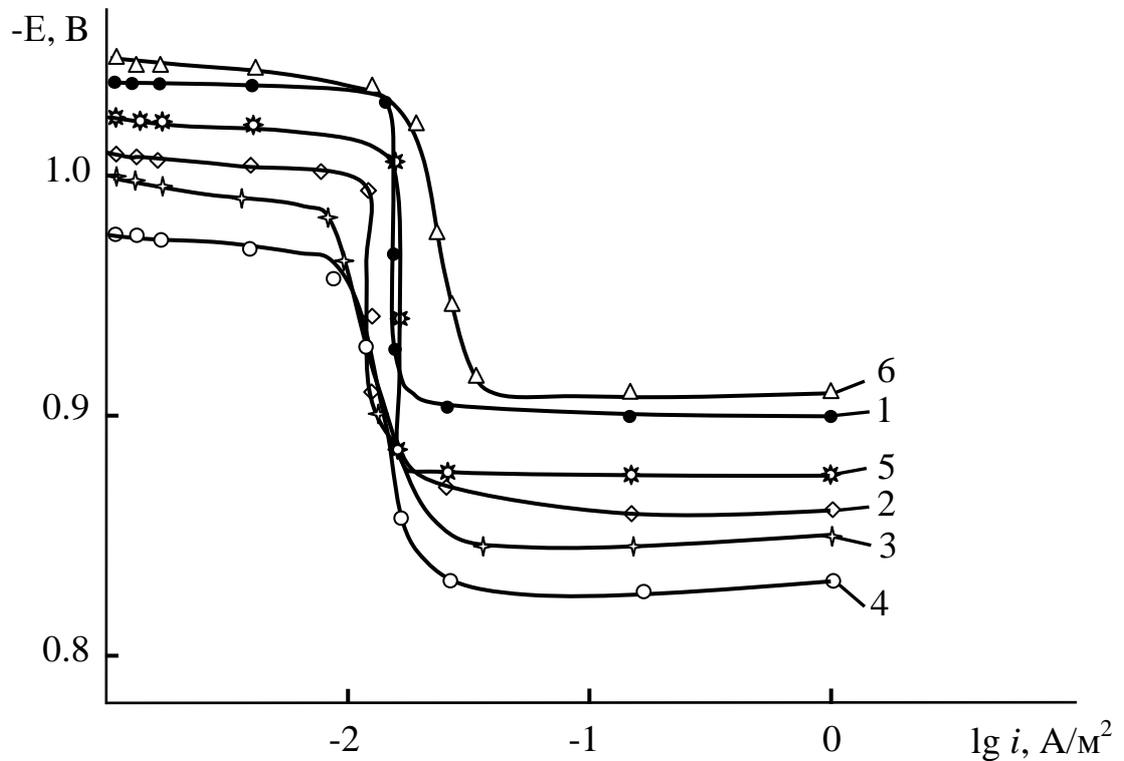


Рисунок 2.15. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего иттрия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в среде электролита 3%-ного NaCl.

кривых исходного сплава, что указывает о низкой анодной скорости коррозии этих сплавов (рисунок 2.15).

Приведенные в таблицах 2.9-2.11 результаты исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием, показывают, что добавки иттрия в пределах 0.005÷0.05 мас.% сдвигают потенциал свободной коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную сторону. Однако дальнейший рост содержания легирующего компонента в сплавах до 0.5 мас.% сдвигает $E_{св.корр.}$ в отрицательную область значений, и при этом наиболее заметен рост потенциалов коррозии ($E_{корр.}$), питтингообразования ($E_{по.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) в отрицательном направлении. Вышеперечисленная особенность наблюдалась в трех исследуемых кислых, нейтральных и щелочных средах при различной концентрации состава растворов (таблицы 2.9-2.11).

С повышением концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии и скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов, легированных иттрием, уменьшается, что показывает о снижении коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-ионов. Добавки иттрия до 0.05 мас.% во всех исследованных средах различного электролита повышает коррозионную стойкость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что объясняется образованием более устойчивой и бездефектной защитной плёнки на поверхности образцов, отличающейся устойчивостью к хлорид-ионам (таблицы 2.9-2.11).

В зависимости от концентрации хлорид-ионов плотность тока коррозии сплава Zn55Al составляет: 0.037; 0.033; 0.030 А/м², а у сплава с добавкой 0.05 мас.% иттрия – 0.015; 0.014 и 0.013 А/м², соответственно в средах электролита 3; 0.3; 0.03%-ного NaCl (таблица 2.10). Как видно, сплавы, легированные иттрием, характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходным сплавам Zn5Al и Zn55Al. Установленная зависимость согласуется с изменением скорости коррозии исходных сплавов с различной концентрацией иттрия (таблицы 2.9-2.11). Следовательно, состав легированных иттрием (0.005-0.05 мас.%) сплавов является оптимальными в коррозионном отношении (таблицы 2.9-2.11).

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных иттрием, в среде электролита HCl

Электролит	Содержание Y в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Y в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1н HCl	-	1.102	1.107	1.015	1.023	0.148	1.80	-	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.572
	0.005	0.950	0.955	0.875	0.880	0.097	1.18	0.005	1.030	1.038	0.950	0.961	0.055	0.403
	0.01	0.925	0.933	0.865	0.872	0.096	1.17	0.01	0.972	0.970	0.915	0.923	0.053	0.388
	0.05	0.890	0.894	0.845	0.851	0.094	1.14	0.05	0.963	0.965	0.900	0.907	0.051	0.374
	0.1	1.012	1.020	0.870	-	0.100	1.22	0.1	1.066	1.065	0.980	0.995	0.059	0.432
	0.5	1.038	1.045	-	-	0.117	1.42	0.5	1.095	1.105	1.015	-	0.061	0.447
0.01н HCl	-	1.060	1.065	0.985	0.998	0.138	1.68	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.440
	0.005	0.935	0.940	0.860	0.872	0.096	1.17	0.005	1.020	1.024	0.930	0.941	0.040	0.293
	0.01	0.915	0.920	0.830	0.837	0.095	1.15	0.01	0.985	0.987	0.920	0.929	0.038	0.278
	0.05	0.880	0.878	0.822	0.833	0.092	1.12	0.05	0.945	0.950	0.905	0.913	0.036	0.264
	0.1	0.995	1.000	0.930	0.941	0.098	1.19	0.1	1.028	1.030	0.955	0.968	0.046	0.337
	0.5	1.055	1.055	0.985	-	0.109	1.33	0.5	1.050	1.055	0.960	0.975	0.049	0.359
0.001н HCl	-	1.027	1.025	0.950	0.965	0.114	1.39	-	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.366
	0.005	0.905	0.900	0.845	0.852	0.064	0.78	0.005	0.962	0.960	0.865	0.877	0.022	0.161
	0.01	0.888	0.890	0.820	0.825	0.048	0.58	0.01	0.955	0.955	0.850	0.864	0.020	0.146
	0.05	0.857	0.863	0.805	0.811	0.044	0.54	0.05	0.928	0.930	0.820	0.828	0.019	0.139
	0.1	0.980	0.985	0.920	0.929	0.072	0.87	0.1	0.970	0.985	0.875	0.885	0.025	0.183
	0.5	1.025	1.025	0.980	0.987	0.085	1.04	0.5	1.005	1.005	0.910	0.924	0.038	0.278

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных иттрием, в среде электролита NaCl

Электролит	Содержание Y в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Y в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	1.100	1.115	0.965	0.980	0.109	1.33	-	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.271
	0.005	1.045	1.045	0.935	0.951	0.047	0.57	0.005	0.995	1.010	0.860	0.874	0.021	0.154
	0.01	1.038	1.033	0.923	0.90	0.045	0.55	0.01	0.990	1.000	0.850	0.862	0.018	0.132
	0.05	1.023	1.025	0.916	0.933	0.042	0.51	0.05	0.970	0.975	0.830	0.844	0.015	0.109
	0.1	1.050	1.050	0.940	0.959	0.053	0.65	0.1	1.013	1.025	0.875	0.889	0.023	0.168
	0.5	1.080	1.075	0.950	0.963	0.069	0.84	0.5	1.030	1.050	1.000	1.013	0.025	0.183
0.3% NaCl	-	1.070	1.080	0.935	0.950	0.105	1.28	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.242
	0.005	1.030	1.035	0.915	0.931	0.044	0.54	0.005	0.975	0.990	0.840	0.853	0.020	0.146
	0.01	1.015	1.020	0.916	0.927	0.042	0.51	0.01	0.970	0.980	0.830	0.846	0.017	0.124
	0.05	1.010	1.016	0.910	0.922	0.041	0.50	0.05	0.944	0.950	0.810	0.818	0.014	0.102
	0.1	1.045	1.053	0.920	0.936	0.046	0.56	0.1	0.989	1.005	0.855	0.860	0.021	0.154
	0.5	1.065	1.070	0.926	0.940	0.055	0.67	0.5	1.010	1.020	0.880	0.891	0.023	0.168
0.03% NaCl	-	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24	-	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.220
	0.005	1.015	1.020	0.890	0.910	0.040	0.48	0.005	0.945	0.960	0.820	0.836	0.019	0.139
	0.01	1.010	1.013	0.860	0.879	0.037	0.45	0.01	0.935	0.950	0.810	0.817	0.016	0.117
	0.05	1.005	1.007	0.855	0.873	0.035	0.43	0.05	0.920	0.910	0.790	0.804	0.013	0.095
	0.1	1.030	1.031	0.900	0.910	0.043	0.52	0.1	0.962	0.980	0.835	0.849	0.020	0.146
	0.5	1.035	1.040	0.905	0.915	0.051	0.62	0.5	0.983	1.000	0.855	0.861	0.022	0.161

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных иттрием, в среде электролита NaOH

Электролит	Содержание Y в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Y в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1N NaOH	-	1.180	1.183	1.140	-	0.165	2.01	-	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.696
	0.005	1.128	1.134	1.080	-	0.124	1.52	0.005	1.058	1.060	1.005	1.020	0.075	0.550
	0.01	1.112	1.115	1.078	-	0.121	1.46	0.01	1.026	1.030	0.965	0.973	0.073	0.535
	0.05	1.086	1.085	1.050	-	0.117	1.42	0.05	1.007	1.010	0.905	0.916	0.071	0.520
	0.1	1.130	1.138	1.097	-	0.130	1.58	0.1	1.080	1.085	1.016	1.023	0.076	0.557
	0.5	1.150	1.151	-	-	0.147	1.79	0.5	1.095	1.100	1.025	-	0.080	0.586
0.01N NaOH	-	1.150	1.148	1.050	1.055	0.158	1.92	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.550
	0.005	1.100	1.113	1.048	1.053	0.113	1.37	0.005	1.027	1.030	0.850	0.860	0.060	0.439
	0.01	1.088	1.100	1.040	1.046	0.110	1.34	0.01	1.002	1.005	0.820	0.837	0.054	0.395
	0.05	1.065	1.073	1.025	-	0.109	1.33	0.05	0.985	0.985	0.795	0.805	0.052	0.381
	0.1	1.115	1.127	1.073	-	0.120	1.48	0.1	1.033	1.035	0.890	0.896	0.064	0.469
	0.5	1.129	1.135	1.081	-	0.122	1.50	0.5	1.048	1.050	1.010	1.013	0.065	0.476
0.001N NaOH	-	1.130	1.135	1.100	1.110	0.142	1.73	-	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.403
	0.005	1.060	1.066	1.037	1.038	0.086	1.05	0.005	0.922	0.925	0.863	0.866	0.023	0.168
	0.01	1.043	1.051	0.977	0.985	0.078	0.95	0.01	0.903	0.905	0.837	0.850	0.022	0.161
	0.05	1.033	1.033	0.965	0.972	0.072	0.87	0.05	0.867	0.867	0.758	0.773	0.019	0.139
	0.1	1.080	1.085	1.082	1.089	0.095	1.16	0.1	0.933	0.935	0.875	0.882	0.026	0.190
	0.5	1.095	1.095	1.108	1.115	0.097	1.18	0.5	0.948	0.950	0.952	0.955	0.027	0.198

Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием

Потенциодинамическое исследование сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием различной концентрации проводилось в кислой, нейтральной и щелочной среде при различных значениях pH среды по методике, описанной в параграфе 2.2.

Динамика изменения установившегося стационарного потенциала коррозии во времени сплавов систем Zn5Al-Er и Zn55Al-Er в различных средах представлены в таблице 2.12. Видно, что как для исходных цинк-алюминиевых сплавов, так и для сплавов с различным содержанием эрбия наблюдается смещение потенциала в положительную область по мере выдержки в среде электролита. Наибольший сдвиг величины потенциала происходит впервые 3-8 минут от начала погружения, что свидетельствует о динамике формирования защитного оксидного слоя на поверхности образца, которое завершается к 30-35 минутам после погружения электрода в электролит. Полученные значения зависимости бестокового потенциала коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием от времени показывают, что как для исходных сплавов и легированных эрбием сплавов, так и с ростом концентрации электролитов в растворе HCl, NaCl и NaOH характерно смещения $E_{\text{св.корр.}}$ в положительную область во времени. Однако, влияние эрбия имеет несколько иной характер. Добавки эрбия >0.1 мас.% смещают $E_{\text{св.корр.}}$ в отрицательную область, хотя последнее не превышает величину потенциала нелегированных сплавов. Независимо от различного состава цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием, потенциал $E_{\text{св.корр.}}$ у всех сплавов к 45 минутам приобретают постоянные значения (таблица 2.12).

Потенциал свободной коррозии легированных сплавов эрбием значительно положительнее на ($-0.20 \div -0.60$ В), чем исходных сплавов, соответственно в среде 3%-ного NaCl. Добавки эрбия 0.5 мас.% несколько увеличивают $E_{\text{св.корр.}}$ исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al. Исследования динамики изменения $E_{\text{св.корр.}}$ в более разбавленных средах электролита NaCl показывает, что указанные тенденции имеют место также в средах электролита 0.3% и 0.03%-ного NaCl (таблица 2.12).

Таблица 2.12

Изменение потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием во времени, в среде электролитов HCl и NaCl

Электролит	Содержание Er в сплаве Zn5Al, мас. %	Время, мин							Электролит	Содержание Er в сплаве Zn55Al, мас. %	Время, мин						
		1/3	2/3	1	5	15	40	60			1/3	2/3	1	5	15	35	60
0.1н HCl	-	1.118	1.115	1.114	1.111	1.106	1.102	1.102	3% NaCl	-	1.041	1.040	1.037	1.032	1.027	1.020	1.020
	0.005	0.984	0.984	0.983	0.981	0.975	0.970	0.970		0.005	1.005	1.003	1.000	0.997	0.995	0.993	0.990
	0.01	0.974	0.973	0.972	0.970	0.966	0.960	0.960		0.01	0.998	0.996	0.994	0.993	0.990	0.987	0.985
	0.05	0.934	0.934	0.933	0.931	0.926	0.920	0.920		0.05	0.975	0.974	0.971	0.965	0.963	0.961	0.960
	0.1	1.001	1.000	0.998	0.995	0.990	0.983	0.983		0.1	1.028	1.026	1.020	1.017	1.014	1.011	1.008
	0.5	1.036	1.034	1.032	1.029	1.022	1.013	1.013		0.5	1.040	1.037	1.035	1.030	1.028	1.027	1.025
0.01н HCl	-	1.082	1.080	1.077	1.074	1.070	1.060	1.060	0.3% NaCl	-	1.022	1.022	1.020	1.016	1.009	1.002	1.000
	0.005	0.956	0.955	0.955	0.953	0.950	0.943	0.943		0.005	0.985	0.984	0.982	0.975	0.973	0.972	0.970
	0.01	0.938	0.938	0.937	0.935	0.932	0.925	0.925		0.01	0.980	0.977	0.974	0.973	0.971	0.968	0.965
	0.05	0.913	0.913	0.912	0.910	0.907	0.900	0.900		0.05	0.955	0.953	0.948	0.944	0.943	0.942	0.939
	0.1	0.967	0.966	0.965	0.963	0.959	0.951	0.951		0.1	0.994	0.992	0.990	0.988	0.987	0.985	0.983
	0.5	0.977	0.977	0.975	0.972	0.968	0.977	0.977		0.5	1.020	1.017	1.015	1.011	1.009	1.008	1.005
0.001н HCl	-	1.043	1.042	1.038	1.036	1.035	1.027	1.027	0.03% NaCl	-	0.992	0.991	0.990	0.988	0.982	0.973	0.970
	0.005	0.927	0.927	0.926	0.924	0.921	0.915	0.915		0.005	0.961	0.960	0.956	0.950	0.945	0.942	0.940
	0.01	0.916	0.915	0.915	0.914	0.912	0.905	0.905		0.01	0.950	0.948	0.944	0.938	0.935	0.933	0.930
	0.05	0.878	0.877	0.877	0.875	0.874	0.870	0.870		0.05	0.934	0.933	0.928	0.921	0.918	0.913	0.910
	0.1	0.948	0.947	0.946	0.945	0.943	0.936	0.936		0.1	0.970	0.969	0.965	0.963	0.962	0.960	0.957
	0.5	0.968	0.966	0.966	0.963	0.961	0.952	0.952		0.5	0.998	0.996	0.989	0.985	0.983	0.980	0.978

Следовательно, в растворе с наименьшим содержанием хлорид-ионов исследуемые образцы легированных цинк-алюминиевых сплавов эрбием более пассивны, то есть более устойчивы к коррозионному разрушению. Об этом говорит сдвиг $E_{по.}$ в более положительную область значений потенциалов по мере разбавления раствора. Подобная зависимость имеет место во всех исследованных различных средах (таблицы 2.13-2.15).

На рисунке 2.16 и в таблицах 2.13-2.15 представлены результаты потенциодинамического исследования вышеуказанных сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах при различных значениях pH среды. Анодные поляризационные кривые, относящиеся к легированным сплавом эрбием располагаются левее кривым исходного сплава Zn55Al во всех исследованных средах, что свидетельствует о снижении скорости анодной коррозии при легировании исходного сплава эрбием (рисунок 2.16). Как видно, с ростом концентрации эрбия до 0.05 мас.% потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходных сплавов смещаются в более положительную область значений (таблицы 2.13-2.15). Рассчитанная из катодных ветвей потенциодинамических кривых скорость коррозии показывает, что добавки эрбия в пределах 0.005÷0.05 мас.% уменьшают скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в 2-3 раза (таблицы 2.13-2.15). Дальнейшее увеличение концентрации легирующего элемента нецелесообразно, так как способствует росту скорости коррозии, что согласуется с характером расположения анодных кривых сплавов в исследованных средах (таблицы 2.13-2.15).

В целом, скорость и плотность тока коррозии имеют минимальное значение при легирование цинк-алюминиевых сплавов скандием, иттрием и эрбием 0.005-0.05 мас.%, то есть данные электрохимические параметры в 2-3 раза меньше по сравнению с исходными сплавами Zn5Al и Zn55Al. Следовательно, составы указанных сплавов являются оптимальными и могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений, работающих при высоких температурах и различных агрессивных средах.

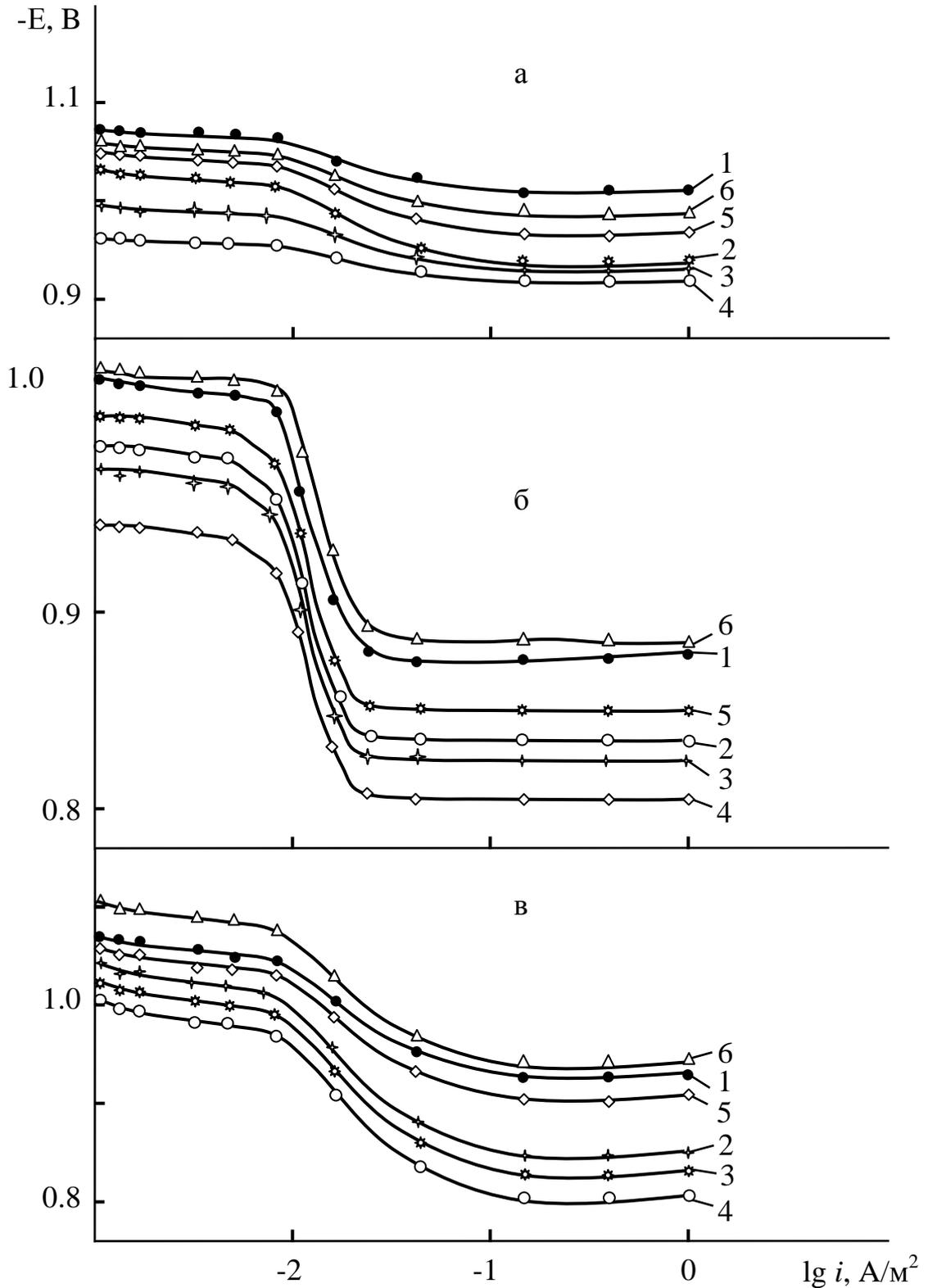


Рисунок 2.13. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего эрбий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в средах электролитов 0.01н HCl (а), 0.3%-ного NaCl (б) и 0.01н NaOH (в).

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных эрбием, в среде электролита HCl

Электролит	Содержание Er в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Er в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1н HCl	-	1.102	1.107	1.015	1.023	0.148	1.80	-	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.572
	0.005	0.970	0.973	0.878	0.896	0.105	1.28	0.005	1.035	1.040	0.965	0.974	0.059	0.432
	0.01	0.960	0.965	0.856	0.865	0.104	1.26	0.01	0.980	0.980	0.920	0.935	0.057	0.417
	0.05	0.920	0.928	0.849	0.851	0.101	1.23	0.05	0.978	0.975	0.905	0.918	0.056	0.410
	0.1	0.983	0.988	0.892	-	0.107	1.30	0.1	1.057	1.055	0.985	1.002	0.060	0.439
	0.5	1.013	1.015	-	-	0.127	1.55	0.5	1.080	1.080	1.020	-	0.065	0.476
0.01н HCl	-	1.060	1.065	0.985	0.998	0.138	1.68	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.440
	0.005	0.943	0.955	0.875	0.881	0.099	1.20	0.005	1.033	1.038	0.935	0.945	0.044	0.322
	0.01	0.925	0.932	0.841	0.852	0.097	1.18	0.01	0.993	0.997	0.930	0.941	0.043	0.315
	0.05	0.900	0.903	0.830	0.840	0.095	1.16	0.05	0.956	0.960	0.920	0.925	0.042	0.307
	0.1	0.951	0.963	0.880	0.894	0.101	1.23	0.1	1.045	1.050	0.965	0.972	0.048	0.351
	0.5	0.977	0.975	0.897	-	0.113	1.38	0.5	1.050	1.058	0.988	0.994	0.052	0.381
0.001н HCl	-	1.027	1.025	0.950	0.965	0.114	1.39	-	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.366
	0.005	0.915	0.922	0.837	0.846	0.067	0.81	0.005	0.976	0.975	0.875	0.885	0.028	0.205
	0.01	0.905	0.910	0.822	0.833	0.052	0.62	0.01	0.963	0.965	0.860	0.870	0.027	0.197
	0.05	0.870	0.870	0.805	0.813	0.047	0.57	0.05	0.937	0.935	0.830	0.835	0.026	0.191
	0.1	0.936	0.945	0.843	0.851	0.074	0.90	0.1	0.988	0.990	0.880	0.893	0.030	0.219
	0.5	0.952	0.968	0.858	0.875	0.088	1.07	0.5	1.020	1.025	0.915	0.935	0.046	0.337

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных эрбием, в среде электролита NaCl

Электролит	Содержание Er в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Er в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	1.100	1.115	0.965	0.980	0.109	1.33	-	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.271
	0.005	1.060	1.065	0.935	0.947	0.053	0.64	0.005	0.990	1.005	0.855	0.867	0.025	0.183
	0.01	1.053	1.054	0.930	0.954	0.049	0.60	0.01	0.985	0.995	0.845	0.854	0.022	0.161
	0.05	1.038	1.042	0.910	0.926	0.048	0.58	0.05	0.960	0.970	0.825	0.839	0.019	0.139
	0.1	1.064	1.070	0.945	0.955	0.064	0.78	0.1	1.008	1.015	0.870	0.884	0.028	0.205
	0.5	1.107	1.120	0.970	0.982	0.072	0.90	0.5	1.025	1.045	0.905	0.916	0.030	0.220
0.3% NaCl	-	1.070	1.080	0.935	0.950	0.105	1.28	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.242
	0.005	1.045	1.050	0.928	0.941	0.051	0.62	0.005	0.970	0.985	0.835	0.848	0.024	0.176
	0.01	1.031	1.034	0.925	0.950	0.049	0.60	0.01	0.965	0.975	0.825	0.831	0.021	0.154
	0.05	1.026	1.029	0.903	0.946	0.047	0.57	0.05	0.939	0.945	0.805	0.813	0.018	0.132
	0.1	1.065	1.071	0.937	0.945	0.060	0.73	0.1	0.983	1.000	0.850	0.866	0.025	0.183
	0.5	1.082	1.086	0.944	0.952	0.068	0.83	0.5	1.005	1.023	0.885	0.898	0.027	0.198
0.03% NaCl	-	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24	-	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.220
	0.005	1.030	1.035	0.906	0.925	0.048	0.58	0.005	0.940	0.955	0.815	0.831	0.023	0.168
	0.01	1.025	1.030	0.875	0.915	0.046	0.56	0.01	0.930	0.945	0.805	0.816	0.020	0.146
	0.05	1.021	1.025	0.870	0.915	0.043	0.52	0.05	0.910	0.915	0.785	0.803	0.017	0.125
	0.1	1.042	1.037	0.916	0.920	0.057	0.69	0.1	0.957	0.975	0.830	0.843	0.024	0.176
	0.5	1.054	1.055	0.923	0.927	0.069	0.84	0.5	0.978	0.995	0.860	0.877	0.026	0.190

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных эрбием, в среде электролита NaOH

Электролит	Содержание Er в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Er в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1н NaOH	-	1.180	1.183	1.140	-	0.165	2.01	-	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.696
	0.005	1.140	1.153	1.090	-	0.127	1.55	0.005	1.075	1.077	1.025	1.038	0.078	0.571
	0.01	1.125	1.131	1.086	-	0.126	1.54	0.01	1.042	1.047	0.978	0.986	0.076	0.557
	0.05	1.098	1.005	1.060	-	0.123	1.51	0.05	1.020	1.022	0.918	0.922	0.073	0.535
	0.1	1.148	1.145	1.117	-	0.135	1.63	0.1	1.094	1.095	1.028	1.034	0.079	0.579
	0.5	1.160	1.176	-	-	0.152	1.85	0.5	1.122	1.125	1.043	-	0.083	0.608
0.01н NaOH	-	1.150	1.148	1.050	1.055	0.158	1.92	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.550
	0.005	1.110	1.118	1.047	1.050	0.116	1.42	0.005	1.043	1.045	0.855	0.865	0.062	0.454
	0.01	1.095	1.100	1.040	1.056	0.115	1.40	0.01	1.023	1.028	0.833	0.849	0.061	0.447
	0.05	1.070	1.085	1.035	-	0.113	1.37	0.05	1.000	1.005	0.812	0.823	0.056	0.410
	0.1	1.124	1.125	1.055	-	0.126	1.54	0.1	1.057	1.060	0.903	0.909	0.067	0.491
	0.5	1.135	1.133	1.085	-	0.129	1.57	0.5	1.070	1.075	0.927	0.937	0.068	0.498
0.001н NaOH	-	1.130	1.135	1.100	1.110	0.142	1.73	-	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.403
	0.005	1.075	1.081	0.978	0.095	0.089	1.08	0.005	0.943	0.955	0.875	0.880	0.028	0.205
	0.01	1.058	1.065	0.960	0.973	0.080	0.98	0.01	0.911	0.920	0.855	0.866	0.027	0.197
	0.05	1.045	1.040	0.951	0.960	0.076	0.92	0.05	0.875	0.883	0.765	0.780	0.024	0.175
	0.1	1.083	1.093	0.990	1.000	0.098	1.19	0.1	0.948	0.953	0.896	0.900	0.030	0.219
	0.5	1.105	1.114	0.997	1.004	0.099	1.21	0.5	0.969	0.965	0.912	0.915	0.034	0.249

2.4. Влияние pH среды на анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием, празеодимом и неодимом

Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы

Химический состав образцов сплава и результаты потенциодинамического исследования влияние pH среды на анодное поведение цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы различной концентрации приведены в таблицах 2.16, 2.17 и на рисунках 2.17-2.20.

Результаты анодного исследования сплава Zn5Al, легированных церием, празеодимом и неодимом, показывают, что добавки легирующих компонентов в незначительных количествах (0.005-0.05 мас.%) сдвигают потенциал свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) исходного сплава Zn5Al в положительную область, а дальнейшее увеличение концентрации церия, празеодима и неодима последовательно смещает его потенциал в отрицательную область значений. Подобная зависимость характерно и для потенциала питтингообразования ($-E_{\text{но.}}$, В) исследуемых сплавов в различных pH среды (таблицы 2.16, 2.17).

Как видно из рисунках 2.17-2.19, кривые 2-4, отвечающие сплавам с добавками 0.005-0.05 мас.% церия, празеодима и неодима смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с кривой 1 для исходного сплава Zn5Al, что свидетельствует о более низкой скорости анодного растворения данных сплавов в электролитах различной pH среды.

На рисунке 2.20а,б,в представлены зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al, содержащего церия, празеодима и неодима (0.005-0.1 мас.%) от pH среды, рассчитанные по значениям плотности токов коррозии указанных сплавов, снятых в электролитах 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCl, 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH. Так, наблюдается плавное снижение скорости коррозии при легировании исходного сплава Zn5Al, дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии, но по абсолютной величине последний не превышает скорость коррозии исходного сплава (рисунок 2.20).

Таблица 2.16

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы, в электролитах HCl и NaOH

Содержание Ce в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Pr в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Nd в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Ce в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Pr в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$		
		В				В				В				В				В		В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	-	0.1н NaOH	1.180	1.140	-	0.1н HCl	1.180	1.140	-	0.1н NaOH	1.102	1.015	-	0.1н HCl	1.180	1.140		
0.005		0.930	0.860	0.005		1.126	1.090	0.005		1.165	1.125	0.005		0.985	0.930	0.005		0.985	0.930	1.170	1.130
0.01		0.890	0.825	0.01		1.106	1.060	0.01		1.148	1.095	0.01		0.975	0.910	0.01		0.975	0.910	1.157	1.100
0.05		0.853	0.815	0.05		1.060	1.030	0.05		1.110	1.065	0.05		0.935	0.905	0.05		0.935	0.905	1.117	1.070
0.1		1.008	0.855	0.1		1.090	1.055	0.1		1.130	1.090	0.1		1.005	0.943	0.1		1.005	0.943	1.138	1.100
0.5		1.054	-	0.5		1.106	-	0.5		1.153	-	0.5		1.025	-	0.5		1.025	-	1.164	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	-	0.01н NaOH	1.150	1.050	-	0.01н HCl	1.150	1.050	-	0.01н NaOH	1.060	0.985	-	0.01н HCl	1.150	1.050		
0.005		0.915	0.850	0.005		1.097	1.050	0.005		1.131	1.011	0.005		0.955	0.893	0.005		0.955	0.893	1.140	1.093
0.01		0.900	0.818	0.01		1.075	1.040	0.01		1.116	1.000	0.01		0.935	0.860	0.01		0.935	0.860	1.122	1.080
0.05		0.870	0.805	0.05		1.046	1.010	0.05		1.078	0.992	0.05		0.912	0.845	0.05		0.912	0.845	1.087	1.048
0.1		0.975	0.890	0.1		1.070	1.025	0.1		1.103	1.028	0.1		0.973	0.898	0.1		0.973	0.898	1.112	1.068
0.5		1.030	0.965	0.5		1.088	1.050	0.5		1.132	1.042	0.5		0.993	0.915	0.5		0.993	0.915	1.146	1.100
-	0.001н HCl	1.027	0.950	-	0.001н NaOH	1.130	1.100	-	0.001н HCl	1.130	1.100	-	0.001н NaOH	1.027	0.950	-	0.001н HCl	1.130	1.100		
0.005		0.890	0.835	0.005		1.057	1.005	0.005		1.107	1.053	0.005		0.933	0.875	0.005		0.933	0.875	1.117	1.065
0.01		0.875	0.800	0.01		1.040	0.940	0.01		1.083	1.120	0.01		0.915	0.845	0.01		0.915	0.845	1.092	1.125
0.05		0.840	0.795	0.05		1.008	0.955	0.05		1.050	0.987	0.05		0.883	0.825	0.05		0.883	0.825	1.057	0.995
0.1		0.960	0.875	0.1		1.025	1.015	0.1		1.067	1.103	0.1		0.968	0.884	0.1		0.968	0.884	1.076	1.110
0.5		1.006	0.943	0.5		1.055	1.055	0.5		1.105	1.110	0.5		0.985	0.935	0.5		0.985	0.935	1.112	1.120

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn5Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы, в среде электролита NaCl

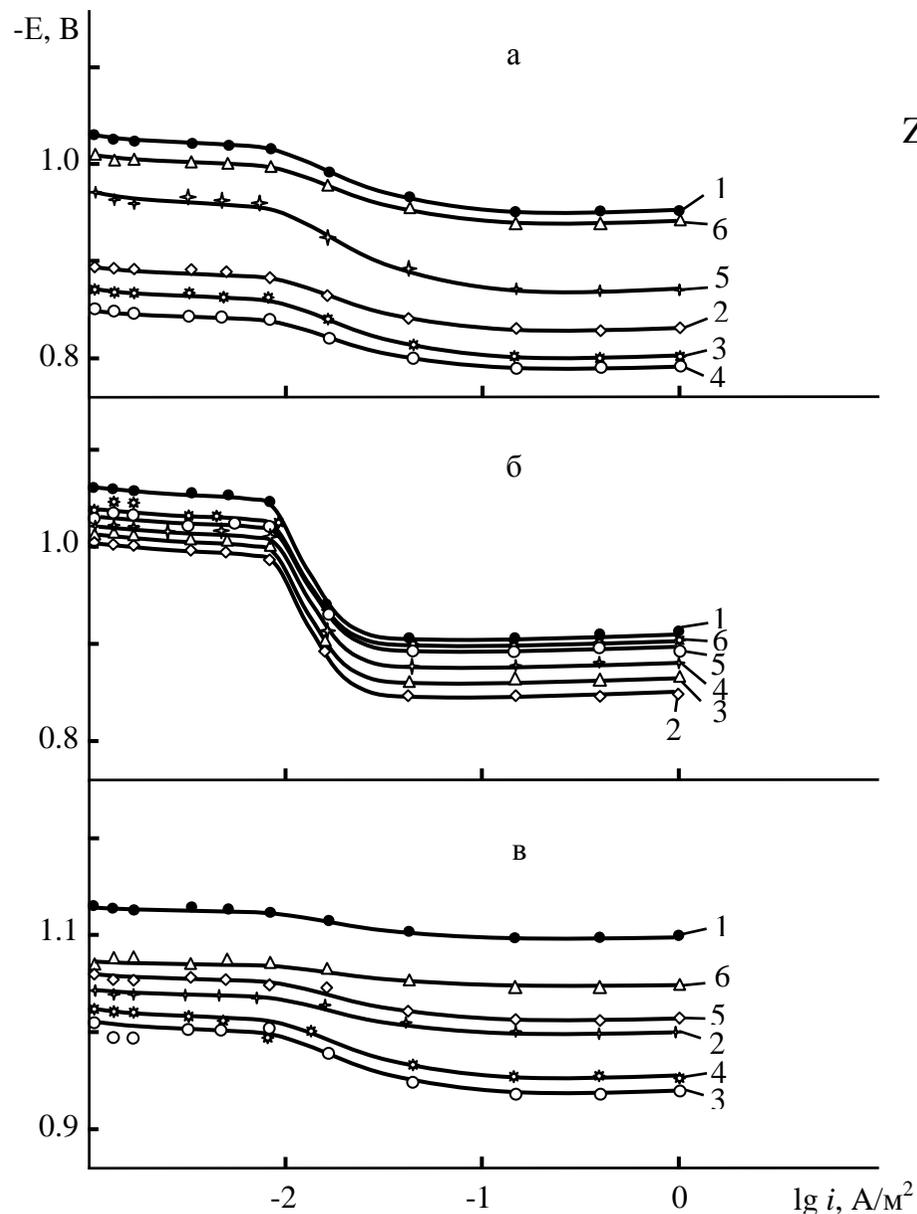


Рисунок 2.17. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al(1), содержащего церий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в средах электролитов 0.001N HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001N NaOH (в).

Электролит	Содержание Се в сплаве Zn5Al, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Pr в сплаве Zn5Al, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Nd в сплаве Zn5Al, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}
		В			В			В	
3% NaCl	-	1.100	0.965	-	1.100	0.965	-	1.100	0.965
	0.005	1.084	0.907	0.005	1.095	0.917	0.005	1.080	0.952
	0.01	1.052	0.924	0.01	1.065	0.936	0.01	1.069	0.946
	0.05	1.065	0.937	0.05	1.070	0.944	0.05	1.074	0.927
	0.1	1.071	0.942	0.1	1.080	0.950	0.1	1.092	0.967
	0.5	1.076	0.956	0.5	1.088	0.961	0.5	1.106	0.977
0.3% NaCl	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935
	0.005	1.055	0.877	0.005	1.065	0.915	0.005	1.057	0.893
	0.01	1.025	0.890	0.01	1.035	0.905	0.01	1.043	0.909
	0.05	1.033	0.905	0.05	1.040	0.885	0.05	1.055	0.931
	0.1	1.047	0.912	0.1	1.055	0.921	0.1	1.066	0.944
	0.5	1.056	0.926	0.5	1.060	0.930	0.5	1.078	0.953
0.03% NaCl	-	1.050	0.915	-	1.050	0.915	-	1.050	0.915
	0.005	1.035	0.855	0.005	1.044	0.868	0.005	1.032	0.879
	0.01	1.007	0.876	0.01	1.016	0.881	0.01	1.000	0.894
	0.05	1.018	0.888	0.05	1.021	0.893	0.05	1.023	1.006
	0.1	1.029	0.895	0.1	1.034	0.906	0.1	1.048	0.914
	0.5	1.038	0.913	0.5	1.054	0.922	0.5	1.062	0.935

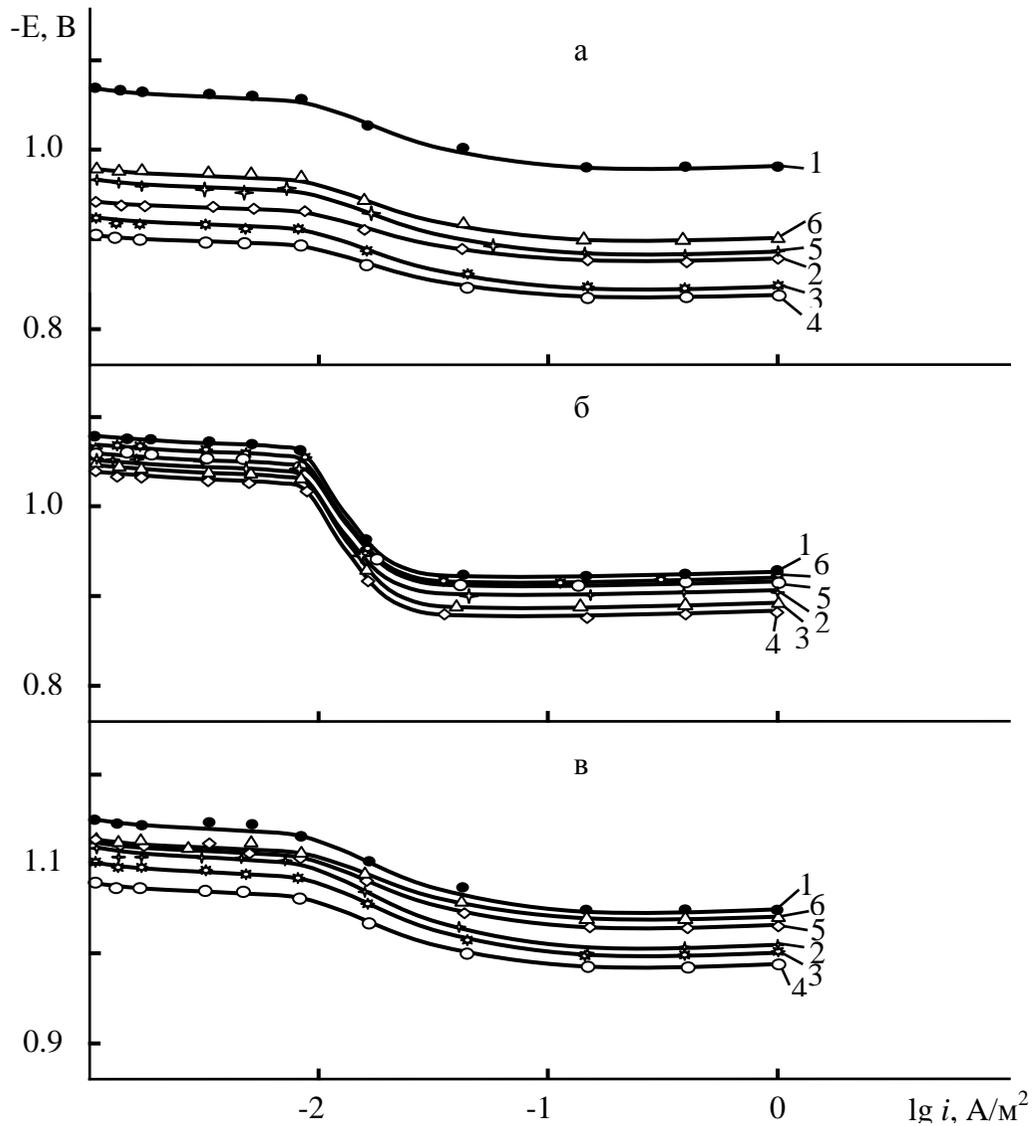


Рисунок 2.18. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего празеодим, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в средах электролитов 0.01н HCl (а), 0.3%-ного NaCl (б) и 0.01н NaOH (в).

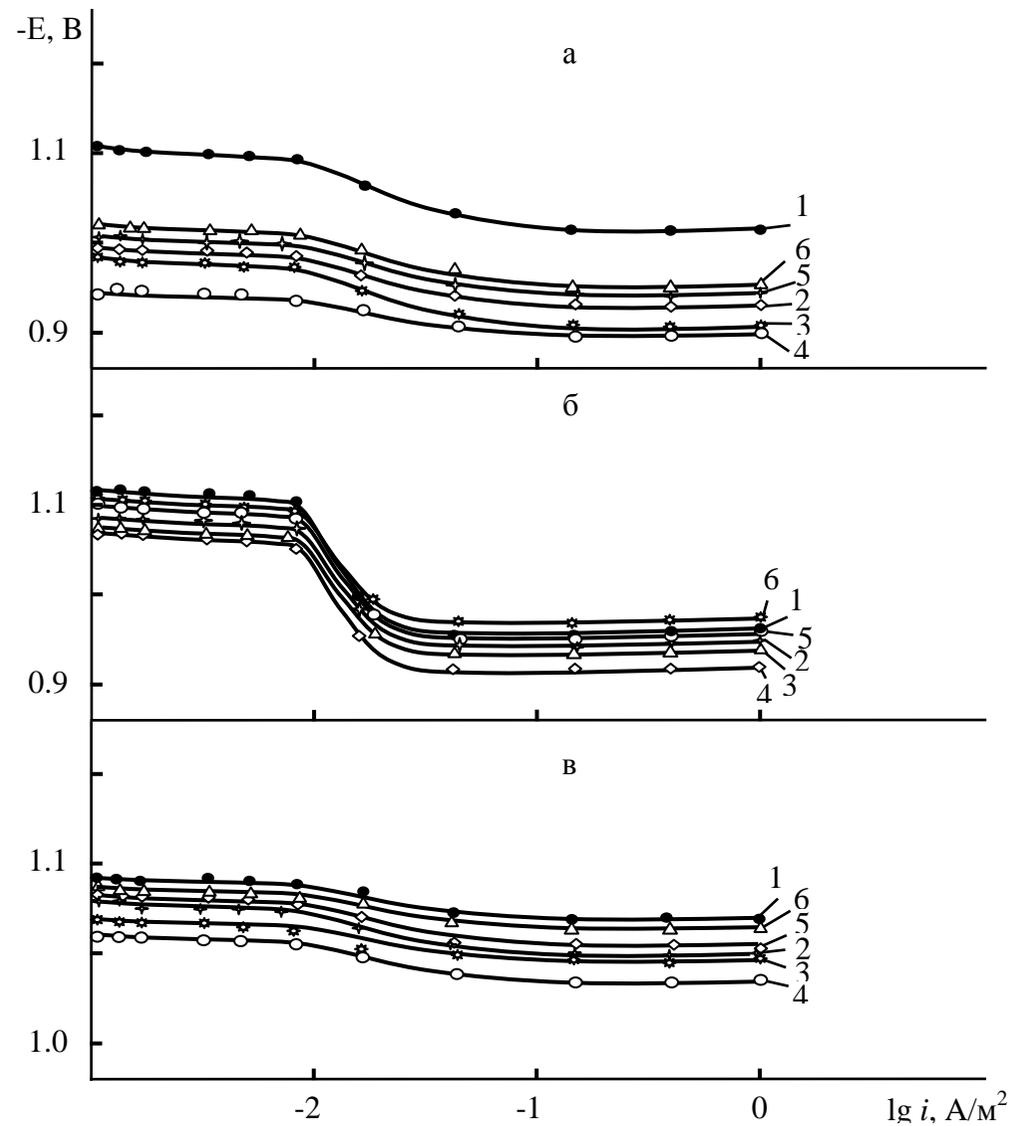


Рисунок 2.19. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего неодим, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в средах электролитов 0.1н HCl (а), 3%-ного NaCl (б) и 0.1н NaOH (в).

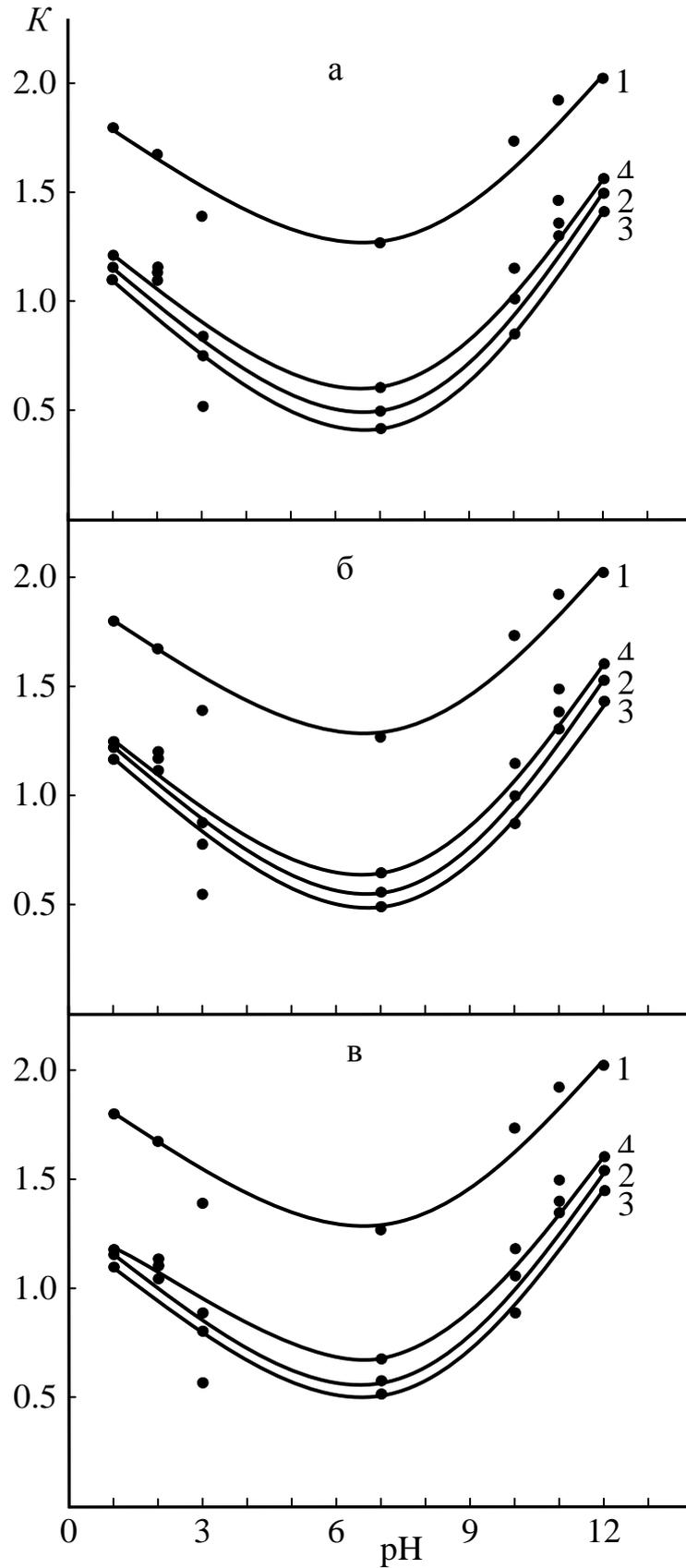


Рисунок 2.20. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al(1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.1 мас.% (4) церия(а), празеодима(б) и неодима(в) от рН среды.

Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы

Исследование анодного поведения цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного церием, празеодимом и неодимом проводилось в потенциодинамическом режиме в кислой (0.001н; 0.01н; 0.1н HCl), нейтральной (0.03; 0.3; 3% NaCl) и щелочной (0.001н; 0.01н; 0.1н NaOH) средах со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИИ-50.1. Результаты исследования выше указанных сплавов приведены в таблицах 2.18, 2.19 и на рисунках 2.21, 2.22.

Исследование зависимости потенциала свободной коррозии сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия во времени, в кислых, нейтральных и щелочных средах различной комбинации состава среды проводилось в течение часа. Так, после одного часа выдержки в растворе 0.3%-ного NaCl потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al составляет: -1.000 В, а у легированного 0.5 мас.% церием сплава: -1.082 В (таблица 2.19).

Результаты исследования показывают, что значение потенциала свободной коррозии сплава Zn55Al, содержащего различную концентрацию церия, празеодима и неодима, в среде электролита NaCl меньше по сравнению со сплавом Zn55Al, легированным указанным элементом, соответственно в кислой и щелочной среде электролитов HCl и NaOH (таблица 2.18). Такая закономерность наблюдается при рассмотрении других потенциалов и скорости коррозии от состава электролита и количества добавки (таблицы 2.18, 2.19).

Приведенные в таблицах 2.18 и 2.19 потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия в различных средах, показывают, что добавки церия, празеодима и неодима в пределах 0.005÷0.05 мас.% сдвигают указанные потенциалы исходного сплава Zn55Al в положительную сторону. Однако, дальнейший рост содержания легирующего компонента в сплавах до 0.5 мас.% сдвигает $E_{\text{св.корр.}}$ в отрицательную область значений, и при этом наиболее заметен рост потенциалов коррозии ($E_{\text{корр.}}$), питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($E_{\text{реп.}}$) в отрицательном направлении. Вышеперечисленная особенность

Таблица 2.18

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы, в электролитах HCl и NaOH

Содержание Ce в сплаве Zn55Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Pr в сплаве Zn55Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Nd в сплаве Zn55Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Ce в сплаве Zn55Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Pr в сплаве Zn55Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В				В				В				В				В	
-	0.1н HCl	1.085	1.040	-	0.1н NaOH	1.130	1.075	-	0.1н HCl	1.130	1.075	-	0.1н NaOH	1.085	1.040	-	0.1н HCl	1.130	1.075
0.005		1.015	0.966	0.005		1.069	1.010	0.005		1.105	1.050	0.005		1.106	1.005	0.005		1.110	1.053
0.01		1.007	0.940	0.01		1.036	0.990	0.01		1.078	1.030	0.01		1.062	0.985	0.01		1.081	1.036
0.05		0.938	0.875	0.05		0.999	0.890	0.05		1.026	0.928	0.05		1.000	0.923	0.05		1.035	0.935
0.1		0.945	0.900	0.1		1.028	0.950	0.1		1.053	0.988	0.1		1.018	0.940	0.1		1.060	0.995
0.5		1.010	0.980	0.5		1.072	1.000	0.5		1.092	1.037	0.5		1.070	1.040	0.5		1.136	1.048
-	0.01н HCl	1.055	1.012	-	0.01н NaOH	1.100	0.940	-	0.01н HCl	1.100	0.940	-	0.01н NaOH	1.055	1.012	-	0.01н HCl	1.100	0.940
0.005		1.007	0.935	0.005		1.031	0.875	0.005		1.090	0.915	0.005		1.099	0.987	0.005		1.097	0.922
0.01		0.991	0.920	0.01		1.014	0.830	0.01		1.055	0.865	0.01		1.080	0.960	0.01		1.063	0.870
0.05		0.930	0.895	0.05		0.963	0.780	0.05		0.995	0.822	0.05		1.008	0.940	0.05		1.004	0.830
0.1		0.960	0.910	0.1		1.015	0.805	0.1		1.045	0.923	0.1		1.046	0.974	0.1		1.053	0.845
0.5		1.065	0.945	0.5		1.040	0.995	0.5		1.105	0.933	0.5		1.060	0.990	0.5		1.113	1.042
-	0.001н HCl	1.025	0.950	-	0.001н NaOH	1.065	1.000	-	0.001н HCl	1.065	1.000	-	0.001н NaOH	1.025	0.950	-	0.001н HCl	1.065	1.000
0.005		0.948	0.855	0.005		0.931	0.845	0.005		0.975	0.910	0.005		1.048	0.900	0.005		0.983	0.915
0.01		0.926	0.840	0.01		0.915	0.817	0.01		0.959	0.885	0.01		1.030	0.890	0.01		0.968	0.890
0.05		0.918	0.810	0.05		0.839	0.795	0.05		0.892	0.775	0.05		0.997	0.850	0.05		0.895	0.780
0.1		0.940	0.865	0.1		0.911	0.860	0.1		0.935	0.867	0.1		1.010	0.880	0.1		0.946	0.878
0.5		0.977	0.895	0.5		1.007	0.925	0.5		1.027	0.980	0.5		1.057	0.930	0.5		1.034	0.985

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn55Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы, в среде электролита NaCl

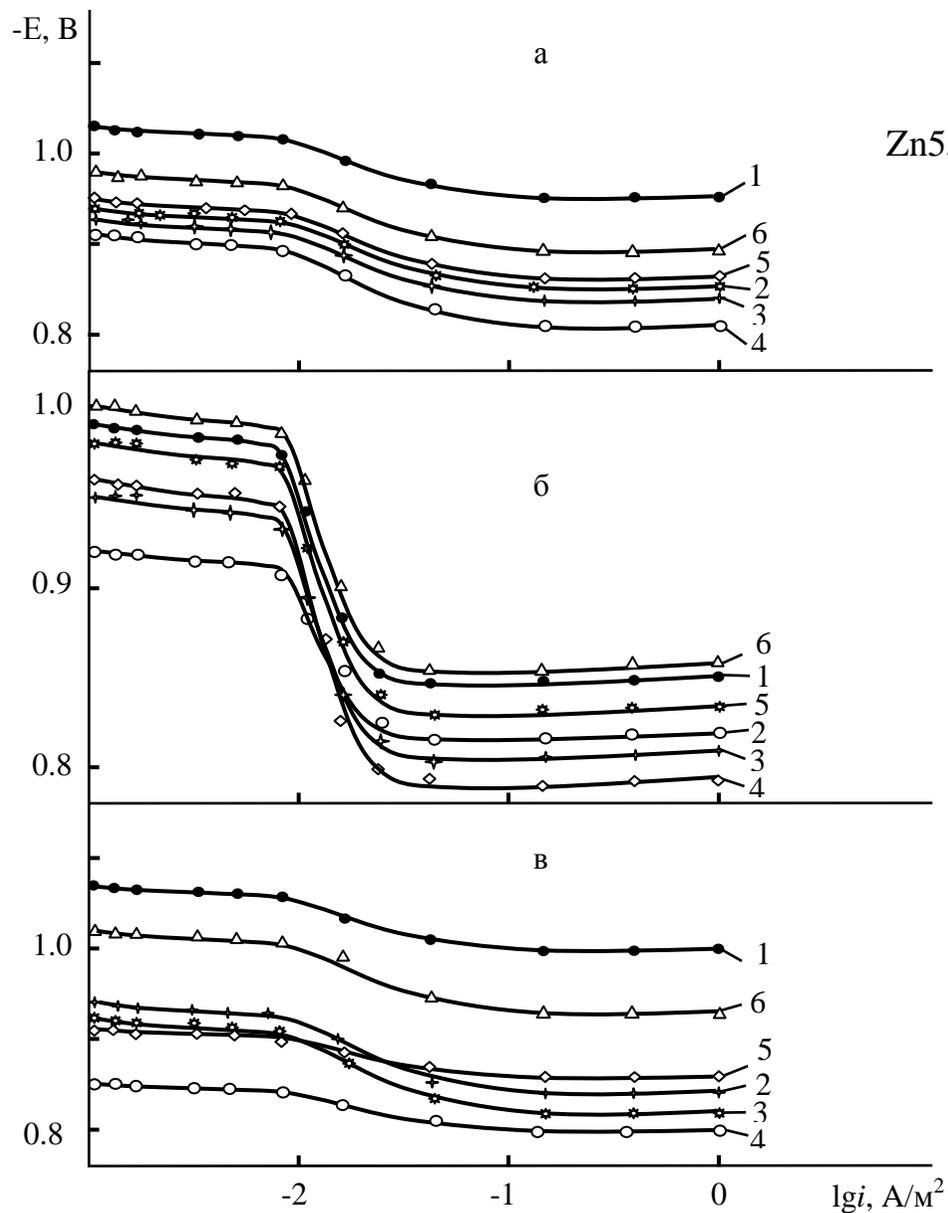


Рисунок 2.21. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего церий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

Электролит	Содержание Се в сплаве Zn55Al, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Pr в сплаве Zn55Al, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Nd в сплаве Zn55Al, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}
		В			В			В	
3% NaCl	-	1.020	0.900	-	1.020	0.900	-	1.020	0.900
	0.005	0.966	0.830	0.005	0.965	0.825	0.005	0.955	0.820
	0.01	0.990	0.850	0.01	0.985	0.845	0.01	0.980	0.840
	0.05	0.995	0.860	0.05	0.990	0.855	0.05	0.985	0.850
	0.1	1.013	0.875	0.1	1.009	0.870	0.1	1.005	0.865
	0.5	1.030	0.900	0.5	1.025	0.895	0.5	1.020	0.890
0.3% NaCl	-	1.000	0.880	-	1.000	0.880	-	1.000	0.880
	0.005	0.947	0.810	0.005	0.939	0.835	0.005	0.932	0.800
	0.01	0.970	0.830	0.01	0.965	0.825	0.01	0.960	0.820
	0.05	0.975	0.840	0.05	0.970	0.805	0.05	0.965	0.830
	0.1	0.988	0.855	0.1	0.981	0.850	0.1	0.975	0.845
	0.5	1.010	0.880	0.5	1.005	0.875	0.5	1.000	0.870
0.03% NaCl	-	0.970	0.850	-	0.970	0.850	-	0.970	0.850
	0.005	0.920	0.820	0.005	0.905	0.785	0.005	0.905	0.780
	0.01	0.940	0.810	0.01	0.930	0.805	0.01	0.925	0.800
	0.05	0.945	0.790	0.05	0.940	0.815	0.05	0.935	0.810
	0.1	0.961	0.835	0.1	0.956	0.830	0.1	0.951	0.825
	0.5	0.979	0.855	0.5	0.974	0.850	0.5	0.973	0.845

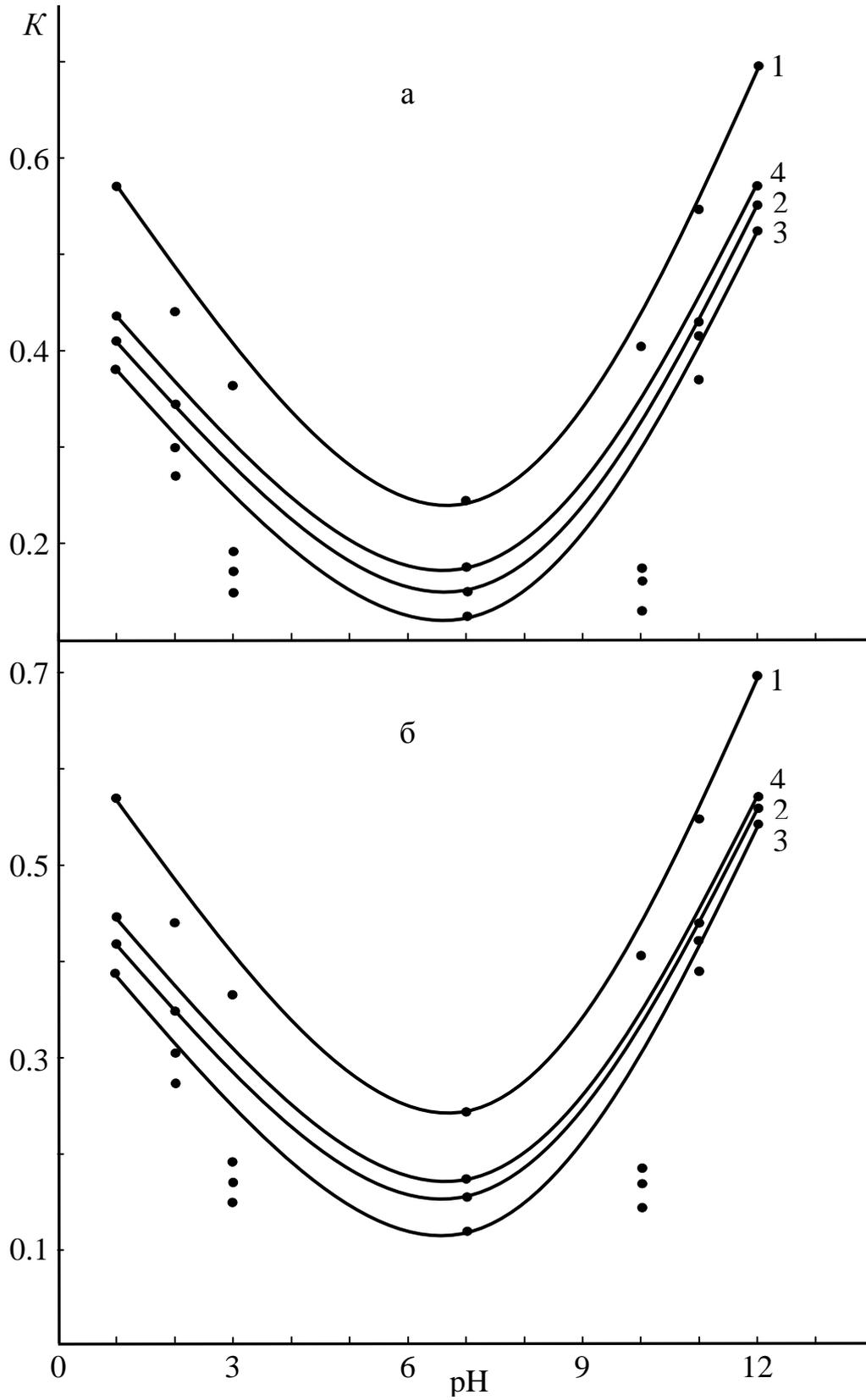


Рисунок 2.22. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) мас.% церия (а) и празеодима (б) от pH среды.

наблюдалась в трех исследуемых кислых, нейтральных и щелочных средах при различных значениях pH (таблицы 2.18 и 2.19).

С ростом концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al, легированного церием, празеодимом и неодимом, уменьшается, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-ионов. Такая зависимость наблюдается во всех исследованных средах (таблицы 2.18, 2.19).

Представленные на рисунке 2.21 анодные ветви поляризационных кривых сплава Zn55Al, легированного церием, в кислой (HCl), нейтральной (NaCl) и щелочной (NaOH) средах, при различных значениях pH среды, показывают, что кривые всех сплавов с добавками легирующего элемента смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с кривой исходного сплава Zn55Al. Анодные кривые 2-4 (рисунок 2.21) для сплава Zn55Al с концентрацией Ce 0.005÷0.05 мас.% располагаются левее кривых исходного сплава, что указывает о снижении скорости анодной коррозии данных сплавов.

В зависимости от концентрации хлорид-ионов плотность тока коррозии исходного сплава Zn55Al составляет: 0.030; 0.033; 0.037 А/м², а у сплава с добавкой 0.05 мас.% церия – 0.014; 0.015 и 0.016 А/м², соответственно в средах электролита 0.03; 0.3; 3%-ного NaCl. Как видно, сплавы, легированные церием, характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходный сплав (рисунок 2.22а). Установленная зависимость согласуется с изменением скорости коррозии исходного сплава Zn55Al с различной концентрацией празеодима (таблица 2.19).

Как видно из рисунка 2.22 скорость коррозии имеют минимальное значение при легировании исходного сплава Zn55Al 0.005÷0.05 мас.% церием и празеодимом, то есть данные характеристики в 2-3 раза меньше по сравнению с исходным сплавом. Следовательно, составы данных сплавов являются оптимальными в диапазоне pH среды от 3 до 9 и могут использоваться в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкции, изделий и сооружений, работающих при высоких температурах и различных агрессивных средах.

2.5. Потенциодинамическое исследование цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами IIА группы периодической таблицы

Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием

Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием проводилось в кислой (0.001н; 0.01н; 0.1н HCl), нейтральной (0.03; 0.3; 3% NaCl) и щелочной (0.001н; 0.01н; 0.1н NaOH) средах электролитов со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.

Результаты исследования показывают, что добавки бериллия и магния в незначительных количествах (0.005-0.1 мас.%) сдвигают потенциал свободной коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную област. Однако дальнейший рост содержания легирующего компонента в сплавах до 2.0 мас.% сдвигает $E_{св.корр.}$ в отрицательную область значений, и при этом наиболее заметен рост потенциалов коррозии ($E_{корр.}$), питтингообразования ($E_{по.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) в отрицательном направлении. Вышеперечисленная особенность наблюдалась в трех исследуемых кислых, нейтральных и щелочных средах при различной концентрации состава растворов (таблицы 2.20, 2.21).

На рисунке 2.23а,б,в представлены анодные ветви поляризационных кривых сплава Zn55Al, легированных бериллием, в различных средах, которые показывают, что кривые всех сплавов с добавками бериллия смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с кривой исходного сплава Zn55Al. Анодные кривые 2-5 для сплава Zn55Al с концентрацией бериллия 0.05÷0.1% располагаются левее кривых исходного сплава, что указывает о низкой анодной скорости коррозии этих сплавов (рисунок 2.23).

В целом, легировании сплавов Zn5Al и Zn55Al бериллием и магнием 0.005÷0.1 мас.% способствует уменьшению скорости коррозии исходных сплавов в 2÷3 раза (рисунки 2.24, 2.25). Следовательно, оптимальные составы легированных сплавов рекомендуется в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкции, изделий и сооружений.

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием, в средах электролитов HCl, NaCl и NaOH

Содержание Be в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Mg в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В				В			В			В	
-	0.1н HCl	0.992	0.850	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140	-	0.1н HCl	0.992	0.930	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.945	0.870		1.055	0.910		0.005	0.965	0.910		1.060	0.915		1.155	1.115			
0.01		0.905	0.835		1.020	0.900		0.01	0.952	0.895		1.025	0.905		1.123	1.090			
0.05		0.895	0.825		1.027	0.915		0.05	0.948	0.890		1.032	0.920		1.085	1.055			
0.1		0.926	0.847		1.038	0.928		0.1	0.953	0.900		1.042	0.933		1.105	1.075			
0.5		0.957	-		1.059	0.939		0.5	0.985	-		1.064	0.944		1.115	-			
1.0		0.988	-		1.090	0.970		1.0	1.002	-		1.095	0.975		1.160	-			
2.0		1.030	-		1.108	0.978		2.0	1.026	-		1.112	0.983		1.188	-			
-		0.01н HCl	0.960		0.885	0.3% NaCl		1.070	0.935	0.01н NaOH		1.150	1.050		-	0.01н HCl		0.960	0.885
0.005	0.920		0.865	1.012	0.875		0.005	0.942	0.871		1.018	0.880	1.127	1.078					
0.01	0.908		0.830	0.971	0.903		0.01	0.918	0.842		0.976	0.908	1.108	1.064					
0.05	0.880		0.815	0.975	0.907		0.05	0.897	0.823		0.980	0.912	1.075	1.033					
0.1	0.897		0.824	0.992	0.919		0.1	0.915	0.833		0.997	0.924	1.092	1.050					
0.5	0.938		0.932	1.010	0.925		0.5	0.950	0.944		1.014	0.930	1.095	1.080					
1.0	0.978		-	1.035	0.930		1.0	0.989	-		1.040	0.935	1.135	1.135					
2.0	1.012		-	1.070	0.935		2.0	1.025	-		1.075	0.940	1.155	1.145					
-	0.001н HCl		0.947	0.850	0.03% NaCl		1.050	0.915	0.001н NaOH		1.130	1.000	-	0.001н HCl	0.947		0.850	0.03% NaCl	1.050
0.005		0.900	0.850	0.990		0.840	0.005	0.912		0.856	0.998	0.845	1.095		1.042				
0.01		0.885	0.825	0.960		0.820	0.01	0.895		0.825	0.969	0.825	1.072		1.010				
0.05		0.860	0.805	0.970		0.830	0.05	0.850		0.805	0.977	0.855	1.044		0.970				
0.1		0.870	0.818	0.980		0.845	0.1	0.880		0.828	0.985	0.870	1.055		0.985				
0.5		0.910	0.910	1.000		0.880	0.5	0.920		0.916	1.005	0.895	1.088		1.075				
1.0		0.953	0.940	1.015		0.885	1.0	0.973		0.967	1.020	0.910	1.105		1.098				
2.0		0.997	0.995	1.050		0.922	2.0	1.007		1.000	1.055	0.925	1.134		1.105				

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием, в средах электролитов HCl, NaCl и NaOH

Содержание Be в сплаве Zn55Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Mg в сплаве Zn55Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В				В			В			В	
-	0.1н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1н NaOH	1.130	1.075	-	0.1н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.034	0.990		1.005	0.840		0.005	1.090	1.030		1.040	1.000		1.010	0.845		1.100	1.040
0.01		1.010	0.965		1.022	0.855		0.01	1.057	1.015		1.015	0.975		1.022	0.866		1.072	1.023
0.05		0.970	0.908		1.028	0.865		0.05	0.985	0.912		0.980	0.915		1.030	0.870		1.065	0.980
0.1		0.982	0.923		1.043	0.874		0.1	1.022	0.972		0.995	0.938		1.048	0.883		1.034	0.922
0.5		1.047	1.025		1.066	0.945		0.5	1.050	1.025		1.038	1.010		1.069	0.950		1.105	1.033
1.0		1.087	-		1.118	0.958		1.0	1.180	-		1.090	-		1.120	0.967		1.142	-
2.0		1.125	-		1.163	0.975		2.0	1.187	-		1.120	-		1.165	0.983		1.175	-
-		0.01н HCl	1.055		1.012	0.3% NaCl		1.000	0.880	0.01н NaOH		1.100	0.940		-	0.01н HCl		1.055	1.012
0.005	1.024		0.960	0.988	0.815		0.005	1.055	0.900		1.030	0.975	0.995	0.820	1.060		1.000		
0.01	1.005		1.042	1.013	0.842		0.01	1.007	0.860		1.010	1.050	1.018	0.843	1.013		0.927		
0.05	0.960		0.915	1.018	0.855		0.05	0.900	0.805		0.964	0.925	1.024	0.860	0.955		0.875		
0.1	0.980		0.935	1.034	0.871		0.1	0.948	0.830		0.986	0.947	1.040	0.875	0.905		0.835		
0.5	1.012		0.974	1.062	0.930		0.5	1.087	1.020		1.000	0.963	1.063	0.935	1.081		1.025		
1.0	1.068		1.025	1.074	0.949		1.0	1.125	1.080		1.060	1.018	1.075	0.952	1.115		1.090		
2.0	1.093		1.076	1.082	0.955		2.0	1.164	1.130		1.085	1.060	1.080	0.960	1.155		1.120		
-	0.001н HCl		1.025	0.950	0.03% NaCl		0.970	0.850	0.001н NaOH		1.065	1.000	-	0.001н HCl	1.025		0.950	0.03% NaCl	0.970
0.005		0.983	0.890	0.916		0.811	0.005	0.980		0.900	0.993	0.900	0.920		0.815	1.010	0.905		
0.01		0.960	0.880	0.944		0.815	0.01	0.948		0.887	0.971	0.893	0.950		0.822	0.957	0.895		
0.05		0.953	0.825	0.951		0.832	0.05	0.870		0.805	0.940	0.837	0.956		0.835	0.905	0.850		
0.1		0.957	0.857	0.962		0.840	0.1	0.897		0.840	0.966	0.865	0.972		0.848	0.875	0.815		
0.5		1.020	0.945	0.977		0.874	0.5	1.000		0.940	1.015	0.948	0.980		0.880	1.020	0.945		
1.0		1.065	0.975	1.003		0.890	1.0	1.075		1.027	1.060	0.970	1.005		0.895	1.080	1.035		
2.0		1.098	0.990	1.032		0.893	2.0	1.106		1.074	1.100	0.985	1.033		0.900	1.112	1.075		

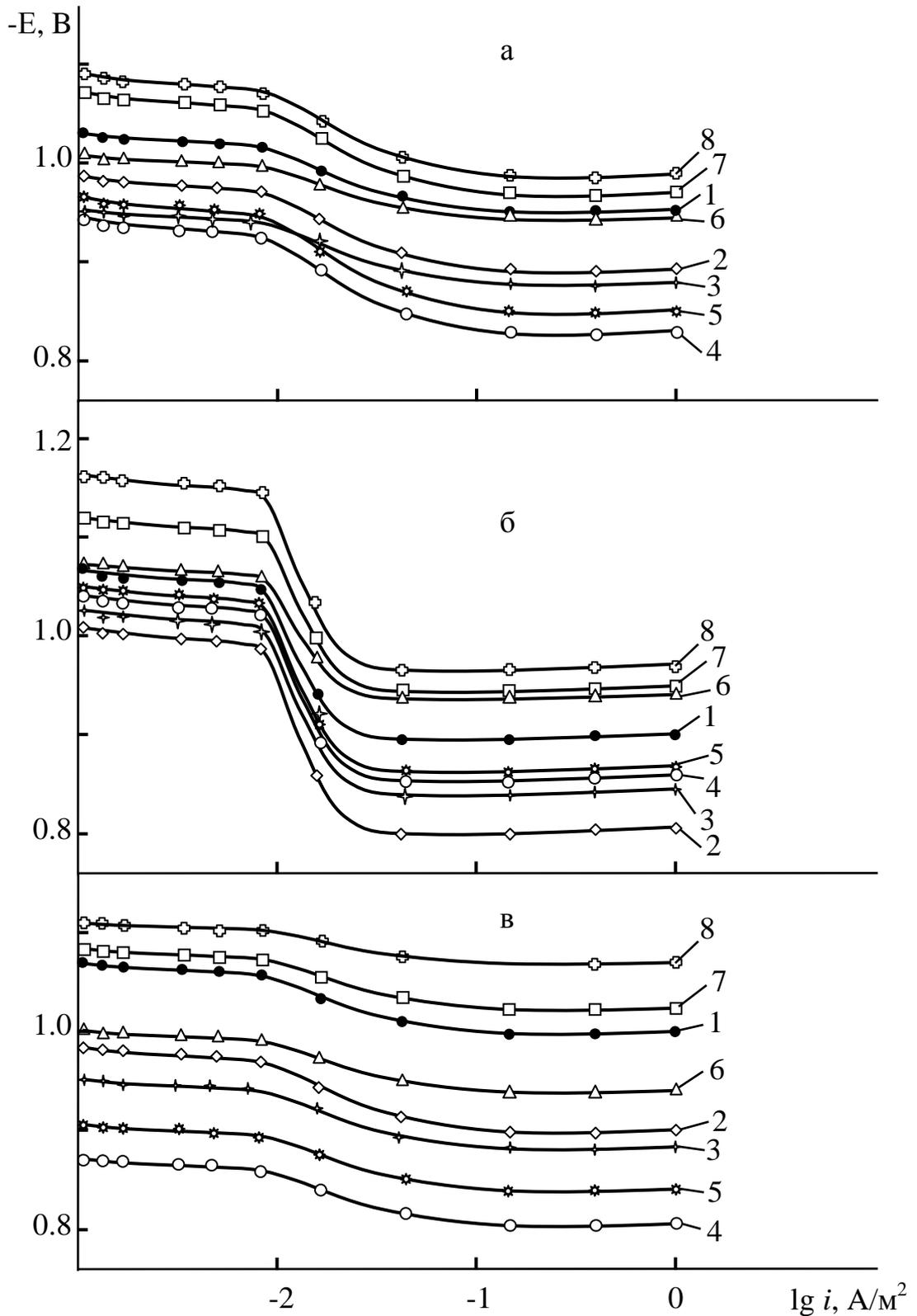


Рисунок 2.23. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al(1), содержащего бериллия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8) в средах электролитов 0.001н HCl (а), 3%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

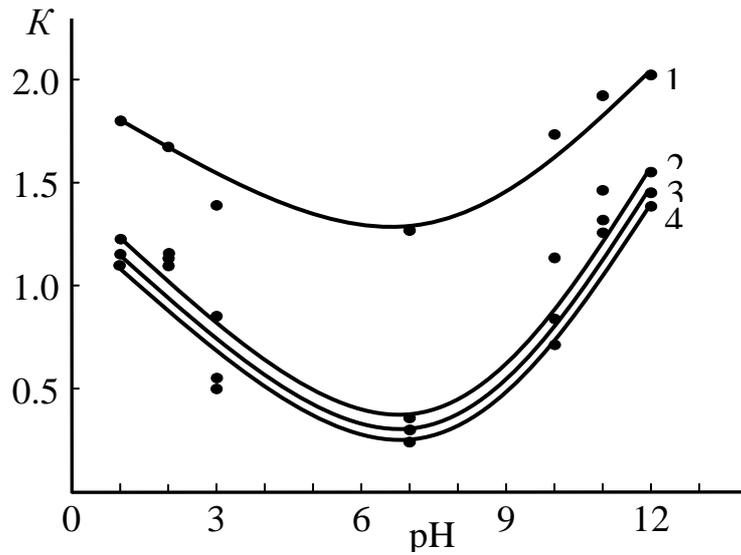


Рисунок 2.24. Зависимости скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005(2), 0.05(3) и 0.1 мас.% (4) бериллия от pH среды.

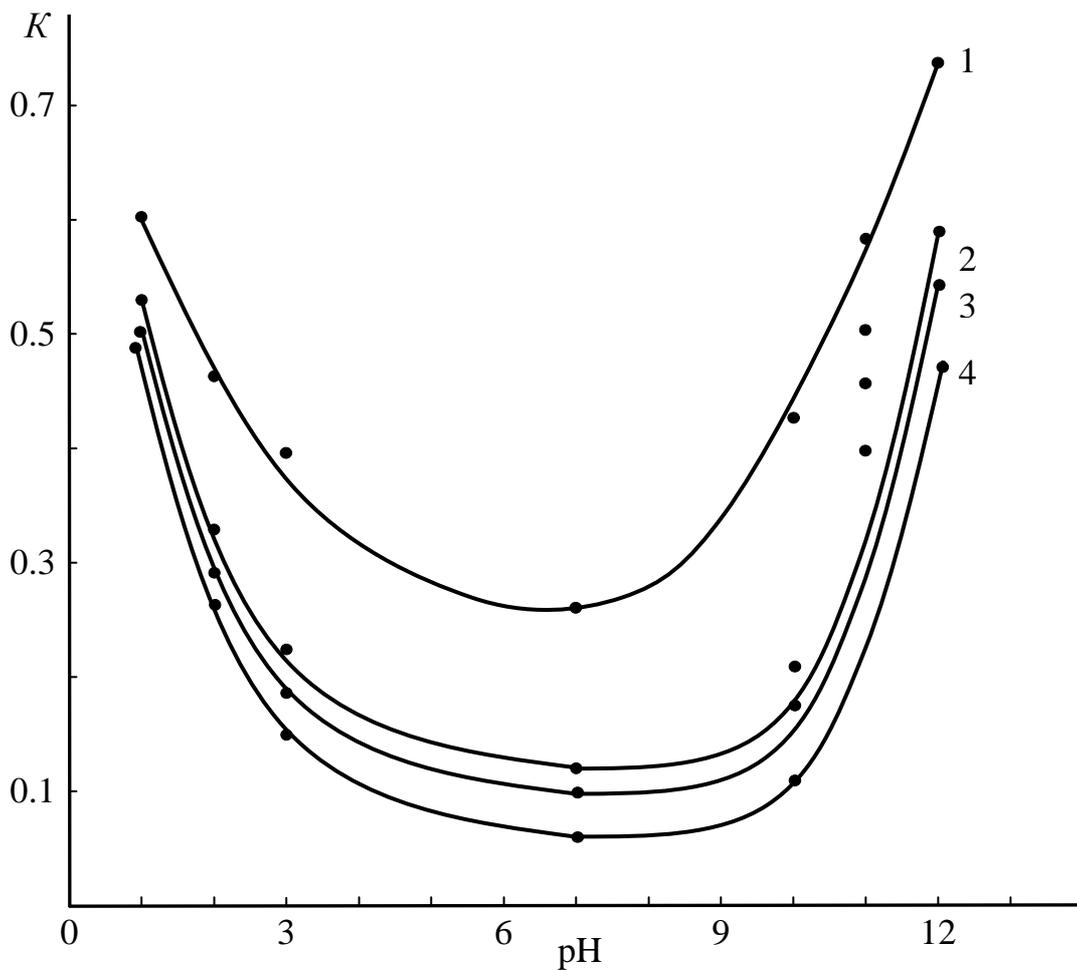


Рисунок 2.25. Зависимости скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.01 (3) и 0.1 мас.% (4) магния от pH среды.

*Потенциодинамическое исследование сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных кальцием, в нейтральных средах*

Потенциодинамическое исследование анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных кальцием, проводилось в среде 0.03, 0.3 и 3%-ного NaCl, результаты представлены на рисунках 2.26-2.29 и в таблицах 2.22-2.25.

Как видно из данных таблицы 2.24 и рисунка 2.26 с увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии легированных кальцием сплавов, уменьшаются, что указывает на снижение коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-ионов.

Из рисунках 2.27 и 2.29 видно, что все кривые с добавками кальция 0.005÷0.5% расположены в области более положительных значений потенциала по сравнению с таковой для исходных цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al (рисунки 2.27 и 2.29, кривая 1). Следует отметить, что скорость растворения сплавов с содержанием кальция 0.005÷0.05% является более низкой (рисунки 2.27 и 2.29, кривая 2-4).

Потенциал питтингообразования ($E_{no.}$) до катодной поляризации фиксировать практически не возможно, что можно объяснить нахождением последнего в области значения бестокового потенциала (таблица 2.22, рисунок 2.28). Так, потенциалы питтингообразования и репассивации легированных сплавов кальцием (0.005-0.05 мас.%) в трёх исследованных средах NaCl смещается в положительную область значений, что ещё раз свидетельствует о пассивируемости образующихся питтинговых коррозионных очагов в нейтральных средах (таблица 2.22, рисунок 2.28).

Таким образом, сплавы легированные кальцием, характеризуются более низким значением скорости коррозии, чем исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (в 2-3 раза меньше) (таблицы 2.23, 2.25), что позволяют получить коррозионностойкие покрытия с оптимальной концентрацией кальция 0.005÷0.05 мас.%. Следовательно, составы указанных сплавов можно рекомендовать, как анодных защитных покрытий стальных конструкции и сооружений, работающих в нейтральных средах.

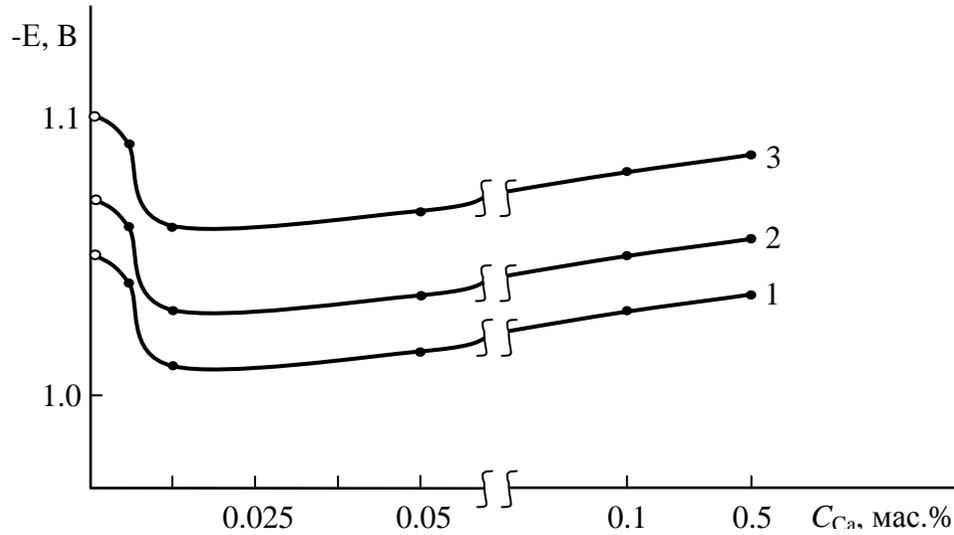


Рисунок 2.26. Зависимость потенциала свободной коррозии сплава Zn5Al от концентрации кальция, в среде электролита 0.03(1); 0.3(2) и 3%-ного (3) NaCl.

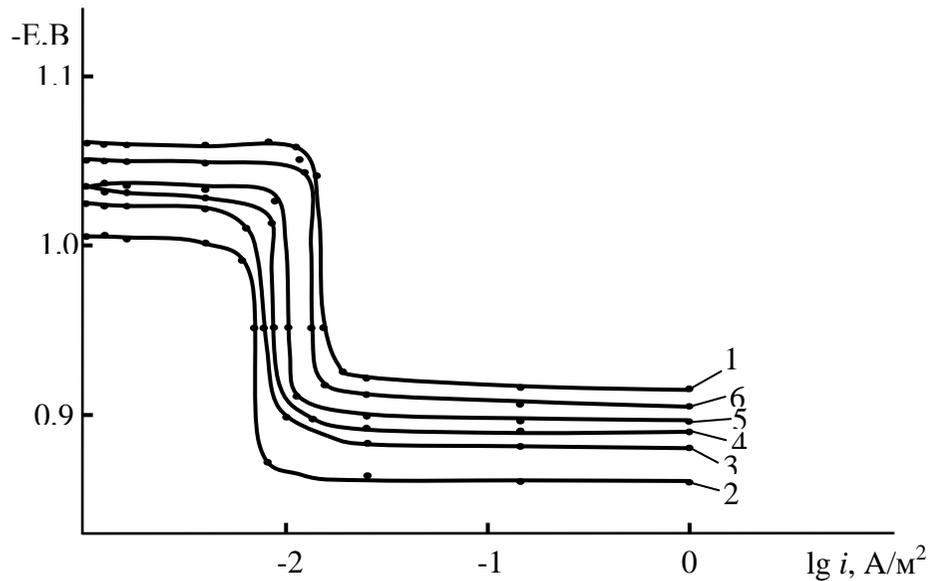


Рисунок 2.27. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) сплава Zn5Al (1), содержащего кальций, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в среде электролита 0.03%-ного NaCl.

Таблица 2.22
Зависимость потенциала питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплава Zn5Al, легированного кальцием, от концентрации электролита NaCl

Содержание кальция, мас. %	0.03% NaCl	0.3% NaCl	3% NaCl
-	0.915	0.935	0.965
0.005	0.860	0.880	0.910
0.01	0.880	0.900	0.930
0.05	0.890	0.910	0.940
0.1	0.895	0.915	0.945
0.5	0.905	0.925	0.955

Таблица 2.23
Зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания кальция в среде электролита NaCl

Содержание кальция, мас. %	Скорость коррозии					
	0.03% NaCl		0.3% NaCl		3% NaCl	
	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	A/m ²	г/м ² ·ч	A/m ²	г/м ² ·ч	A/m ²	г/м ² ·ч
-	0.102	1.24	0.105	1.28	0.109	1.33
0.005	0.039	0.48	0.043	0.52	0.049	0.60
0.01	0.029	0.35	0.034	0.41	0.038	0.46
0.05	0.048	0.59	0.052	0.63	0.056	0.68
0.1	0.051	0.62	0.055	0.67	0.059	0.72
0.5	0.061	0.74	0.064	0.78	0.068	0.83

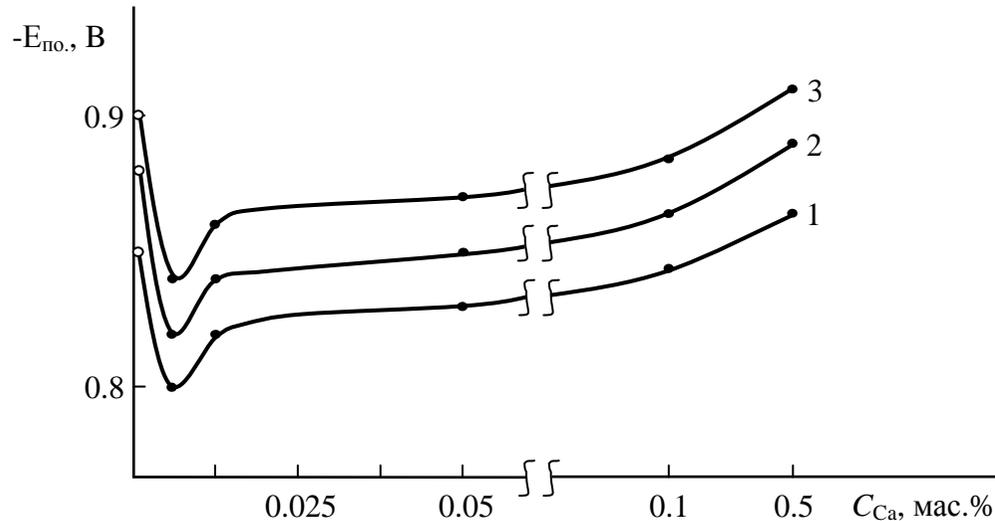


Рисунок 2.28. Зависимость потенциала питтингообразования сплава Zn55Al от концентрации кальция, в среде электролита 0.03(1); 0.3(2) и 3%-ного (3) NaCl.

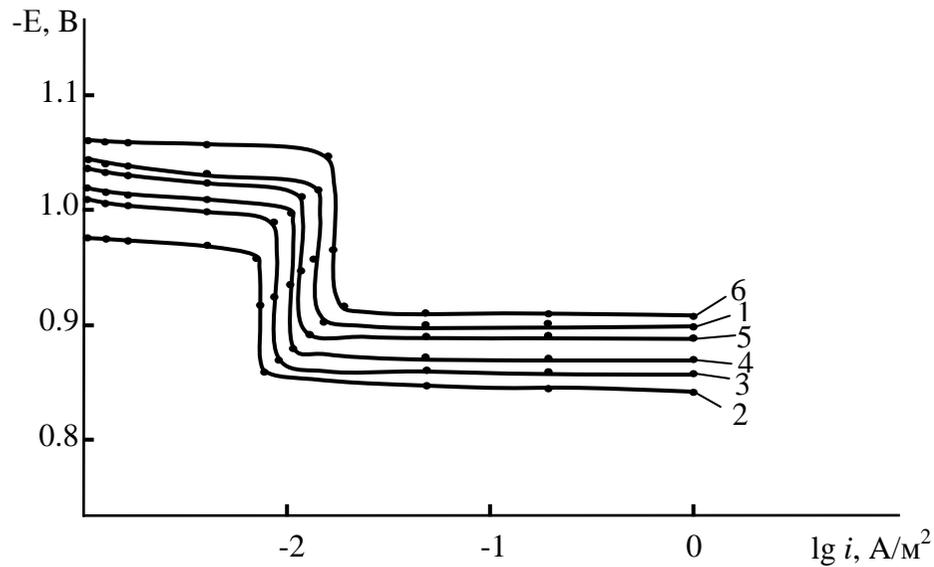


Рисунок 2.29. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) сплава Zn55Al (1), содержащего кальций, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Таблица 2.24

Зависимость потенциала свободной коррозии сплава Zn55Al, легированного кальцием, от концентрации электролита NaCl

Содержание кальция, мас. %	0.03% NaCl	0.3% NaCl	3% NaCl
-	0.970	1.000	1.020
0.005	0.930	0.960	0.980
0.01	0.950	0.980	1.000
0.05	0.955	0.985	1.005
0.1	0.970	1.000	1.020
0.5	0.990	1.020	1.040

Таблица 2.25

Зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания кальция в среде электролита NaCl

Содержание кальция, мас. %	Скорость коррозии					
	0.03% NaCl		0.3% NaCl		3% NaCl	
	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
	A/m ²	г/м ² ·ч	A/m ²	г/м ² ·ч	A/m ²	г/м ² ·ч
-	0.030	0.233	0.033	0.257	0.037	0.288
0.005	0.016	0.124	0.017	0.132	0.020	0.155
0.01	0.010	0.078	0.011	0.085	0.015	0.116
0.05	0.012	0.093	0.013	0.101	0.018	0.140
0.1	0.014	0.108	0.016	0.124	0.022	0.171
0.5	0.013	0.101	0.015	0.116	0.021	0.163

*Потенциодинамическое исследование сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных стронцием, в нейтральных средах*

Согласно диаграмме состояния Al–Zn–Sr [6] сплав Zn5Al располагается на разрезе Zn–SrAl₄, диаграмма, которой является перитектической, то есть цинковый твердый раствор находится в двухфазном перитектическом равновесии с интерметаллидом SrAl₄. Сплав Zn55Al представляет собой трехфазным, состоящим из твердого раствора цинка в алюминии, цинка и интерметаллида SrAl₄ [6]. Таким образом, стронций является анодной добавкой, однако в сплавах он находится в виде интерметаллических соединений типа SrAl₄ и SrAl₂Zn₂.

Потенциодинамическое исследование анодного поведения легированных цинк-алюминиевых сплавов стронцием проводилось в средах электролита NaCl с концентрациями 0.03; 0.3 и 3% со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с. Результаты исследования изображены на рисунках 2.30-2.33.

На рисунке 2.30а,б приведены результаты установившегося потенциала свободной коррозии во времени для цинк-алюминиевых сплавов от концентрации стронция в различных средах электролита NaCl, который фиксировался в течение часа. Наблюдается незначительное смещение потенциала в положительную область значений. Потенциал питтингообразования для сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих стронций различной концентрации, имел значение в интервале от -0.900 до -0.940 (рисунок 2.30а) и от -0.810 до -0.925 (рисунок 2.30б), соответственно в среде 0.3%-ного NaCl (рисунок 2.30).

Ход анодных поляризационных кривых сплавов (рисунок 2.31а,б) показывает, что с увеличением концентрации третьего компонента – стронций от 0.005 до 0.05 мас.% происходит их смещение в более положительную область, при этом повышается потенциал $E_{п.о.}$ легированных сплавов (таблица 2.29).

В целом, добавки стронция (0.005÷0.05 мас.%) улучшают коррозионную стойкость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в 2-3 раза (рисунок 2.33а,б). Предложенные составы цинк-алюминиевых сплавов, содержащих стронция могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

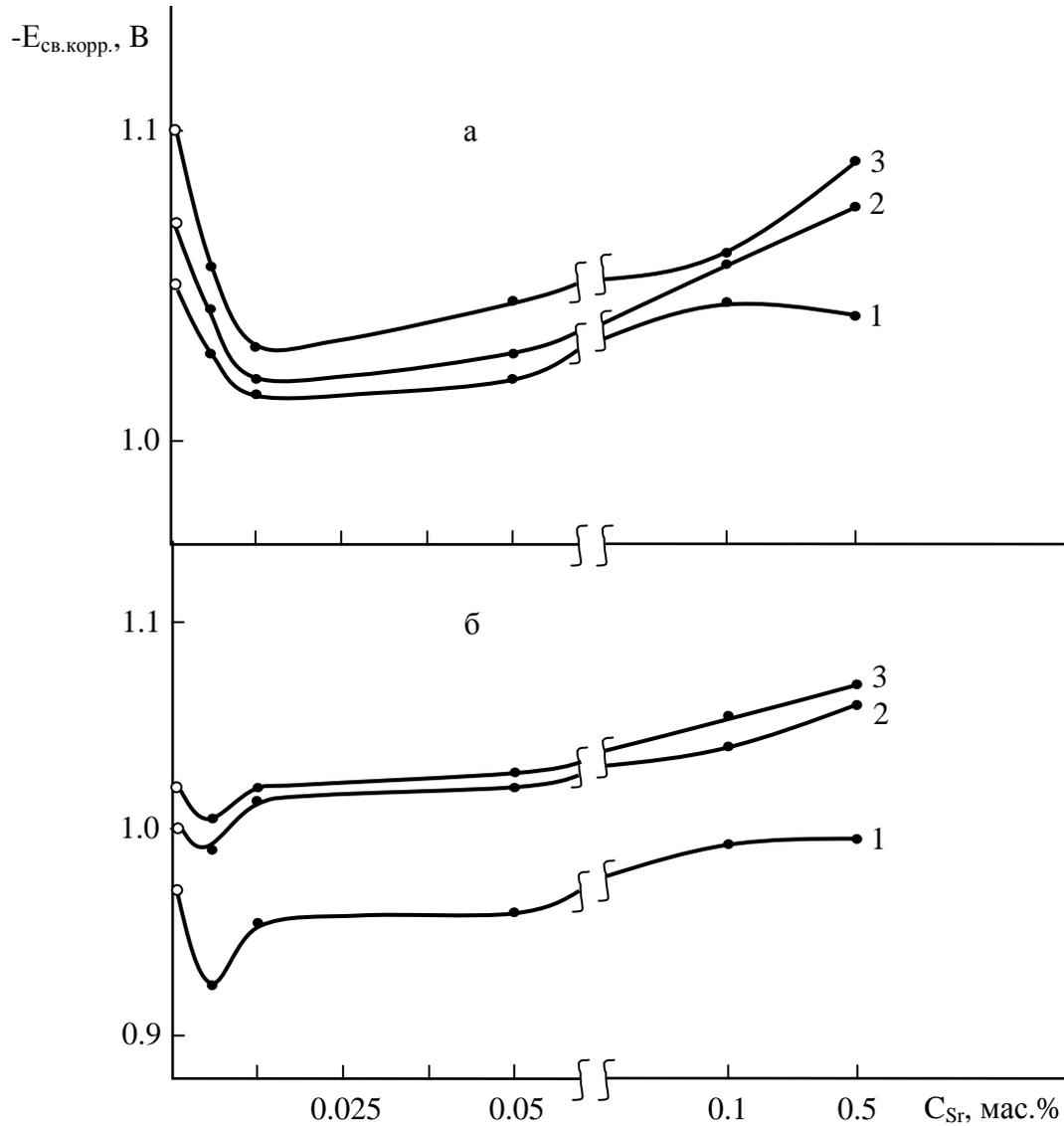


Рисунок 2.30. Зависимость потенциала свободной коррозии сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б) от концентрации стронция, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

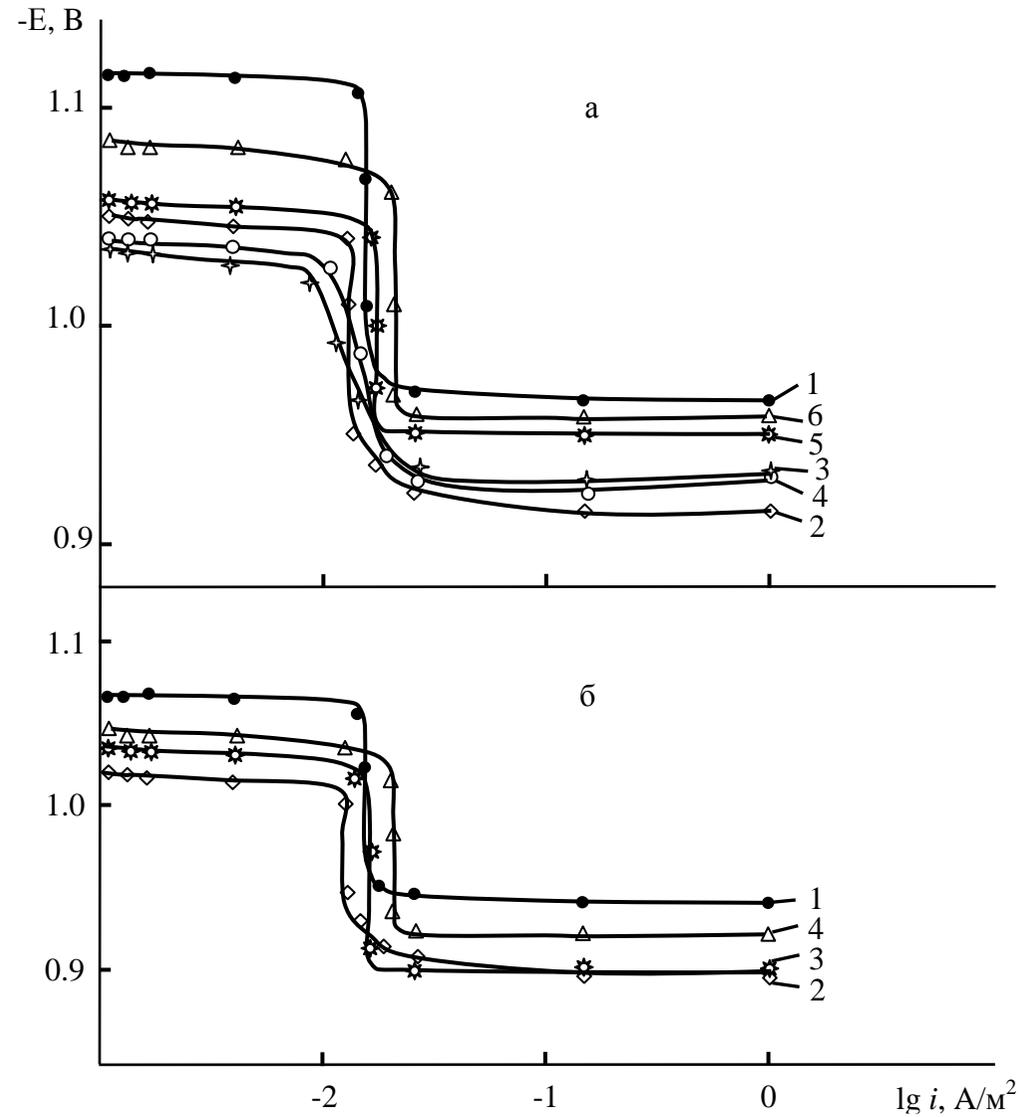


Рисунок 2.31. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) сплавов Zn5Al(а) (1) и Zn55Al(б) (1), содержащих стронций, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5); 0.5(6) в среде электролита 3%-ного NaCl.

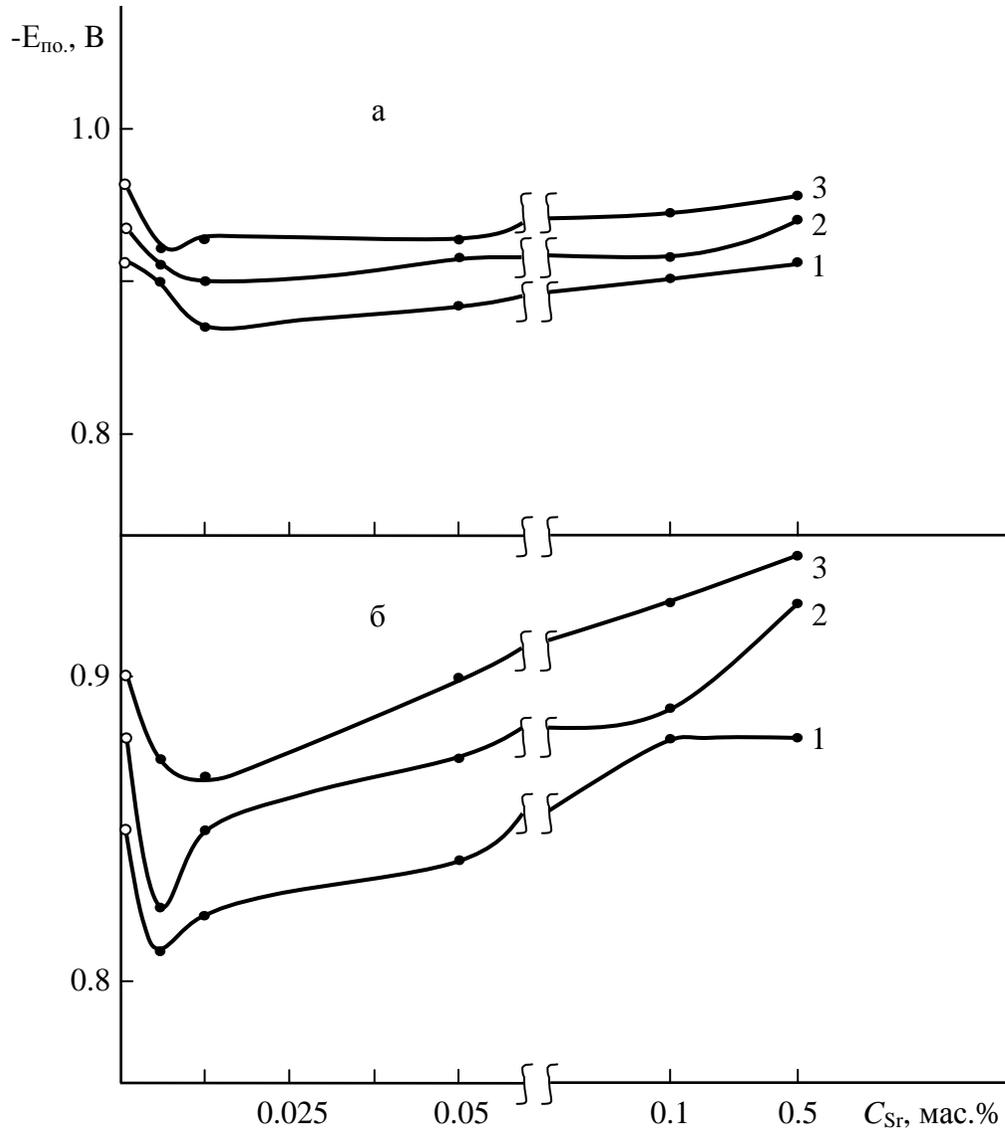


Рисунок 2.32. Зависимость потенциала питтингообразования сплавов Zn5Al(а) и Zn55Al(б) от концентрации стронция, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

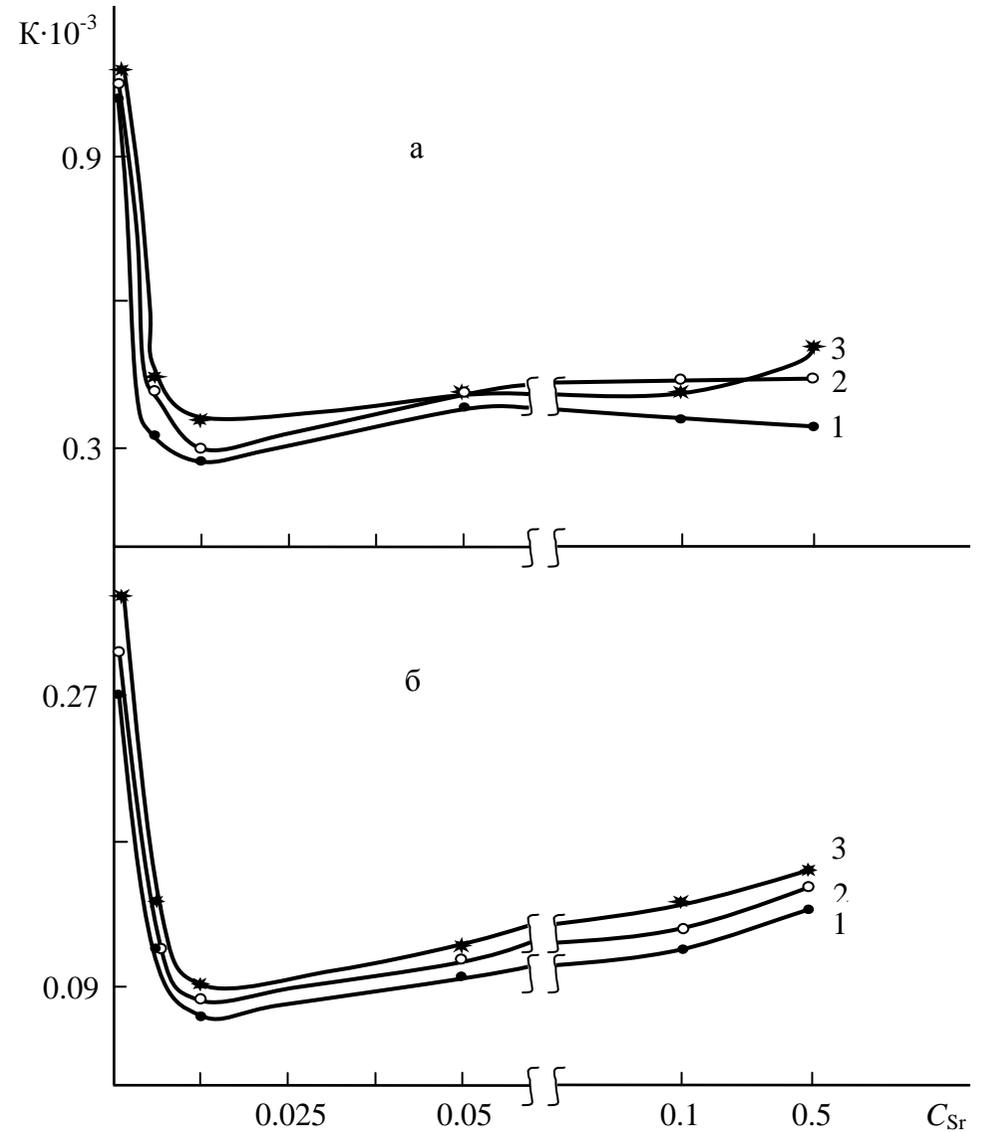


Рисунок 2.33. Влияние содержания стронция C_{Sr} (мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплавов Zn5Al(а) и Zn55Al(б), в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

*Потенциодинамическое исследование сплавов Zn5Al и Zn55Al,
легированных барием, в нейтральных средах*

Изучения анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных барием, проводилось в электролите NaCl различной концентрации на потенциостате ПИ-50-1 в потенциодинамическом режиме. Все электрохимические характеристики, представленные на рисунках 2.34-2.37, даны относительно хлорсеребряного электрода сравнения, сняты при скорости развертки потенциала 2 мВ/сек.

Из рисунка 2.34а,б видно, что значение потенциала свободной коррозии сплава Zn5Al, содержащего бария различной концентрации, меньше по сравнению со сплавом Zn55Al, легированным барием. Следовательно, легированием сплава Zn55Al барием смещает указанный потенциал в более положительную область значений, чем у сплава Zn5Al, содержащего барий. Однако введение бария >0.1 мас.% в сплавах Zn5Al и Zn55Al способствует смещению потенциала свободной коррозии в отрицательную область значений (рисунок 2.34).

Если сравнить $E_{п.о.}$ для цинк-алюминиевых сплавов, легированных барием, можно отметить, что малое значение потенциала имеет сплав Zn55Al (рисунок 2.36б), а большее значение данного потенциала относится к сплаву Zn5Al (рисунок 2.36а), соответственно в трёх исследуемых средах (рисунок 2.36).

Анодные поляризационные кривые легированных сплавов барием, в среде 3% NaCl, показывают, что все кривые с добавками бария смещены в область положительных значений потенциала по сравнению с кривых исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (рисунок 2.35а,б). Анодные кривые 2-3 легированных сплавов барием располагаются правее кривых исходных сплавов (рисунок 2.35), что свидетельствует о снижении скорости коррозии данных сплавов (рисунок 2.37а,б).

Таким образом, можно заключить, что легирование сплавов Zn5Al и Zn55Al элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в пределах 0.005÷0.05 мас.% уменьшают скорость коррозии исходных сплавов в 2–3 раза, что позволяет рекомендовать сплав такого состава в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

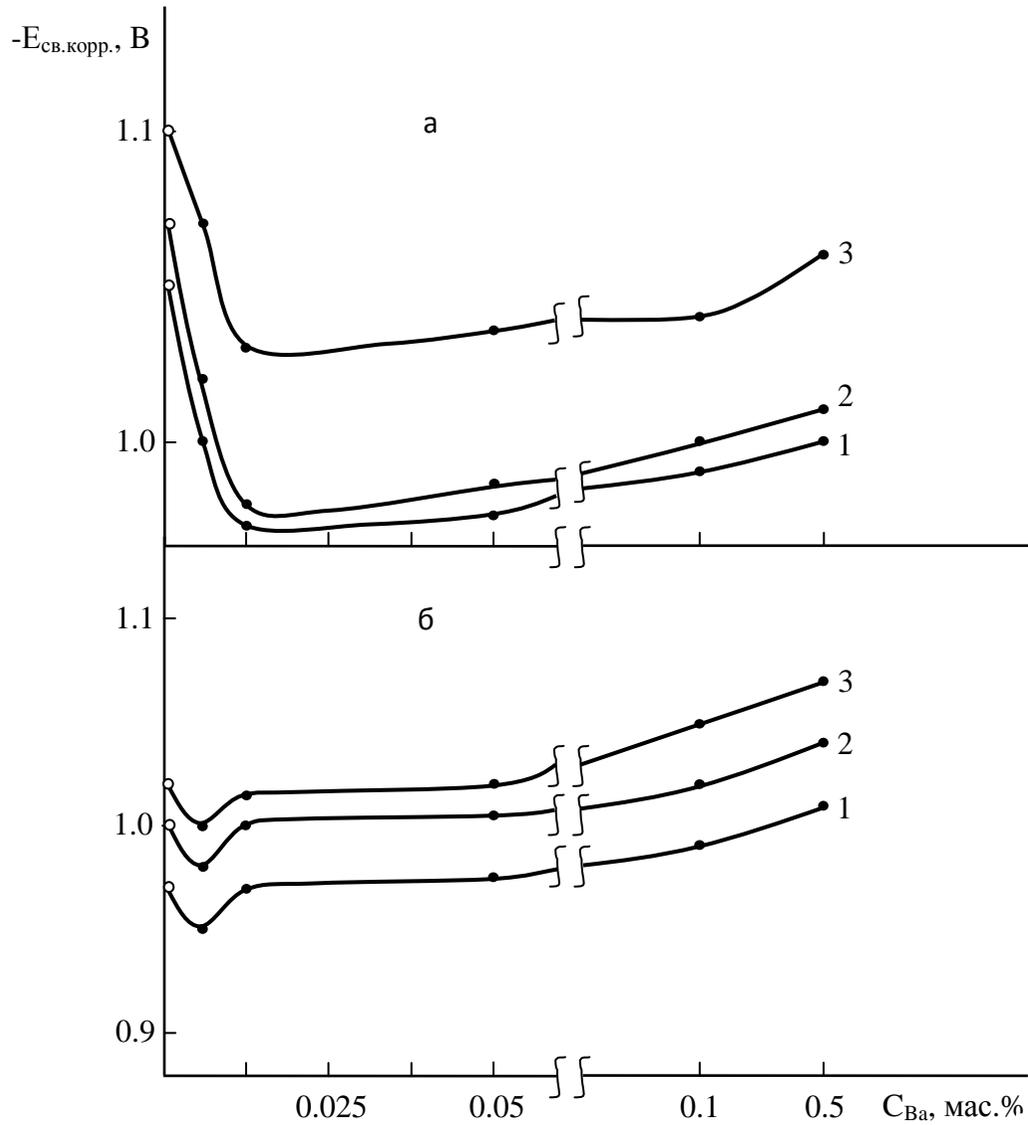


Рисунок 2.34. Зависимость потенциала свободной коррозии сплавов Zn5Al(а) и Zn55Al(б) от концентрации бария, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

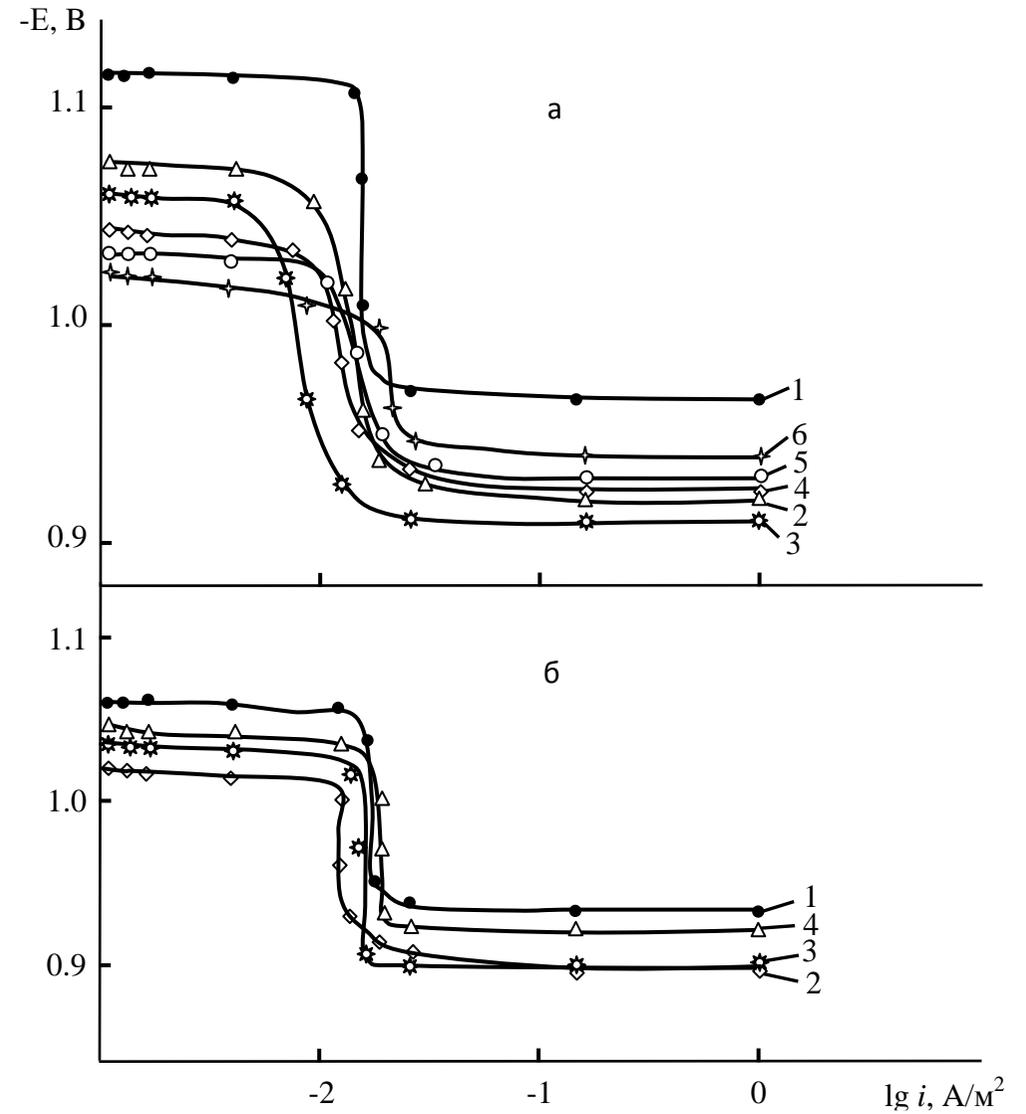


Рисунок 2.35. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) сплавов Zn5Al(а) (1), Zn55Al(б) (1), содержащих барий, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4) 0.1(5); 0.5(6) в среде электролита 3%-ного NaCl.

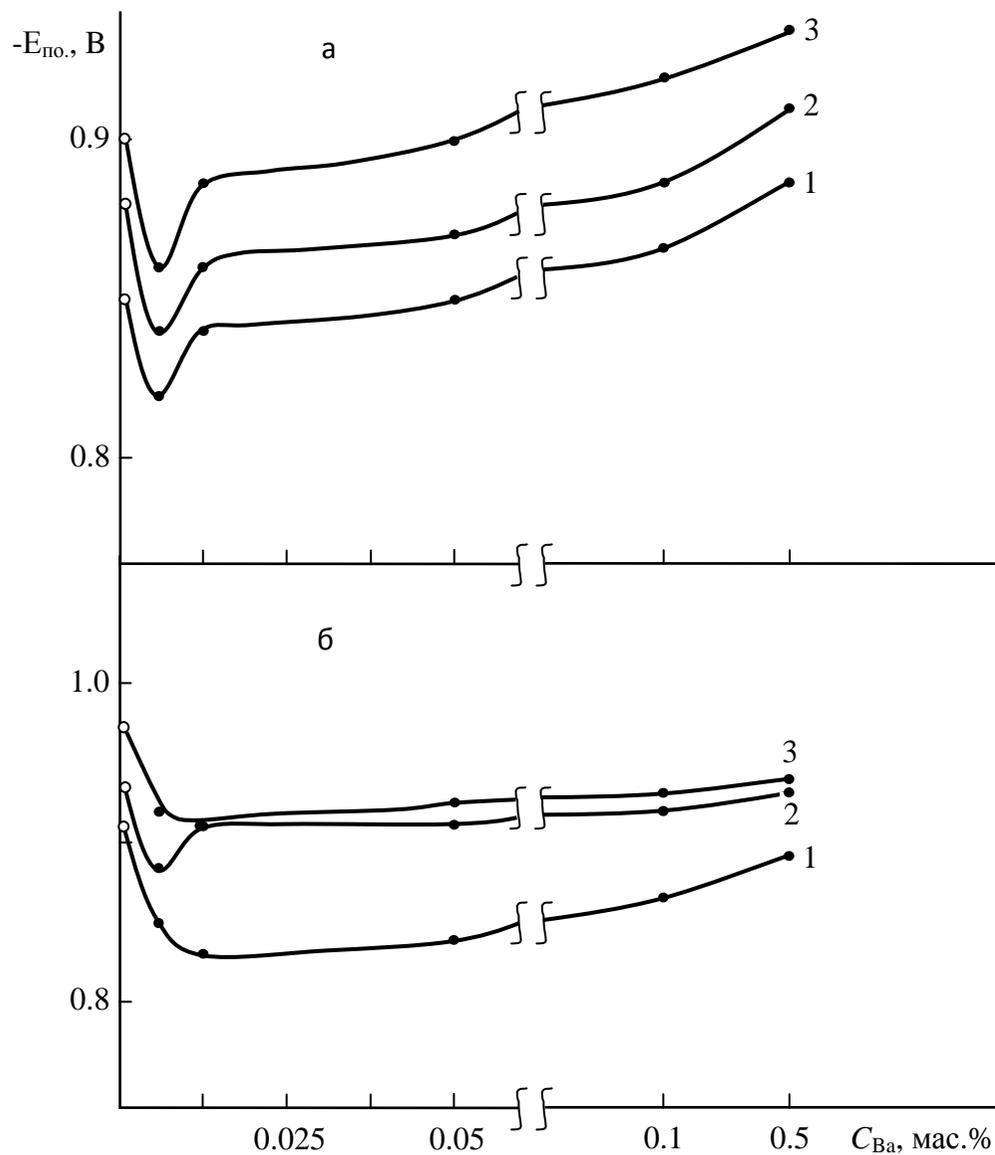


Рисунок 2.36. Зависимость потенциала питтингообразования сплавов Zn5Al(a) и Zn55Al(б) от концентрации бария, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

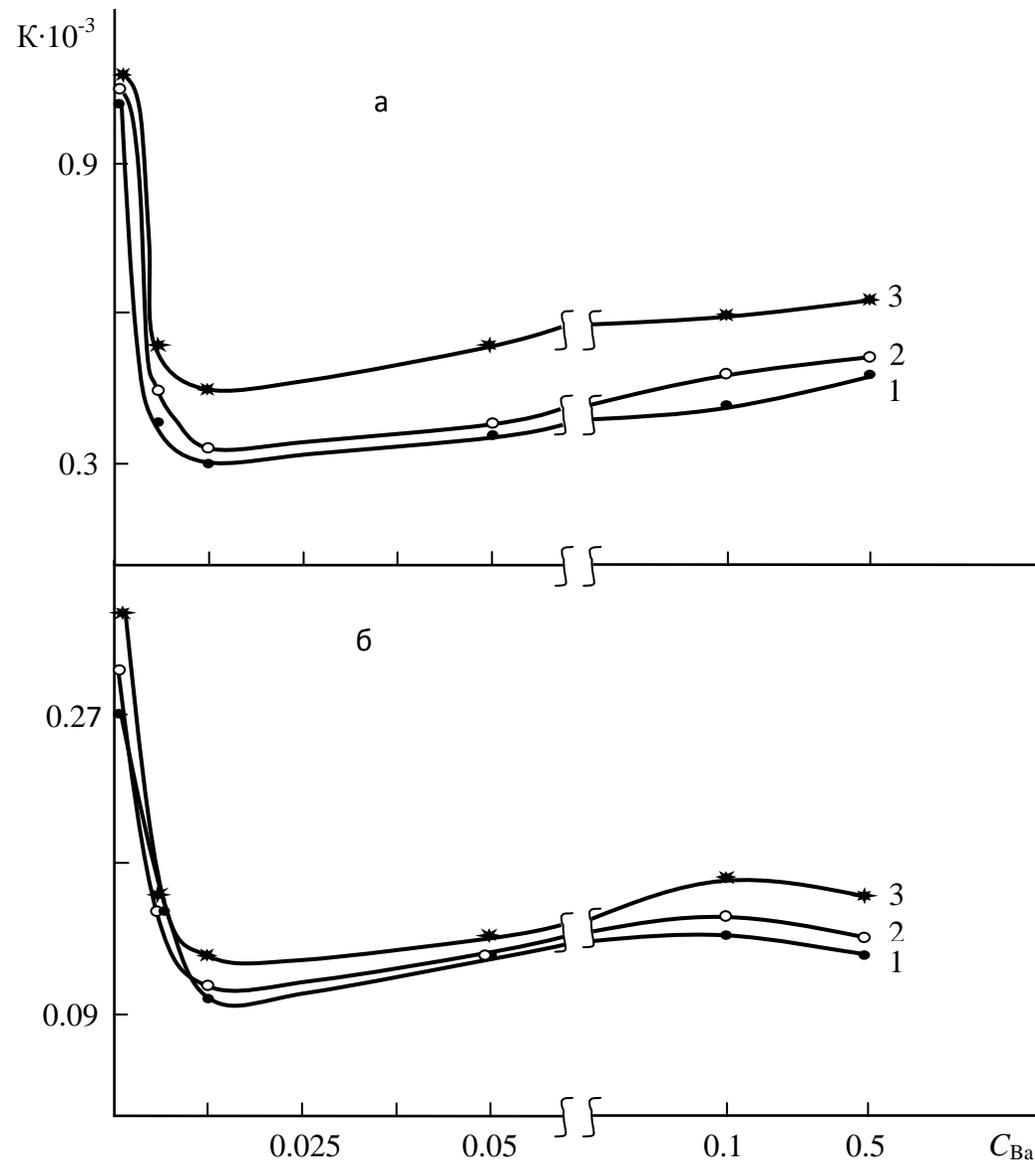


Рисунок 2.37. Влияние содержания бария C_{Ba} (мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ (г/м² · ч) сплавов Zn5Al(a) и Zn55Al(б) в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

2.6. Обсуждение результатов

Известно, что существующая система разработки анодных сплавов методом проб и ошибок не удовлетворяет и вызывает необходимость систематизации принципов синтеза сплавов и обоснования выбора легирующих элементов и их комплексов. Так, при оценки влияния легирующих элементов на свойства сплавов, основной характеристикой являются предел растворимости легирующего элемента в алюминии и цинка при температуре эвтектики или перитектики и коэффициент распределения, выражаемый отношением растворимости легирующего элемента в жидкой и твёрдой фазах основы сплава, которая характеризует степень неоднородности и распределения легирующего элемента в структуре сплава, его концентрацию по границам зёрен. Легирующий элемент сплава может выступить либо в роли модификатора, либо структурообразователя. Исходя из этого в качестве легирующих компонентов цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al был выбран редкоземельные металлы (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементы IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba).

Микроструктуры образцов цинк-алюминиевых сплавов, легированных некоторыми элементами периодической таблицы представлены на рисунках 2.38-2.41. Микроструктуры (x300, x1000, x2200) данных сплавов сняты на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Микроструктуры сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием показывает, что добавки бериллия (0.05 и 0.1мас.%) оказывают модифицирующее влияние на структуру исходных сплавов, то есть с ростом содержания бериллия наблюдается уменьшение размера зёрен твердых растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) и их глобуляризации (рисунки 2.38 и 2.39а,б,в,г). Ввиду того, что в литературы нами не обнаружены сведений о диаграмме состояния системы Al-Zn-Be о взаимодействии бериллия с алюминием и цинком что-либо говорит не возможно, хотя имеется отрывочные данные о четверной системе Al-Zn-Mg-Be [21]. В данной работе сообщается, что бериллий с алюминием, цинком и магнием в четверных сплавах новые фазы не образует и находится в свободном виде как твердый раствор β -Be. Отсюда следует ожидать, что в

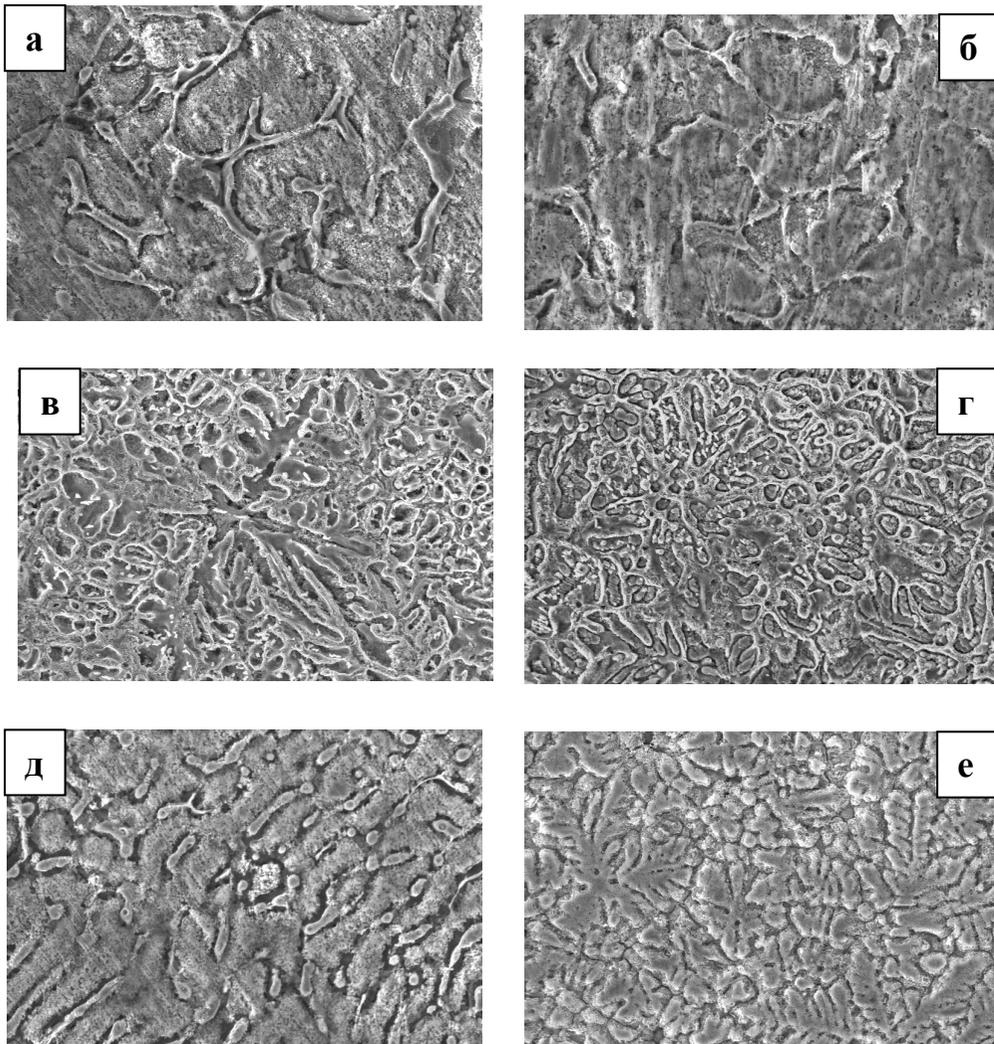


Рисунок 2.38. Микроструктуры (x1000) сплавов Zn5Al(а,в,д) и Zn55Al(б,г,е), содержащих по 0.05 мас.% бериллий(в,г) и магний (д,е).

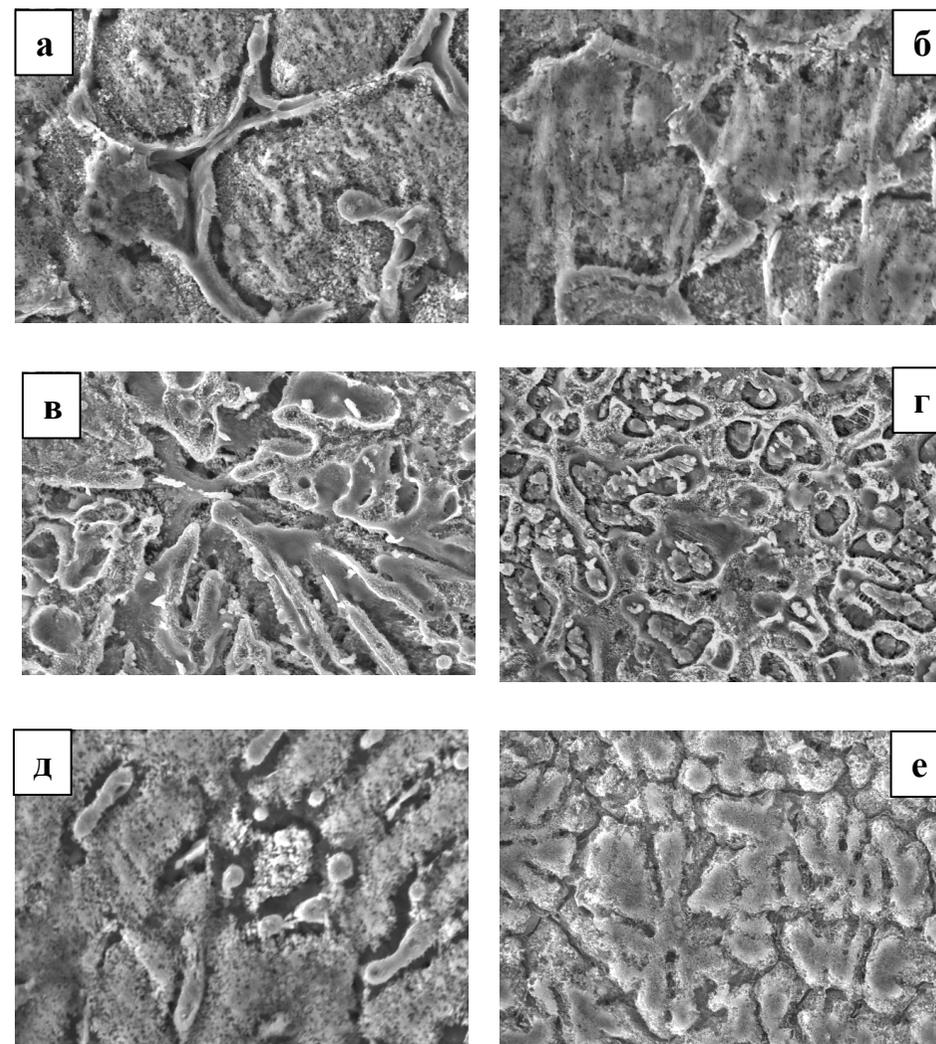


Рисунок 2.39. Микроструктуры (x2200) сплавов Zn5Al(а,в,д) и Zn55Al(б,г,е), содержащих по 0.1 мас.% бериллий(в,г) и магний(д,е).

сплавах Zn5Al и Zn55Al бериллий также находится в виде твердого раствора в алюминии (α -Al) и цинка (γ -Zn), не образуя сложных тройных фаз.

Согласно диаграммы состояния Al-Zn-Mg (глава 1, рисунок 1.8), в данной системе при комнатной температуре 25⁰C структура сплавов Zn5Al и Zn55Al состоит из α -Al+ γ -Zn. При его легировании магнием в количествах более 1% структура сплава становится трехфазной, состоящей из α -Al+ γ -Zn и фазы ν . Из снятые микроструктуры сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих по 0.05 и 0.1мас.% магний, видно, что данные сплавы по фазовому составу не выходят за рамки двухфазной области α -Al+ γ -Zn. Однако добавки магния растворяясь в твердых растворах α -Al+ γ -Zn сильно измельчает структуру, превращая его из игольчатой в шарообразной, то есть магний играет роль модификатора структуры цинк-алюминиевых сплавов Zn55Al (рисунки 2.38 и 2.39а,б,д,е). Сплав Zn5Al от сплава Zn55Al отличается соотношением фаз α -Al и γ -Zn, то есть содержание γ -Zn значительно превышает в данном сплаве, чем в Zn55Al (рисунки 2.38 и 2.39а,б). Механизм действия магния одинакова для обоих сплавов, то есть малые добавки магния, растворяясь не образуют новые фазы, но играя роль модификатора структуры, значительно измельчают и глобуляризуют его (рисунки 2.38, 2.39). Сравнения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al обработанных бериллием и магнием показывают, что сплавы с бериллием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с магнием (рисунки 2.38, 2.39).

Микроструктуры сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием, эрбием (по 0.05 мас.%) и церием, празеодимом и неодимом (по 0.01 мас.%) представлены на рисунках 2.40 и 2.41. Видно, что добавки скандия оказывают модифицирующее влияние на структуру цинк-алюминиевых сплавов, то есть с ростом содержания скандия наблюдается уменьшение размера зёрен твердых растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) и их глобуляризации (рисунок 2.40а,б,в,г). Механизм действия иттрия одинакова для обоих сплавов, то есть малые добавки иттрия растворяясь не образуют новые фазы, но играя роль модификатора структуры значительно измельчают и глобуляризуют его (рисунок 2.40а,б,д,е). Сплавы с церием характеризуются более

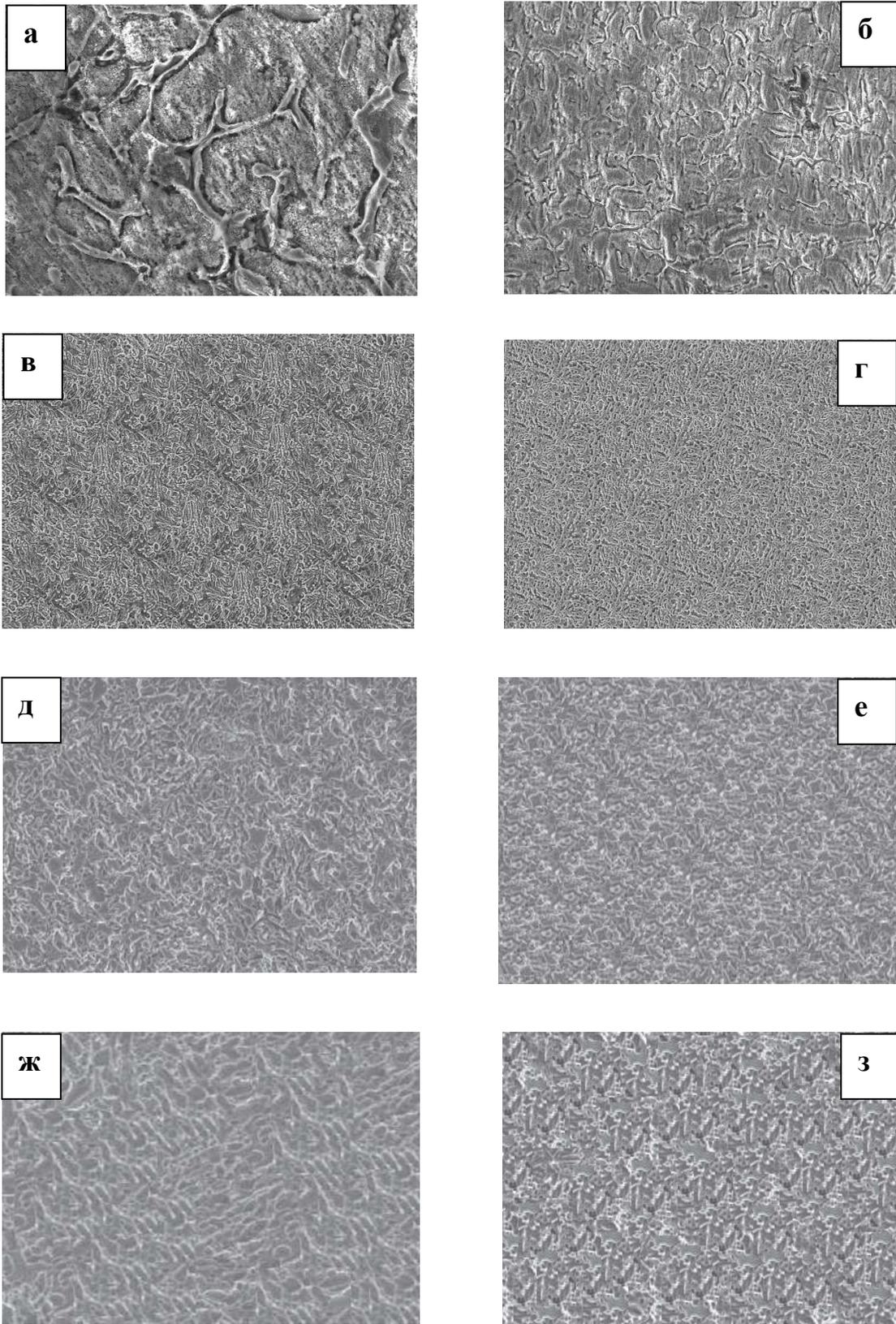


Рисунок 2.40. Микроструктуры (x300) сплавов Zn5Al (а, в, д, ж) и Zn55Al (б, г, е, з), содержащих по 0.05 мас.% скандий (в, г), иттрий (д, е) и эрбий (ж, з).

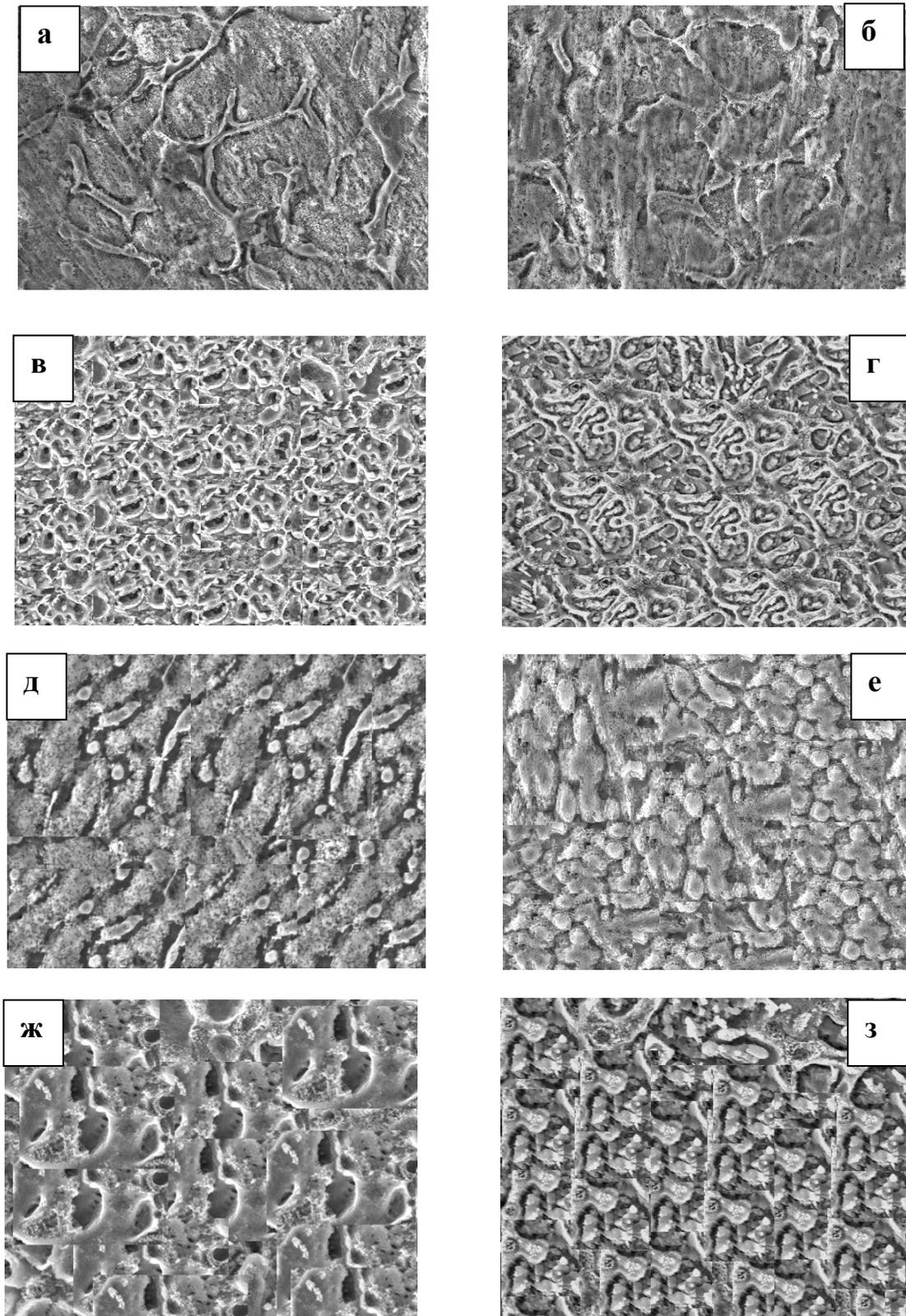


Рисунок 2.41. Микроструктуры (x1000) сплавов Zn5Al (а, в, д, ж) и Zn55Al (б, г, е, з), содержащих по 0.01 мас.% церий (в, г), празеодим (д, е) и неодим (ж, з).

мелкой структурой, чем сплавы с празеодимом и неодимом (рисунки 2.41). Сравнения сплавов Zn5Al и Zn55Al обработанных РЗМ показывают, что сплавы со скандием и церием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с иттрием, празеодимом, неодимом и эрбием (рисунки 2.40, 2.41).

На основании вышеизложенного можно заключить, что скандий и церий являются более эффективными модификаторами структуры цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al среды указанных редкоземельных металлов, а бериллий и стронций – среды элементов ПА группы периодической таблицы.

Наиболее существенное влияние на питтинговость сплавов оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрируется при сравнении исследованных сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ(Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы(Be, Mg, Ca, Sr, Ba). Введение в цинк-алюминиевые сплавы Be, Mg, ЩЗМ и РЗМ приводит к росту граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для каждого из рассмотренных элементов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее сильное влияние на питтинговость сплава (таблицы 2.6-2.25, рисунки 2.11-2.37).

Сравнительный анализ зависимости скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от содержания бериллия, магния, щелочноземельных и редкоземельных металлов, в среде электролита 0.03 и 3%-ного NaCl представлены в таблицах 2.26 и 2.27. Видно, что скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, по мере увеличения концентрации до 0.05 мас.% легирующих элементов (РЗМ(Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) Be, Mg, ЩЗМ(Ca, Sr, Ba)) снижается. Дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента >0.1 мас.% несколько увеличивает скорость коррозии, но по абсолютной величине последней не превышает скорость коррозии исходных сплавов. Также наблюдается, что легированные редкоземельными металлами сплавы обладают наименьшее значение скорости коррозии по сравнению с легированных элементами ПА группы периодической таблицы сплавов, соответственно в среде электролита 0.03 и 3%-ного NaCl (таблицы 2.26, 2.27).

Таблица 2.26

Сравнительная зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы, в среде электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$)									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
Sc	-	0.45	0.43	0.40	0.50	-	0.51	0.48	0.47	0.62
Y	-	0.48	0.45	0.43	0.52	-	0.57	0.55	0.51	0.65
Ce	-	0.47	0.44	0.41	0.56	-	0.56	0.51	0.48	0.63
Pr	-	0.52	0.48	0.46	0.61	-	0.60	0.57	0.55	0.69
Nd	-	0.55	0.52	0.50	0.67	-	0.62	0.58	0.57	0.75
Er	-	0.58	0.56	0.52	0.69	-	0.64	0.60	0.58	0.78
Be	-	0.46	0.41	0.38	0.39	-	0.54	0.52	0.48	0.64
Mg	-	0.57	0.46	0.39	0.44	-	0.60	0.57	0.57	0.69
Ca	-	0.65	0.60	0.56	0.68	-	0.67	0.64	0.63	0.78
Sr	-	0.56	0.47	0.45	0.52	-	0.58	0.50	0.55	0.67
Ba	-	0.67	0.67	0.58	0.72	-	0.70	0.65	0.65	0.83

Таблица 2.27

Сравнительная зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы, в среде электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn55Al	Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$)									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.220	-	-	-	-	0.271	-	-	-	-
Sc	-	0.132	0.088	0.073	0.139	-	0.146	0.103	0.088	0.161
Y	-	0.139	0.117	0.095	0.146	-	0.154	0.132	0.109	0.168
Ce	-	0.146	0.124	0.103	0.154	-	0.161	0.139	0.117	0.183
Pr	-	0.154	0.132	0.110	0.161	-	0.168	0.146	0.124	0.197
Nd	-	0.161	0.139	0.117	0.168	-	0.176	0.154	0.132	0.197
Er	-	0.168	0.146	0.125	0.176	-	0.183	0.161	0.139	0.205
Be	-	0.146	0.124	0.088	0.124	-	0.161	0.146	0.132	0.146
Mg	-	0.161	0.146	0.124	0.132	-	0.176	0.168	0.154	0.154
Ca	-	0.168	0.154	0.146	0.176	-	0.190	0.183	0.183	0.220
Sr	-	0.154	0.132	0.095	0.124	-	0.168	0.154	0.124	0.205
Ba	-	0.183	0.176	0.176	0.190	-	0.219	0.205	0.190	0.242

Как видно из рисунка 2.42, при переходе от легированных скандием сплавов к легированным церием сплавам и от сплавов с иттрием к празеодимом, неодимом и эрбием скорость коррозии исходных цинк-алюминиевых сплавов уменьшается. Представленные на рисунке 2.43 зависимости скорости коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al от порядкового номера легирующих элементов ПА группы периодической таблицы показывает, что при легировании цинк-алюминиевых сплавов от бериллия к стронцию и от магния к кальцию и бария наблюдается снижение скорости коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (рисунок 2.43).

Сравнительный анализ зависимости скорости коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы показывают, что легирующий компонент в пределах 0.005-0.05мас.% уменьшает скорость коррозии исходных сплавов в 2-3 раза. Среди легирующих компонентов сплавов Zn5Al и Zn55Al наиболее эффективными компонентами являются скандий, церий, бериллий и стронций, так как сплавы с их участием характеризуются наименьшим значением скорости коррозии (таблицы 2.26, 2.27, рисунки 2.42, 2.43). Высокая коррозионная устойчивость цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, церием, бериллием и стронцием по сравнению со сплавами обработанными иттрием, празеодимом, неодимом, эрбием, кальцием и барием объясняется именно эффектом модификации структуры ими исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблицы 2.26, 2.27 и рисунки 2.38-2.41).

На основании проведенных экспериментальных исследований установлены следующие закономерности изменения анодных характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ(Sc,Y,Ce,Pr,Nd,Er) и элементами ПА группы периодической таблицы(Be,Mg,Ca,Sr,Ba), которое проводилось в электролитах 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCl, 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH на потенциостате ПИ-50.1.1 в потенциодинамическом режиме при скоростью развёртки потенциала 2мВ/с: - показано, что бестоковый ($E_{св.}$) потенциал коррозии, как для нелегированных сплавов Zn5Al, Zn55Al, так и для легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы сплавов, во времени смещается в положительную область

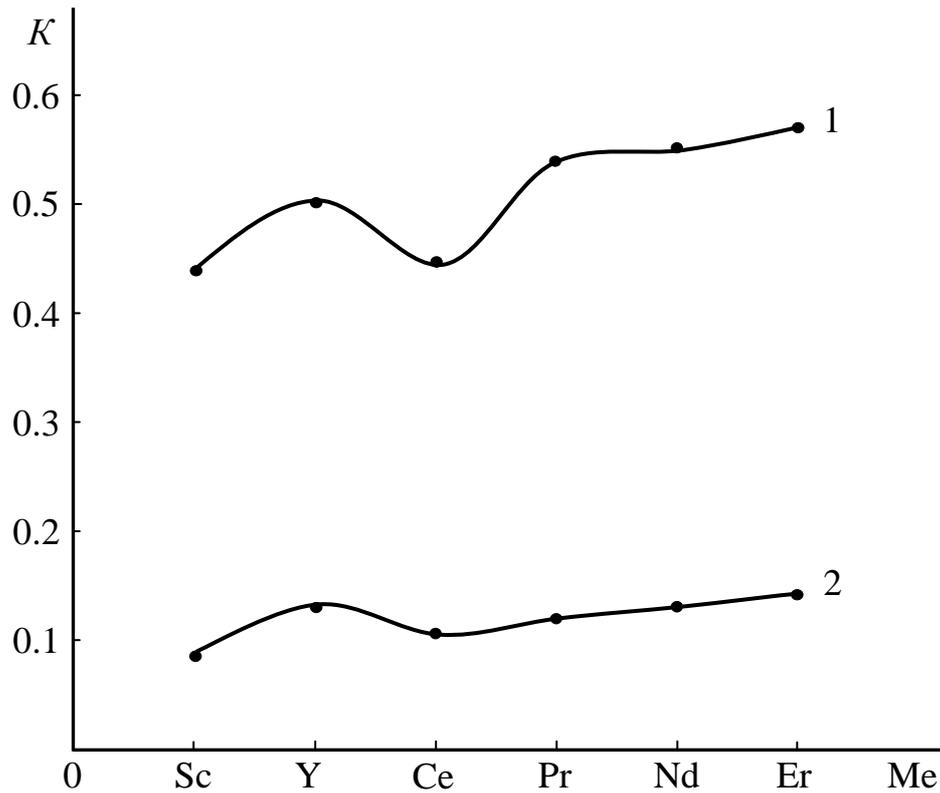


Рисунок 2.42. Сравнительная зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% редкоземельных металлов от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.3%-ного NaCl.

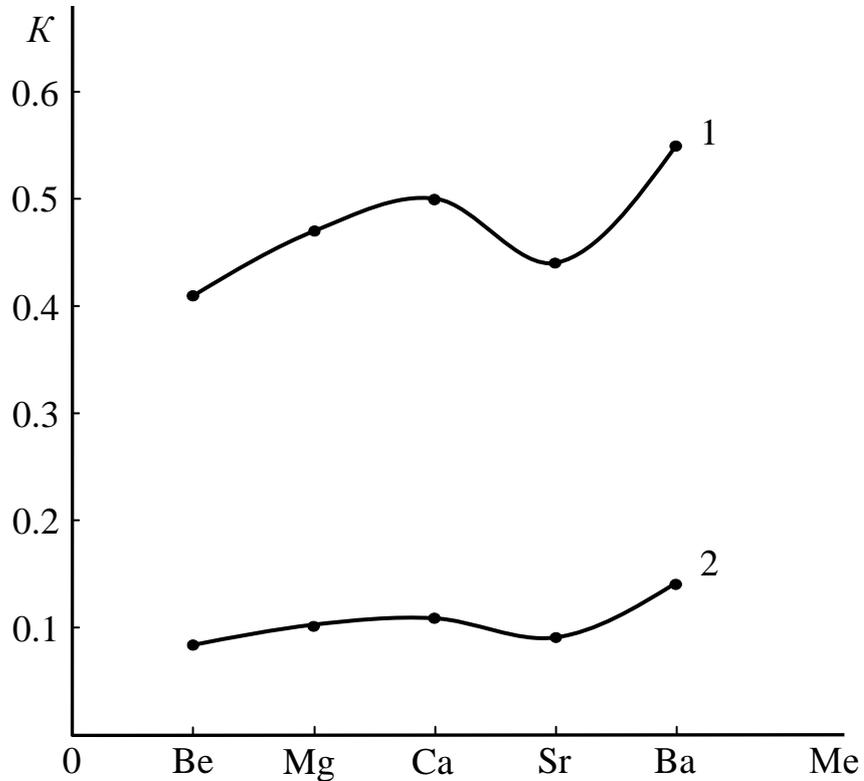


Рисунок 2.43. Сравнительная зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% элементов IIА группы периодической таблицы от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.03%-ного NaCl.

по мере выдержки в различных электролитах от pH среды. Зафиксировано, что формирование защитной оксидной плёнки завершается к 30-45 минуте от начало погружения электрода в электролит, и мало зависит от их химического состава;

- установлено, что зависимость потенциала свободной ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания в них РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы имеет экстремальный характер, то есть добавки легирующего компонента до 0.05 мас.% сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии исходных сплавов в положительную область, однако при концентрациях большее >0.1 мас.% легирующего элемента величина $E_{\text{св.корр.}}$ цинк-алюминиевых сплавов последовательно смещается в сторону отрицательных значений. Увеличение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению величины потенциала свободной коррозии данных сплавов, соответственно во всем интервале pH среды;

- показано, что потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых легированных РЗМ и элементами ПА периодической таблицы (0.005-0.05 мас.%) сплавов, в различных средах смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с анодными ветвями поляризационных кривых исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения;

- выявлено, что потенциалы коррозии ($-E_{\text{корр.}}$, В), питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) и репассивации ($-E_{\text{реп.}}$, В) цинк-алюминиевых сплавов с ростом концентрации РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы (0.005-0.05 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, и объясняется образованием более устойчивой и бездефектной защитной плёнки на поверхности сплавов, отличающейся устойчивостью к хлорид-ионам, соответственно в электролитах HCl, NaCl и NaOH при различных значениях pH среды. Также показано, что наибольшей устойчивостью к питтинговой коррозии обладают сплавы в среде электролита 0.03 и 0.3%-ного NaCl;

- определено, что легирование цинк-алюминиевых сплавов РЗМ и элементами ПА

группы периодической таблицы (до 0.05 мас.%), способствует уменьшению скорости коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) исходных сплавов в 2–3 раза, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных средах;

- установлено, что составы сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ и элементами ПА периодической таблицы (0.005-0.05 мас.%) являются оптимальными в коррозионном отношении в диапазоне pH среды от 3 до 9, соответственно в кислых (электролит-HCl), нейтральных (электролит-NaCl) и щелочных (электролит-NaOH) средах.

Составы разработанных сплавов защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран, и испытаны в качестве защитных покрытий на поверхности стальных изделий в камеру солевого тумана в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлеси Исламской Республики Иран. Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет 8.1\$ на 1м^2 защищаемой поверхности (копии полученных патентов и актов испытания прилагаются в приложении II диссертации).

В целом, проведенные исследования анодного поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавкой РЗМ(Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементов ПА группы периодической таблицы(Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в кислой 0.001н. (pH=3) HCl, нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и щелочной 0.001н. (pH=10) NaOH средах, показали возможность повышения коррозионной стойкости анодных покрытий за счет оптимизации их состава: концентрация легирующего компонента должна составлять 0.005-0.05 мас.% (РЗМ, Be, Mg, ЩЗМ). Скорость коррозии данных сплавов в 2–3 раза ниже, чем исходных Zn5Al и Zn55Al, и они могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений [64, 79-122].

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления

Фундаментальные представления высокотемпературном окислении, обезуглероживании, диффузионном насыщении и других процессах, которые могут протекать в сплавах вследствие их контакта с различными газами, являются основой для разработки современных промышленных защитных покрытий стальных изделий, сооружений и конструкционных материалов, применяемых в космической технике, авиастроении, энергетике и т.д.

Цель экспериментов по окислению обычно заключается в установлении кинетики реакции и механизма окисления легированного сплава при каком-то конкретном наборе параметров воздействия, а именно: температуры, давления, состава газа и т.д. Простейший подход заключается в том, что образец известных массы и размеров помещают в печь на определенное время, затем его извлекают. После того как образец остыл его можно взвесить и определить степень окисления, а характер окисления можно проследить с помощью различных рентгеновских и металлографических методов [74, 123-125].

Таким образом, для изучения кинетики окисления сплавов использовали метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов, что позволяло определить кинетические характеристики процесса окисления исследуемых сплавов. К достоинствам данного метода следует отнести относительную простоту аппаратного оформления и возможности его использования при высоких температурах [75, 126-128].

Для исследования окисления металлов и сплавов была собрана установка (рисунок 3.1), принцип работы которой описан в работе Б.М. Лепинских, А.А.Белюсова [126]. Установка состоит из печи угольного сопротивления (1) с чехлом из окиси алюминия (2). Для создания контролирующей атмосферы верхний

конец чехла закрывается водоохлаждающимися крышками (7), имеющими отверстия для газопроводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4) с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке (6) к пружине из молибденевой проволоки (12). Предварительно откалиброванную пружину (12) помещали в баллон из молибдениевого стекла (11) с притертой крышкой (14). Для избежания вибрации чехол с пружиной укрепляется на независимой от печи подставке (13). Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник (15), который помещался на нижнем конце стеклянного баллона. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200⁰С в окислительной среде до постоянного веса. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого сплава. Термопара помещалась в чехол из оксида алюминия. Нагрузку печи регулировали тиристорам, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 5^0$ С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы истинной скорости окисления (K):

$$K = \frac{(g/s)^2}{t} \quad (3.1)$$

где: g – вес металла; s – поверхность; t – время.

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} = \frac{(\Delta S)^2}{s} + \frac{\Delta t}{t} \quad (3.2)$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяем по формуле:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9.0} 100 + \frac{0.0001_{mg}}{9.0s} 100 + \frac{0.0001_{mg}}{100} + \Delta I \quad (3.3)$$

Величина $0.0001_{\text{ТВ}}$ – числитель второго и третьего слагаемого представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах. Δg – точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин. Используемые в работе весы имели следующие параметры: $D - 3.8 \cdot 10^2$ м, $W = 20$ витков, $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м.

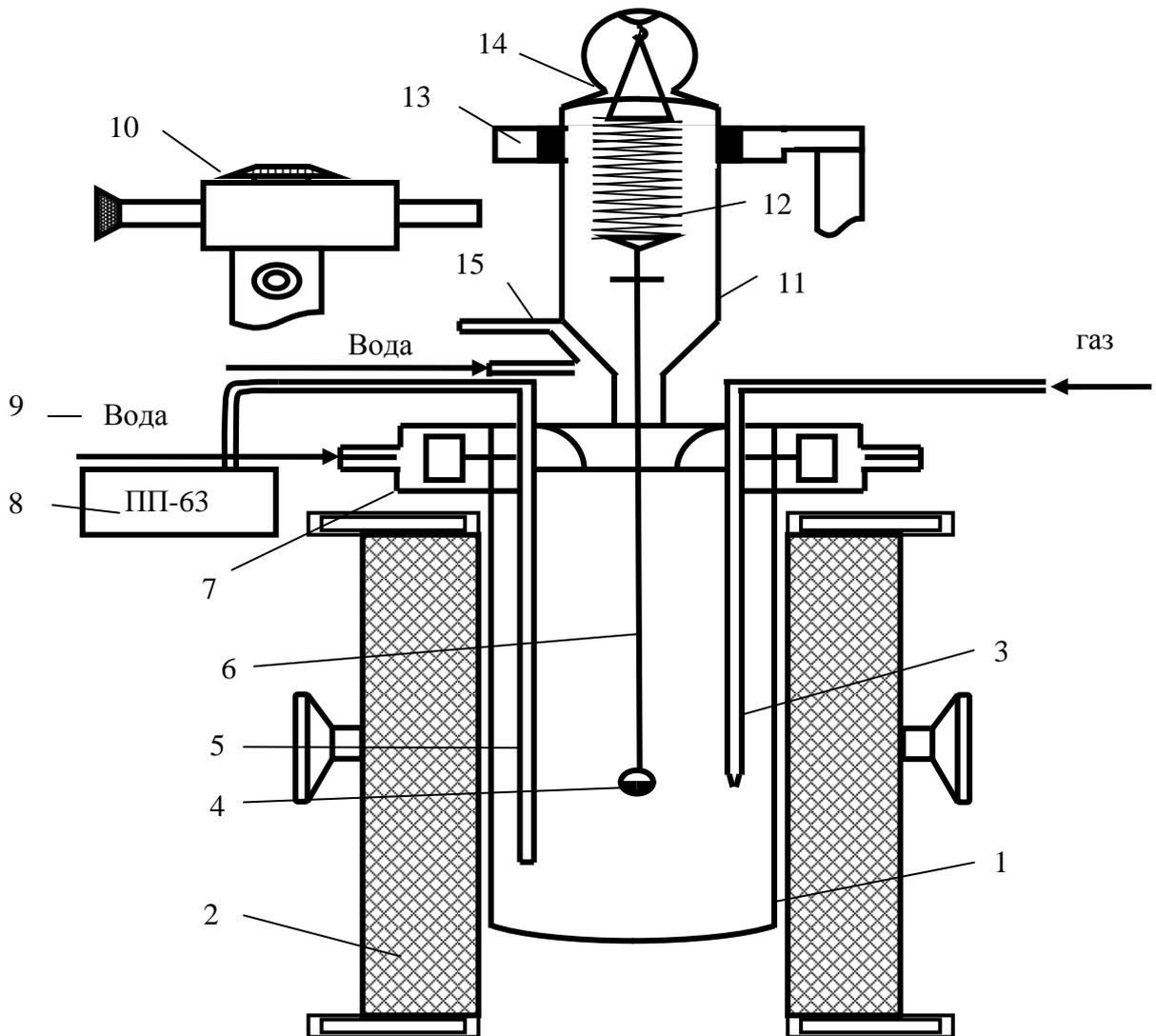


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения высокотемпературного окисления металлов и сплавов:

1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка; 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка; 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла; 12-пружина из молибденовой проволоки; 13- подставка; 14-крышка; 15-трон и холодильник.

Схема калибровки:

$$\left. \begin{array}{l} m + a \\ m + a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.4)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + na \\ m + na + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.6)$$

где: m – вес всей системы; k – постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); Δh – увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0.010 \cdot 10^{-3}$ м. Таким образом, величина погрешности ($\Delta g/g$), рассчитанная по уравнению (3.3), составила 2.9%.

Температура замерялась платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной ± 2 °С. Ошибка в измерениях составила при этом:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{2 \cdot 100}{900} = 0.22\% \quad (3.7)$$

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления. Для получения информации о составе фаз в продуктах окисления использовали метод рентгеновского исследования порошка. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0.

Дифрактограммы снимали с использованием медного K_{α} - излучения. Каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на дифрактограмме своя система пиков.

Определение линий дифрактограммы и расчёт позволяет получать точные данные о качественном фазовом составе исследуемого образца. На дифрактограммах интенсивность линий различных фаз зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением содержания фазы в смеси, интенсивность принадлежавших ей линий возрастает.

Фазовый состав исследуемых оксидов в зависимости от информации, полученной, на дифрактограммах осуществляли следующим образом [74, 128-130]. Расчётом теоретических дифрактограмм определяли межплоскостное расстояние (d) и интенсивность (J) для фаз, о которых имеются только данные о типе и размерах ячейки, полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы.

Если при сравнении экспериментально полученных d и J с теоретическими будет наблюдаться совпадение в пределах фазы, то можно судить о существовании фазы, в противном случае фаза отсутствует. Полученные d и J при расчёте экспериментальной дифрактограммы, сравнивали со справочными материалами. Заключение о присутствии искомой фазы получали на основании результатов сравнения [128-130].

Анализируя полученные данные, учли относительную интенсивность линий. От отношения количества фаз в образце зависит интенсивность линий фазы на дифрактограмме. В связи с этим возможно ослабление или даже полное исчезновение слабых линий фазы, если её количество в смеси мало. Заключение о присутствии в исследуемой смеси искомой фазы может быть, в этом случае, лишь при условии обязательного присутствия на дифрактограмме нескольких (не менее трех) наиболее интенсивных линий [128-130].

Расчёт рентгенограмм проводился по известной методике с использованием формулы Вульфа-Брэгга. Изготовление порошка сплавов для рентгенофазового анализа проводили с помощью напильника. Перед подготовкой каждого образца напильник очищали металлической щеткой, после чего очищали ацетоном и спиртом по два раза. Во избежание попадания микрочастиц материала напильника порошок очищали магнитом. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта. Затем каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счётчика аппарата.

3.2. Окисление цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, в твердом состоянии

Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием

Данный раздел работы посвящён изучению влияния температуры и химического состава на кинетику окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твердом состоянии. Для решения поставленной цели применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов сплавов [74, 75, 123-125].

Термогравиметрическим методом исследовали кинетику окисления сплавов в твердом состоянии на воздухе, для чего измеряли привес массы образца вследствие роста оксидной плёнки во времени, при постоянных температурах 523, 573 и 623К. Истинную скорость окисления вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым, рассчитанная по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, а значение кажущейся энергии активации процесса окисления вычисляли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$. Содержание добавки скандия в сплавах Zn5Al и Zn55Al составляло от 0.005 до 0.5 мас. %.

На рисунках 3.2 и 3.3 приведены кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего скандия различной концентрации, которые имеют более растянутый характер. Кинетические кривые окисления характеризуется интенсивным увеличением величины удельной массы образцов в первые 5-10 минут. Это, по-видимому, объясняется тем, что образующаяся оксидная плёнка не обладает достаточными защитными свойствами в начальной стадии. Далее наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной плёнки, которая завершается к 25-30 минутам от начала взаимодействия. Рассчитанные из кинетических кривых значение истинной скорости окисления сплава Zn5Al, легированного скандием, в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов приведены в таблице 3.1. Видно, что малые добавки скандия 0.005-0.05 мас. % значительно уменьшают истинную скорости окисления сплава Zn5Al и одновременно увеличивают величину кажущейся энергии активации.

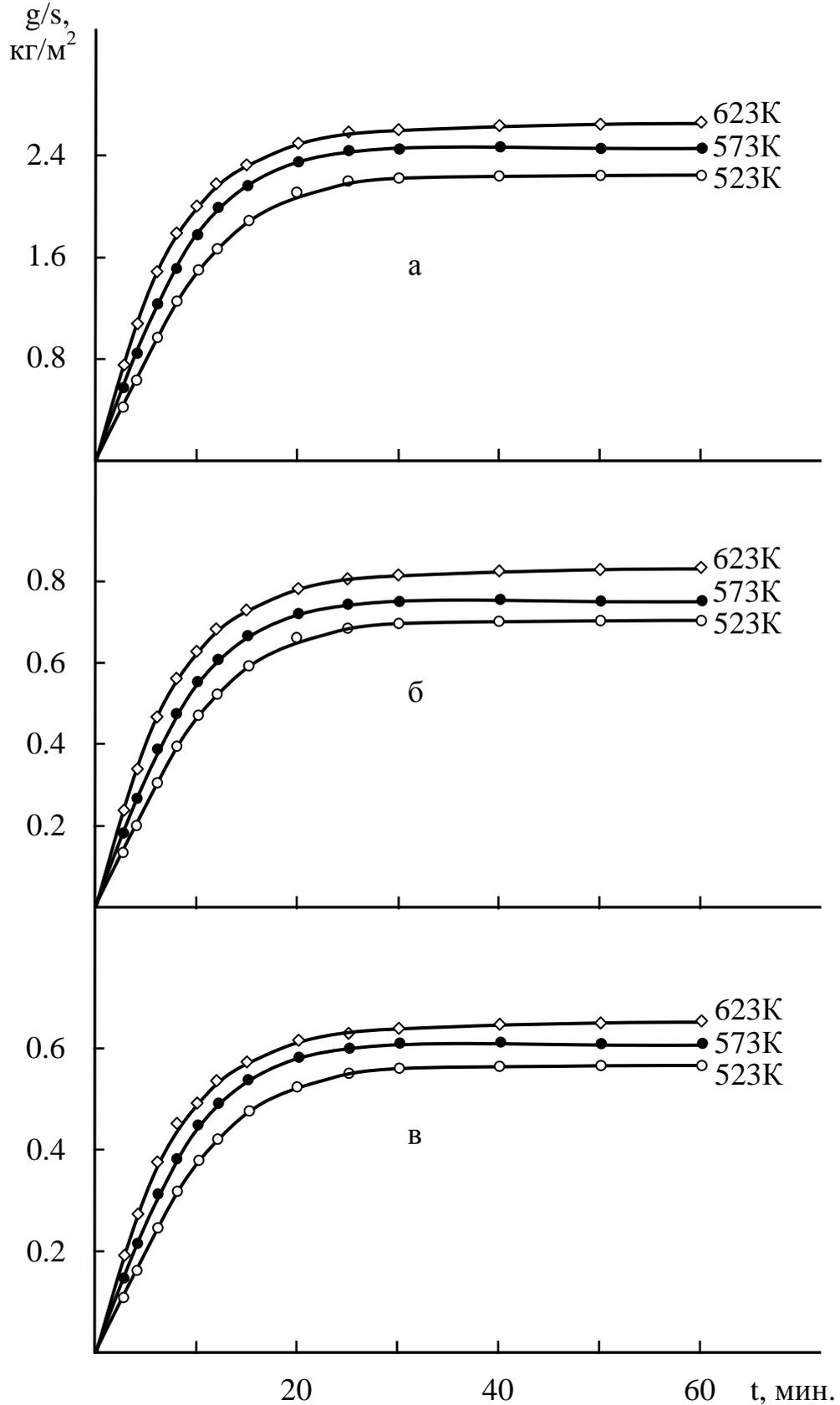


Рисунок 3.2. Кинетические кривые окисления сплава Zn₅Al (а), содержащего скандий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

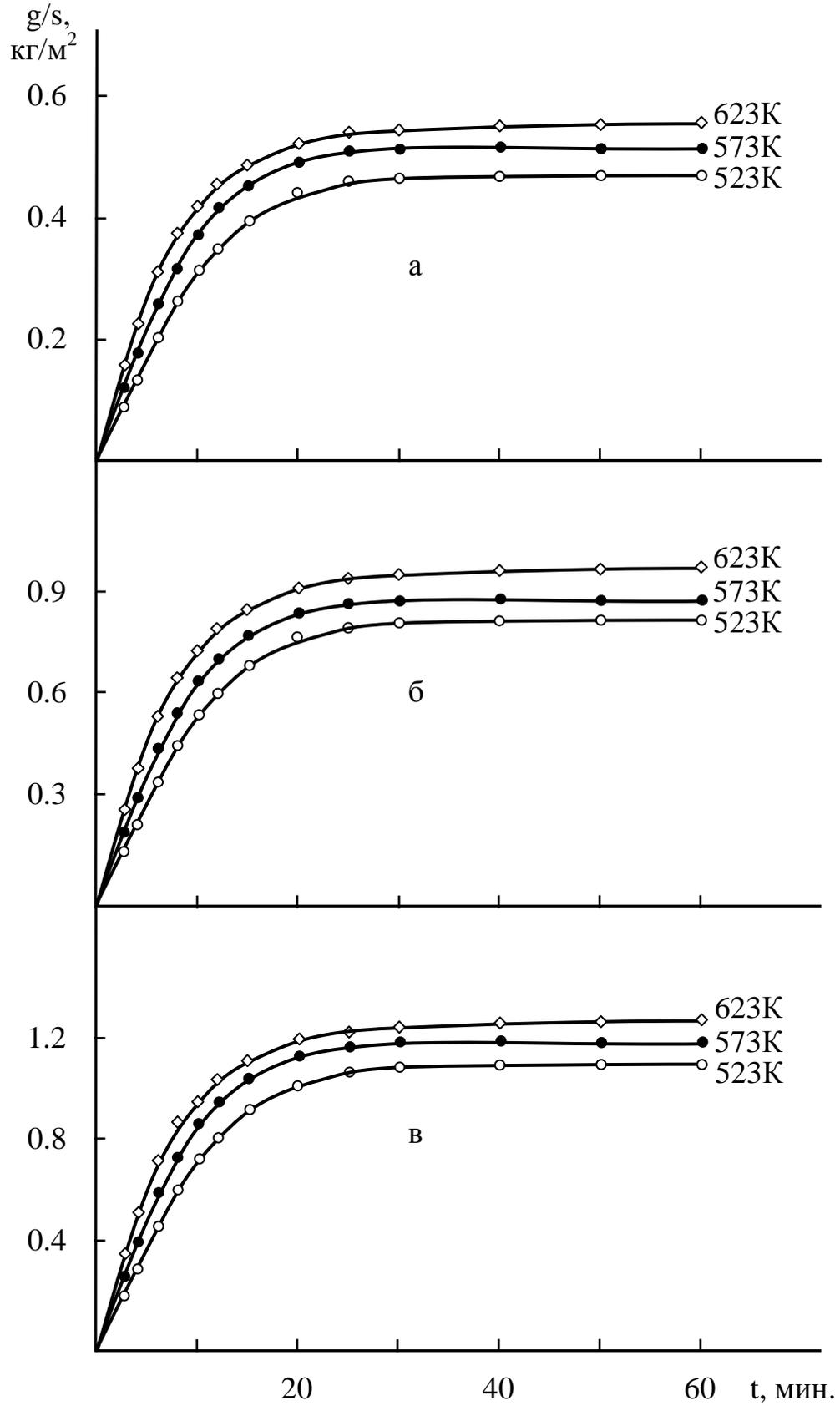


Рисунок 3.3. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего скандий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием

Температура окисления, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.12	169.8	0.005	1.94	183.8
573		2.58			2.37	
623		2.96			2.68	
523	0.01	2.03	172.1	0.01	1.66	186.3
573		2.46			2.06	
623		2.85			2.33	
523	0.05	1.90	175.6	0.05	1.48	194.4
573		2.35			1.84	
623		2.70			2.08	
523	0.1	2.16	167.6	0.1	2.10	182.8
573		2.64			2.58	
623		3.01			2.94	
523	0.5	2.34	144.6	0.5	2.23	174.4
573		2.76			2.72	
623		3.14			3.08	

Приведенные на рисунках 3.4 и 3.5а,б,в кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, легированного скандием показывают, что в диапазоне температур от 523 до 573К процесс окисления протекает по механизму тонких плёнок, так как кривые обладают минимальной высотой уровня, при которой происходит замедление скорости процесса окисления. При более высоких температурах наблюдается заметный рост привеса с резким торможением процесса окисления. Рассчитанные значения истинной скорости окисления и кажущаяся энергия активации (таблица 3.1) показывают, что добавки скандия до 0.05 мас.% значительно снижают окисление цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, что сопровождается повышением значений кажущейся энергии активации от 154.4 до 194.4 кДж/моль. Дальнейшее увеличение концентрации скандия до 0.5 мас.% приводит к росту удельной массы оксида с более низкими энергетическими затратами (таблица 3.1). Как видно, по значениям кинетических и энергетических параметров (таблица 3.1), дальнейшее увеличение концентрации скандия приводит к росту скорости окисления в зависимости от температуры и состава сплава. Этому свидетельствуют кривые окисления цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, содержащего 0.1 мас.% скандия (рисунок 3.5б).

Кривые, относящиеся к сплаву (рисунок 3.5в), содержащему 0.5 мас.% скандия, характеризуются более высоким уровнем привеса, как в начальном периоде процесса окисления, так и в конце процесса. Так добавки 0.1 и 0.5 мас.% скандия незначительно увеличивают скорости окисления, но последнее по своей величине не превышает окисляемость исходного сплава Zn55Al (таблица 3.1).

Из рисунках 3.2-3.5 видно, что процесс окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием различной концентрации при исследованных температурах протекает по гиперболическому закону, о чём свидетельствует характер непрямолинейности кинетических кривых окисления изученных сплавов в координатах $(g/s)^2-t$ (рисунки 3.2-3.5, см. параг. 3.5).

Характерную температурную зависимость процесса окисления можно наблюдать в динамике изменения удельной массы, построенной при 10 и 20 минутах и температуры 573К, соответственно (рисунок 3.6). Согласно изохрону

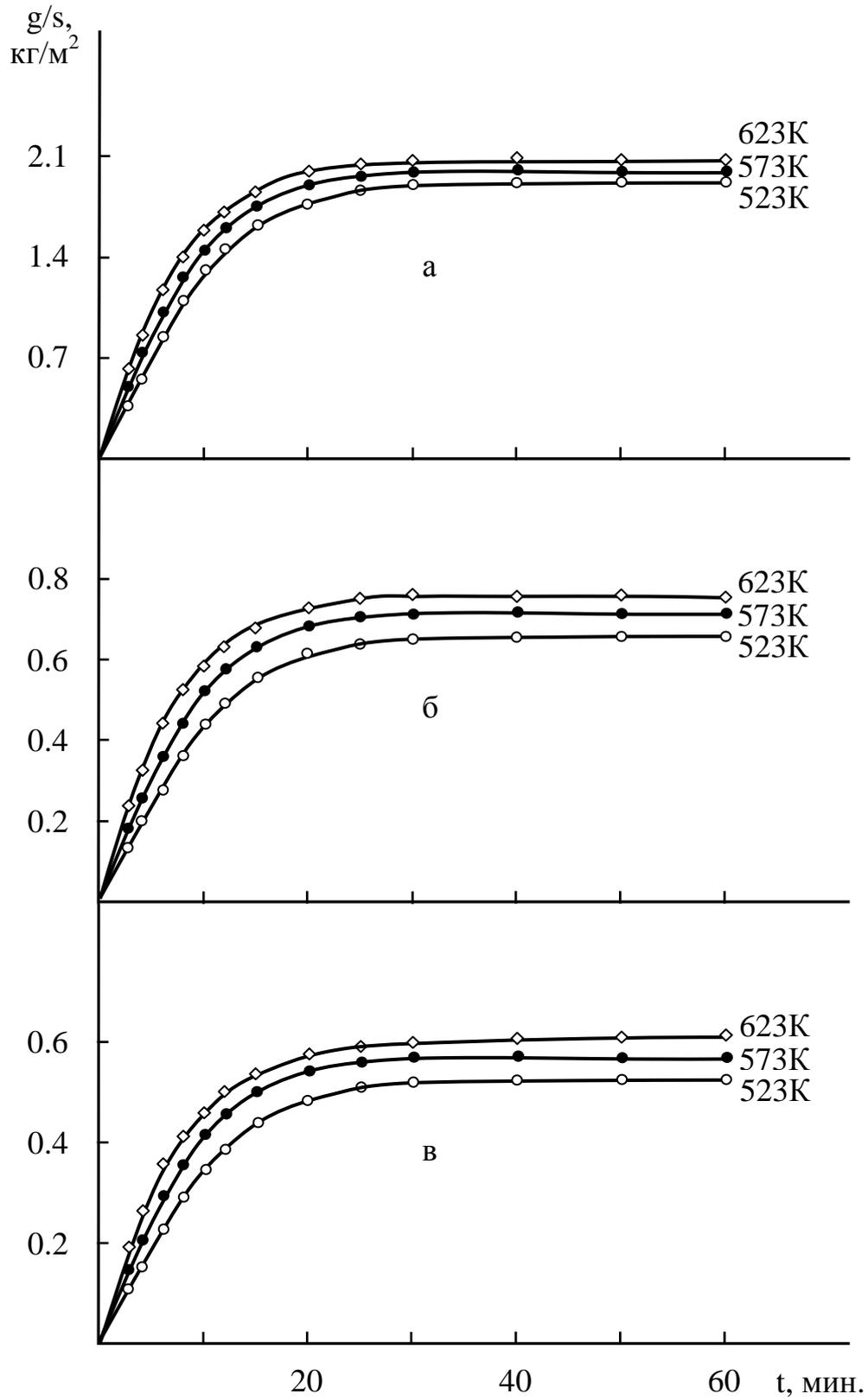


Рисунок 3.4. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего скандий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

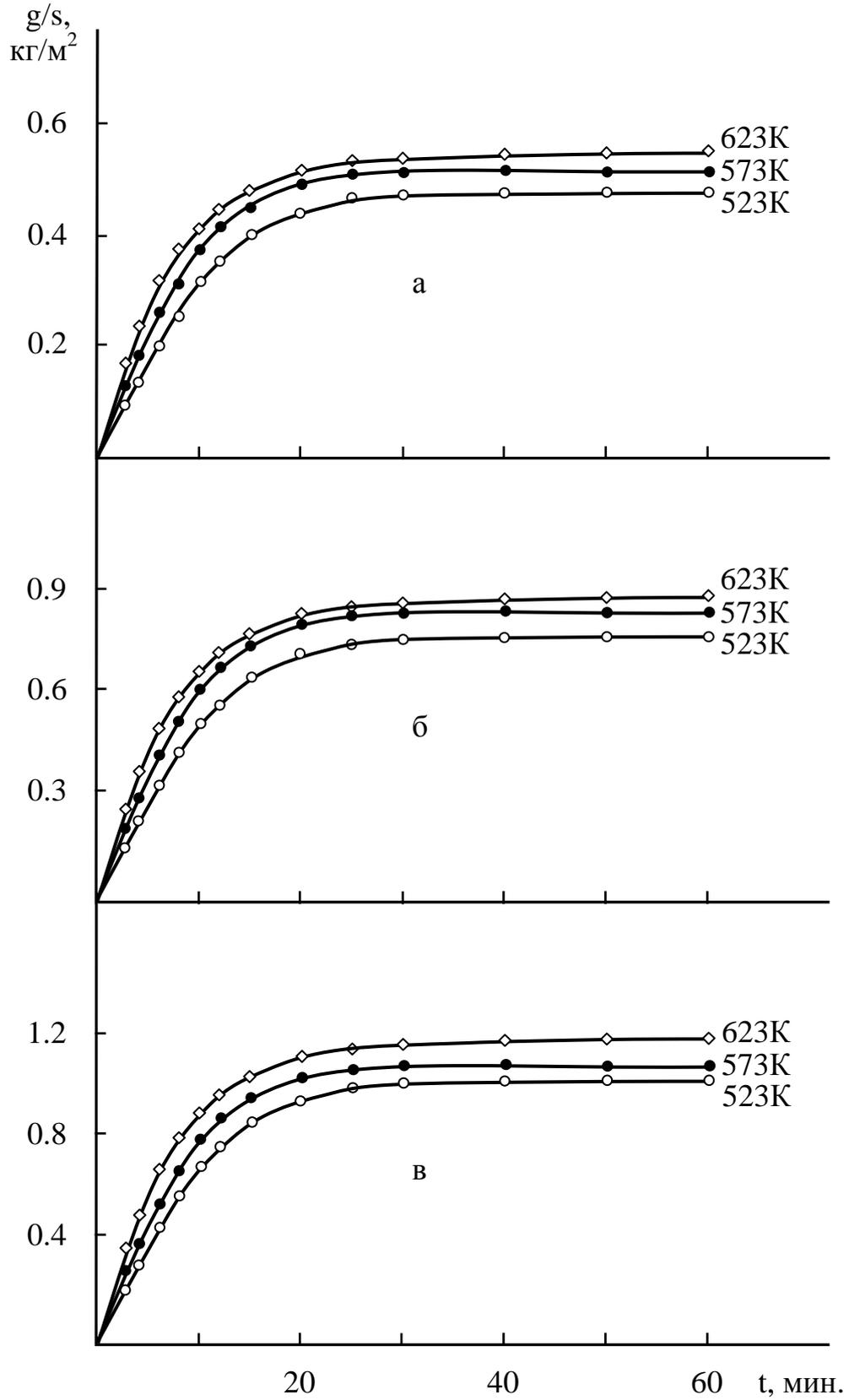


Рисунок 3.5. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего скандий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

окисления, при исследованной температуре сплав Zn55Al, легированный до 0.05 мас.% скандием, обладает повышенной устойчивостью к окислению.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что процесс окисления протекает по всей поверхности реагирования. Скандий, входя в состав оксидов защищаемых цинк-алюминиевых сплавов затрудняет диффузии этих сплавов, тем самым замедляет общий процесс окисления. По-видимому, образовавшаяся оксидная плёнка достаточно плотная и не позволяет доступу кислорода к поверхности реагирования.

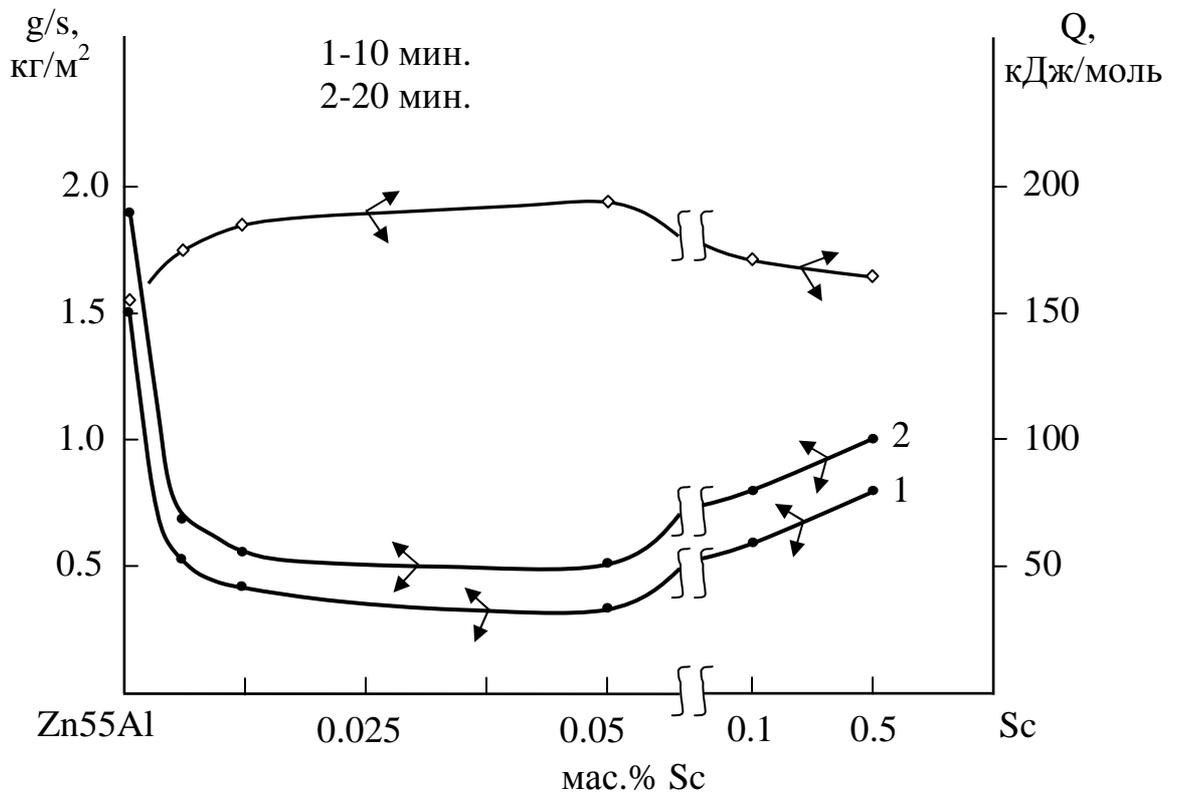


Рисунок 3.6. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, легированного скандием.

В целом, добавки скандия 0.005-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, и являются перспективными в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкций, изделий и сооружений, работающих при высоких температурах.

Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием

Высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием, в твёрдом состоянии исследовали при температурах 523, 573 и 623К. С ростом температуры наблюдается увеличение истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al, которая составляет $3.07 \cdot 10^{-4}$ и $3.91 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно при температурах 523 и 623К. Кажущаяся энергия активации окисления данного сплава составляет величину 128.4 кДж/моль (рисунок 3.7а, таблица 3.2).

Графические зависимости изменения удельной массы во времени (рисунки 3.7, 3.8) для цинк-алюминиевых сплавов, легированного иттрием в диапазоне 0.005-0.05 мас.%, отличается от нелегированных сплавов Zn5Al и Zn55Al тем, что окисление уменьшается в связи с улучшением защитной способности образующейся оксидной плёнки. Это подтверждается и временем окончания процесса, который приходится к 25-30 минутам, а также величинами скорости окисления. При содержании иттрия (0.1 и 0.5 мас.%) в сплавах Zn5Al и Zn55Al скорость окисления растёт больше, однако не превышает окисляемость исходных сплавов по сравнению их значением истинной скорости окисления (рисунки 3.7, 3.8, таблица 3.2).

При легировании исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al иттрием в пределах 0.01-0.05 мас.% происходит снижение скорости окисления. Однако с повышением температуры наблюдается приращение удельного веса образцов. Если сравнить цинк-алюминиевый сплав Zn55Al со цинк-алюминиевым сплавом Zn5Al, то можно отметить, что оно как нелегированный сплав, так и легированный третьим компонентом имеет несколько меньшее значение истинной скорости окисления и наибольшей величиной кажущейся энергии активации (таблица 3.2). Легирование исходных цинк-алюминиевых сплавов 0.1-0.5 мас.% иттрием способствует несколько увеличению скорости окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, но по своей абсолютной величине последнее не превышает окисляемость исходных цинк-алюминиевых сплавов, соответственно при исследованных температурах (таблица 3.2).

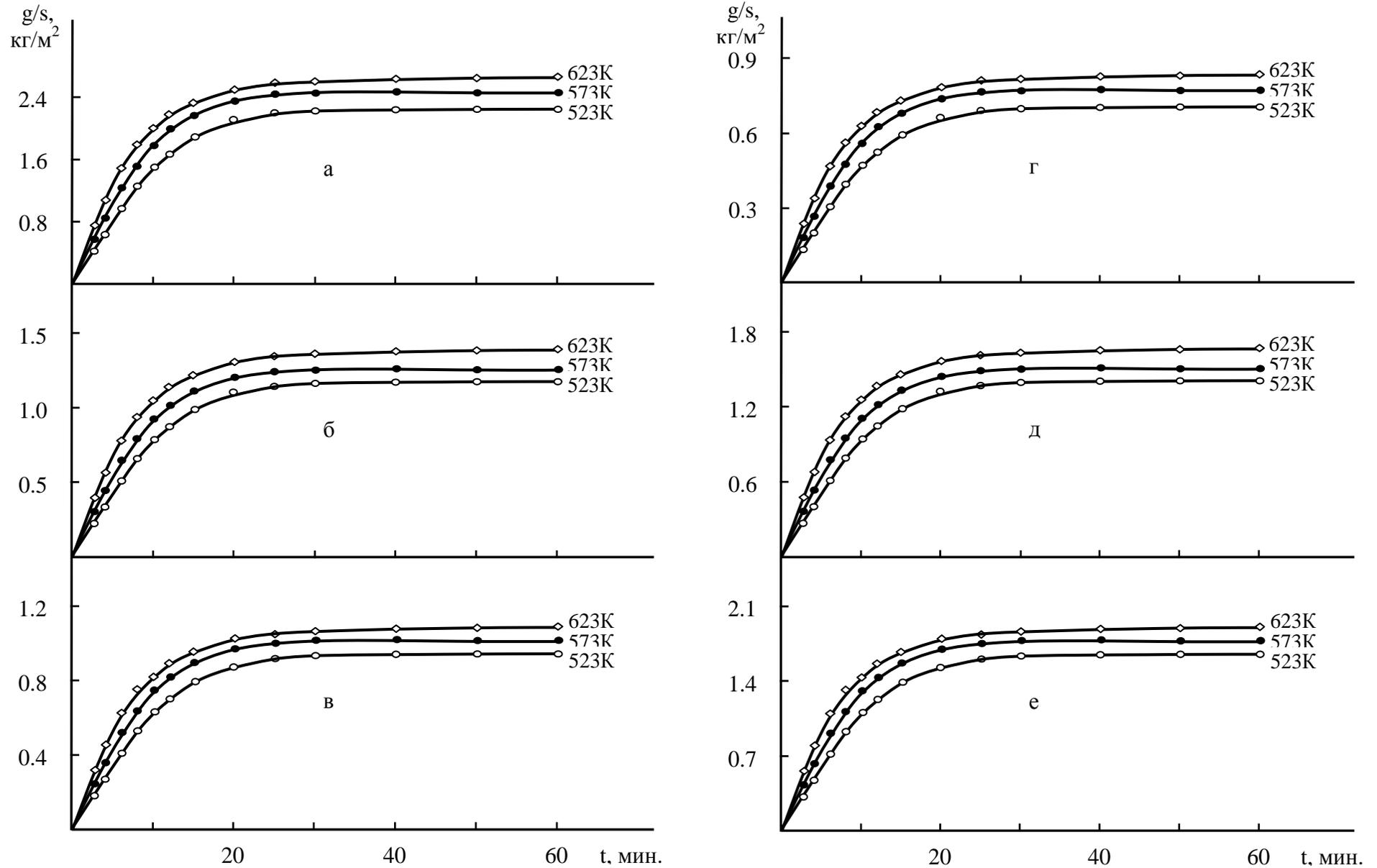


Рисунок 3.7. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего иттрий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

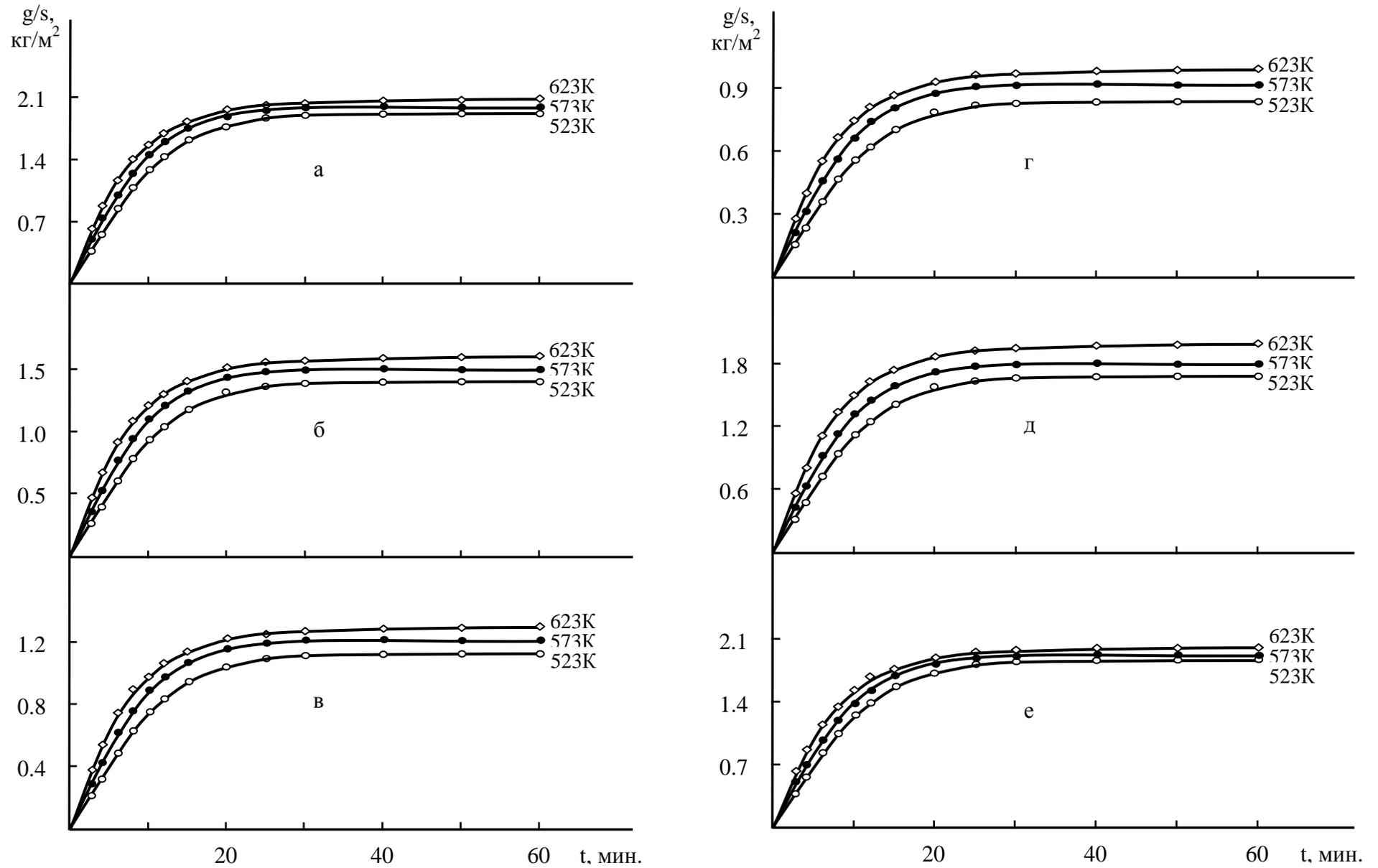


Рисунок 3.8. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего иттрий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

Таблица 3.2

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием

Температура окисления, К	Содержание иттрия в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание иттрия в сплаве Zn55Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.38	144.6	0.005	2.07	177.1
573		2.92			2.52	
623		3.33			2.88	
523	0.01	2.23	166.0	0.01	1.90	185.3
573		2.70			2.36	
623		3.02			2.67	
523	0.05	2.14	168.5	0.05	1.64	191.5
573		2.64			2.04	
623		2.96			2.29	
523	0.1	2.45	139.8	0.1	2.29	174.4
573		2.98			2.76	
623		3.37			3.14	
523	0.5	2.68	137.7	0.5	2.44	165.6
573		3.17			2.98	
623		3.63			3.34	

Динамику изменения удельного веса и кажущейся энергии активации исследованных сплавов можно проследить по изохроне окисления, представленной на рисунке 3.9. С ростом концентрации иттрия в исходном сплаве Zn5Al происходит плавное приращение удельного веса. Наблюдается монотонное снижение истинной скорости окисления и повышением кажущейся энергия активации при содержании легирующего элемента в исходном сплаве Zn5Al до 0.05 мас.%. Однако, добавки иттрия от 0.1 до 0.5 мас.% несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рисунок 3.9).

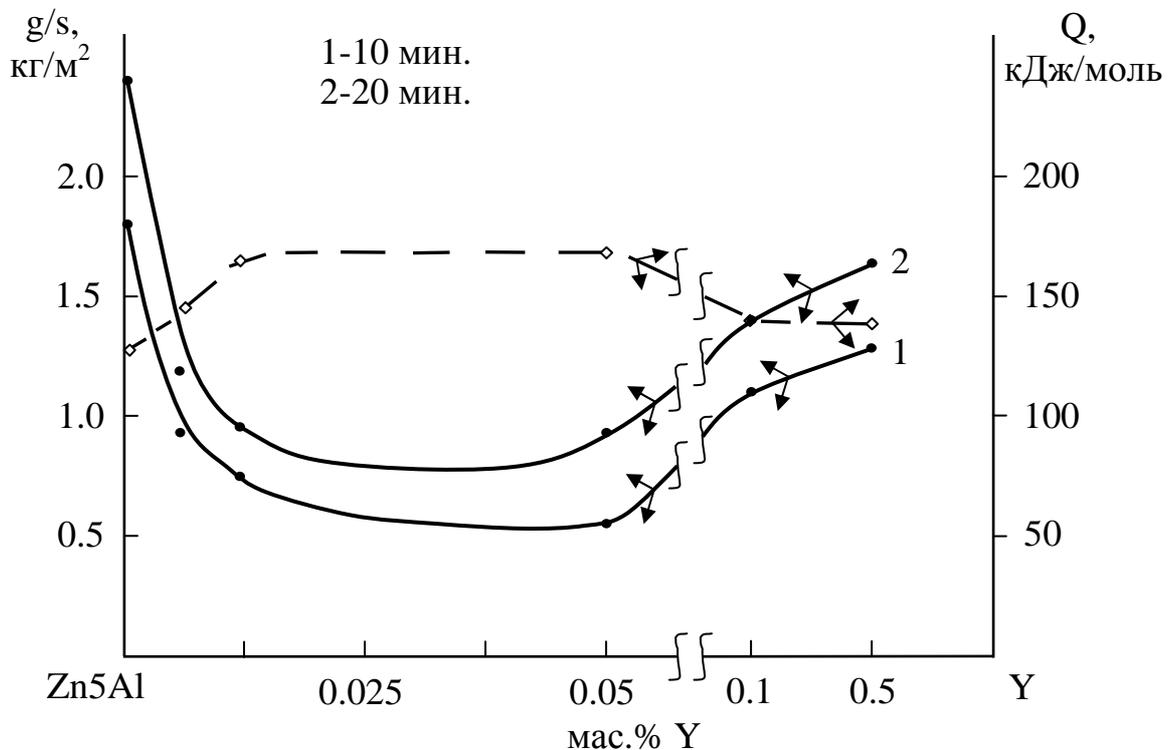


Рисунок 3.9. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn5Al, легированного иттрием.

Таким образом, в исследованном температурном и концентрационном диапазоне введение 0.01–0.05 мас.% иттрия замедляет окисляемость сплавов Zn5Al и Zn55Al, и их можно рекомендовать в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкции и изделий.

Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием

Для исследования влияния добавок эрбия на кинетику окисления твердых сплавов систем цинк-алюминий-эрбий, были синтезированы, серии цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с содержанием эрбия 0.005; 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.%.

На рисунках 3.10 и 3.11 представлены кинетические кривые окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием. Они характеризуются резким повышением удельного веса образца в начальном периоде процесса окисления с последующим замедлением. Окисления заканчивается примерно к 20-30 минутам, так как после этого не наблюдается изменение веса образца вплоть до 60 минут. Цинк-алюминиевые сплавы, содержащие 0.05 мас.% эрбия характеризуются пониженной окисляемостью по сравнению с исходными сплавами Zn5Al и Zn55Al. Уменьшение скорости окисления сопровождается увеличением кажущейся энергии активации (таблица 3.3). Если значение энергии активации исходного сплава Zn55Al составляет 154.4 кДж/моль, то значение этого энергетического параметра для сплава, легированного 0.05 мас.% эрбием равняется 172.8 кДж/моль. Это свидетельство, того, что для протекания процесса окисления легированного состава сплава требуется больше затрат энергии (таблица 3.3). Дальнейшее повышение концентрации эрбия нецелесообразно, так как при концентрации 0.1 мас.% эрбия наблюдается рост скорости окисления по сравнению с предыдущими композициями почти до уровня исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблица 3.3). Если при легировании сплава Zn5Al 0.05 мас.% эрбием скорость окисления снижается до $2.78 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при температуре 523К, то при этой же температуре и добавке 0.5 мас.% эрбия скорость окисления повышается до $3.15 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, даже больше уровня исходного сплава (таблица 3.3).

В качестве примера по полученным результатам построены изохроны окисления для сплава Zn55Al, легированного эрбием при температуре 573К, соответствующие 10 и 20 минутам процесса окисления, которые приведены

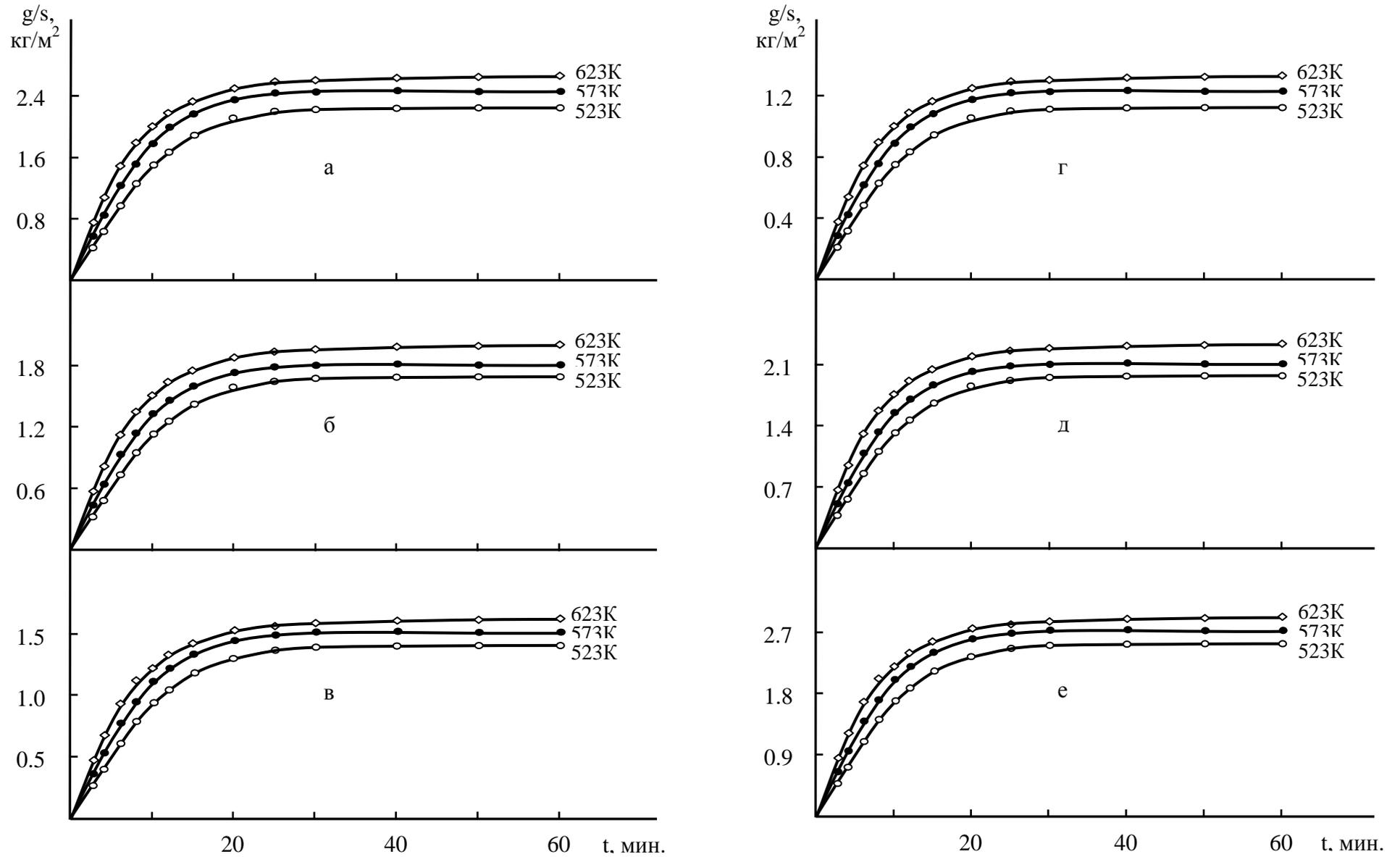


Рисунок 3.10. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего эрбий, мас.%: 0.005 (б); 0.01(в); 0.05 (г); 0.1(д); 0.5 (е).

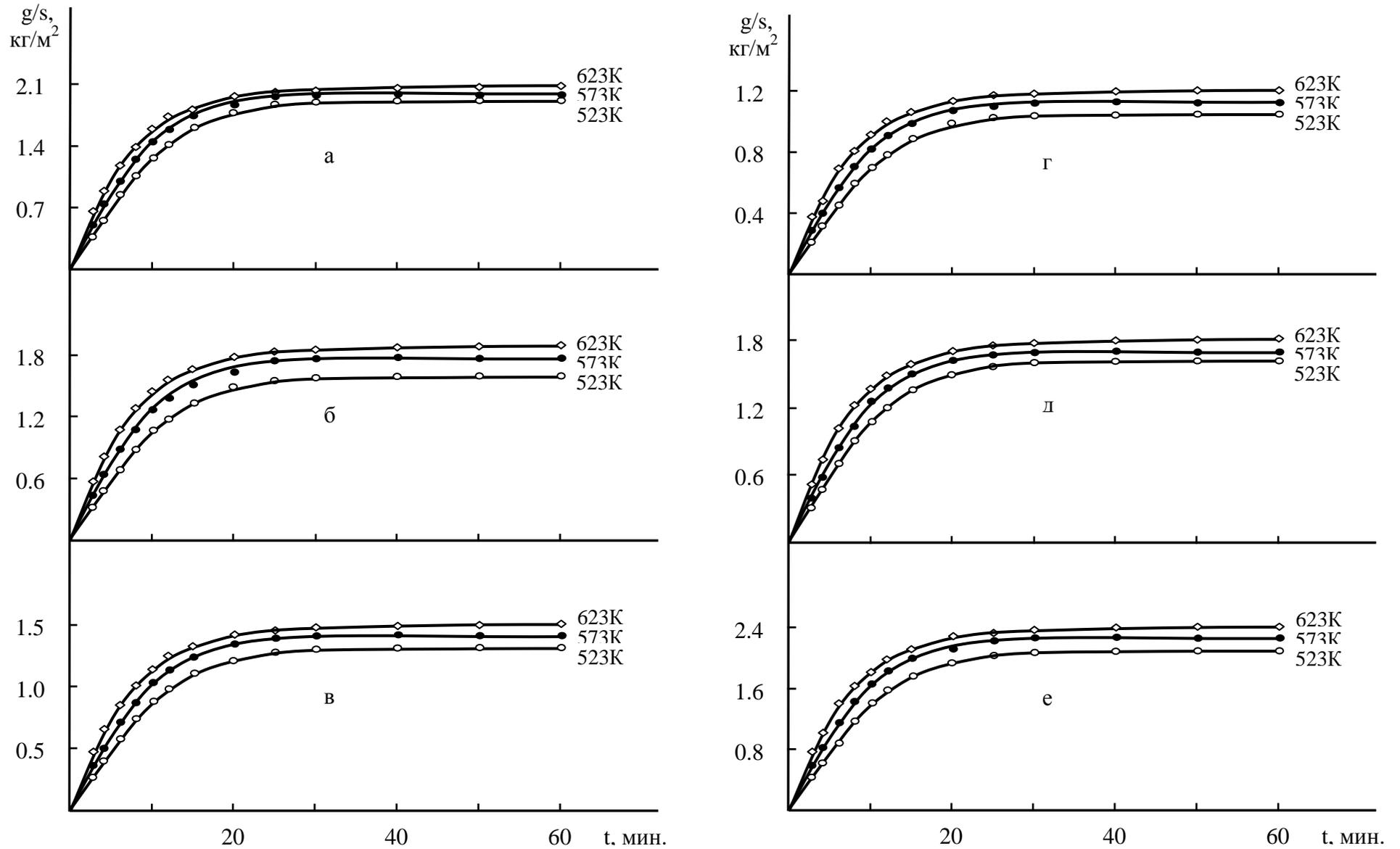


Рисунок 3.11. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего эрбий, мас.%: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием

Температура окисления, К	Содержание эрбия в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание эрбия в сплаве Zn55Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.95	141.9	0.005	2.21	163.9
573		3.44			2.71	
623		3.78			3.05	
523	0.01	2.87	148.0	0.01	2.13	170.0
573		3.37			2.59	
623		3.64			2.92	
523	0.05	2.78	155.3	0.05	2.07	172.8
573		3.31			2.54	
623		3.63			2.82	
523	0.1	3.00	135.2	0.1	2.47	158.2
573		3.47			3.06	
623		3.83			3.45	
523	0.5	3.15	120.7	0.5	2.70	155.9
573		3.64			3.24	
623		4.03			3.64	

на рисунке 3.12. Она подтверждает целесообразность легирование цинк-алюминиевых сплавов эрбием в пределах 0.005-0.05 мас.%, так как в этом интервале концентрации легирующего компонента наблюдается снижение скорости окисления и следовательно повышение энергии активации. Введение <0.1 мас.% эрбия в сплавах Zn5Al и Zn55Al отрицательно влияет на окисляемость данных сплавов.

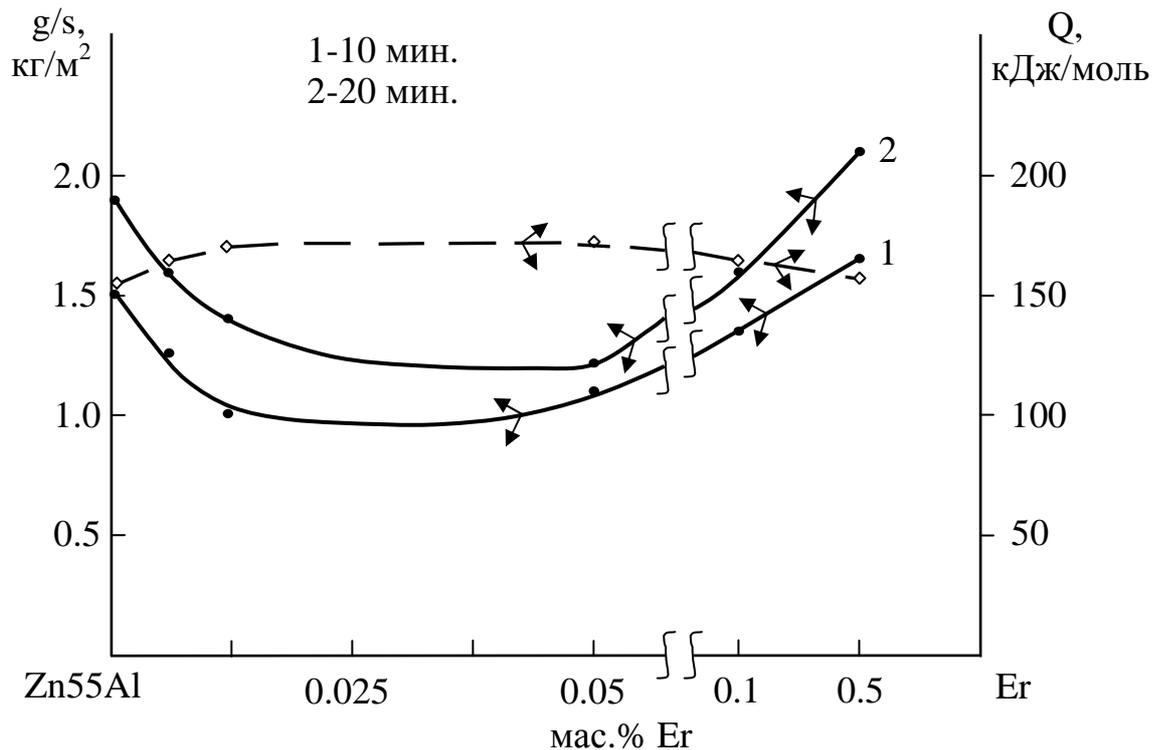


Рисунок 3.12. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, легированного эрбием.

Цинк-алюминиевые сплавы Zn5Al и Zn55Al, содержащие 0.05 мас.% эрбия имеют наибольшее значение кажущейся энергии активации 155.3 и 172.8 кДж/моль, соответственно минимальное значение скорости окисления. Остальным сплавам, содержащим эрбий от 0.005 до 0.01 мас.% характерно промежуточное положение скорости окисления, а сплавы с более 0.1 мас.% эрбием характеризуются повышенным значением скорости окисления по сравнению с исходным сплавом, хотя ниже чем он (таблица 3.3).

Для сравнительного анализа влияния легирующих компонентов на кинетику процесса окисления и соответственно, изменение кажущаяся энергии активации цинк-алюминиевых сплавов, в таблице 3.4 обобщены значения энергии активации для легированных сплавов Zn5Al и Zn55Al некоторыми элементами из ряд редкоземельных металлов.

Таблица 3.4

Сравнительная зависимость кажущейся энергии активации процесса окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания скандия, иттрия и эрбия

Легирующий компонент сплавов Zn5Al и Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Содержание добавки, мас.%					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Zn5Al	128.4	-	-	-	-	-
Sc	-	169.8	172.1	175.6	167.6	144.6
Y	-	144.6	166.0	168.5	139.8	137.7
Er	-	141.9	148.0	155.3	135.2	120.7
Zn55Al	154.4	-	-	-	-	-
Sc	-	183.8	186.3	194.4	182.8	174.4
Y	-	177.1	185.3	191.5	174.4	165.6
Er	-	163.9	170.0	172.8	158.2	155.9

Как видно из таблицы 3.4 при переходе от легированным скандием сплавам к сплавам с иттрию и эрбию значения кажущейся энергии активации процесса окисления уменьшается, а легированием исходным цинк-алюминиевым сплавам Zn5Al и Zn55Al указанным компонентам этот величина для исходных сплавов увеличивается, что сопровождается уменьшение скорости окисление исходных сплавов в два-три раза (таблицы 3.1-3.3). С ростом концентрации легирующего компонента в пределах 0.005-0.05 мас.% также наблюдается увеличение кажущаяся энергии активации исходных сплавов до 40-50 кДж/моль (таблица 3.4).

3.3. Окисление цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии

Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием

Данный раздел работы посвящено изучению влияния добавок церия на кинетику высокотемпературного окисления твердых сплавов цинка с 5 мас.% алюминия (Гальфан-I) и цинка с 55 мас.% алюминия (Гальфан-II). Были получены, серии цинк-алюминиевых сплавов с содержанием церия в диапазоне концентрации 0.005-0.5 мас.%. Окисление сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе, при постоянных температурах 523, 573 и 623К. Результаты исследования представлены на рисунках 3.13, 3.14 и в таблице 3.5.

На рисунке 3.13а,б,в приведены кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, легированного различной концентрацией церия, которые имеют более растянутый характер. Все кинетические кривые окисления в начале процесса характеризуются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха. Окисление прекращается к 25-30 минутам от начала взаимодействия. Максимальный привес относится к исходному сплаву и составляет 2.4 кг/м^2 при температуре 573К, а минимальный привес принадлежат сплаву, содержащего 0.01 мас.% церия, который равняется 0.89 кг/м^2 , соответственно при температуре 573К (рисунок 3.13). Из кинетических кривых окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.05-0.5 мас.% церия видно, что приращение удельного веса больше у сплава, легированного 0.5 мас.% церием (рисунок 3.13г,д,е). Соответственно, цинк-алюминиевый сплав, содержащий 0.5 мас.% легирующего компонента имеет высокое значение истинной скорости окисления по сравнению с остальными низколегированными сплавами, но по своей величине не превышает значение истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al (таблица 3.5). Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления сплава Zn5Al, легированного церием в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов приведены в таблице 3.5. Видно, что малые добавки церия 0.005-0.05 мас.% способствует значительному уменьшению истинной скорости окисления

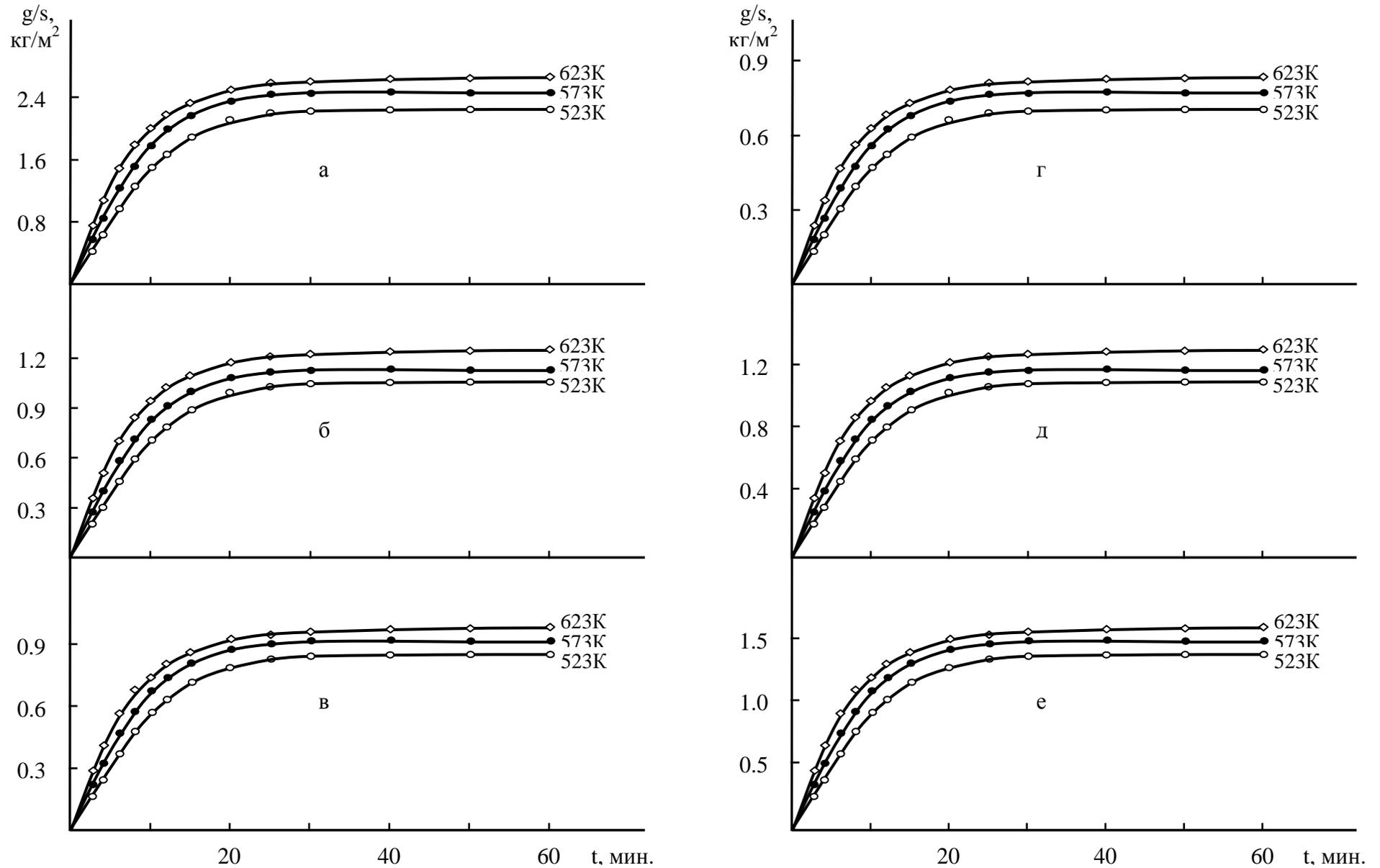


Рисунок 3.13. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего церий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

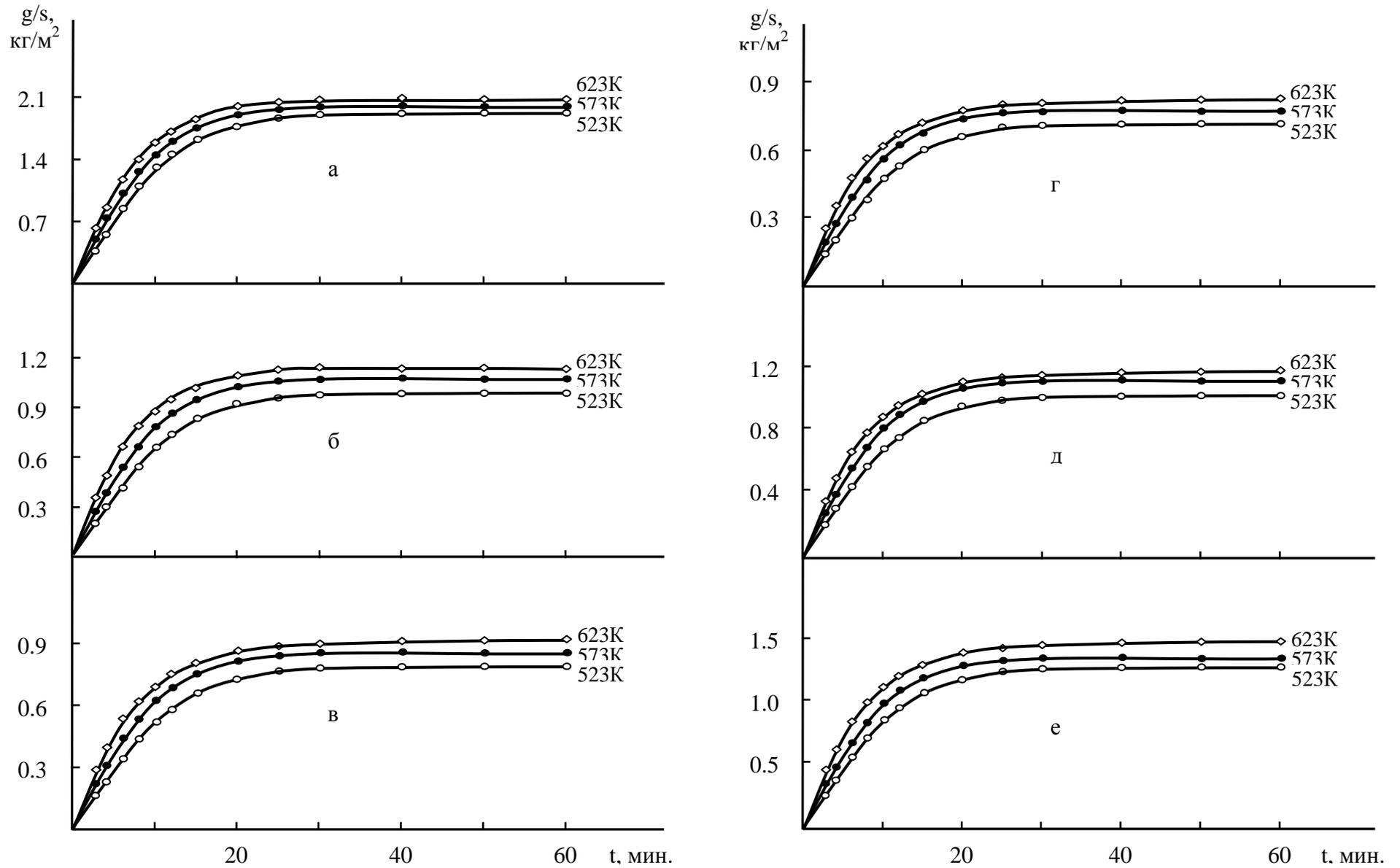


Рисунок 3.14. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего церий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1(д); 0.5(е).

Таблица 3.5

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием

Температура окисления, К	Содержание церия в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание церия в сплаве Zn55Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.18	166.0	0.005	1.71	180.5
573		2.67			2.11	
623		3.03			2.38	
523	0.01	2.10	170.3	0.01	1.65	186.0
573		2.55			2.05	
623		2.93			2.32	
523	0.05	1.94	173.4	0.05	1.52	192.5
573		2.39			1.86	
623		2.74			2.10	
523	0.1	2.26	163.6	0.1	1.73	175.2
573		2.73			2.13	
623		3.05			2.40	
523	0.5	2.36	142.9	0.5	1.92	168.4
573		2.78			2.37	
623		3.16			2.72	

исходного сплава Zn5Al. Так, истинная скорость окисления при температуре 523K имеет величину $3.07 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ для исходного сплава Zn5Al, а для сплава, содержащего 0.05 мас.% церия достигает величину $1.94 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ (таблица 3.5).

Приведенные на рисунке 3.14 кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, легированного церием показывают, что процесс окисления в начальных стадиях протекает по линейному, далее к 20-25 мин по гиперболическому закону, о чем свидетельствует формирование защитной оксидной плёнки, которое заканчивается к 20-25 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Направление кинетических кривых подчеркивает гиперболический закон, что видно из кривых зависимости $(g/s)^2-t$, которые не укладываются на прямые линии (рисунок 3.14), а также из аналитических зависимостей $y = kt^n$ (см. парагр. 3.5).

Исследованием процесса окисления цинк-алюминиевого сплава, в атмосфере воздуха установлено, что легирование церием в количествах 0.005-0.05 мас.% оказывает существенное воздействие на окисляемость исходного сплава Zn55Al (таблица 3.5). При легировании сплава Zn55Al 0.05 мас.% церием наблюдается заметное уменьшение окисляемости исходного сплава. Добавки 0.1 и 0.5 мас.% церия незначительно увеличивают скорости окисления, но последнее по своей величине не превышает окисляемость исходных сплавов (таблица 3.5).

Кинетические параметры процесса окисления зависят от структуры оксидной плёнки. В данном случае, по-видимому, образовавшаяся плёнка достаточно плотная и не позволяет доступу кислорода к поверхности реагирования. Этому свидетельствуют рассчитанные значения истинной скорости окисления сплавов, которые приведены в таблице 3.5.

Минимальные значения истинной скорости окисления и величины кажущейся энергии активации ориентировочно относятся к сплаву, содержащему 0.05 мас.% Се (таблица 3.5). Как правило, это связано с тем, что данный сплав характеризуется более прочными химическими связями между разноимёнными частицами, чем остальные исследованные сплавы, так как имеет низкое значение истинной скорости окисления. При легировании более 0.1 мас.% церием сплава

наблюдается незначительное увеличение скорости окисления исходного сплава Zn5Al (таблица 3.5).

По результатам исследования построены изохроны окисления сплава Zn5Al, содержащего различную концентрацию церия. Кривые характеризуются монотонным уменьшением скорости окисления с ростом содержания церия до 0.05 мас.% как при 10 минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20 минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует увеличение величины кажущейся энергии активации с ростом концентрации церия до 0.05 мас.%, соответственно. Дальнейший содержания легирующего компонента > 0.1 мас.% незначительно увеличивают скорость окисления исходного сплава Zn5Al (рисунок 3.15).

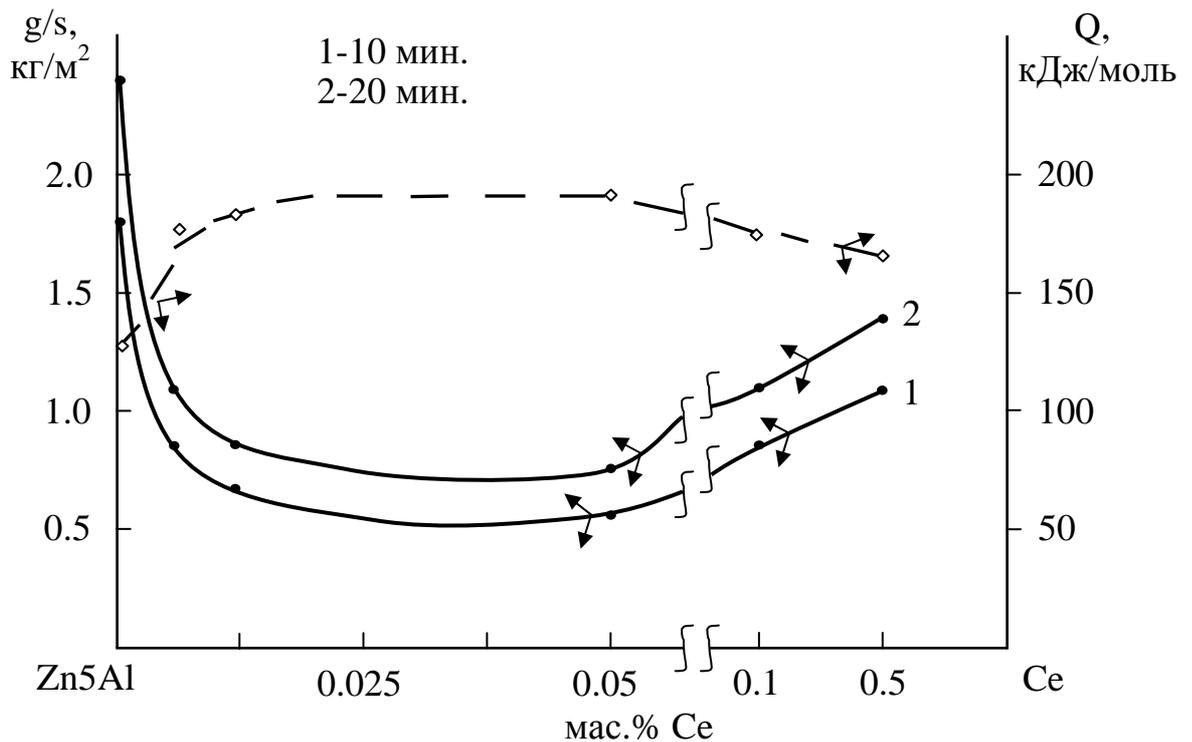


Рисунок 3.15. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn5Al, легированного церием.

В целом, добавки церия 0.005-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, и являются перспективными в плане работы анодного защитного покрытия стальных конструкции и сооружений при высоких температурах.

Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных празеодимом

Окисление исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных празеодимом, в твёрдом состоянии исследовали при температурах 523, 573 и 623К. Кинетические кривые процесса окисления данных сплавов характеризуются линейной зависимостью в начальных стадиях процесса, при этом образующаяся оксидная плёнка затормозит процесс диффузии ионов металла и кислорода к поверхность реагирования, и в дальнейшем процесс идёт при постоянном значении g/s (рисунки 3.16, 3.17). С ростом температуры наблюдается увеличение истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al, которая составляет $3.07 \cdot 10^{-4}$ и $3.91 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно при температурах 523 и 623К. Кажущаяся энергия активации окисления исследуемого сплава составляет величину 128.4 кДж/моль (таблица 3.6). Цинк-алюминиевый сплав Zn55Al по сравнению со сплавом Zn5Al характеризуется несколько меньшим значением истинной скорости окисления и наибольшей величиной кажущейся энергии активации (таблица 3.6).

Из приведенных на рисунках 3.16в и 3.17в кинетических кривых окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных по 0.01 мас.% празеодимом, видно, что максимальная величина g/s при окисления равняется 1.27 кг/м², минимальная 1.18 кг/м², соответственно при температуре 573К. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости скорости окисления от обратной температуры, составляет 160.2 и 180.9 кДж/моль (таблица 3.6).

Если при температуре 573К значение истинной скорости окисления исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al составляет $3.55 \cdot 10^{-4}$ и $3.32 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, то при этой же температуре добавки празеодима в количестве 0.05 мас.% уменьшают скорость окисления исходных цинк-алюминиевых сплавов почти в 1-1.5 раза. Такая зависимость также наблюдается у остальных состава легированных церием сплавов, но при разному значению, меньше чем одного раза. Эту закономерность можно отслеживать и по изменению величины кажущейся энергии активации, так как она обратно пропорциональна скорости окисления (таблица 3.6).

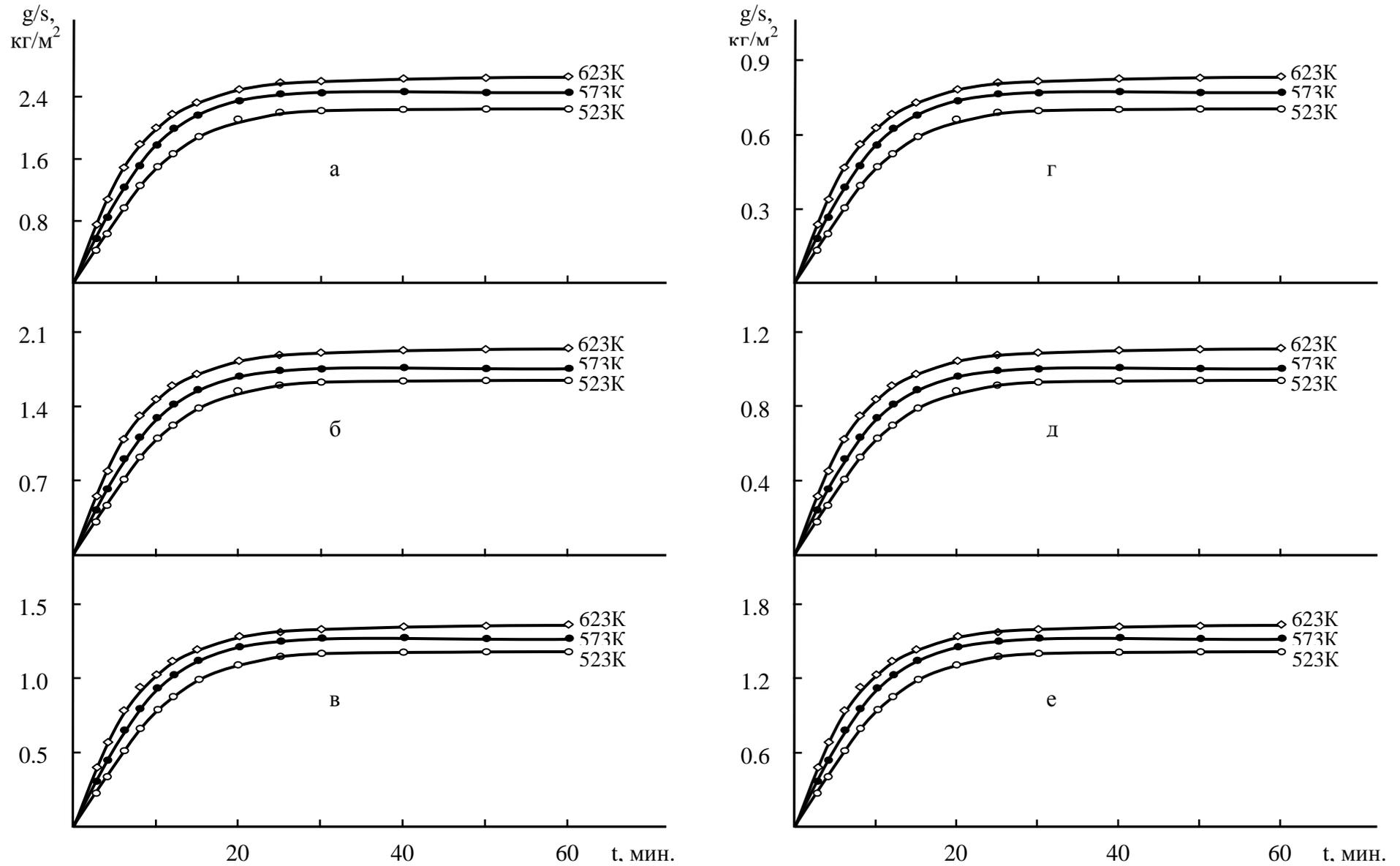


Рисунок 3.16. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего празеодим, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

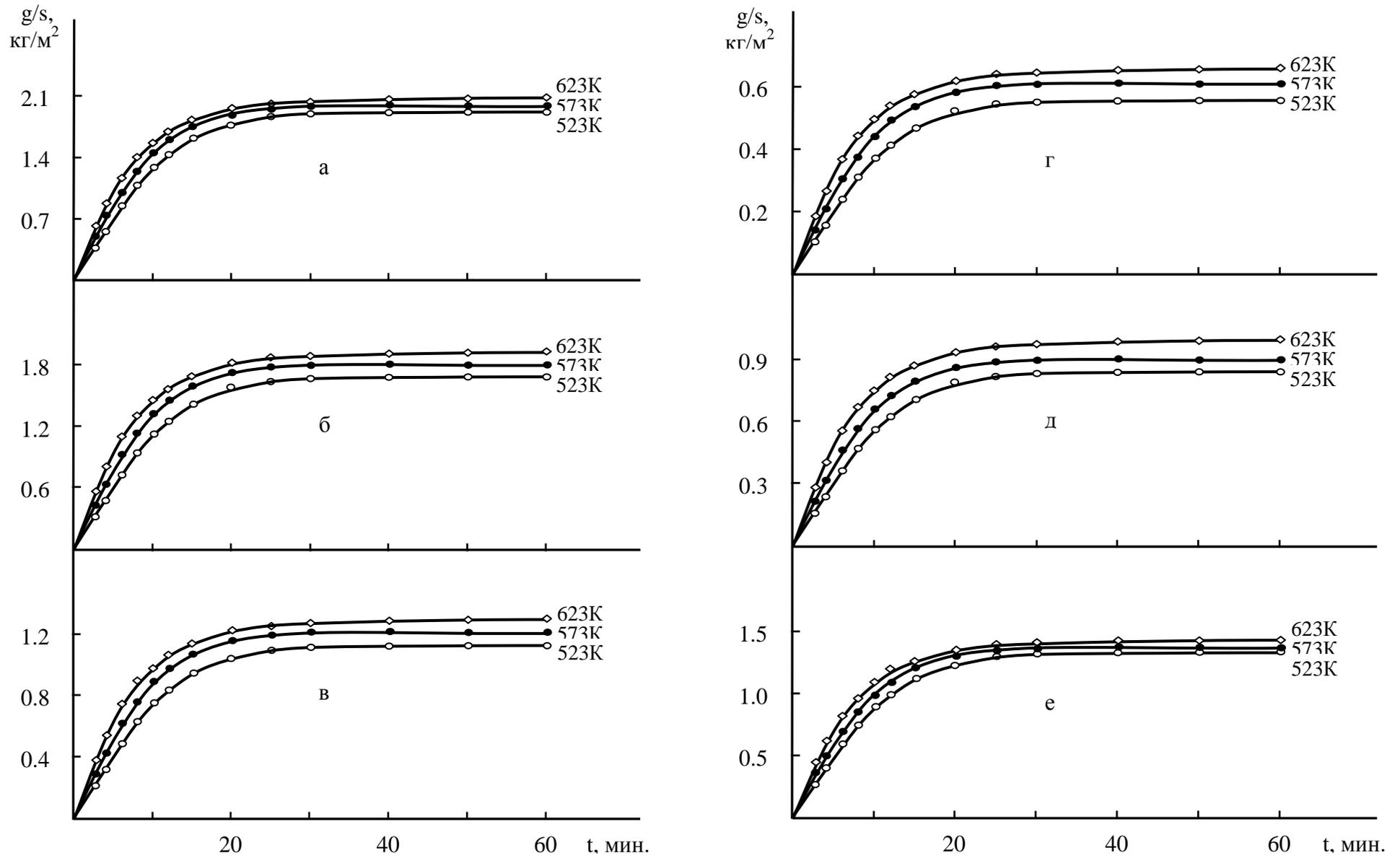


Рисунок 3.17. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего празеодим, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

Таблица 3.6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных празеодимом

Температура окисления, К	Содержание празеодима в сплаве Zn5Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание празеодима в сплаве Zn55Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.43	150.1	0.005	1.80	176.2
573		2.97			2.20	
623		3.33			2.47	
523	0.01	2.37	160.2	0.01	1.67	180.9
573		2.91			2.08	
623		3.31			2.34	
523	0.05	2.28	162.6	0.05	1.56	190.9
573		2.76			1.90	
623		3.10			2.14	
523	0.1	2.64	144.1	0.1	1.91	170.0
573		3.13			2.36	
623		3.47			2.71	
523	0.5	2.80	138.9	0.5	2.15	164.5
573		3.30			2.65	
623		3.57			2.97	

В исследованном температурном интервале минимальное значение истинной скоростью окисления обладают цинк-алюминиевые сплавы Zn5Al и Zn55Al, содержащие по 0.05 мас.% празеодима, которые характеризуется высокой энергией межатомного взаимодействия разноимённых атомов компонента (таблица 3.6).

Легирование цинк-алюминиевых сплавов празеодимом 0.1 и 0.5 мас.% несколько увеличивает их истинную скорость окисления, которые по своим величинам не превышают окисляемость исходных сплавов (таблица 3.6).

В качестве примера на рисунке 3.18 представлена зависимость $\lg K$ от $1/T$ для цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного празеодимом в пределах изученной концентрации. Видно, что процесс окисления в зависимости от температуры исследованных сплавов характеризуется ростом. Кривые (2-4) принадлежащие легированным празеодимом сплавам располагаются значительно ниже, чем кривой (1) исходного сплава Zn5Al.

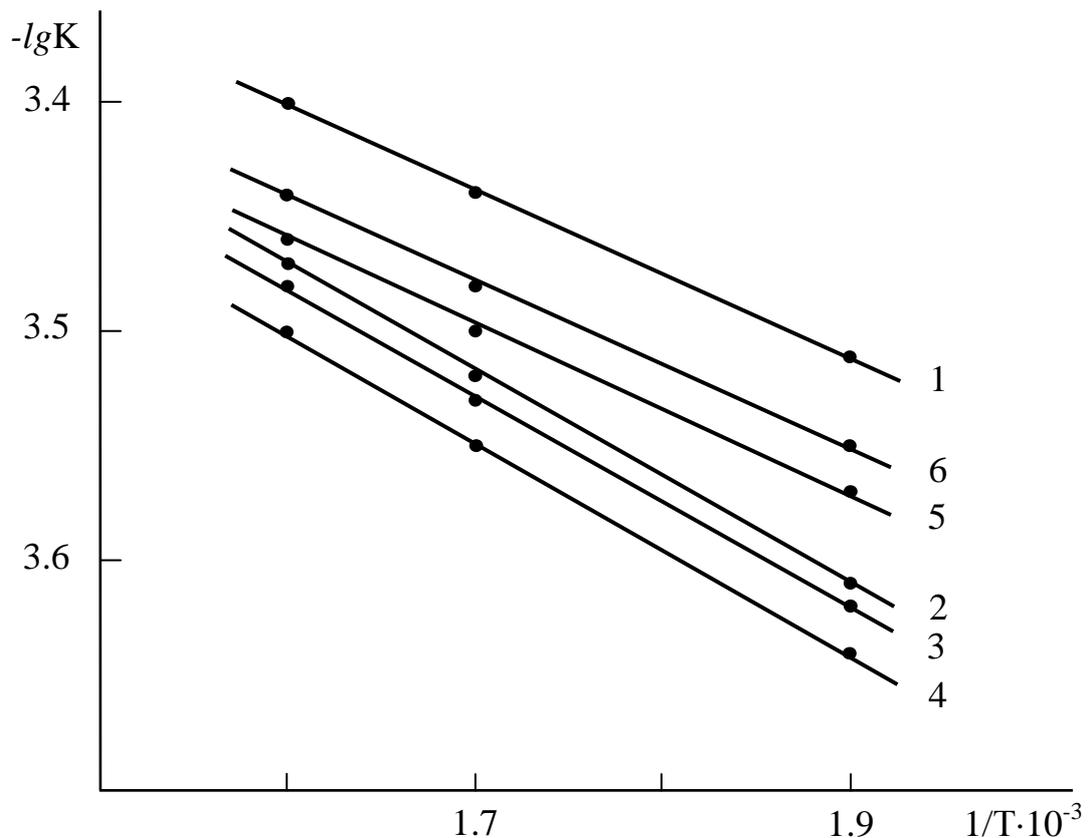


Рисунок 3.18. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn5Al (1), содержащего празеодим, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

Динамику изменения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации процесса окисления твердых цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом можно наблюдать по изохроне окисления сплава Zn55Al, содержащего различной концентрации празеодима, который построен при температуре 573К, соответствующим 10 и 20 минутам процесса окисления (рисунок 3.19). Кривые процесса окисления характеризуются монотонным снижением истинной скорости окисления и повышением кажущейся энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве Zn55Al до 0.05 мас.%. Однако, добавки празеодима 0.1 и 0.5 мас.% несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рисунок 3.19).

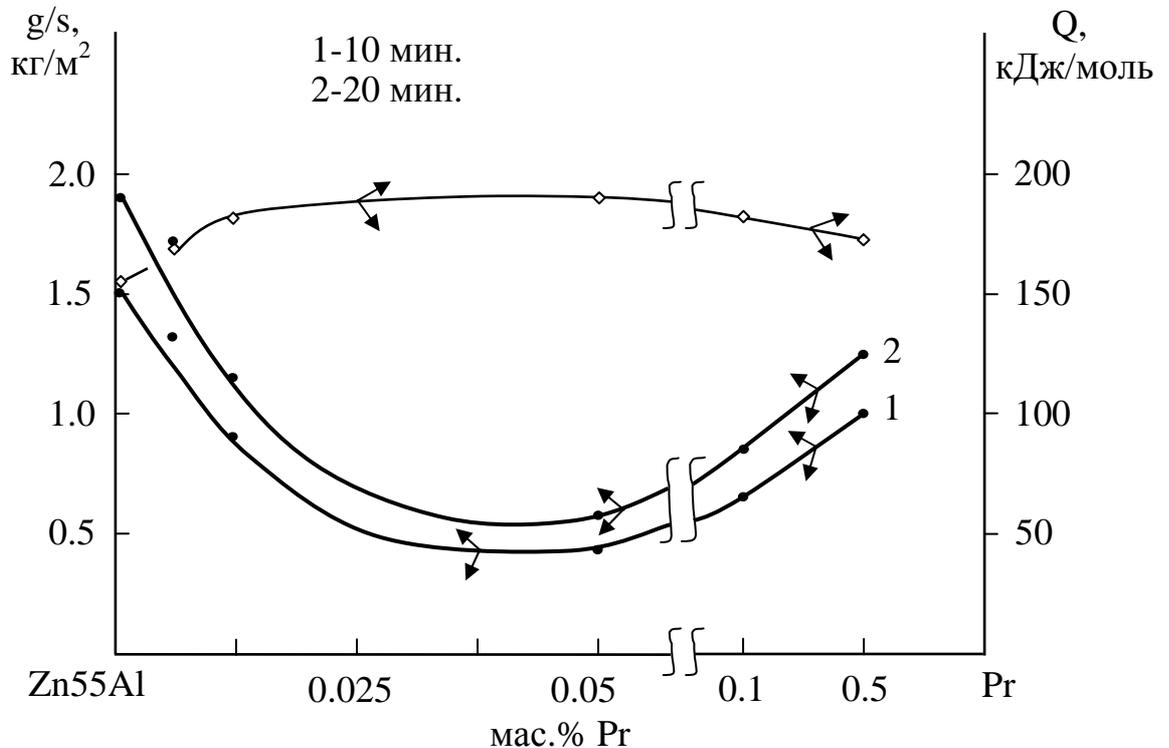


Рисунок 3.19. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, легированного празеодимом.

В целом, цинк-алюминиевые сплавы Zn5Al и Zn55Al, содержащие празеодима 0.005-0.05 мас.% обладают наименьшим значением скорости окисления и им соответствуют наибольшая величина кажущейся энергии активации. Отсюда данные сплавы могут быть рекомендованы в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкции и изделий.

Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных неодимом

Для исследования влияния добавок неодима на кинетику окисления твердых сплавов Zn5Al-Nd и Zn55Al-Nd, были синтезированы, серии цинк-алюминиевых сплавов, с содержанием неодима от 0.005 до 0.5 мас.%.

Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, легированного неодимом в пределах концентрации 0.005-0.5 мас.% представлены на рисунке 3.20. Кривые характеризуются резким повышением удельного веса образца в начальном периоде процесса окисления с последующим замедлением. Для всех сплавов отмечается увеличение скорости окисления в начальном этапе с повышением температуры. В подобных случаях реакция может лимитироваться процессами, протекающими на границе фаз. Окисление заканчивается примерно к 25-30 минутам, так как после этого не наблюдается изменение веса образца вплоть до 60 минут. Направление кинетических кривых и их обработка в координатах $(g/s)^2 - t$ подчеркивает гиперболический закон окисления сплавов (рисунок 3.20, см. парагр. 3.5). Судя по значениям истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации, малые добавки неодима 0.005-0.05 мас.% уменьшают скорость окисления исходного сплава Zn5Al, и образующаяся оксидная плёнка играет защитную роль. Минимальное значение истинной скорости окисления и максимальную величину кажущейся энергии активации характерно для сплава Zn5Al, содержащего 0.05 мас.% легирующего компонента (таблица 3.7).

Цинк-алюминиевый сплав Zn5Al, содержащий 0.5 мас.% неодима характеризуется повышенной окисляемостью по сравнению с исходным сплавом (таблица 3.7). Это связано с ухудшением защитных свойств плёнки Al_2O_3 при легировании сплава Zn5Al неодимом. Большие добавки неодима (>0.5 мас.%) приводят к увеличению скорости окисления сплава Zn5Al. Можно предположить, что дальнейший рост содержания неодима заметно повышает скорость окисления исходного сплава Zn5Al.

Приведенные на рисунке 3.21б кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.005 мас.% неодима, выполнены при температурах 573,

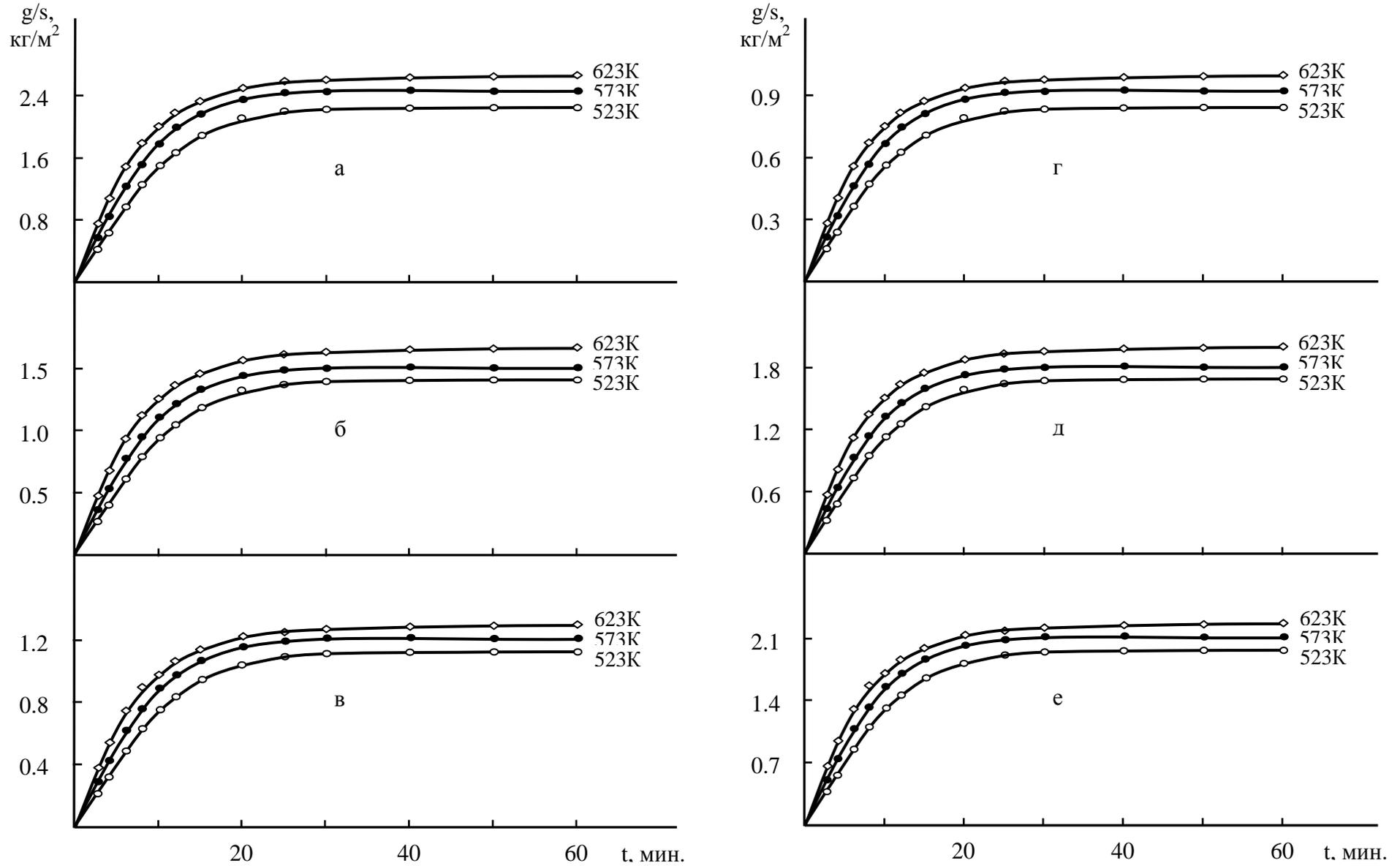


Рисунок 3.20. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего неодим, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

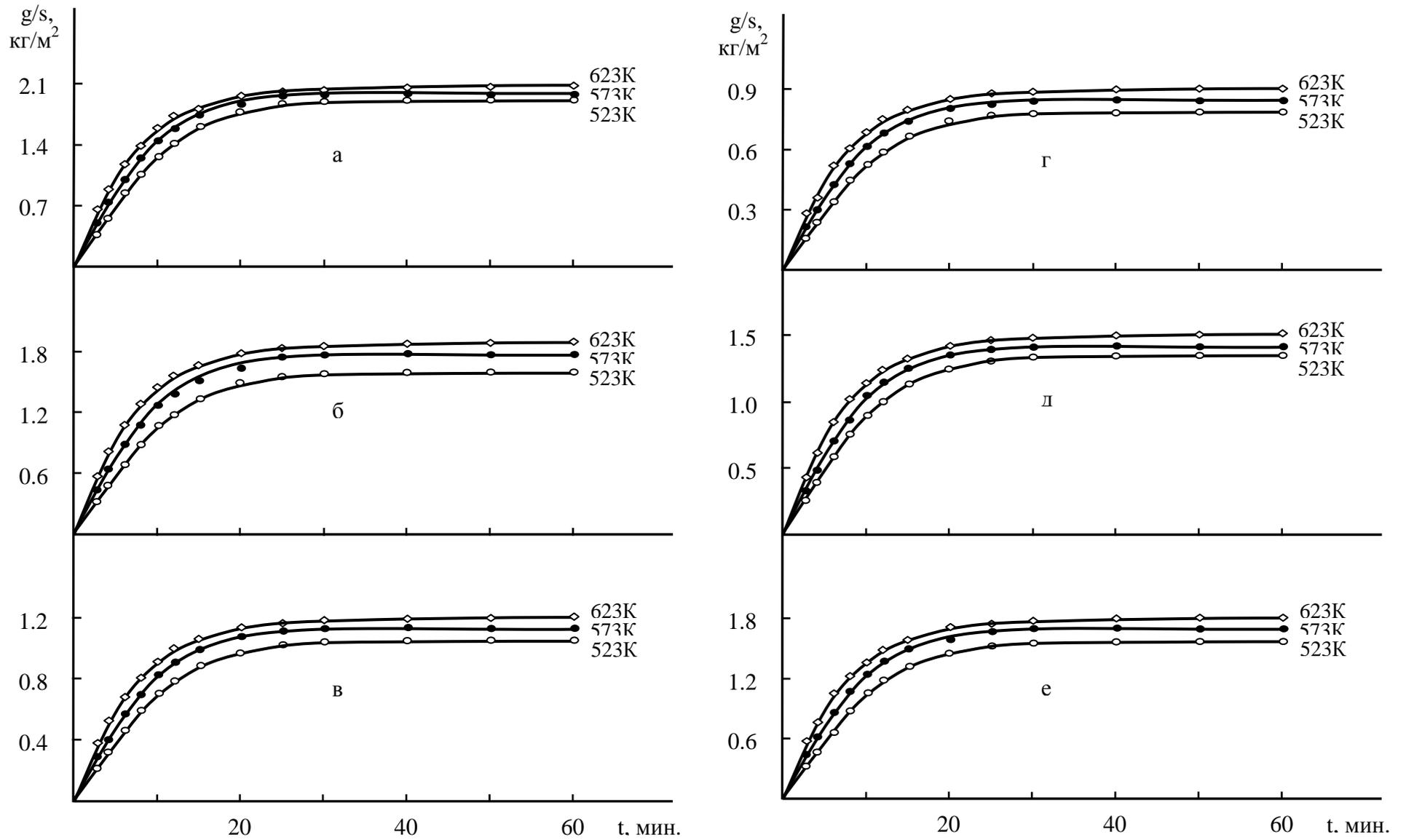


Рисунок 3.21. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего неодим, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

Таблица 3.7

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных неодимом

Температура окисления, К	Содержание неодима в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание неодима в сплаве Zn55Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.89	147.3	0.005	1.81	171.9
573		3.39			2.21	
623		3.61			2.48	
523	0.01	2.75	156.0	0.01	1.79	177.5
573		3.30			2.20	
623		3.61			2.46	
523	0.05	2.46	159.3	0.05	1.70	188.0
573		3.00			2.10	
623		3.30			2.37	
523	0.1	2.97	136.0	0.1	1.97	162.0
573		3.43			2.47	
623		3.80			2.77	
523	0.5	3.02	133.9	0.5	2.20	160.0
573		3.50			2.70	
623		3.81			3.06	

598 и 623К, которые в течение 15 минут развивались практически по линейному закону роста оксидной плёнки, а затем переходили на гиперболу. По-видимому, первоначально окисление происходило с образованием несплошной плёнки, затем по мере образования плотного оксида процесс окисления протекал с диффузионными затруднениями.

На рисунке 3.21д,е приведены кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, легированного по 0.1 и 0.5 мас.% неодимом. Наблюдается изменение удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t) взаимодействия с кислородом газовой фазы и от температуры. Характерной особенностью окисления данных групп сплавов является относительно высокий уровень окисления в первоначальный период. Линейная зависимость сохраняется в течение 15 минут, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический, и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 25÷30 минутам. Максимальная величина g/s при окислении сплавов относятся цинк-алюминиевым сплавам, содержащим 0.5 мас.% неодима и составляет 1.79 кг/м², а минимальная – 1.47 кг/м² принадлежат сплаву, легированного 0.1 мас.% неодимом, соответственно при температуре 623К (рисунок 3.21д,е). Данные сплавы имеют наибольшее значение истинной скорости окисления и наименьшее величины кажущейся энергии активации по сравнению с низколегированными неодимом цинк-алюминиевыми сплавами (таблица 3.7).

По результатам исследования построены изохроны окисления сплава Zn5Al, содержащего неодим. Кривые характеризуются монотонным уменьшению скорости окисления с ростом температуры и содержания неодима как при 10 минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20 минутной выдержки, о чем также свидетельствует увеличение величины кажущейся энергии активации с ростом концентрации неодима (рисунок 3.22).

Из таблицы 3.8 видно, что в пределах РЗМ цериевой подгруппы при переходе от легированных сплавов с церием к легированным сплавам с неодимом значения кажущейся энергии активации процесса окисления уменьшается, а с ростом концентрации легирующего элемента (0.005-0.05мас.% Ce, Pr, Nd) в сплавах Zn5Al и

Zn55Al эта величина увеличивается.

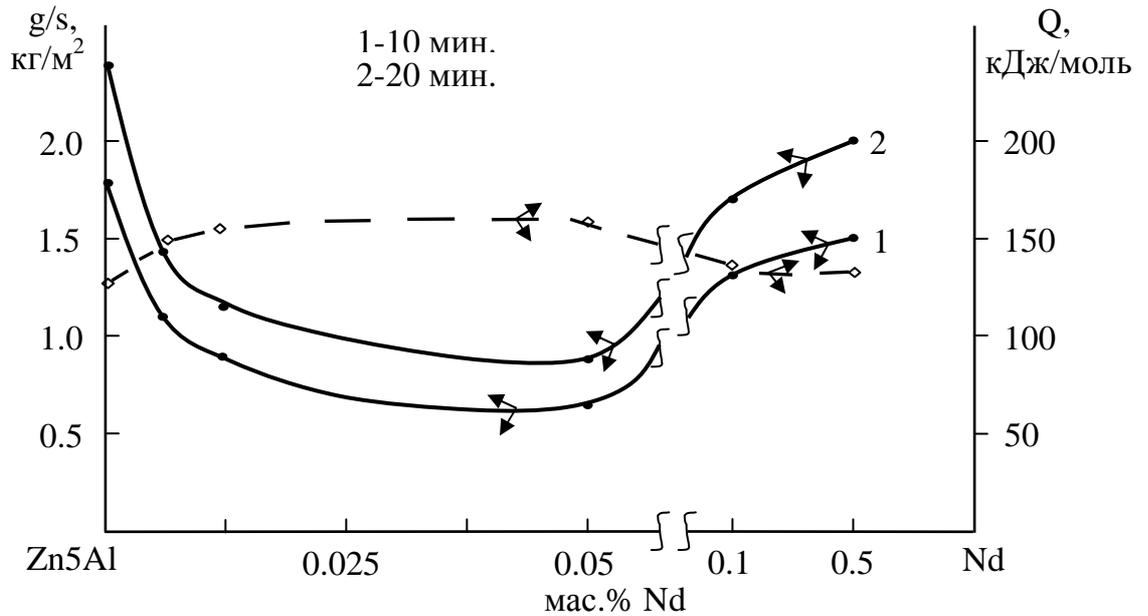


Рисунок 3.22. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn5Al, легированного неодимом.

Таблица 3.8

Сравнительная зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ цериевой подгруппы

Легирующий компонент сплавов Zn5Al и Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Содержание добавки, мас.%					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Zn5Al	128.4	-	-	-	-	-
Ce	-	166.0	170.3	173.4	163.6	142.9
Pr	-	150.1	160.2	162.6	144.1	138.9
Nd	-	147.3	156.0	159.3	136.0	133.9
Zn55Al	154.4	-	-	-	-	-
Ce	-	180.5	186.0	192.5	175.2	168.4
Pr	-	176.2	180.9	190.9	170.0	164.5
Nd	-	171.9	177.5	188.0	162.0	160.0

В целом, установлено, что среди РЗМ цериевой подгруппы самый эффективный легирующий компонент сплавов является церий. Выявлено, что добавки церия, празеодима и неодима (0.005-0.05 мас.%) уменьшают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al почти в 1-1.5 раза.

3.4. Окисление цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами IIА группы периодической таблицы

Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния добавок бериллия и магния на кинетику окисления сплава Zn5Al. Были получены, серии цинк-алюминиевых сплавов с содержанием Be и Mg в интервале 0.005-2.0 мас.%. Окисления твердых сплавов проводили на воздухе при постоянных температурах 573, 598 и 623 К. Истинную скорость окисления вычисляли по касательным, проведенным от начало координат к кинетическим кривым, рассчитанная по формуле: $K=g/s \cdot \Delta t$, а значение кажущейся энергии активации процесса окисления определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$. Результаты исследования представлены в таблице 3.9 и на рисунке 3.23.

Изучением процесса кинетики окисления исходного сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием различной концентрации, определено, что характерной особенностью кривых окисления сплавов является высота уровня, при котором начинает происходить замедление скорости процесса окисления, следовательно, минимальной высотой обладают сплавы, содержащие 0.005÷0.05 мас.% бериллия. Окисление сплавов протекает по механизму тонких плёнок и уже при небольших толщинах начинают проявляться их защитные свойства, обусловленные минимальной концентрацией вакансий в образуемом слое, в котором происходит перенос окислителя к поверхности реагирования. В течение 10 мин процесс окисления развивается практически по линейному закону, а затем к 12-15 мин- по гиперболическому. По мере образования плотного оксида процесс окисления прекращается к 25-30 минутам от начала взаимодействия. Максимальный привес сплава, содержащего по 0.01 мас.% Be и Mg составляло 1.33 и 1.80 кг/м² при температуре 623 К, а минимальный привес указанных сплавов равнялось 1.19 и 1.66 кг/м², соответственно при температуре 573 К. Следовательно, сплав, содержащий по 0.1 мас.% легирующих компонентов имеет высокое значение истинной скорости окисления по сравнению со сплавом,

Таблица 3.9

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием

Температура окисления, К	Содержание бериллия в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание магния в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
573	-	2.30	140.2	-	2.30	140.2
598		2.77			2.77	
623		3.21			3.21	
573	0.005	2.39	100.6	0.005	2.61	98.1
598		2.97			3.20	
623		3.60			3.82	
573	0.01	2.87	78.8	0.01	3.06	76.6
598		3.35			3.57	
623		4.05			4.25	
573	0.05	3.09	67.5	0.05	3.30	66.7
598		3.89			4.15	
623		4.69			4.90	
573	0.1	3.48	43.1	0.1	3.69	41.8
598		4.08			4.30	
623		4.85			5.01	
573	0.5	3.95	35.3	0.5	4.18	32.4
598		4.46			4.81	
623		5.00			5.21	

содержащим по 0.05 мас.% бериллия и магния (таблица 3.9).

Полученные данные кинетических и энергетических параметры процесса окисления твёрдых цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием, показывают незначительное увеличение истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al в зависимости от температуры и состава исследуемых сплавов в пределах концентрации добавки по 0.005-0.1 мас.% бериллия и магния. Так, рассчитанные из кинетических кривых истинная скорость окисления при температуре 623 К имеет величину $3.21 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ для исходного сплава Zn5Al, а для сплавов, содержащих по 0.005 мас.% бериллия и магния достигает величину $3.60 \cdot 10^{-4}$ и $3.82 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления указанных сплавов при этом составляет, соответственно 140.2, 100.6 и 98.1 кДж/моль (таблица 3.9).

Такая закономерность по видимому, объясняется влиянием таких факторов, как, растворимостью легирующего компонента в исходном сплаве, природой компонентов составляющих сплава, их сродством к кислороду, сплошностью оксидной плёнки и нарушение кристаллической структуры.

Добавки бериллия и магния в количествах >1.0 мас.% заметно повышают окисляемость исходного сплава Zn5Al. Истинная скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $4.32 \cdot 10^{-4}$, $4.53 \cdot 10^{-4}$ до $5.41 \cdot 10^{-4}$, $5.63 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет величину 26.7 и 23.2 кДж/моль. Дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента нецелесообразно, так как уже при концентрации 2.0 мас.% бериллия и магния наблюдается рост скорости окисления по сравнению с предыдущими составами. Если при легировании сплава Zn5Al по 0.005 мас.% бериллием и магнием скорость окисления исходного сплава увеличивается до $2.39 \cdot 10^{-4}$ и $2.61 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при температуре 573 К, то при этой же температуре добавки бериллия и магния в количестве 0.5 мас.% повышают скорость окисления исходного сплава Zn5Al почти в 1.5 раза. Эту закономерность можно отслеживать и по изменению величины кажущейся энергии активации, так как она обратно пропорциональна скорости окисления (таблица 3.9).

По результатам исследования построены изохроны окисления сплава Zn5Al, содержащего различную концентрацию бериллия. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры и увеличением содержания бериллия как при 10 минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20 минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации с ростом концентрации бериллия (рисунок 3.23).

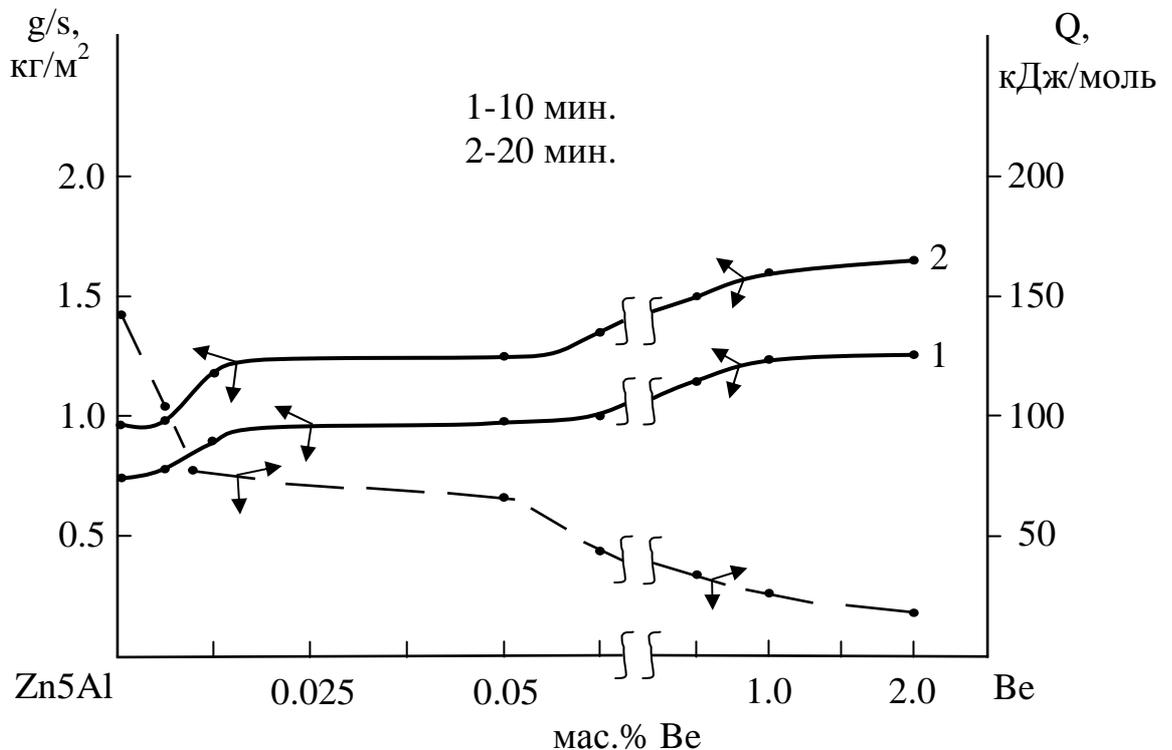


Рисунок 3.23. Изохроны окисления (598 К) сплава Zn5Al, легированного бериллием.

В целом, добавки бериллия и магния до 0.1 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходного сплава Zn5Al, дальнейшее легирование указанных элементов заметно повышает окисляемость исходного сплава, и являются неперспективными в плане работы анодного защитного покрытия стальных конструкций при высоких температурах.

Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием

Для исследования влияния добавок бериллия и магния на кинетику окисления сплава цинка с 55 мас.% алюминия, были синтезированы, серии цинк-алюминиевых сплавов, с содержанием бериллия и магния 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 и 2.0 мас.%.

Приведенные на рисунке 3.24 кинетические кривые окисления на примере цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, содержащего по 0.01, 0.05 и 0.1 мас.% бериллия, исследовали при температурах 573, 598 и 623 К. Наблюдается изменение удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t) взаимодействия с кислородом газовой фазы и от температуры. Характерной особенностью окисления данных групп сплавов является относительно высокий уровень окисления в первоначальный период. Линейная зависимость сохраняется в течение 10 минут, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический, и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 25÷30 минутам (рисунок 3.24а,б,в).

Исследованием процесса окисления твёрдого сплава Zn55Al, легированного от 0.005 до 2.0 мас.% Be и Mg при температурах 573, 598 и 623 К в атмосфере воздуха установлено, что введение бериллия и магния в количествах 0.005-0.05 мас.% оказывает незначительное воздействие на окисляемость исходного сплава Zn55Al. Дальнейшее увеличение концентрации легирующего компонента в пределах 0.1-0.5 мас.% также плавно повышает окисление исходного сплава. При легировании сплава Zn55Al 1.0-2.0 мас.% бериллием и магнием наблюдается заметное повышение окисляемости исходного сплава. Следовательно, допустимо легирования сплава цинка с 55 мас. алюминия в пределах от 0.005 до 0.05 мас.% бериллием и магнием (таблица 3.10), что соответствует оптимальной концентрации для улучшения коррозионной стойкости.

Добавки магния в пределах до 0.1 мас.% незначительно влияют на окисляемость алюминиево-цинкового сплава. Дальнейшее увеличение концентрации легирующего компонента, увеличивают окисляемость исходного сплава Zn55Al (рисунок 3.25, таблица 3.10).

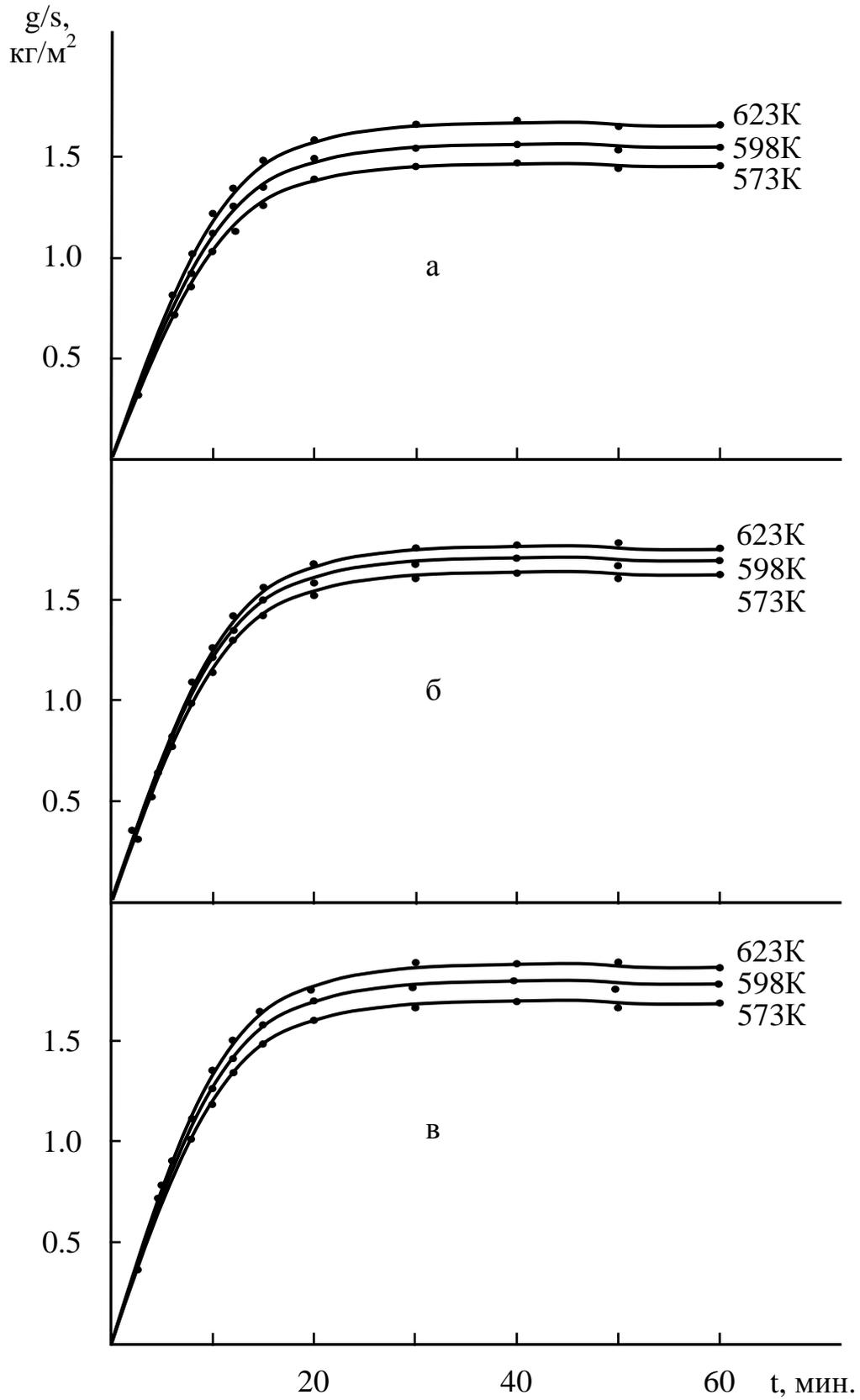


Рисунок 3.24. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего бериллий, мас. %: 0.01 (а); 0.05 (б); 0.1 (в).

Таблица 3.10

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием

Температура окисления, К	Содержание бериллия в сплаве Zn55Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание магния в сплаве Zn55Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
573	-	3.33	165.3	-	3.33	165.3
598		3.75			3.75	
623		4.16			4.16	
573	0.005	3.46	149.4	0.005	3.68	143.3
598		3.98			4.19	
623		4.45			4.78	
573	0.01	4.73	123.6	0.01	4.95	115.1
598		5.05			5.27	
623		5.53			5.75	
573	0.05	5.06	104.3	0.05	5.24	96.6
598		5.48			5.70	
623		5.82			6.10	
573	0.1	6.29	87.6	0.1	6.52	81.8
598		6.64			6.85	
623		6.98			7.21	
573	0.5	6.70	68.9	0.5	6.89	64.7
598		7.07			7.28	
623		7.56			7.77	

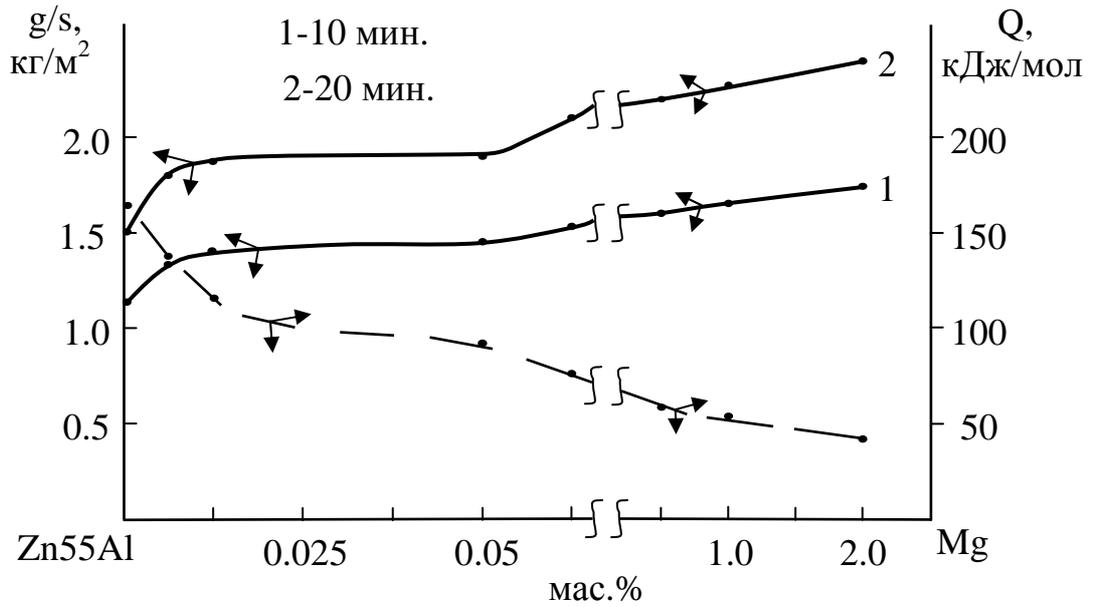


Рисунок 3.25. Изохроны окисления (598 К) сплава Zn55Al, легированного магнием.

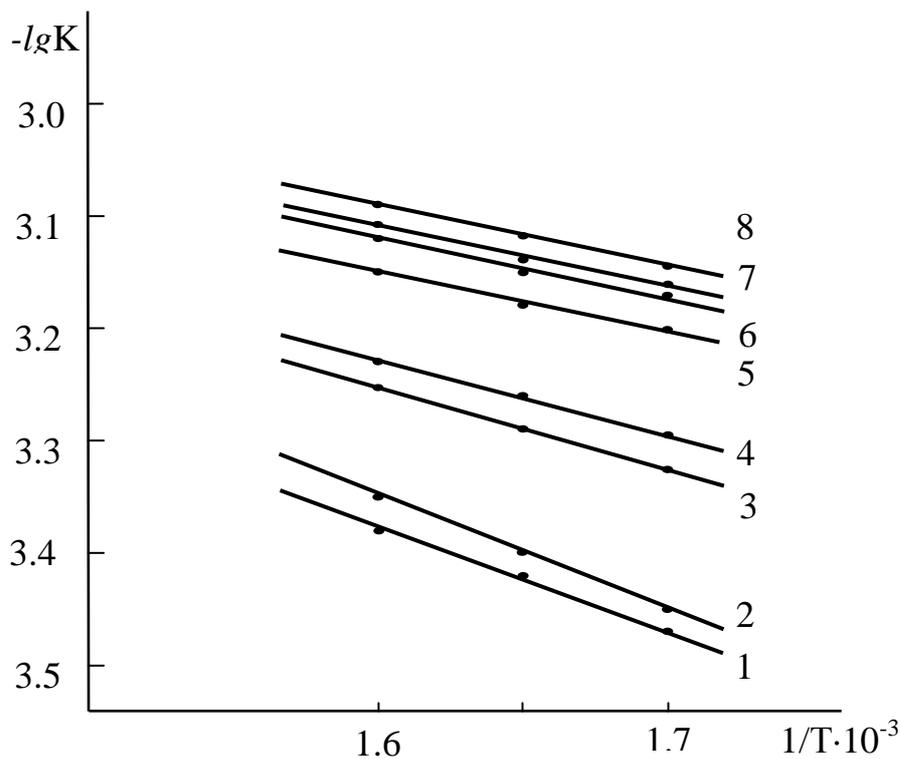


Рисунок 3.26. Зависимость $\lg K$ от $1/T \cdot 10^{-3}$ для сплава Zn55Al (1), содержащего бериллий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7); 2.0 (8).

Из рисунка 3.26 видно, что все кривые (2-8) легированным бериллием сплавам (в изученных концентрациях) располагаются правее кривые (1) исходного сплава Zn55Al, что указывает о снижении окисляемость исходного сплава.

Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных кальцием

Кинетические особенности окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных кальцием в количествах: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.% изучены в интервале температур 573-623К. Для проведения исследования применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов сплава.

Легирование цинк-алюминиевого сплава Zn55Al 0.01 и 0.05 мас.% кальцием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления и соответственно уменьшению энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащего 0.005 мас.% кальция. Так, если при температурах 573К и 623К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.005 мас.% кальция, изменяется от $3.85 \cdot 10^{-4}$ до $4.93 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ с энергией активации 149.4 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.01 и 0.05 мас.% кальция, характеризуется величинами $6.61 \cdot 10^{-4}$; $7.41 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и $7.50 \cdot 10^{-4}$; $8.33 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и при этом значение кажущейся энергии активации составляет 112.3 и 92.3 кДж/моль (таблица 3.11).

Окисление сплава Zn5Al, содержащего кальция различной концентрации, проводили при выше указанных температурах. С ростом температуры увеличивается скорость окисления. Процесс формирования защитной оксидной плёнки заканчивается к 20 минутам. Истинная скорость окисления исходного сплава Zn5Al и сплава Zn5Al, содержащего 0.005 мас.% кальция, с увеличением температуры изменяется от $2.30 \cdot 10^{-4}$ до $3.21 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и от $2.92 \cdot 10^{-4}$ до $4.81 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ соответственно. Кажущаяся энергия активации окисления исследуемых сплавов составляет величину 140.2 и 96.6 кДж/моль (таблица 3.11).

Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al характеризуется сравнительно интенсивным и плавным повышением скорости окисления во времени. При этом образующиеся оксидные плёнки Al_2O_3 и ZnO имеют плохие защитные свойства в начальных стадиях, и по мере нарастания толщины оксидной плёнки процесс окисления замедляется, приобретая гиперболический характер. Видно, что скорость окисления исходных цинк-алюминиевых сплавов зависит от температуры и состава легирующего компонента (таблица 3.11).

Таблица 3.11

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных кальцием

Температура окисления, К	Содержание кальция в сплаве Zn5Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание кальция в сплаве Zn55Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	2.30	140.2	-	3.33	165.3
573		2.77			3.75	
623		3.21			4.16	
523	0.005	2.92	96.6	0.005	3.85	139.4
573		3.85			4.38	
623		4.81			4.93	
523	0.01	3.13	72.2	0.01	6.61	112.3
573		4.98			7.14	
623		5.01			7.41	
523	0.05	3.38	63.2	0.05	7.50	92.3
573		4.30			7.87	
623		5.47			8.33	
523	0.1	4.12	36.5	0.1	7.81	77.8
573		5.22			8.27	
623		6.35			8.83	
523	0.5	4.65	29.0	0.5	8.41	60.2
573		5.55			8.94	
623		6.67			9.40	

Сплав Zn5Al, содержащий 0.5 мас.% кальция, имеет наибольшее значение истинной скорости окисления соответственно и наименьшую величину кажущейся энергии активации. Кинетические кривые окисления данного сплава характеризуются линейной зависимостью g/s от t в первые 10 мин. Затем по мере проявления защитной способности оксидной пленки прямая зависимость к 15 мин переходит в гиперболу. Величина кажущейся энергии активации, рассчитанная по тангенсу угла наклона зависимости $\lg K$ от $1/T$, составляет 29.0 кДж/моль (таблица 3.11).

По полученным результатам построены изохроны окисления сплава Zn5Al, легированного кальцием, при температуре 573К, соответствующие 10 и 20 минутам процесса окисления, которые приведены на рисунке 3.27. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления и уменьшением кажущейся энергии активации. Добавки кальция в пределах до 0.01 мас.% незначительно влияют на окисляемость сплава Zn5Al. Дальнейшее увеличение концентрации кальция повышает окисляемость исходного сплава Zn5Al.

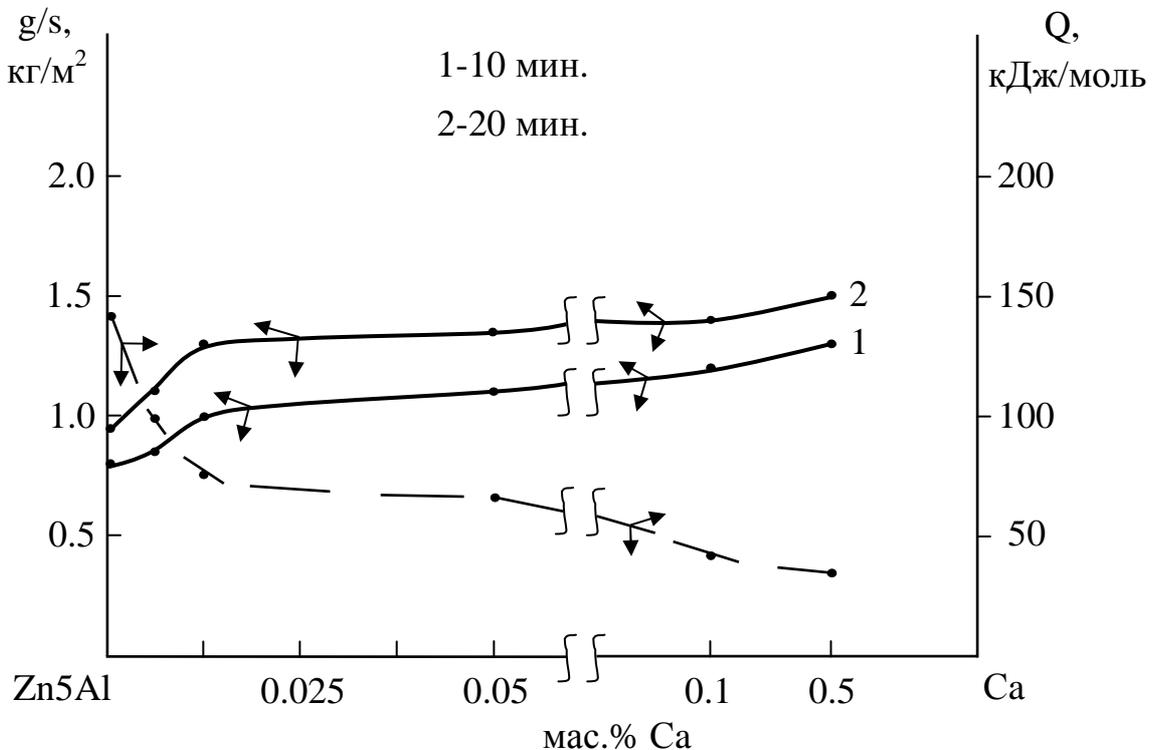


Рисунок 3.27. Изохроны окисления (573К) сплава Zn5Al, легированного кальцием.

Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных стронцием

Для исследования процесса окисления твёрдых сплавов системы цинк-алюминий-стронций были получены сплавы в широком интервале концентрации. Состав сплавов и результаты исследования представлены на рисунках 3.28-3.30 и в таблице 3.12.

Окисление твёрдого сплава Zn55Al, содержащего 0.005 (рисунок 3.28а), 0.01 (рисунок 3.28б) и 0.05 (рисунок 3.28в) мас.% стронций, характеризуется более растянутым процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления. Скорость окисления данных сплавов в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым, и рассчитанная по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, составляет $3.80 \cdot 10^{-4}$, $6.45 \cdot 10^{-4}$ и $7.33 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, кажущаяся энергия активации окисления вычисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$ составляет 145.3, 118.4 и 102.5 кДж/моль соответственно при температуре 573К (таблица 3.12).

Кинетика окисления исходного сплава Zn55Al в твёрдом состоянии исследована при температурах 573, 598 и 623К. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления от температуры (таблица 3.12).

На рисунке 3.29 изображена логарифмическая зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава Zn55Al, содержащего стронций различной концентрации, которая имеет непрямолинейный характер, что указывает на соответствии процесса окисления исследованных сплавов гиперболическому закону (см. параг. 3.5).

Кинетические кривые окисления твёрдого сплава Zn5Al, легированного 0.005 и 0.01 мас.% стронция, представленные на рисунке 3.28а,б показывают, что скорость окисления данного сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост удельной массы образца к 15 минутам приобретает постоянное значение равное 1.00 и 1.08 кг/м² при 598К. Истинная скорость окисления данных сплавов составляет $3.93 \cdot 10^{-4}$ и $4.18 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹

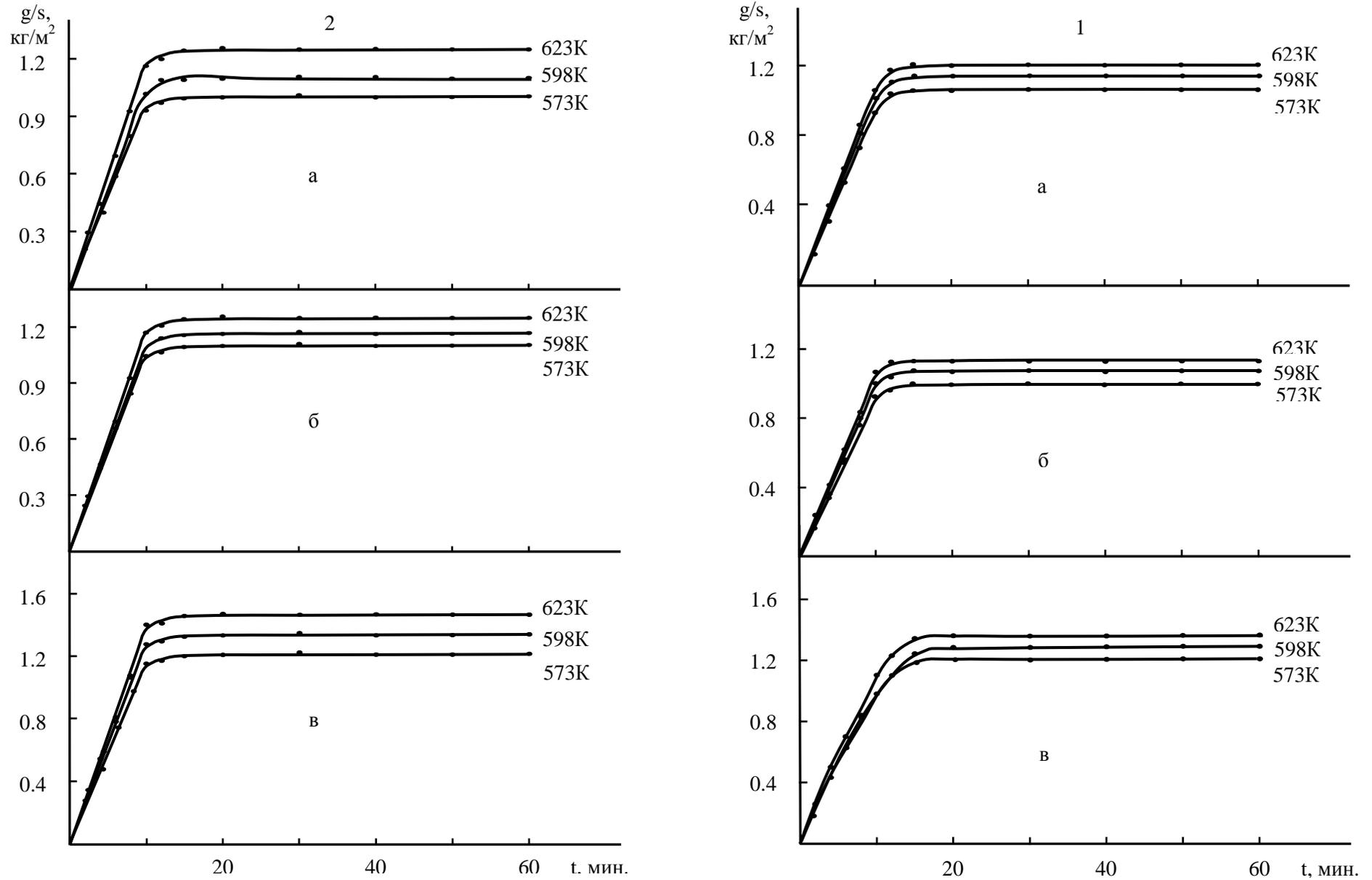


Рисунок 3.28. Кинетические кривые окисления сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих стронций, мас. %: 0.005 (а); 0.01 (б); 0.05 (в).

соответственно при температуре 623К. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$, составляет 97.2 и 74.6 кДж/моль (таблица 3.12).

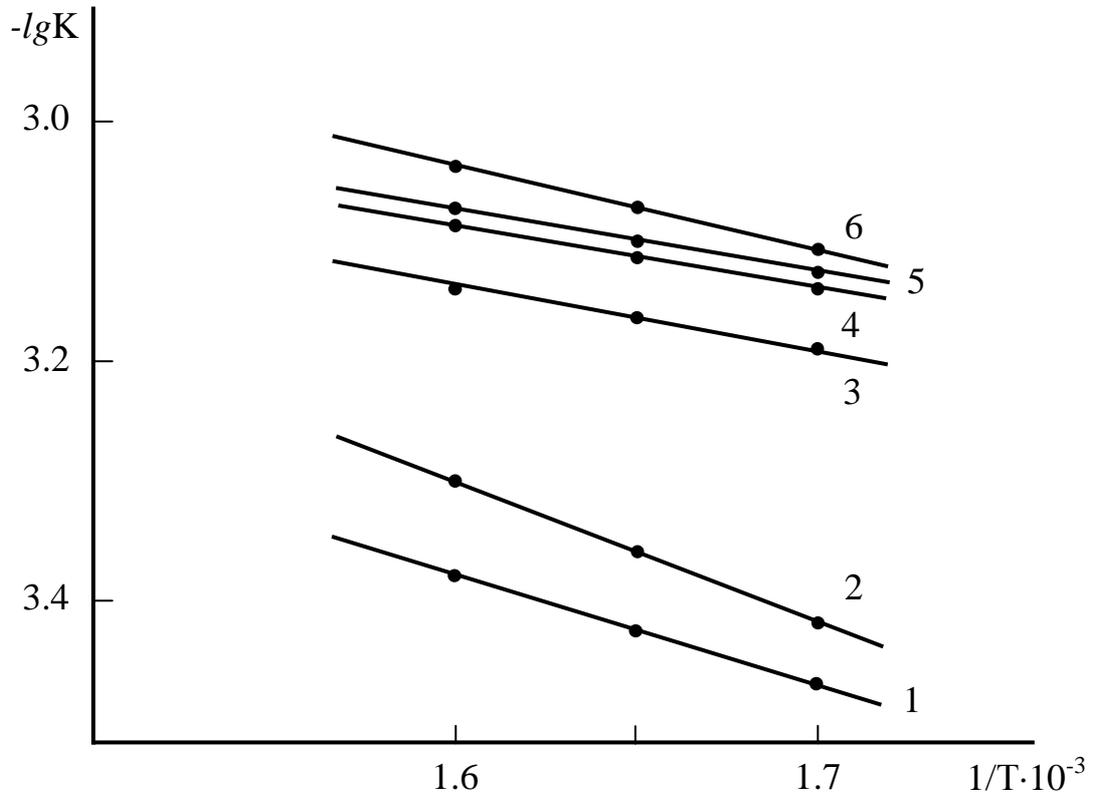


Рисунок 3.29. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn55Al (1), содержащего стронций, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

На рисунке 3.28 приведены кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, легированного стронцием. Наблюдается изменение удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t) взаимодействия с кислородом газовой фазы и от температуры. Характерной особенностью окисления данных групп сплавов является относительно высокий уровень окисления в первоначальный период. Линейная зависимость сохраняется в течение 10 минут, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический, и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 15÷17 минутам. Максимальная величина g/s при окислении данного сплава равняется 1.36 кг/м², а минимальная – 1.20 кг/м² (рисунок 3.28в). Кажущаяся энергия активации окисления

Таблица 3.12

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных стронцием

Температура окисления, К	Содержание стронция в сплаве Zn5Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание стронция в сплаве Zn55Al, мас.%	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
573	-	2.30	140.2	-	3.33	165.3
598		2.77			3.75	
623		3.21			4.16	
573	0.005	2.85	97.2	0.005	3.80	145.3
598		3.93			4.52	
623		4.63			4.90	
573	0.01	3.01	74.6	0.01	6.45	118.4
598		4.18			6.80	
623		4.97			7.22	
573	0.05	3.18	64.8	0.05	7.33	102.5
598		4.25			7.65	
623		5.09			8.02	
573	0.1	3.79	39.8	0.1	7.47	82.9
598		4.82			7.93	
623		5.31			8.18	
573	0.5	4.12	31.5	0.5	7.68	65.5
598		5.09			8.33	
623		5.68			8.92	

составляет величину 64.8 кДж/моль (таблица 3.12).

По результатам исследования построены изохроны окисления сплава Zn5Al, содержащего различную концентрацию стронция, которые представлены на рисунке 3.30. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры и увеличением содержания стронция как при 10 минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20 минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более чётко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации с ростом концентрации стронция.

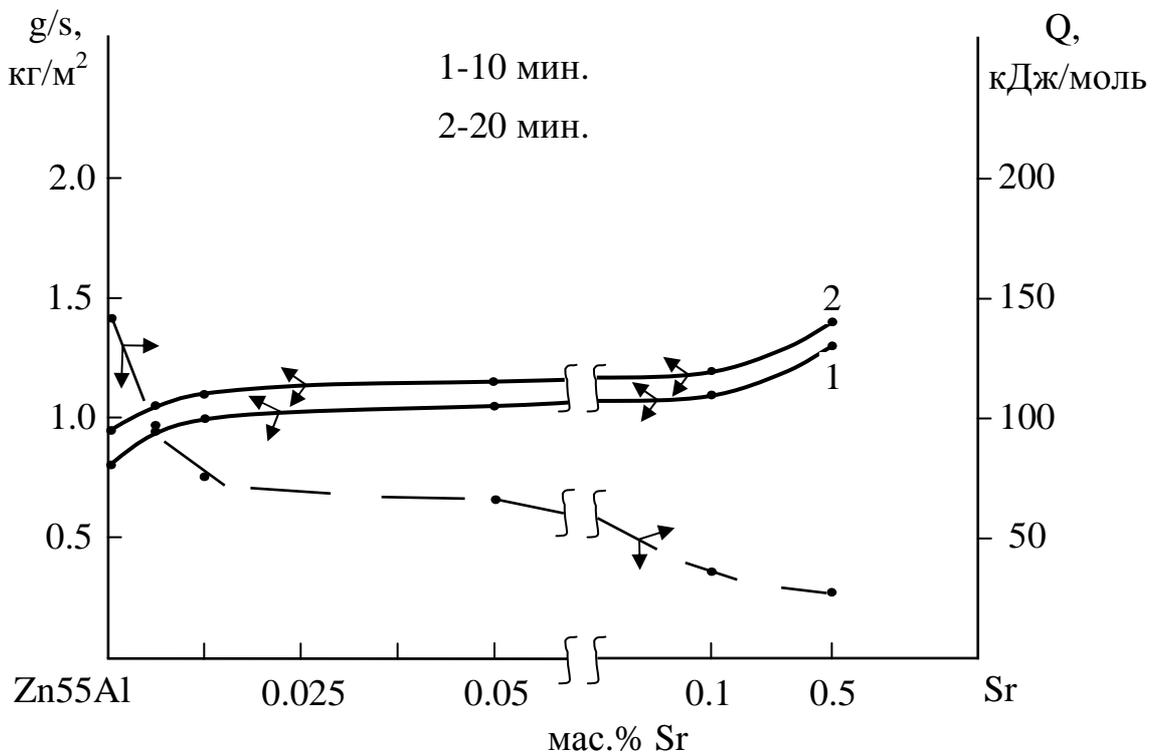


Рисунок 3.30. Изохроны окисления (573К) сплава Zn5Al, легированного стронцием.

В целом, по данным экспериментальных исследований кинетики окисления твёрдых цинк-алюминиевых сплавов, легированных стронцием, установлено, что с повышением содержания стронция от 0.1 до 0.5 мас.% окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al несколько увеличивается. Так, добавка 0.5 мас.% Sr увеличивает окисляемость сплава Zn5Al от $2.30 \cdot 10^{-4}$ до $4.12 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ (таблица 3.12).

Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных барием

Исследования процесса окисления твёрдых цинк-алюминиевых сплавов, легированных барием в пределах концентрации 0.005÷0.5 мас.%, проводились при температурах 573, 598 и 623К. Результаты исследования представлены в таблице 3.13 и на рисунке 3.31.

На рисунке 3.31а,б,в приведены кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего бария 0.005; 0.01 и 0.05 мас.%, в зависимости от температуры и времени. Процесс окисления характеризуется высокими скоростями формирования оксидных плёнок, который завершается к 15 минутам от начала окисления и заканчивается к 20÷25 мин. При высоких температурах формирование защитных оксидных плёнок идёт быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Максимальный привес при окислении сплава, содержащего 0.01 мас.% бария, равняется 1.54 кг/м² при 573К и 1.71 кг/м² при 623К. Истинная скорость окисления данного сплава изменяется от $2.98 \cdot 10^{-4}$ до $4.15 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления достигает величины 70.6 кДж/моль (таблица 3.13).

Динамика роста удельной массы образцов в зависимости от времени и температуры для сплава Zn55Al с барием (рисунок 3.31а,б,в) показывает, что с повышением температуры увеличивается скорость окисления. Цинк-алюминиевый сплав, содержащий более высокие концентрации бария, то есть 0.05 мас.%, характеризуется относительно растянутым процессом формирования оксидной плёнки по сравнению с малолегированными сплавами (таблица 3.13). Такой механизм окисления объясняется образованием оксидов сложного состава на поверхности сплавов, которые характеризуются более высокими защитными свойствами.

Взаимодействие твёрдого сплава Zn5Al, содержащего 0.1 и 0.5 мас.% бария с газовой фазой, изучалось при температурах 573, 598 и 623К. Определено, что в течение 10-12 минут процесс окисления протекает по линейному закону, затем по мере образования плотной оксидной плёнки кривые приобретают гиперболический вид (рисунок 3.31).

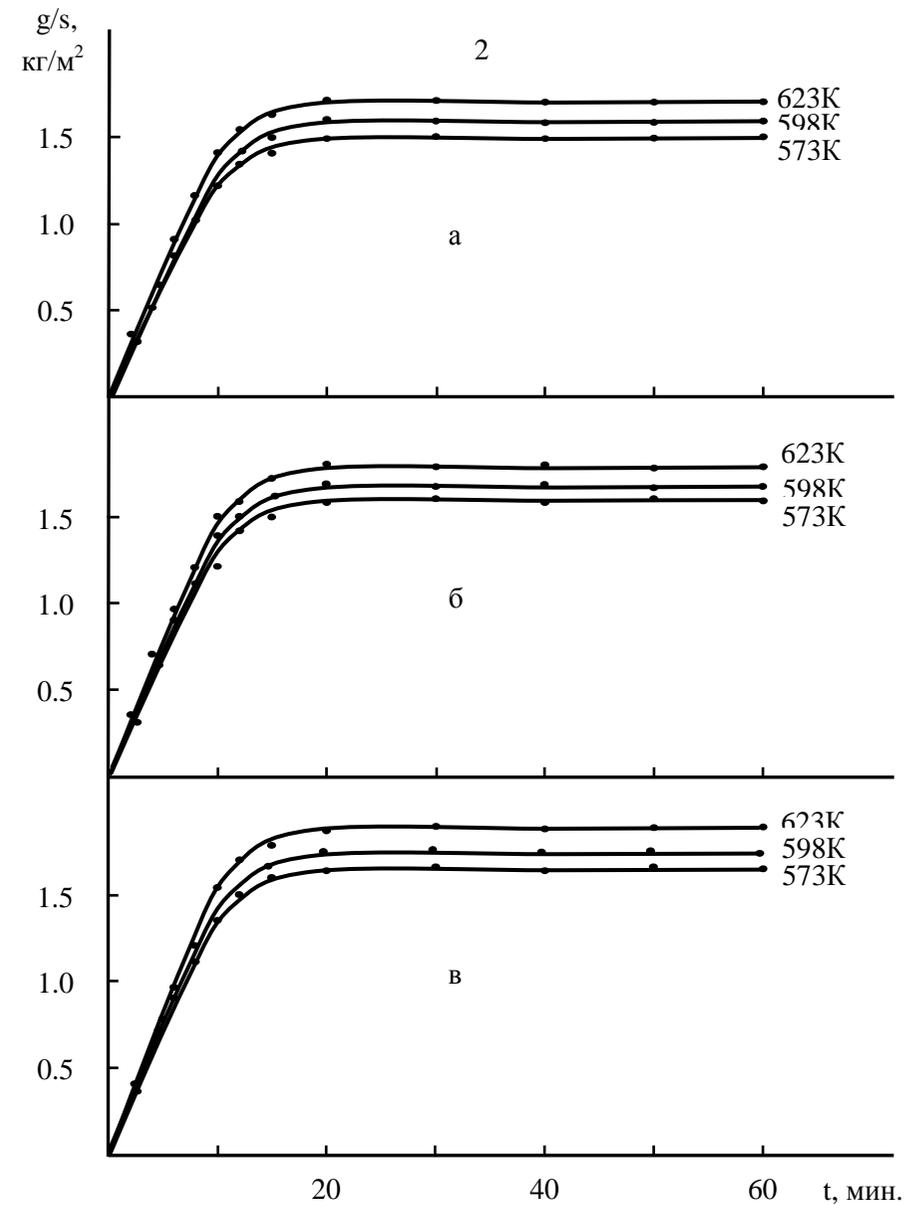
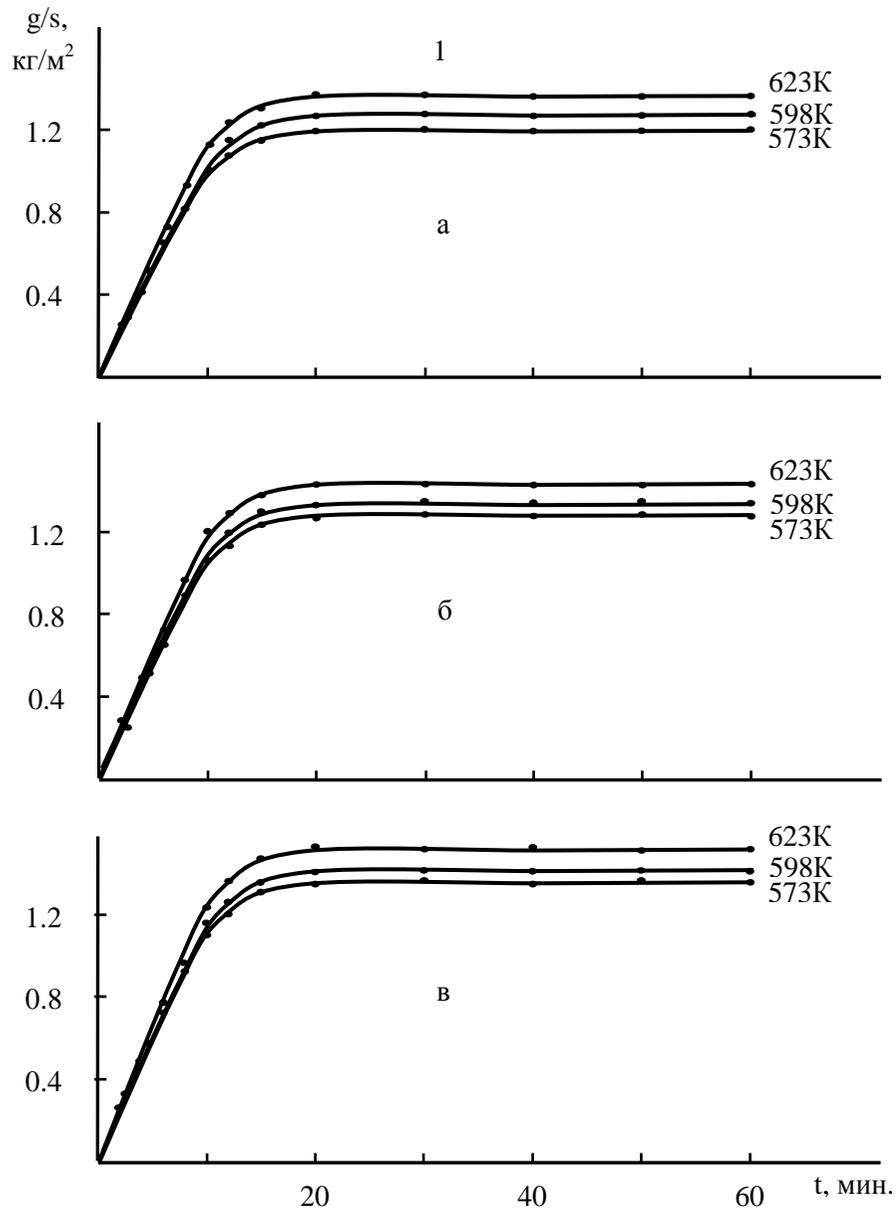


Рисунок 3.31. Кинетические кривые окисления сплавов Zn₅Al (1) и Zn₅₅Al (2), содержащих барий, мас. %: 0.005 (а); 0.01 (б); 0.05 (в).

Таблица 3.13

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных барием

Температура окисления, К	Содержание бария в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание бария в сплаве Zn55Al, мас. %	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
573	-	2.30	140.2	-	3.33	165.3
598		2.77			3.75	
623		3.21			4.16	
573	0.005	2.50	91.9	0.005	3.61	138.3
598		3.08			4.15	
623		3.70			4.74	
573	0.01	2.98	70.6	0.01	4.89	108.4
598		3.45			5.20	
623		4.15			5.68	
573	0.05	3.20	61.2	0.05	5.21	91.2
598		4.05			5.62	
623		4.80			6.07	
573	0.1	3.58	34.8	0.1	6.47	76.0
598		4.27			6.78	
623		4.96			7.18	
573	0.5	4.05	28.2	0.5	6.85	59.4
598		4.47			7.25	
623		5.05			7.68	

Ценную информацию о кинетике окисления сплавов можно получить, исследуя продукты их окисления, то есть оксидную плёнку, формирующуюся на поверхности образца при его нагреве.

Продукт взаимодействия кислорода с металлом – оксид образует на поверхности металла оксидную плёнку, которая снижает его химическую активность. По толщине, плёнки на металлах могут быть тонкие (до 40 нм), средние (40-500 нм) и толстые (более 500 нм). Оксидные плёнки могут быть сплошными, либо несплошными. По Пиллингу и Бедвортса условия сплошности состоит в том, что молекулярный объем оксида должен быть больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида, то есть $V_{ок}/V_{ме} > 1$ в противном случае плёнка несплошная [131].

Однако, при исследовании продуктов высокотемпературной газовой коррозии нужно учесть влияние внешних факторов – состав и давления газовой среды, её скорость движения, температура, режим нагрева, а также внутренних факторов – природа, химический и фазовый состав сплава, механические напряжения и деформация.

В соответствии с теорией Архарова В.И. оксиды типа шпинели $Me'O \cdot Me''_2O_3$ ($Me'Me''_2O_4$) обладают значительно более высокой защитной способностью, чем оксиды каждого металла в отдельности [131].

Вышеизложенным объясняется механизм влияния бериллия, магния, щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) и редкоземельных металлов (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) на окисляемость исходных сплавов (Zn5Al и Zn55Al). Методом рентгенофазового анализа исследованы продукты окисления, образующиеся при окислении цинк-алюминиевых сплавов, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы. В качестве примера некоторые штрихдифрактограммы продуктов окисления двойных сплавов Zn5Al, Zn55Al и тройных сплавов систем Zn5Al-РЗМ(Be, Mg, ЩЗМ) и Zn55Al-РЗМ(Be, Mg, ЩЗМ) представлены на рисунках 3.32-3.37 (и в парагр. 3.5). Характеристики дифрактограмм продуктов окисления указанных сплавов на примере некоторых из них приведены в приложении I диссертации. Видно, что при окислении исследованных сплавов образуются

продуктом как простые оксиды Al_2O_3 , ZnO , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 , ErO , BeO , MgO , CaO , SrO , BaO , ZnAl_2O_4 , так и оксиды двойного состава $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Sc}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ce}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Pr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{BeO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SrO}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{BaO}$.

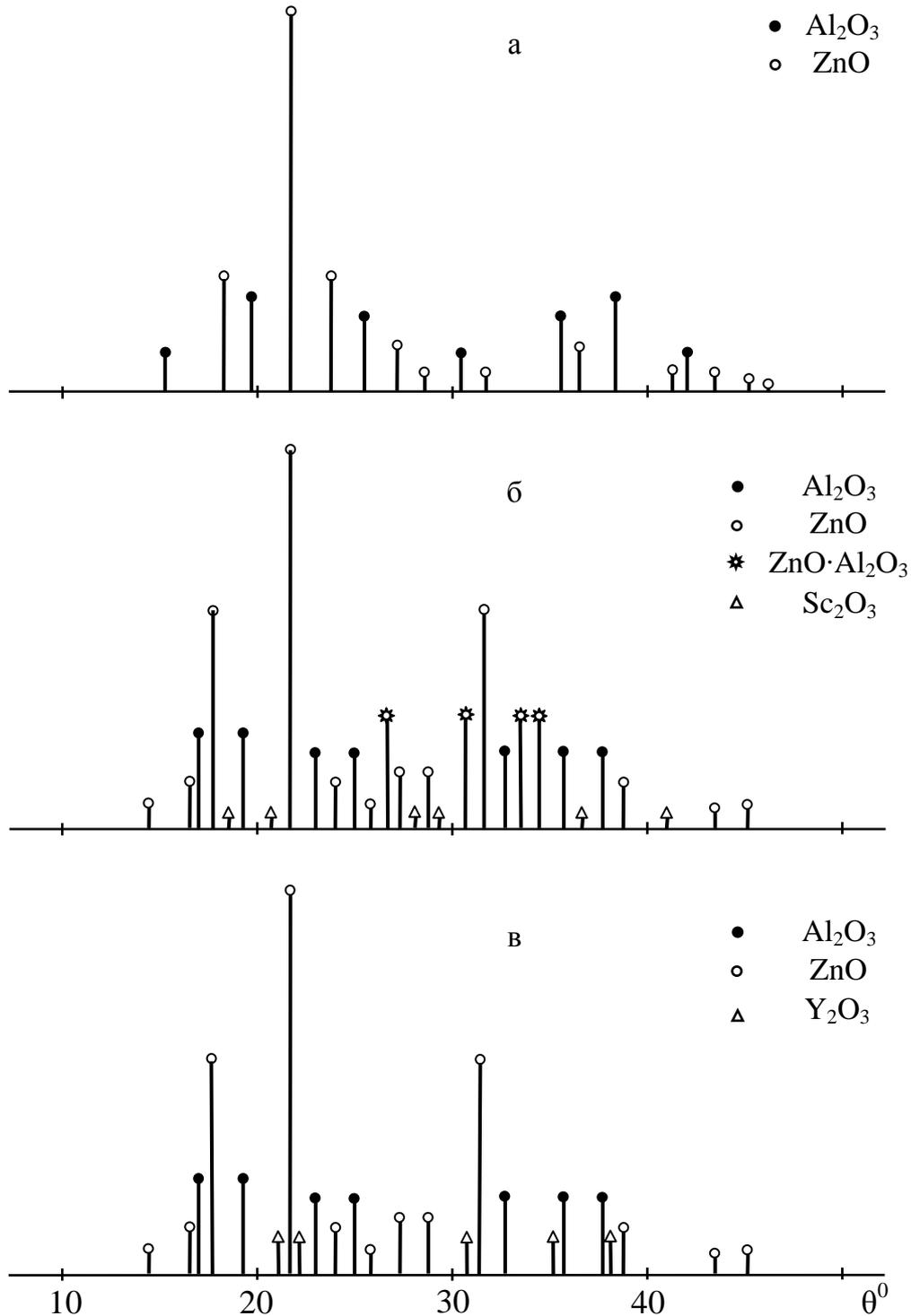


Рисунок 3.32. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_5Al (а), содержащего по 0.01 мас.% скандий (б) и иттрий (в).

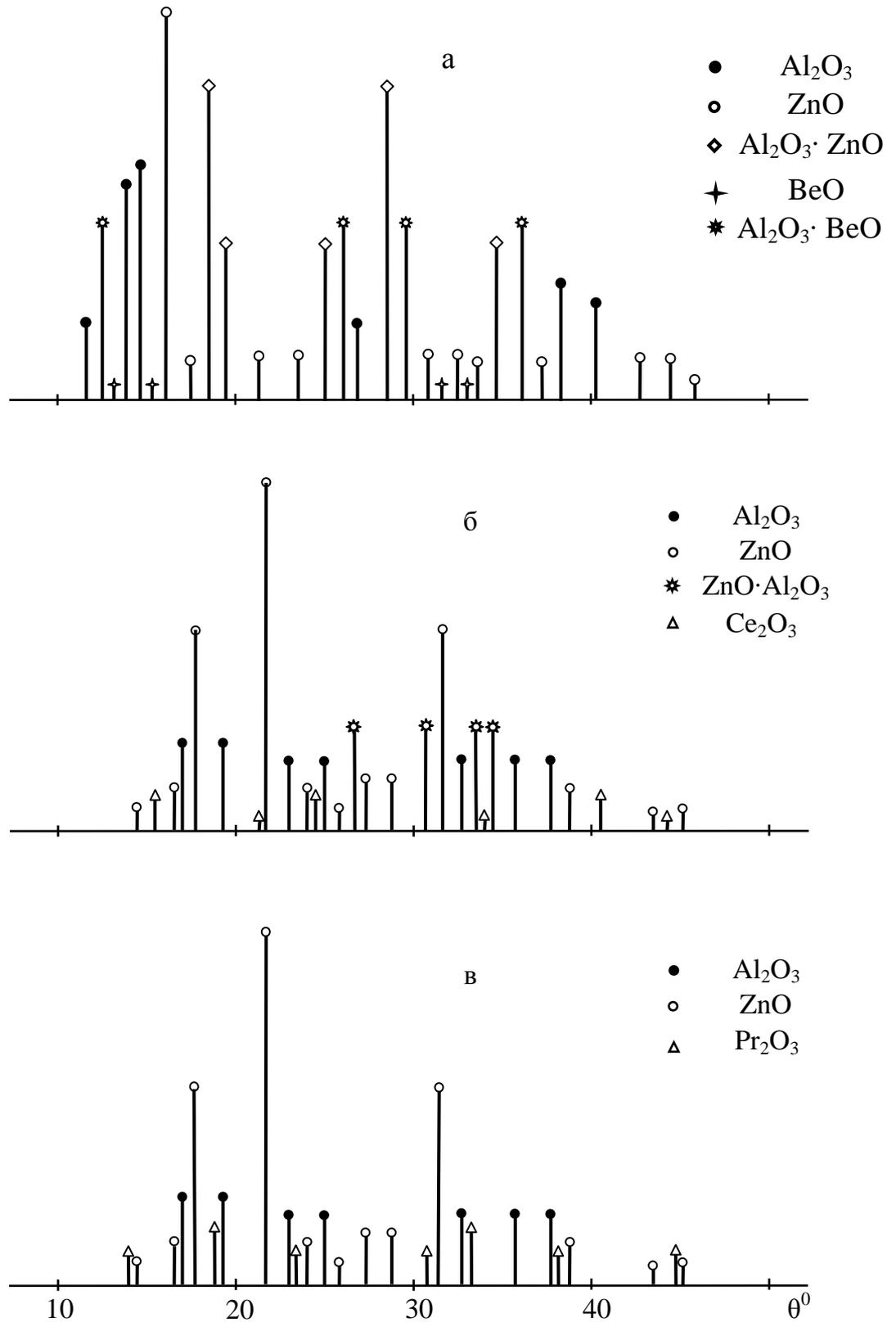


Рисунок 3.33. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_5Al , содержащего по 0.1 мас.% бериллий(а), церий(б) и празеодим(в).

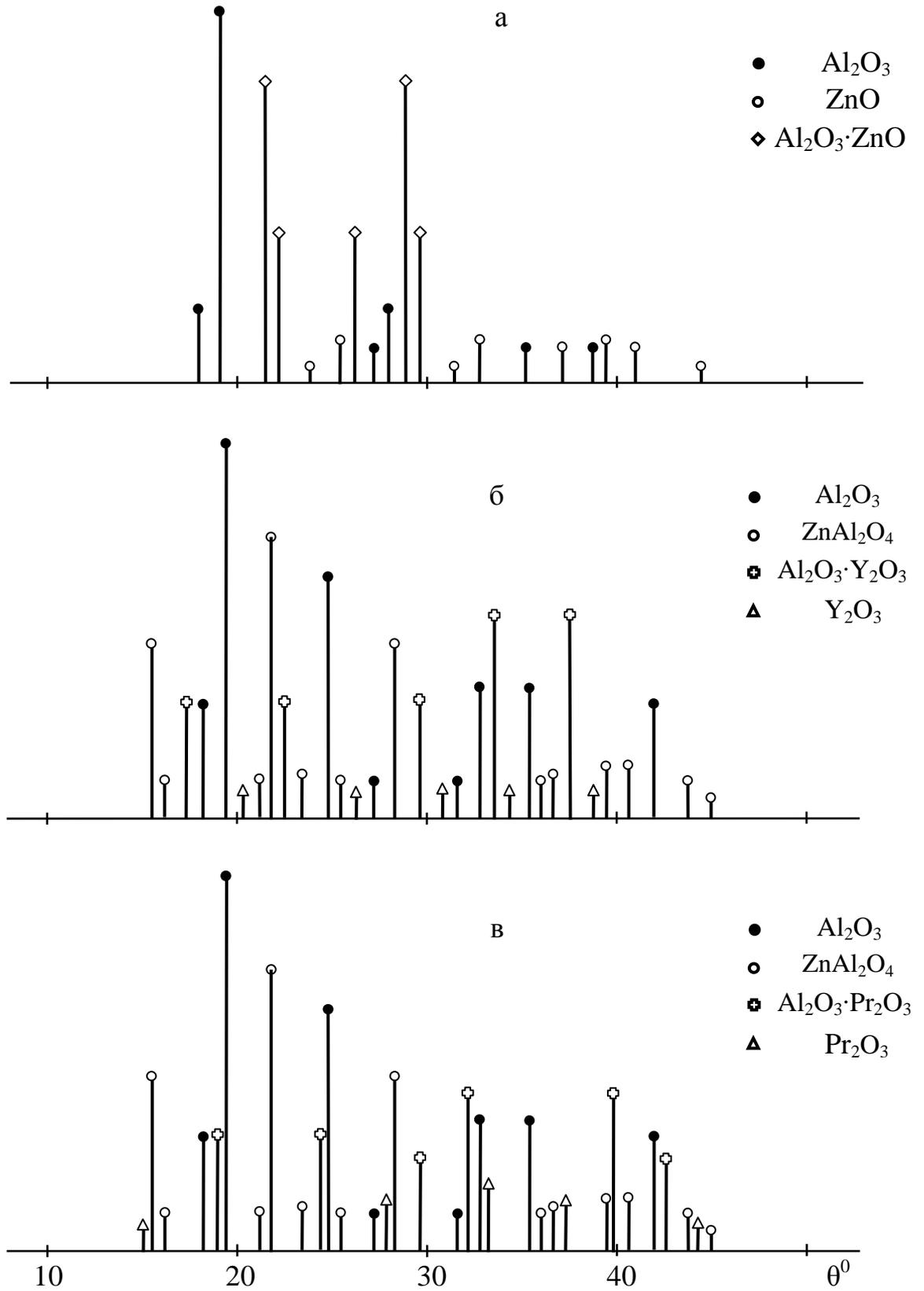


Рисунок 3.34. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn₅₅Al (а), содержащего по 0.05 мас.% иттрий (б) и празеодим (в).

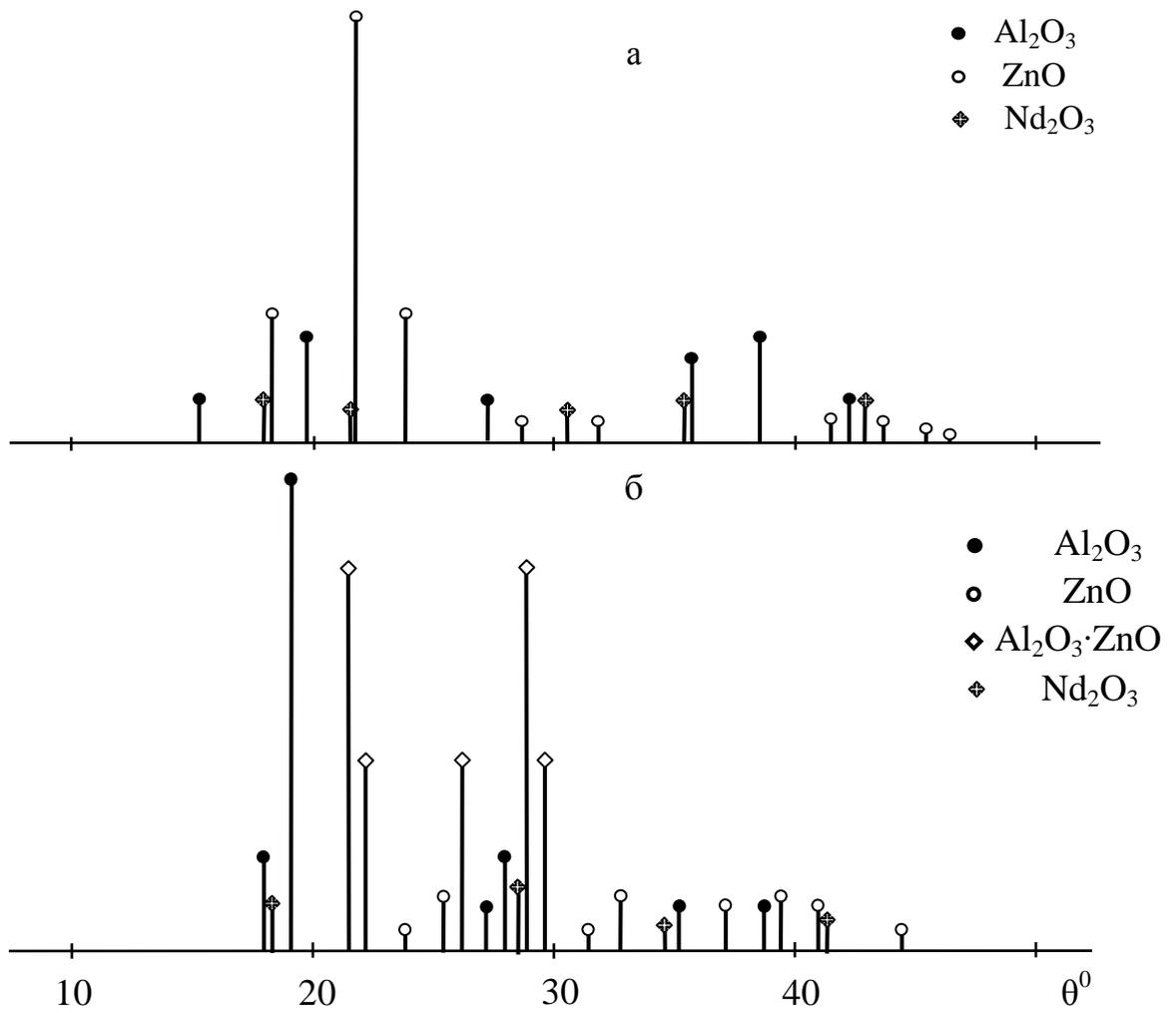


Рисунок 3.35. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплавов Zn_5Al (а) и Zn_{55}Al (б), содержащих 0.5 мас.% неодим.

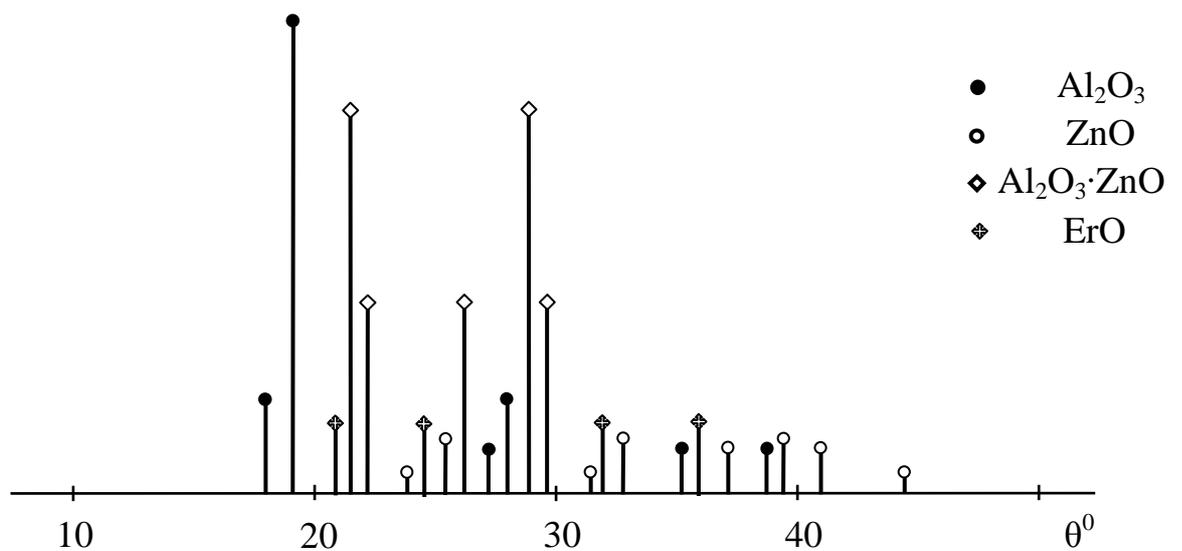


Рисунок 3.36. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_{55}Al , содержащего 0.5 мас.% эрбий.

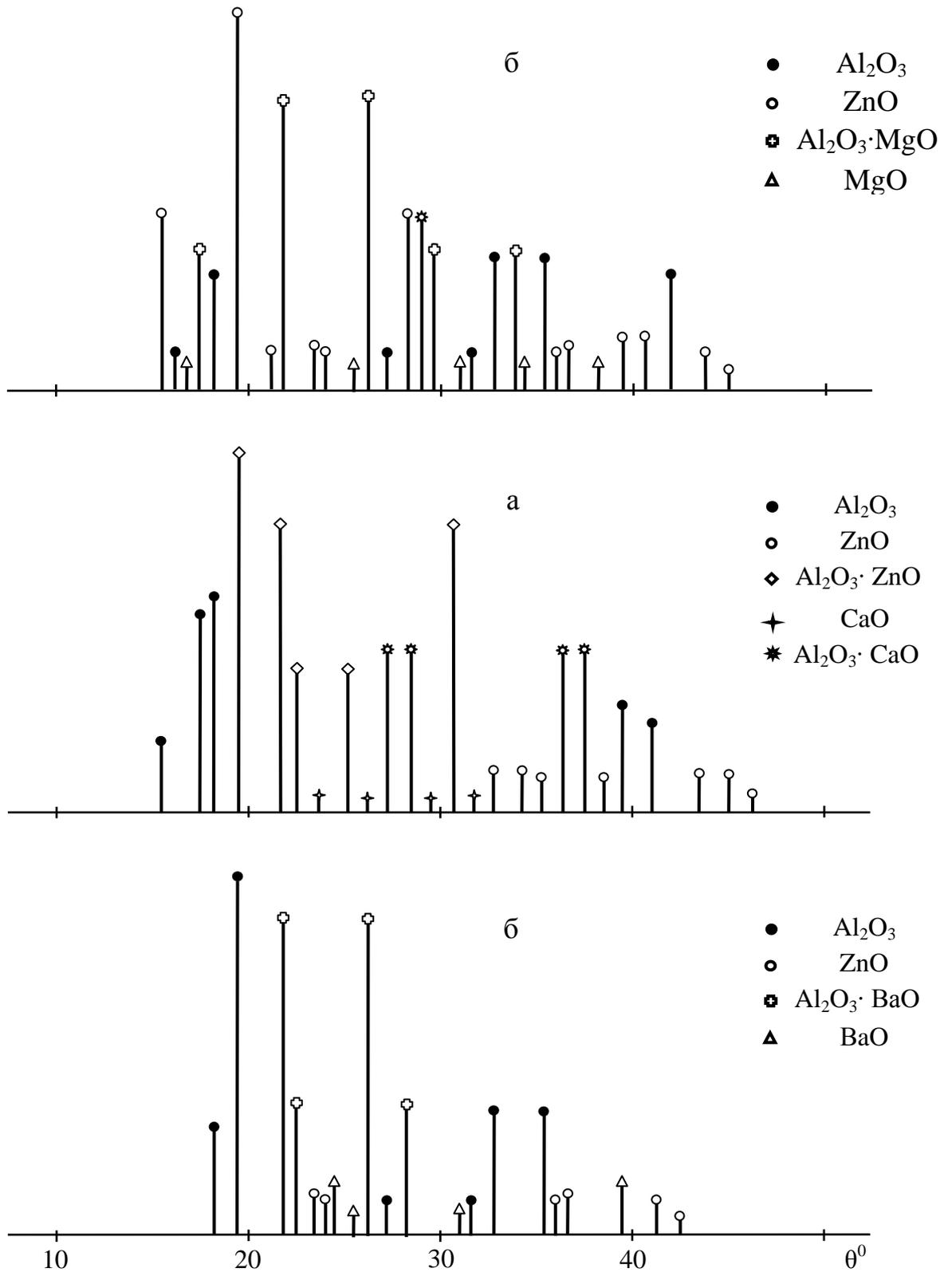


Рисунок 3.37. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_5Al , содержащего по 0.1 мас.% магний(а), кальций(б) и барий(в).

3.5. Обсуждение результатов

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с различными агрессивными средами при высоких температурах являются очень важными, так как большинство используемых в технике металлов или сплавов подвергаются разрушению либо вследствие коррозии, либо из-за окисления при высокой температуре. Проблема высокотемпературного окисления сплавов поддается достаточно глубокой расшифровке и теоретическим оценкам. Главным условием торможения процесса окисления является физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма сплава, то следует ожидать получения не сплошной и пористой оксидной плёнки. В этом случае кислород может проникать в глубь, и окисление происходит, на канале пор ускоряя её. Если продукт окисления представляет собой твердые нелетучие вещества, они отлагаются на внешней поверхности образца, образуя оксидный слой. При отсутствии пористости диффузия протекает только через твердую фазу. Легированный компонент, входя в состав оксидов защищаемого сплава, затрудняет диффузию этого сплава, тем самым замедляет общий процесс окисления [74,123].

Наиболее существенное влияние на окисляемость сплавов Zn5Al и Zn55Al оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрировано при сравнении исследованных цинк-алюминиевых сплавов, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы. Введение в цинк-алюминиевые сплавы РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) приводит к снижению скорости окисления, а введение бериллий, магний и ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) в сплавах Zn5Al и Zn55Al приводит к повышению скорости окисления. Для каждого из рассмотренных компонентов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее значительное влияние на окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблицы 3.1-3.13).

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2 - t$ окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, кинетические кривые не укладываются на прямые линии и показывают,

что процесс окисления сплавов протекает по гиперболическому закону. О чём свидетельствуют результаты аналитической обработки квадратичных кривых окисления сплавов, которые представлены в таблице 3.14 на примере сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием. Кривые зависимости $(g/s)^2 - t$ подчиняются уравнению $Y = kt^n$, в котором n меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого сплава (рисунки 3.2-3.5, таблица 3.14).

Таблица 3.14

Результаты обработки квадратичных кривых окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твердом состоянии

Содержание скандия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R^2
Zn5Al	523	$y = 8E - 05x^3 - 0.007x^2 + 0.1833x$	0.990
	573	$y = 6E - 06x^4 - 0.0002x^3 - 0.003x^2 + 0.1916x$	0.995
	623	$y = 4E - 04x^3 - 0.0079x^2 + 0.249x$	0.996
Zn5Al + 0.005Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0038x^3 + 0.0492x^2 - 0.025x$	0.966
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0055x^3 + 0.0697x^2 - 0.0489x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0078x^3 + 0.0928x^2 - 0.0397x$	0.996
Zn5Al + 0.5Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0038x^3 + 0.0487x^2 - 0.0179x$	0.996
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0053x^3 + 0.0671x^2 - 0.0328x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0076x^3 + 0.0896x^2 - 0.0193x$	0.996
Zn55Al	523	$y = 4E - 06x^3 - 0.0072x^2 + 0.1802x$	0.992
	573	$y = 3E - 05x^4 - 0.0001x^3 - 0.0032x^2 + 0.187x$	0.991
	623	$y = 2E - 03x^3 - 0.0069x^2 + 0.231x$	0.990
Zn55Al + 0.005Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0482x^2 - 0.025x$	0.987
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0002x^3 - 0.0690x^2 - 0.0489x$	0.989
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0002x^3 - 0.0920x^2 - 0.0397x$	0.990
Zn55Al + 0.5Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0001x^3 + 0.0480x^2 - 0.0169x$	0.991
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0002x^3 + 0.0668x^2 - 0.0320x$	0.993
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0002x^3 + 0.0890x^2 - 0.0183x$	0.995

Для сравнительного анализа на рисунке 3.38а,б представлены изохроны окисления сплава Zn55Al, легированного по 0.05 мас.% РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы, которая построена при температуре 573К и соответствует 10 и 20 минутам процесса окисления. При переходе от исходного

сплава Zn55Al к легированным скандием и церием сплавам и от легированных сплавов с иттрием к сплавам с эрбием наблюдается снижение истинной скорости окисления исходного сплава, что сопровождается увеличением кажущейся энергии активации сплавов как при 10 минут, так и при 20 минутам процесса окисления (рисунок 3.38а). Динамика изменения скорости окисления и энергии активации сплава Zn55Al, легированного бериллием, магнием и щелочноземельными металлами показывает, что скорость окисления увеличивается при переходе от бериллия к стронцию и от магния к барию, а величина кажущейся энергии активации сплавов при этом уменьшается, что согласуется с изменением свойства элементов в пределах подгрупп (рисунок 3.38б). Изменение истинной скорости окисления сплавов находится в зависимости от электронной и кристаллической структуры, активностью, растворимостью и других свойств легирующего компонента в исходном сплаве.

На рисунке 3.39а,б,в,г представлены штрихдифрактограммы образовавшийся продуктов окисления при легировании цинк-алюминиевых сплавов РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы на примере легирующего элемента представители подгрупп. Видно, что продукты окисления легированных сплавов состоят из простых Al_2O_3 , ZnO, Sc_2O_3 , Ce_2O_3 , BeO, SrO, $ZnAl_2O_4$ и двойных оксидов $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Sc_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot BeO$ и $Al_2O_3 \cdot SrO$ (рисунок 3.39).

В таблице 3.15 обобщены величины кажущейся энергии активации процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ, Be, Mg и ЩЗМ различной концентрации. Среди РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы наибольшее значение кажущаяся энергии активации имеют сплавы со скандием, церием, бериллием и стронцием. Данная зависимость также подтверждается изменением величины истинной скорости окисления исследованных сплавов, которые показаны на примере сплава Zn55Al, легированного по 0.05 мас.% РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, в зависимости от порядкового номера легирующего компонента (рисунки 3.40, 3.41). Также из таблицы 3.15 видно, что значение кажущейся энергии

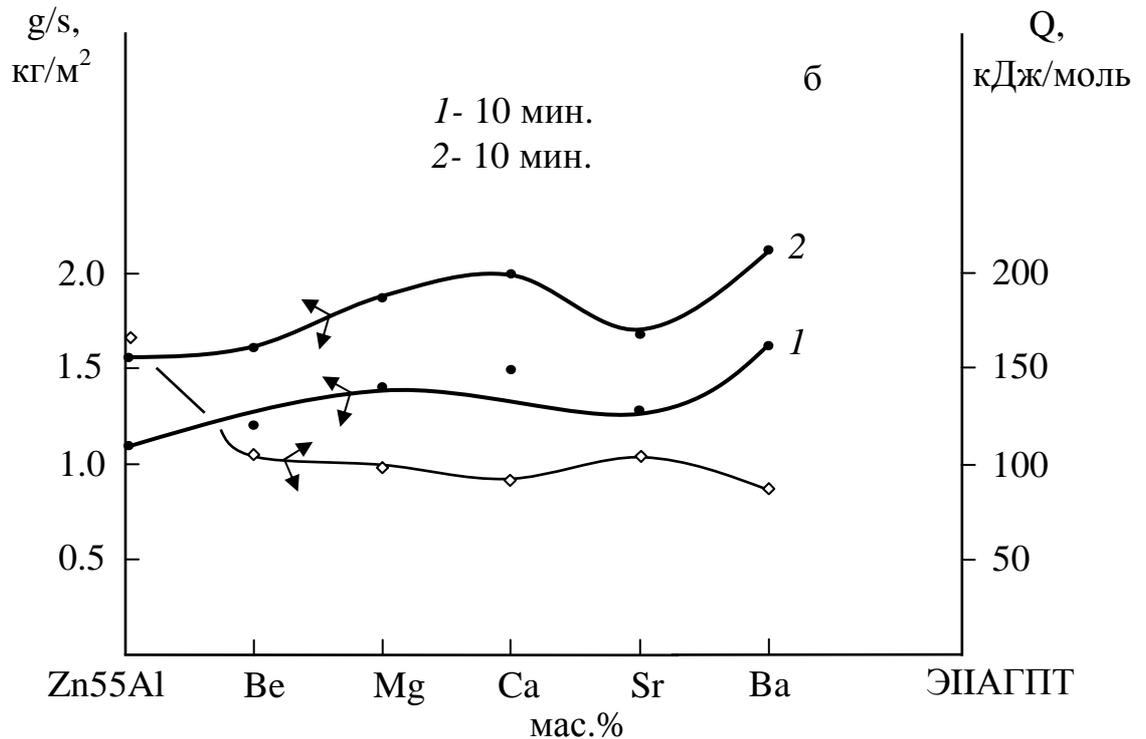
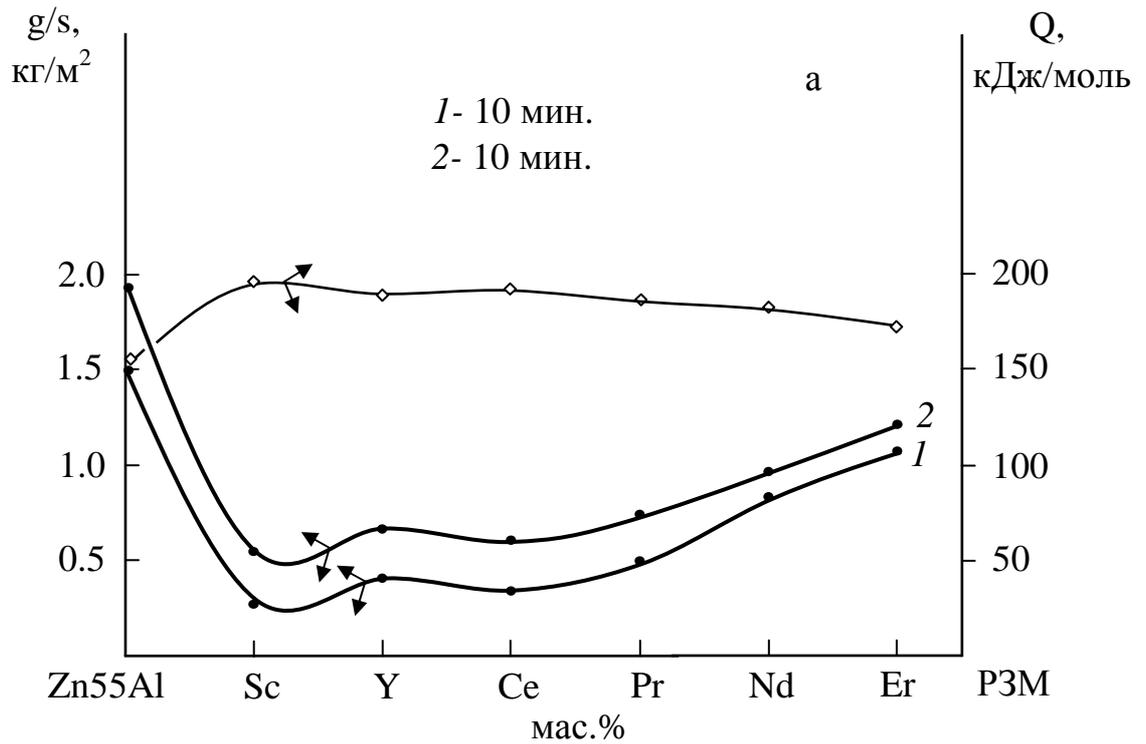


Рисунок 3.38. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, содержащего по 0.05 мас.% РЗМ(а) и элементов ПА группы периодической таблицы(б) от порядкового номера легирующего компонента.

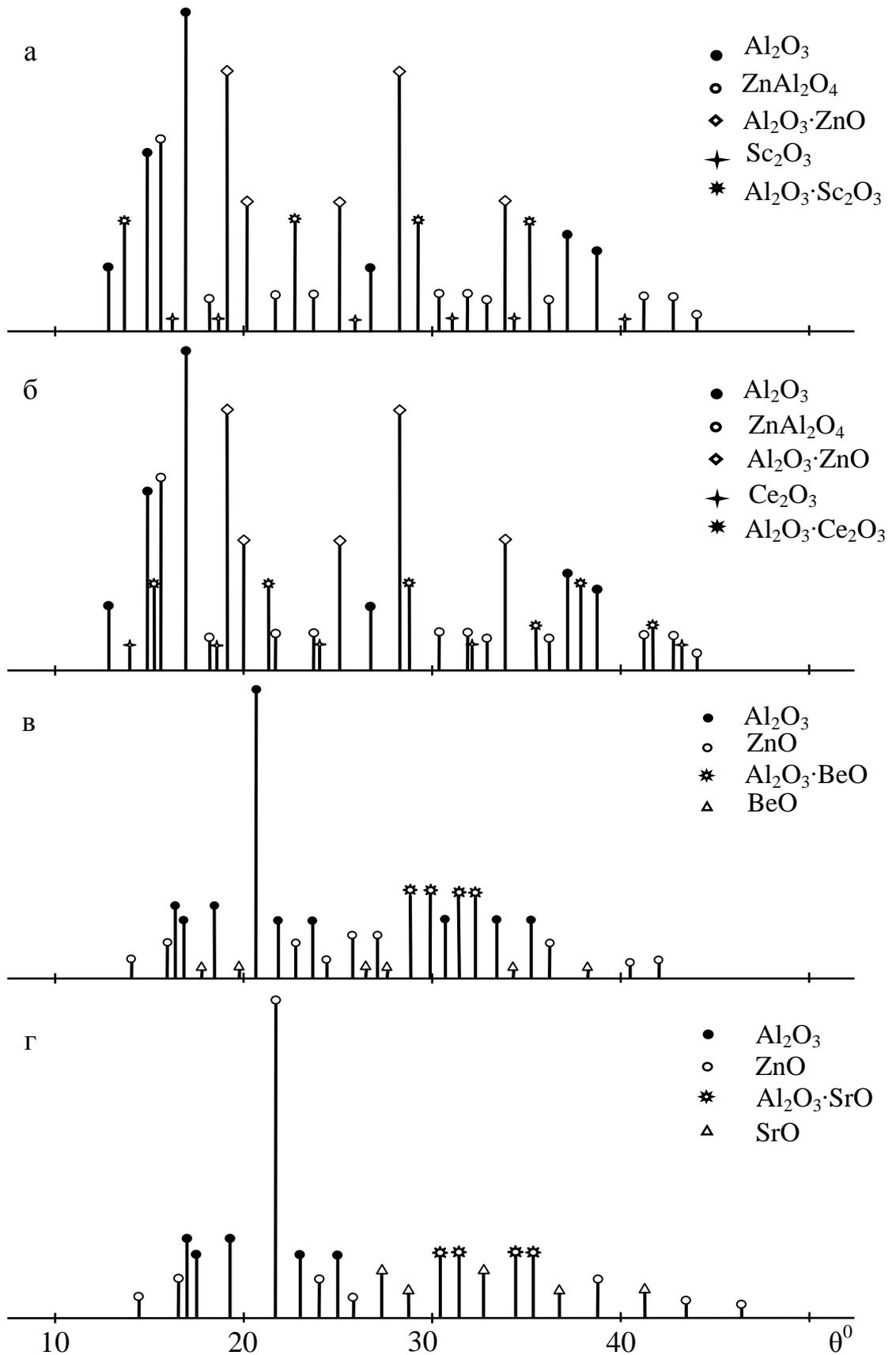


Рисунок 3.39. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn₅₅Al, содержащего по 0.05 мас.% скандий (а), церий (б), бериллий (в) и стронций (г).

Таблица 3.15

Сравнительная зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы, в твердом состоянии

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль						Легирующий компонент сплава Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Содержание добавки, мас.%							Содержание добавки, мас.%					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
-	128.4	-	-	-	-	-	-	154.4	-	-	-	-	-
Sc	-	169.8	172.1	175.6	167.6	144.6	Sc	-	183.8	186.3	194.4	182.8	174.4
Y	-	144.6	166.0	168.5	139.8	137.7	Y	-	177.1	185.3	191.5	174.4	165.6
Ce	-	166.0	170.3	173.4	163.6	142.9	Ce	-	180.5	186.0	192.5	175.2	168.4
Pr	-	150.1	160.2	162.6	144.1	138.9	Pr	-	176.2	180.9	190.9	170.0	164.5
Nd	-	147.3	156.0	159.3	136.0	133.9	Nd	-	171.9	177.5	188.0	162.0	160.0
Er	-	141.9	148.0	155.3	135.2	120.7	Er	-	163.9	170.0	172.8	158.2	155.9
-	140.2	-	-	-	-	-	-	165.3	-	-	-	-	-
Be	-	100.6	78.8	67.5	43.1	35.3	Be	-	149.4	123.6	104.3	87.6	68.9
Mg	-	98.1	76.6	66.7	41.8	32.4	Mg	-	143.3	115.1	96.6	81.8	64.7
Ca	-	96.6	72.2	63.2	36.5	29.0	Ca	-	139.4	112.3	92.3	77.8	60.2
Sr	-	97.2	74.6	64.8	39.8	31.5	Sr	-	145.3	118.4	102.5	82.9	65.5
Ba	-	91.9	70.6	61.2	34.8	28.2	Ba	-	138.3	108.4	91.2	76.0	59.4

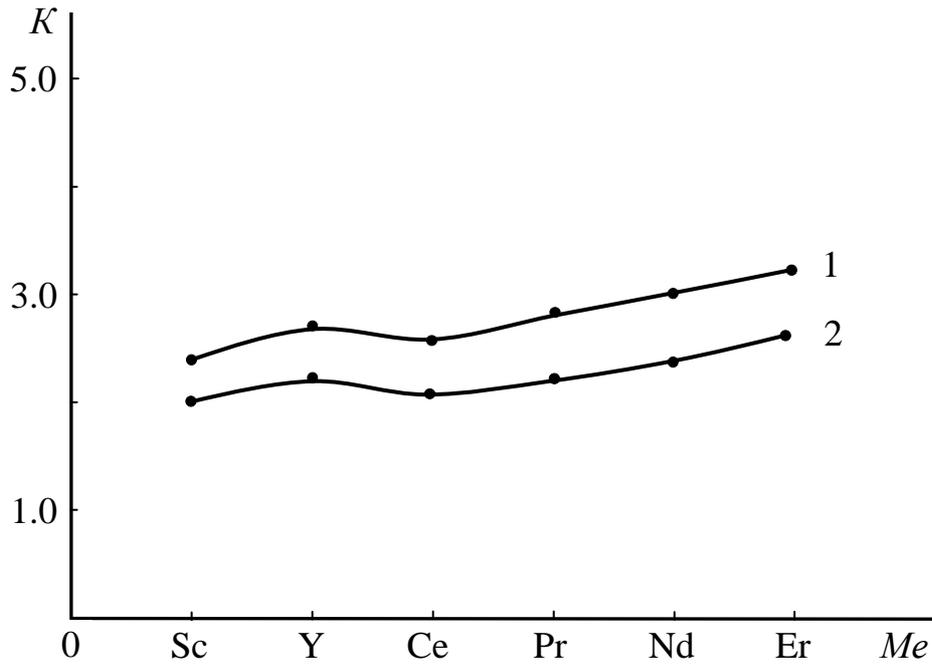


Рисунок 3.40. Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% редкоземельных металлов от порядкового номера легирующего компонента.

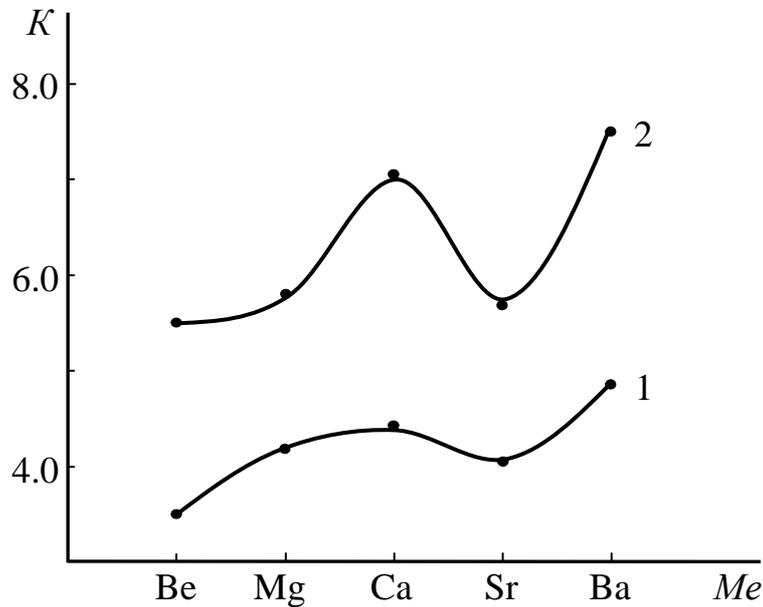


Рисунок 3.41. Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% элементов ПА группы периодической таблицы от порядкового номера легирующего компонента.

активации уменьшается от скандия к церию, иттрию, празеодиму, неодиму, эрбию и от бериллия к стронцию, магнию, кальцию и барию, что в целом согласуется с изменением свойств легирующих компонентов в пределах групп. С ростом легирующего компонента в диапазоне 0.005-0.05 мас.% величина кажущейся энергии активации исходного сплава Zn55Al увеличивается, а дальнейшее легирование сплава >0.05 мас.% PЗМ, Be, Mg, ЩЗМ нецелесообразно, так как приводит к уменьшению значения энергии активации и соответственно росту скорости окисления (таблица 3.15, рисунок 3.38).

На основании проведенных исследований кинетики окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных PЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, в твердом состоянии установлены следующие закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления: установлено, что окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют цинк-алюминиевые сплавы со скандием и церием, а максимальные – относятся к легированным кальцием, барием и эрбием сплавам; установлено, что Be, Mg и ЩЗМ(Ca,Sr,Ba) незначительно увеличивают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, а PЗМ(Sc,Y,Ce,Pr,Nd,Er) в пределах 0.005-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов, соответственно; определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из простых Al₂O₃, ZnO, Sc₂O₃, Y₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, ErO, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnAl₂O₄ и сложных оксидов Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·Sc₂O₃, Al₂O₃·Y₂O₃, Al₂O₃·Ce₂O₃, Al₂O₃·Pr₂O₃, Al₂O₃·BeO, Al₂O₃·MgO, Al₂O₃·CaO, Al₂O₃·SrO и Al₂O₃·BaO. Таким образом, имеет место прямая связь между окисляемостью и физико-химическими свойствами легированных сплавов. В целом, легирование цинк-алюминиевых сплавов PЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы (0.005-0.05мас.%), позволяют их рекомендовать в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкции и изделий, работающих при высоких температурах [132-144].

ГЛАВА 4. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

4.1. Установка и методика измерения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

Теплофизические свойства металлов и сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими закономерности поведения их при различных условиях эксплуатации.

В общедоступной технической литературе и в сети интернете практически отсутствует сведения о температурной зависимости теплоёмкости и термодинамических функциях цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами. Измерения теплоемкости и её температурного хода играют большую роль в исследованиях твердых тел и сплавов. С другой стороны, все то – незначительное количество имеющихся работ для чистых металлов основано на данных, полученных в режиме «нагрева». Так, строгое соблюдение достаточно монотонного изменения температуры образца-металла в режиме «нагрев» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов. Наиболее удобным и простым с этой точки зрения является режим «охлаждения».

В настоящей работе для измерения удельной теплоемкости сплавов в широкой области температур использован закон «охлаждения» Ньютона-Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела C и коэффициента теплоотдачи a . Количество теплоты dQ , теряемое предварительно нагретым телом массы m при его охлаждении на dT градусов, будет

$$dQ = C m dT \quad (4.1)$$

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты dQ_s , теряемое через поверхность тела за время dt

будет пропорционально времени, площади поверхности S и разности температур тела T и окружающей среды T_0 :

$$dQ_s = -a(T-T_0)Sd\tau \quad (4.2)$$

где α - коэффициент теплопередачи. Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$dQ = dQ_s \text{ и } C m dT = -a(T-T_0)Sd\tau \quad (4.3)$$

Выражение (4.3) можно представить в виде

$$C m \frac{dT}{d\tau} = \alpha(T - T_0)S \quad (4.4)$$

Полагая, что C , a , T и T_0 не зависят от координат точек поверхности образца, напишем соотношение (4.5) для двух образцов (эталон и любого другого), имеющих одинаковые размеры $S_1=S_2$ и состояния поверхностей (тогда их коэффициенты теплопередачи предполагают равны $a_1=a_2$), в малом интервале температур, нагретых до одинаковой температуры $T_1=T_2$. Следовательно, зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости охлаждения образцов и удельную теплоемкость C_1 , то можно вычислить C_2

$$C_1 m_1 S_2 a_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_2 m_2 S_1 a_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2 \quad (4.5)$$

Однако в работе [40] экспериментально показано, что для различных металлов α сильно отличается. Поэтому для определения удельной теплоемкости легированных сплавов для каждой группы нужно определить коэффициент теплоотдачи для исходного сплава. Для этого используя правило Неймана-Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения равна сумме теплоемкостей компонентов:

$$C_p = x_1 C_1 + x_2 C_2 \quad (4.6)$$

где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов, вычисляется теплоемкость сплавов, а по формуле (4.7) величина коэффициента теплоотдачи сплава:

$$|\alpha(T)| = \frac{C_p(T) m \left(\frac{dT}{d\tau}\right)}{S(T-T_0)} \quad (4.7)$$

где m и S - соответственно масса и площадь поверхности образца,

T и T_0 – температура образца и окружающей среды, соответственно.

При исследовании легированных сплавов считали, что коэффициент теплоотдачи не зависит от концентрации легируемого металла. Далее нами вычислена величина удельной теплоемкости легированных сплавов по формуле:

$$C_p = \frac{|\alpha(T)|S(T-T_0)}{m(dT/d\tau)} \quad (4.8)$$

Измерение теплоемкости исследованных сплавов производилось на установке, представленной на рисунке 4.1, собранной на кафедре общей физики Таджикского национального университета. Данная установка запатентована патентом Республики Таджикистан № TJ 510. Принцип работы установки подробно описано в работах [38, 145].

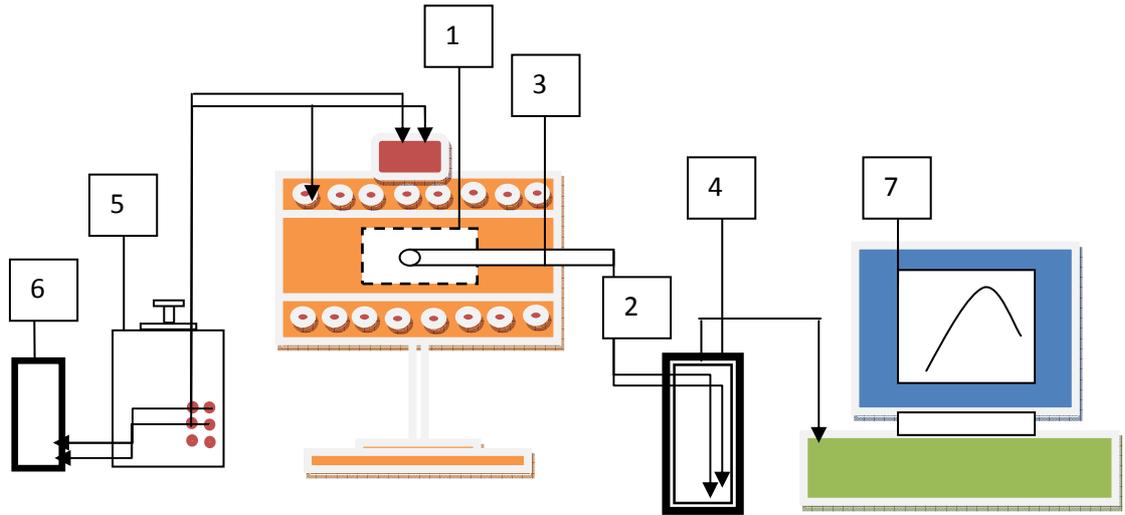


Рисунок 4.1. Схема экспериментальной установки [38, 145].

Электропечь (1) смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец (2) (тоже может перемещаться) представляет собой цилиндр длиной 30мм и диаметром 16мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара (3). Включаем печь через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (5), установив напряжение 30В. Вдвигаем образец в печь, и нагреваем до 650К, контролируя температуру по показаниям цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208» (6) образец быстро выдвигаем из печи. Концы термопары (3) подведены к измерителю «Digital Multimeter UT71B» (4), который позволял прямую фиксацию результатов измерений на компьютере (7) в виде таблицы. При этом, точность измерения температуры составляла $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Строим график зависимости температуры охлаждения T образца от времени t : $T=f(t)$. Вся обработка результатов измерений проводилась на компьютер с помощью программы Microsoft Office Excel, а

графики строились с помощью программы Sigma Plot. Как правило, удалось подобрать такую зависимость в данной установке, что погрешность аппроксимации не превышала 1%, о чём свидетельствует сокращения времени обработки экспериментальных данных и увеличения их точности.

Знание температурной зависимости теплоемкости позволяет определять изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в соответствии с уравнением Кирхгофа. Экспериментальное измерение теплоемкости для разных интервалов температур является основным методом определения термодинамических параметров вещества. Для расчета изменения энтальпии и энтропии объектов исследования в интервале температур от 0 до T использовались интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T) \quad (4.9)$$

4.2. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием

Теплофизические свойства и термодинамические функции цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al

В работах [38, 39] подробно изучены теплофизические свойства и термодинамические функции цинка(Ц1) и алюминия(А7). Однако данные характеристики до сих пор не изучены для двойных типа Zn5Al и Zn55Al и тройных легированных РЗМ, Ве, Mg и ЩЗМ сплавов, о чём свидетельствуют поиски информации в сети интернета и в общедоступной литературе.

В режиме «охлаждения» исследованы теплофизических характеристик двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al в интервале температур 300÷600 К. Измерения проводились на установке, подробно описанной в параграфе 4.1 и работе [145]. Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов (рисунок 4.2) с достаточно хорошей точностью описываются уравнением вида:

$$T = a \exp(-bt) + p \exp(-k\tau), \quad (4.10)$$

где a , b , p , k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения.

$$\text{для Zn55Al} \quad T = 418.7113 \exp(-0.0021997 \tau) + 297.4893 \exp(-0.000024674 \tau) \quad (4.11)$$

$$\text{для Zn5Al} \quad T = 415.594 \exp(-0.0027825 \tau) + 354.5006 \exp(-0.00011711 \tau) \quad (4.12)$$

Дифференцируя уравнение (4.10) по τ , для скорости охлаждения сплавов Zn5Al и Zn55Al имеем:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pk \exp(-k\tau) \quad (4.13)$$

По уравнение (4.13) нами были вычислены скорости охлаждения цинк-алюминиевых сплавов, графический вид которого приведены на рисунке 4.3.

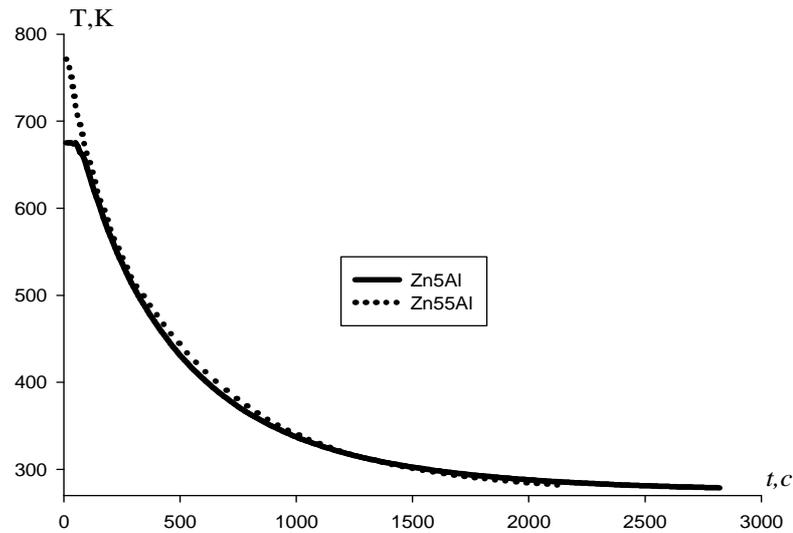


Рисунок 4.2. График зависимость температуры образцов сплавов Zn5Al и Zn55Al от времени охлаждения.

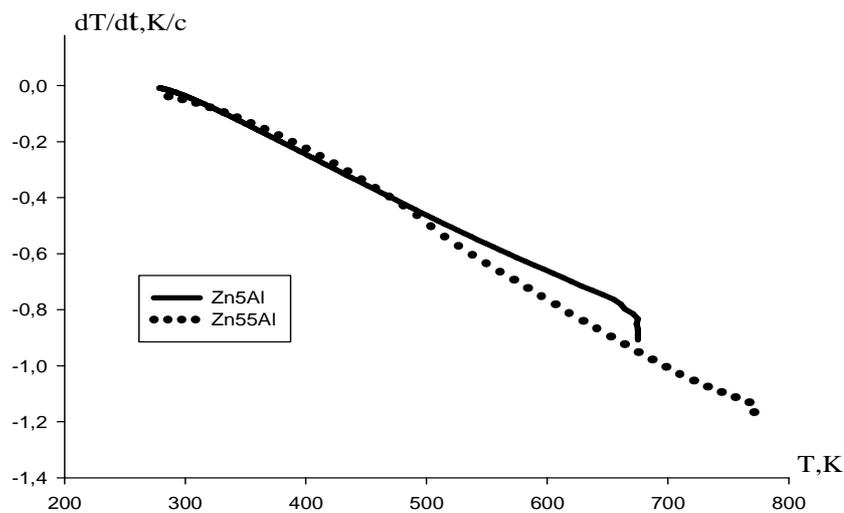


Рисунок 4.3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Используя вычисленные по правилу аддитивности данные по теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al и экспериментально полученные величины скорости охлаждения, нами была рассчитана коэффициент теплоотдачи (α , Вт/К·м²) для сплавов Zn5Al и Zn55Al по формулы (4.7). Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (рисунок 4.4) имеет вид:

$$\text{Zn5Al} \quad |\alpha(T)| = 5.4722 - 0.0834T + 3.0880 \cdot 10^{-3}T^2 - 2.2725 \cdot 10^{-7}T^3, \quad (4.14)$$

$$\text{Zn55Al} \quad |\alpha(T)| = 7.3142 + 0.0791T + 6.3354 \cdot 10^{-4}T^2 - 1.3978 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (4.15)$$

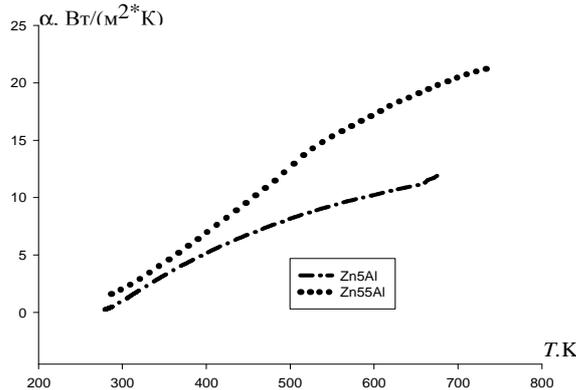


Рисунок 4.4. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al.

В результате эксперимента (с учетом скорости охлаждения образцов) получено следующее уравнение температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) для сплавов Zn5Al (4.16) и Zn55Al (4.17) в интервале температур 300-600К (рисунок 4.5):

$$\text{Zn5Al} \quad C_p^{\text{Zn5AL}} = 484.1771 - 0.5739T + 1.3846 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7432 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (4.16)$$

$$\text{Zn55Al} \quad C_p^{\text{Zn55AL}} = 612.9926 + 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (4.17)$$

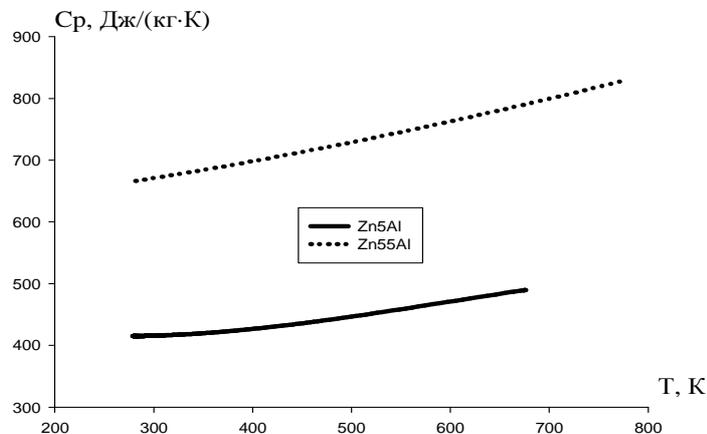


Рисунок 4.5. Удельная теплоемкость сплавов Zn5Al и Zn55Al (точки эксперимент, сплошная линия—расчет по формулам (4.16 и 4.17)).

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были использованы интегралы от молярной теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al (Дж/моль·К):

$$H(T) = H(0) + \int_0^T c_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T c_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T) \quad (4.18)$$

Для сплавов Zn5Al и Zn55Al получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/(моль·К)) и энергии Гиббса (Дж/моль) (рисунки 4.11-4.13):

$$\text{Zn5Al} \quad H(T) = H(0) + 31.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-8}T^4, \quad (4.19)$$

$$\text{Zn55Al} \quad H(T) = H(0) + 27.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (4.20)$$

$$\text{Zn5Al} \quad S(T) = 31.6458 \ln T - 0.03751T + 4.5248 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6869 \cdot 10^{-8}T^3, \quad (4.21)$$

$$\text{Zn55Al} \quad S(T) = 27.6827 \ln T - 0.0057669T + 5.298 \cdot 10^{-5}T^2 - 7.819 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (4.22)$$

$$\text{Zn5Al} \quad G(T) = -31.6458 \cdot T(\ln T - 1) + 0.01875T^2 - 1.5083 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.217 \cdot 10^{-9}T^4, \quad (4.23)$$

$$\text{Zn55Al} \quad G(T) = -27.6827T(\ln T - 1) - 0.02883T^2 - 1.766 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.955 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (4.24)$$

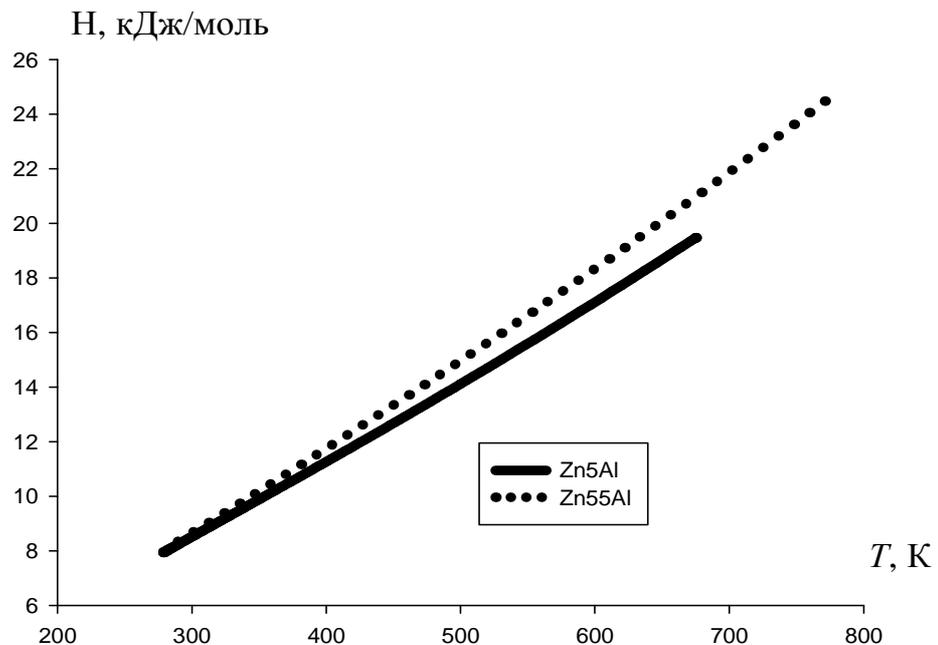


Рисунок 4.6. Температурная зависимость энтальпии сплавов Zn5Al и Zn55Al (точки эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (4.19 и 4.20)).

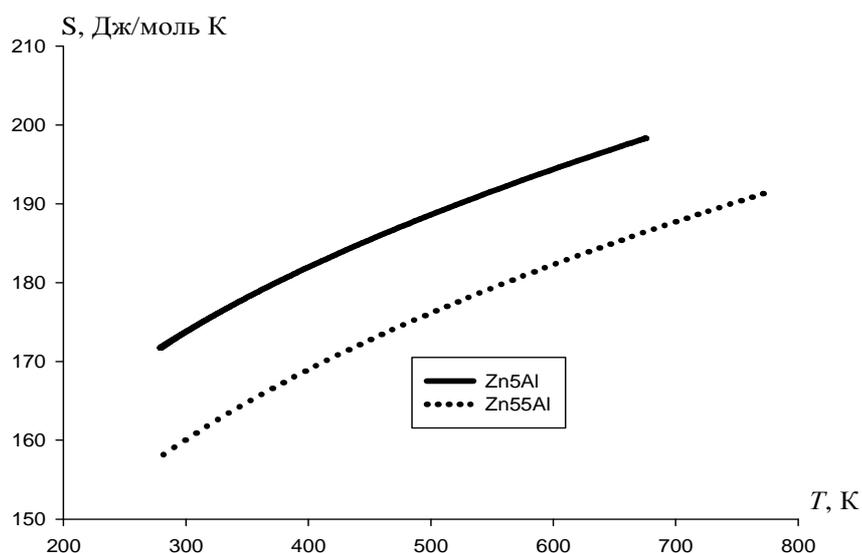


Рисунок 4.7. Температурная зависимость энтропии сплавов Zn5Al и Zn55Al (точки эксперимент, сплошная линия- расчет по формуле (4.21 и 4.22).

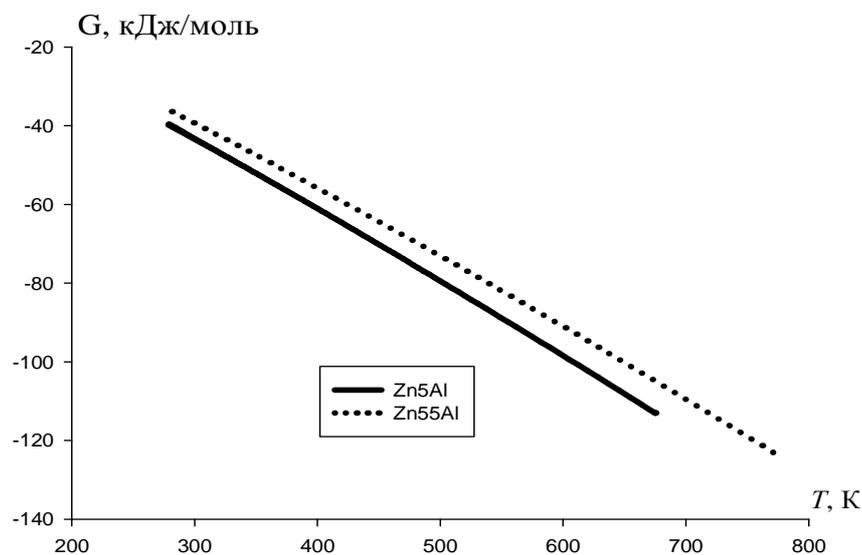


Рисунок 4.8. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов Zn5Al и Zn55Al (точки эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (4.23 и 4.24).

С ростом температуры коэффициент теплоотдачи, удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличиваются, а величина энергии Гиббса уменьшается. Таким образом, получены уравнения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al, которые с точностью $R_{\text{рег.}} = 0.999$ описывают эти свойства.

*Теплофизические свойства и термодинамические функции
сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием*

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов системы Zn5Al-Sc от времени охлаждения (рисунок 4.9) с хорошей точностью описываются согласно уравнение (4.10). Так, зависимость температуры образцов от времени для сплава Zn5Al (4.11) и сплавов системы Zn5Al-Sc в интервале температур 300÷650 К выражается уравнением, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Sc} \quad T = 381.4128 * \exp(-0,0020174 \tau) + 297.2937 * \exp(-1.2695 * 10^{-4} \tau)$$

$$\text{Zn5Al+0.1Sc} \quad T = 382.2283 * \exp(-0.0020152 \tau) + 282.6887 * \exp(-1.0303 * 10^{-4} \tau)$$

$$\text{Zn5Al+0.5Sc} \quad T = 382.2289 * \exp(-0,0020152 \tau) + 285.1881 * \exp(-1.0211 * 10^{-5} \tau)$$

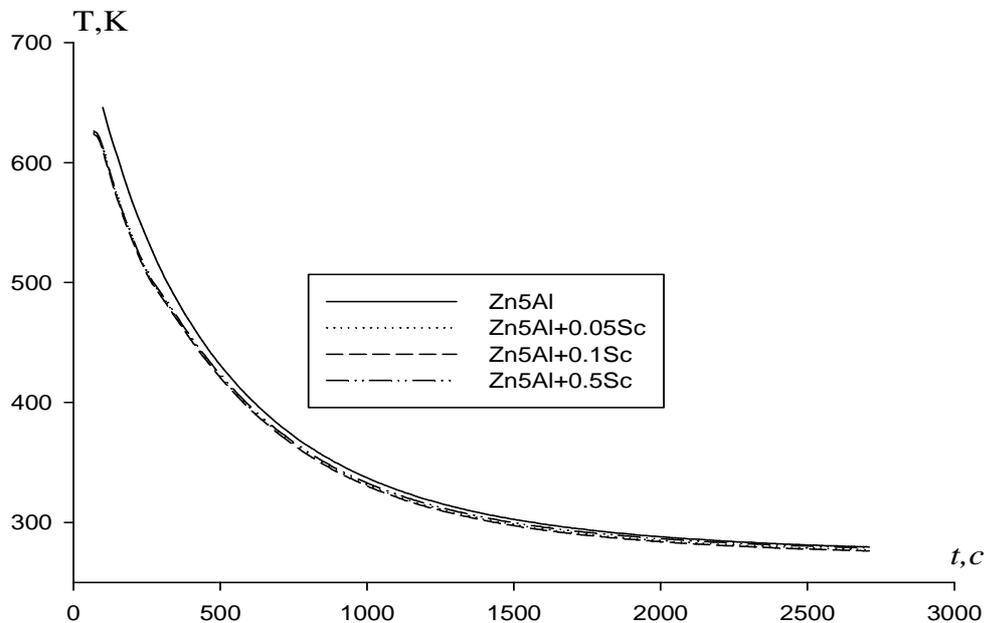


Рисунок 4.9. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов системы Zn5Al-Sc.

Дифференцируя уравнение (4.10) по τ , получаем уравнение (4.13) для определения скорости охлаждения сплавов системы Zn5Al-Sc. Далее по уравнению (4.13) нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплава. Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13) для исследованных сплавов приведены в таблице 4.1. Вся обработка результатов производилась на MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии не менее 0.998.

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13)

для сплавов системы Zn5Al-Sc

Sc, мас. %	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Кс^{-1}	pk , Кс^{-1}
0.0	418.71	2.19	297.48	2.46	0.91	$7.32 \cdot 10^{-3}$
0.05	381.41	2.01	297.29	1.26	0.56	$3.74 \cdot 10^{-2}$
0.1	382.22	2.01	282.68	1.03	0.76	$2.91 \cdot 10^{-2}$
0.5	382.22	2.01	285.18	1.02	0.76	$2.90 \cdot 10^{-3}$

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов системы Zn-Al-Sc были использованы $\alpha(T)$ для сплава Zn5Al по уравнению (4.14). С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава Zn5Al и скандия [40] получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава Zn5Al (4.16) и скандия (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии легирующего элемента):

$$C_p^{Sc} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=1,000)$$

Если тип связи и кристаллическое строение соединения или промежуточной фазы переменного состава несильно отличаются от таковых для компонентов, то их теплоемкость может быть найдена по правилу аддитивности Неймана-Коппа, согласно которому молярная теплоемкость соединения (твердого раствора) равна сумме теплоемкостей компонентов: $C_p = x_1C_1 + x_2C_2$, где x_1 и x_2 - массовые доли компонентов.

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) (4.7) для сплавов систем цинк-алюминий-скандий. Результаты расчёта представлены на рисунке 4.10.

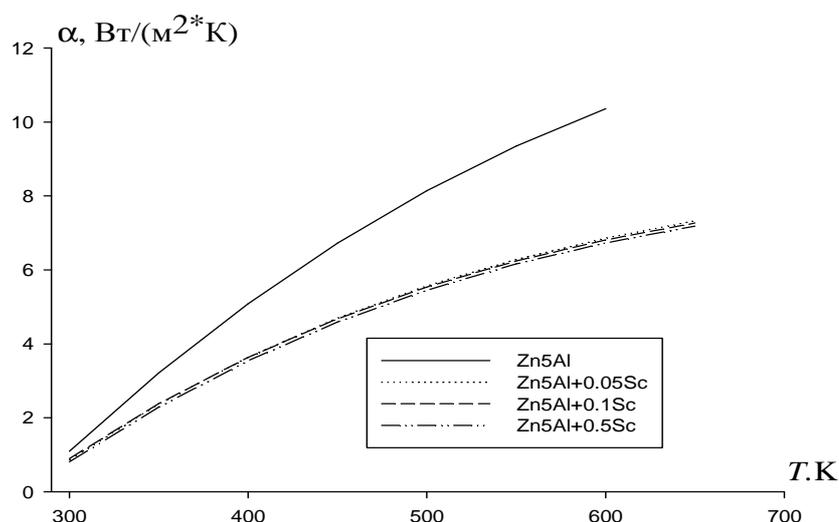


Рисунок 4.10. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Zn5Al-Sc.

Используя значения коэффициента теплоотдачи (4.7) была вычислена удельная теплоемкость для сплава Zn5Al (4.16) и сплавов системы Zn5Al-Sc по следующим уравнениям, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Sc} \quad C_p = 484.1779 - 0.5734T + 1.3837 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7378 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.1Sc} \quad C_p = 484.1828 - 0.5729T + 1.3827 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7324 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.5Sc} \quad C_p = 484.2054 - 0.5691T + 1.3753 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.6892 \cdot 10^{-7}T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплавов системы Zn5Al-Sc через 50К представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплавов системы Zn5Al-Sc

Т, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	415.71	415.80	415.88	418.64
350	419.73	419.82	419.90	423.95
400	426.60	426.69	426.77	432.50
450	435.74	435.84	435.91	443.81
500	446.59	450.68	450.42	450.33
550	458.55	446.64	458.71	472.56
600	471.04	471.14	471.19	488.99
650	483.49	483.58	483.64	506.08

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn5Al (4.19) и сплавов со скандием, мас.% Sc:

$$0.05\% \text{Sc} \quad H(T) = H(0) + 31.6363T - 0.0187T^2 + 3.013 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2637 \cdot 10^{-8}T^4,$$

$$0.1\% \text{Sc} \quad H(T) = H(0) + 31.6316T - 0.0187T^2 + 3.01103 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2628 \cdot 10^{-8}T^4,$$

$$0.5\% \text{Sc} \quad H(T) = H(0) + 31.3137T - 0.0185T^2 + 2.9931 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.55 \cdot 10^{-8}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn5Al-Sc через 50К приведены на рисунке 4.11.

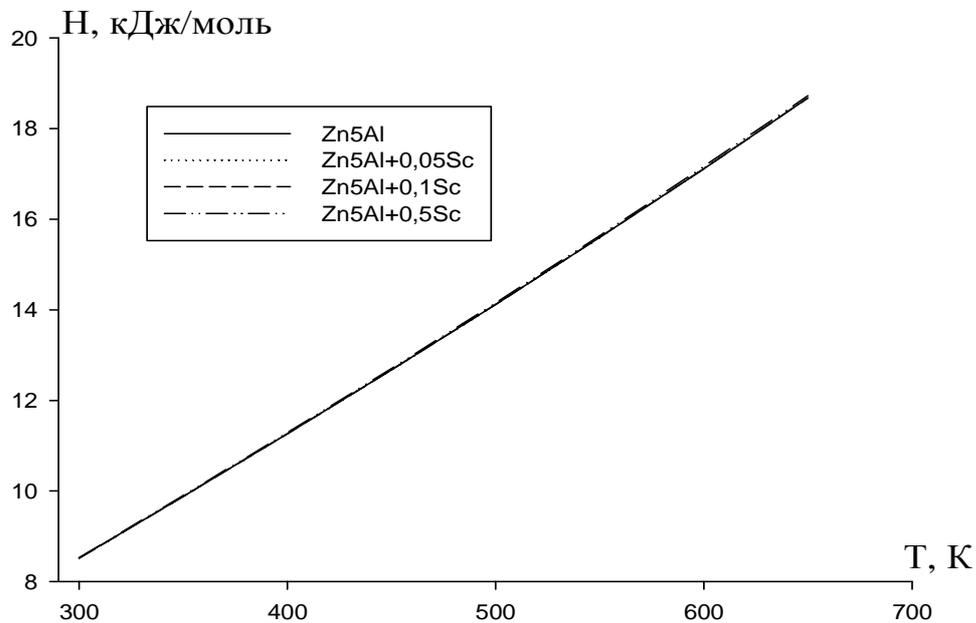


Рисунок 4.11. Температурная зависимость энтальпии сплавов системы Zn5Al-Sc.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn5Al (4.21) и сплавов системы Zn5Al-Sc, мас.% Sc:

$$0.05\% \text{Sc} \quad S(T) = 31.6363nT - 0,03746T + 4.5207 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6852 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$0.1\% \text{Sc} \quad S(T) = 31.6316nT - 0,03742T + 4.5165 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6838 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$0.5\% \text{Sc} \quad S(T) = 31.61378nT - 0,03715T + 4.4896 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6734 \cdot 10^{-8}T^3$$

Результаты расчета энтропии данных сплавов через 50К приведены в таблице 4.3.

Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль·К)
для сплавов системы Zn5Al-Sc

Т, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас.%			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	172.90	187.16	187.12	186.97
350	177.11	192.17	192.13	191.98
400	180.80	196.22	196.17	196.02
450	184.13	199.44	199.38	199.24
500	187.17	201.93	201.87	201.73
550	189.27	203.75	203.68	203.55
600	191.04	204.94	204.86	204.74
650	193.44	205.53	205.45	205.34

Получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn5Al (4.23) и сплавов со скандием, мас.% Sc:

$$0.05\% \text{ Sc} \quad G(T) = -31.6363T(\ln T - 1) + 0,0187T^2 - 1.5075 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.213 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$0.1\% \text{ Sc} \quad G(T) = -31.6316T(\ln T - 1) + 0,0187T^2 - 1.5055 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.21 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$0.5\% \text{ Sc} \quad G(T) = -31.6137T(\ln T - 1) + 0,0185T^2 - 1.4965 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.84 \cdot 10^{-8}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплавов системы Zn5Al-Sc через 25К приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/мол·К)
для сплавов системы Zn5Al-Sc

Т, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас.%			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	-46.72	-46.73	-46.73	-46.84
350	-56.69	-56.71	-52.72	-56.74
400	-67.04	-67.04	-67.05	-67.35
450	-77.76	-77.77	-77.77	-77.83
500	-88.82	-88.83	-88.83	-88.87
550	-88.87	-88.87	-88.88	-88.94
600	-98.44	-98.45	-98.45	-98.65
650	-108.13	108.13	108.15	-108.17

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава Zn55Al, легированного скандием от времени охлаждения (рисунок 4.12) описываются согласно уравнение (4.10) и выражается уравнением для сплавов систем Zn55Al-Sc, мас. %:

$$\text{Zn55Al+0.05Sc} \quad T = 415.7648 * \exp(-0,002784 \tau) + 359.813 * \exp(-1.15 * 10^{-4} \tau)$$

$$\text{Zn55Al+0.1Sc} \quad T = 415.7648 * \exp(-0.00278 \tau) + 359.813 * \exp(-1.15 * 10^{-4} \tau)$$

$$\text{Zn55Al+0.5Sc} \quad T = 568.0064 * \exp(-0,00472 \tau) + 274.2539 * \exp(-1.0211 * 10^{-5} \tau)$$

Дифференцируя уравнение (4.10) по τ , вычислили скорости охлаждения образцов сплавов по уравнению (4.13). Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13) для исследованных сплавов приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13)
для сплава Zn55Al, легированного скандием

Sc, мас. %	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Кс^{-1}	pk , Кс^{-1}
0.0	415.59	2.78	354.50	1.17	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.05	415.76	2.78	359.81	1.15	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.1	415.76	2.78	359.81	1.15	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.5	568.00	4.72	274.25	1.02	2.68	$3.81 \cdot 10^{-2}$

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (4.7) для легированных сплавов скандием. Результаты расчёта изображены на рисунке 4.13.

Используя значения коэффициент теплоотдачи (a , $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$) (4.7) вычислена удельная теплоемкость для сплава Zn55Al (4.17) и легированных сплавов скандием, мас. %:

$$\text{Zn55Al+0.05Sc} \quad C_p = 612.7144 + 0.1277T + 2.3456 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.1763 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$\text{Zn55Al+0.1Sc} \quad C_p = 612.8504 + 0.1279T + 2.3394 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.1584 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$\text{Zn55Al+0.5Sc} \quad C_p = 612.3768 + 0.12891T + 2.3112 \cdot 10^{-4} T^2 - 5.0154 \cdot 10^{-8} T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплава Zn55Al, легированного скандием через 50 К представлены в таблице 4.6.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn55Al (4.20) и легированных сплавов скандием, мас. %:

$$0.05\% \text{Sc} \quad H = 27.67T + 0.00285T^2 + 3.53062 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.844 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{Sc} \quad H = 27.71T + 0.00285T^2 + 3.5306 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.827 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{Sc} \quad H = 27.7835T + 0.0029T^2 + 3.495 \cdot 10^{-6}T^3 - 6.4385 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn55Al-Sc через 50К приведены на рисунке 4.14.

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтропии для сплава Zn55Al (4.22) и легированных сплавов скандием, мас. %:

$$0.05\% \text{Sc} \quad S(T) = 27.67 \ln T + 0.0057T + 5.256 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.792 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.1\% \text{Sc} \quad S(T) = 27.7 \ln T + 0.0057T + 5.285 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.77 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.5\% \text{Sc} \quad S(T) = 27.7835 \ln T + 0.0058T + 5.2425 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.5882 \cdot 10^{-10}T^3$$

Результаты расчета энтропии исследованных сплавов через 50К приведены в таблице 4.7. Видно, что при легировании исходного сплава Zn55Al скандием величины энтропия увеличивается.

Получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn55Al (4.24) и сплавов со скандием, мас. % Sc:

$$0.05\% \text{Sc} \quad G(T) = -27.67 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0028T^2 - 1.7954 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.948 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{Sc} \quad G(T) = -27.7 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0028T^2 - 1.7617 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.943 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{Sc} \quad G(T) = -27.7835 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0029T^2 - 1.7475 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.1463 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn55Al, легированного скандием через 25К представлены в таблице 4.8.

В целом, как видно из таблиц 4.2, 4.3, 4.6, 4.7 и рисунках 4.11, 4.14 с увеличением доли скандия в сплавах Zn5Al и Zn55Al теплоемкость, энтропия и энтальпия увеличиваются, а величина энергии Гиббса при этом уменьшается (таблицы 4.4, 4.8).

Таблица 4.6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплавов системы Zn55Al-Sc

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	671.02	683.66	683.68	684.55
350	684.21	697.72	697.73	698.66
400	698.29	712.62	712.65	713.64
450	713.24	728.35	728.38	729.43
500	720.09	750.01	749.81	749.05
550	745.57	762.10	762.18	763.32
600	762.87	780.05	780.15	781.34
650	780.87	798.66	798.79	800.02

Таблица 4.7. Температурная зависимость энтропии (S, Дж/моль·К) сплавов системы Zn55Al-Sc

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	160.08	159.99	160.16	160.66
350	164.80	164.69	164.87	165.39
400	168.96	168.85	169.03	169.58
450	172.72	172.60	172.78	173.34
500	176.15	176.02	176.21	176.78
550	179.32	179.19	179.38	179.96
600	182.28	182.15	182.34	182.94
650	185.07	184.93	185.12	185.73

Таблица 4.8. Температурная зависимость энергии Гиббса (G, кДж/моль·К) сплавов системы Zn55Al-Sc

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	-39.37	-39.34	-39.39	-39.51
350	-47.49	-47.46	-47.51	-47.67
400	-55.84	-55.80	-55.86	-56.05
450	-64.38	-64.34	-64.41	-64.62
500	-73.11	-73.06	-73.13	-73.38
550	-81.99	-81.94	-82.02	-82.30
600	-91.04	-90.97	-91.06	-91.37
650	-100.2	-100.2	-100.3	-100.6

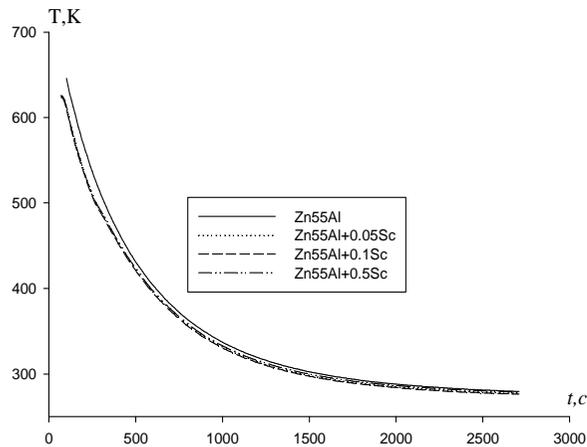


Рисунок 4.12. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов Zn55Al-Sc.

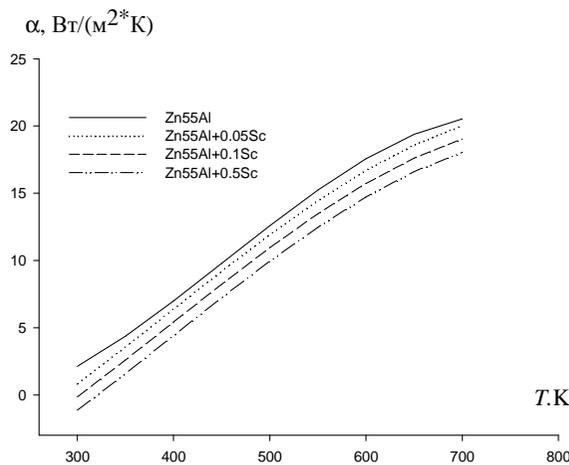


Рисунок 4.13. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Zn55Al-Sc.

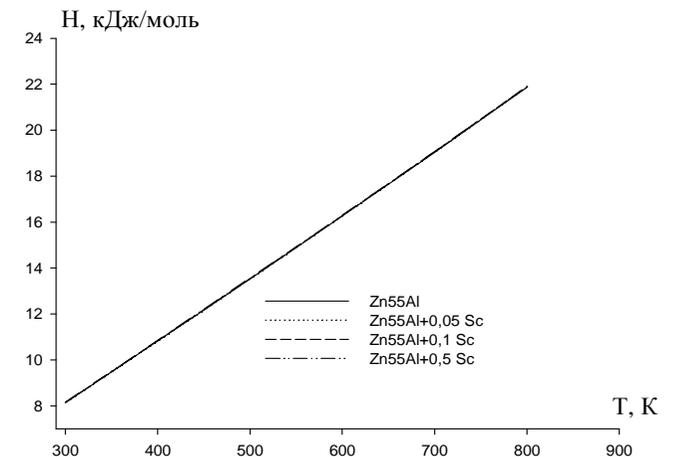


Рисунок 4.14. Температурная зависимость энтальпии сплавов системы Zn55Al-Sc.

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов системы Zn55Al-Y от времени охлаждения выражаются уравнениям:

$$0.05\text{мас.}\% \text{ Y} \quad T = 384.6778 * \exp(-0,00224 \tau) + 289.1683 * \exp(-8.4215 * 10^{-6} \tau)$$

$$0.1\text{мас.}\% \text{ Y} \quad T = 384.6775 * \exp(-0.00224 \tau) + 288.5688 * \exp(-8.4398 * 10^{-6} \tau)$$

$$0.5\text{мас.}\% \text{ Y} \quad T = 401.8542 * \exp(-0,00229 \tau) + 307.3314 * \exp(-3.207 * 10^{-5} \tau)$$

Дифференцируя уравнение (4.10) по τ , получаем уравнение (4.13) для определения скорости охлаждения сплавов системы Zn55Al-Y. Значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13) для исследованных сплавов (коэффициент регрессии не менее 0.998) приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13)

для сплавов системы Zn55Al-Y

Y, мас.%	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
0.0	415.59	2.78	354.50	1.17	1.15	$4.14 \cdot 10^{-3}$
0.05	384.67	2.24	289.16	8.42	1.15	$4.13 \cdot 10^{-3}$
0.1	384.67	2.24	288.56	8.43	2.68	$3.78 \cdot 10^{-3}$
0.5	401.85	2.29	307.33	3.20	2.68	$3.81 \cdot 10^{-3}$

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов системы Zn55Al-Y были использованы $\alpha(T)$ для исходного сплава Zn55Al по уравнению (4.15). С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющейся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава Zn55Al и иттрия [40] получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для исходного сплава Zn55Al (4.17) и иттрия:

$$C_p^Y = 281.6429 + 0.0384T + 6.1905 \cdot 10^{-5} T^2 - 5.879 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (R=1,000)$$

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов согласно (4.7) вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Zn55Al, легированного иттрием различной концентрации. Результаты расчёта изображены на рисунке 4.15.

Используя значения коэффициент теплоотдачи (4.7) была вычислена удельная теплоемкость сплава Zn55Al (4.17) и легированных сплавов иттрием,

мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\text{Y} \quad C_p = 612.9762 + 0.1284T + 2.3397 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1765 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\text{Y} \quad C_p = 612.9597 + 0.1292T + 2.3329 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1589 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\text{Y} \quad C_p = 612.8281 + 0.135T + 2.278 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.0176 \cdot 10^{-8}T^3$$

Вычисленные значения C_p для указанных сплавов через 50К представлены в таблице 4.10, который показывает рост величины удельной теплоемкости исходного сплава Zn55Al при легированием иттрием сплава 0.05-0.5 мас. %.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn55Al (4.20) и легированных иттрием сплавов, мас. %:

$$0.05\% \text{Y} \quad H = 27.6558T + 0.00285T^2 + 3.52 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.8427 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{Y} \quad H = 27.6551T + 0.0029T^2 + 3.511 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.823 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{Y} \quad H = 27.6753T + 0.003T^2 + 3.7134 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.8883 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn55Al-Y через 50К изображены на рисунке 4.16. Полученные данные подтверждают увеличению величины энтропии легированных иттрием сплавов.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn55Al (4.22) и сплавов содержащих иттрий, мас. %:

$$0.05\% \text{Y} \quad S(T) = 27.6558 \ln T + 0.0057T + 5.28 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.79 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.1\% \text{Y} \quad S(T) = 27.6551 \ln T + 0.0058T + 5.2665 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.764 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.5\% \text{Y} \quad S(T) = 27.6753 \ln T + 0.006T + 5.14 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.553 \cdot 10^{-10}T^3$$

Результаты расчета величины энтропии сплава Zn55Al, легированного иттрием через 50К приведены в таблице 4.11.

Получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn55Al (4.24) и сплавов содержащих иттрий, мас. %:

$$0.05\% \text{Y} \quad G(T) = -27.6558 \cdot T(\ln T - 1) - 0.00285T^2 - 1.76 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9473 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{Y} \quad G(T) = -27.6551 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0029T^2 - 1.7555 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.941 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{Y} \quad G(T) = -27.6753 \cdot T(\ln T - 1) - 0.003T^2 - 1.7134 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.8883 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости G(T) для сплавов системы Zn55Al-Y через 25К представлены в таблице 4.12.

Таблица 4.10. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплава Zn55Al с иттрием

T, К	Содержание иттрия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	671.02	671.16	671.32	682.48
350	684.21	684.36	684.55	685.83
400	698.29	698.46	698.66	709.06
450	713.24	713.42	713.64	715.14
500	729.01	729.20	729.43	731.01
550	745.57	745.76	746.01	747.64
600	762.87	763.06	763.32	775.00
650	780.87	781.07	781.34	783.04

Таблица 4.11. Температурная зависимость энтропии (S, Дж/моль·К) сплава Zn55Al с иттрием

T, К	Содержание иттрия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	160.08	159.91	159.93	164.10
350	164.80	164.61	164.64	164.82
400	168.96	168.77	168.81	171.99
450	172.72	172.52	172.56	172.75
500	176.15	175.94	175.98	186.18
550	179.32	179.11	179.15	179.36
600	182.28	182.06	182.12	184.32
650	185.07	184.85	184.90	185.12

Таблица 4.12. Температурная зависимость энергии Гиббс (G, кДж/моль·К) сплава Zn55Al с иттрием

T, К	Содержание иттрия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	-39.37	-39.33	-39.33	-39.37
350	-47.49	-47.44	-47.45	-47.49
400	-55.84	-55.78	-55.79	-55.84
450	-64.38	-64.31	-64.32	-64.39
500	-73.11	-73.03	-73.04	-73.11
550	-81.99	-81.90	-81.92	-82.00
600	-91.04	-90.93	-90.95	-91.04
650	-100.2	-100.1	-100.1	-100.2

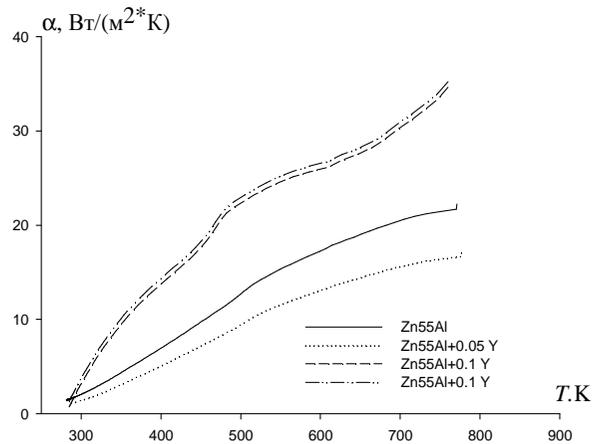


Рисунок 4.15. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Zn55Al, легированного иттрием.

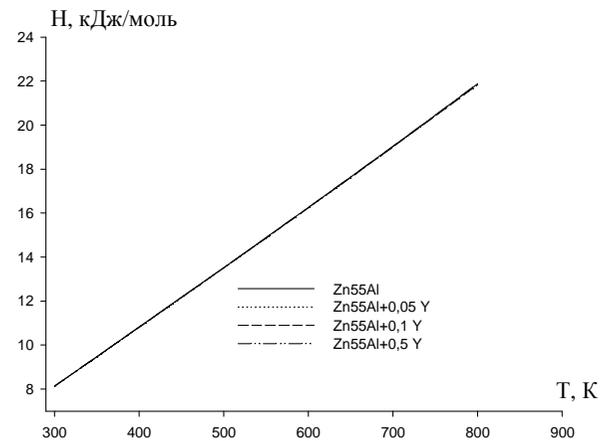


Рисунок 4.16. Температурная зависимость энтальпии сплава Zn55Al, легированного иттрием.

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов Zn5Al-Er были использованы $\alpha(T)$ для сплава Zn5Al (4.14). С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава Zn5Al и эрбия [40] получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава Zn5Al (4.16) и эрбия: $C_p^{Er} = 163.1429 - 0.0177T + 1.5476 \cdot 10^{-5}T^2 - 2.7778 \cdot 10^{-8}T^3$ ($R_{\text{пер.}}=1,000$)

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения согласно (4.7) вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (a , Вт/К·м²) сплавов. Результаты расчёта приведены в таблице 4.13.

Используя значения коэффициент теплоотдачи (4.7) была вычислена удельная теплоемкость для сплава Zn5Al (4.16) и сплавов системы Zn5Al-Er, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Er} \quad C_p = 484.0666 - 0.5736T + 1.3839 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7392 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.1Er} \quad C_p = 484.8561 - 0.5733T + 1.3892 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7352 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.5Er} \quad C_p = 484.5719 - 0.5709T + 1.3776 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7031 \cdot 10^{-7}T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплавов системы Zn5Al-Er через 50К представлены в таблице 4.14.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn5Al (4.19) и сплавов с эрбием, мас. % Er:

$$0.05\% \text{Er} \quad H(T) = H(0) + 31.6595T - 0.01875T^2 + 3.052 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.0622 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$0.1\% \text{Er} \quad H(T) = H(0) + 31.6316T - 0.01876T^2 + 3.0181 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2658 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$0.5\% \text{Er} \quad H(T) = H(0) + 31.782T - 0.01875T^2 + 3.0728 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2683 \cdot 10^{-8}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn5Al-Er через 50К изображены на рисунке 4.17.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn5Al (4.21) и сплавов с эрбием, мас. %:

$$0.05\% \text{Er} \quad S(T) = 31.6595 \ln T - 0.03751T + 4.526 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6874 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$0.1\% \text{Er} \quad S(T) = 31.6732 \ln T - 0.03752T + 4.5272 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6878 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$0.5\% \text{Er} \quad S(T) = 31.61378 \ln T - 0.03715T + 4.4896 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6734 \cdot 10^{-8}T^3$$

Результаты расчета энтропии сплава Zn5Al, легированного эрбием через 50К приведены в таблице 4.15. Видно, что с ростом температуры и концентрации легирующего компонента энтропия исходного сплава увеличивается.

Получены следующие уравнения для температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn5Al (4.23) и сплавов с эрбием, мас. %:

$$0.05\% \text{ Er} \quad G(T) = -31.6595T(\ln T - 1) + 0,01875T^2 - 1.508 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.219 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.1\% \text{ Er} \quad G(T) = -31.6732T(\ln T - 1) + 0,01876T^2 - 1.5019 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.22 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$0.5\% \text{ Er} \quad G(T) = -31.782T(\ln T - 1) + 0,01875T^2 - 1.4936 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.227 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплавов системы Zn5Al-Er через 25К представлены на рисунке 4.18.

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов системы Zn55Al-Er от времени охлаждения (рисунок 4.24) согласно (4.7) в интервале температур 300÷650 К с хорошей точностью описываются уравнениям для сплава Zn55Al (4.15) и сплавов с эрбием, мас. %:

$$0.05\text{Er} \quad T = 415.7978 * \exp(-0,002254 \tau) + 343.2683 * \exp(-1.1815 * 10^{-6} \tau)$$

$$0.1\text{Er} \quad T = 415.8275 * \exp(-0.00225 \tau) + 348.5688 * \exp(-1.1998 * 10^{-6} \tau)$$

$$0.5\text{Er} \quad T = 401.8542 * \exp(-0,00228 \tau) + 357.3314 * \exp(-1.207 * 10^{-5} \tau)$$

Дифференцируя уравнение (4.10) по τ , получаем уравнение (4.13) для определения скорости охлаждения сплавов системы Zn55Al-Er. Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи ($\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2$). Результаты расчёта изображены на рисунке 4.20.

Используя значения коэффициент теплоотдачи $a(\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2)$ (4.1) была вычислена удельная теплоемкость для сплава Zn55Al (4.17) и сплавов системы Zn55Al-Er, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\text{Er} \quad C_p = 612,7677 + 0.1276T + 2.3454 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1902 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\text{Er} \quad C_p = 612,2428 + 0.1276T + 2.344 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1862 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\text{Er} \quad C_p = 612,709 + 0.1271T + 2.334 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1543 \cdot 10^{-8}T^3$$

Вычисленные значения удельной теплоемкости C_p для сплавов системы Zn55Al-Er через 50К представлены в таблице 4.16. Так, добавки эрбия в пределах 0.05-0.5 мас. % несколько уменьшают удельной теплоемкости исходного сплава

Таблица 4.13. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) сплавов системы Zn5Al-Er

T, К	Содержание эрбия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	1.09	1.29	1.34	1.39
350	3.21	3.61	3.65	3.94
400	5.08	5.49	5.53	6.04
450	6.73	7.04	7.07	7.79
500	8.14	8.34	8.38	9.28
550	9.35	9.50	9.54	10.59
600	10.36	10.62	10.65	11.83
650	11.17	11.79	11.81	13.08

Таблица 4.14. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплавов системы Zn5Al-Er

T, К	Содержание эрбия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	415.71	415.59	415.47	415.91
350	419.73	419.60	419.48	418.49
400	426.60	426.47	426.34	426.83
450	435.74	435.61	435.48	434.44
500	446.59	446.45	446.32	446.43
550	458.55	458.41	458.26	457.14
600	471.04	470.89	470.75	469.58
650	483.49	483.34	483.19	481.98

Таблица 4.15. Температурная зависимость энтропии (S , Дж/моль·К) сплавов системы Zn5Al-Er

T, К	Содержание эрбия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	172.90	172.94	173.02	172.95
350	177.11	177.15	177.23	177.88
400	180.80	180.84	180.92	180.80
450	184.13	184.16	184.24	184.94
500	187.17	187.20	187.28	187.19
550	189.93	190.02	190.11	190.83
600	192.58	192.67	192.75	191.09
650	195.07	195.16	195.25	196.00

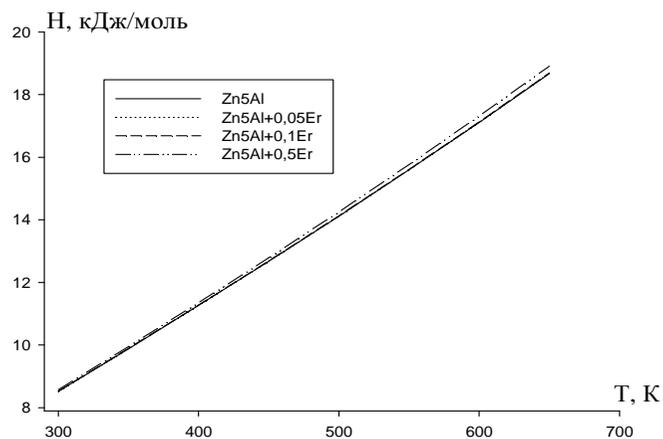


Рисунок 4.17. Температурная зависимость энтальпии сплава Zn5Al, легированного эрбием.

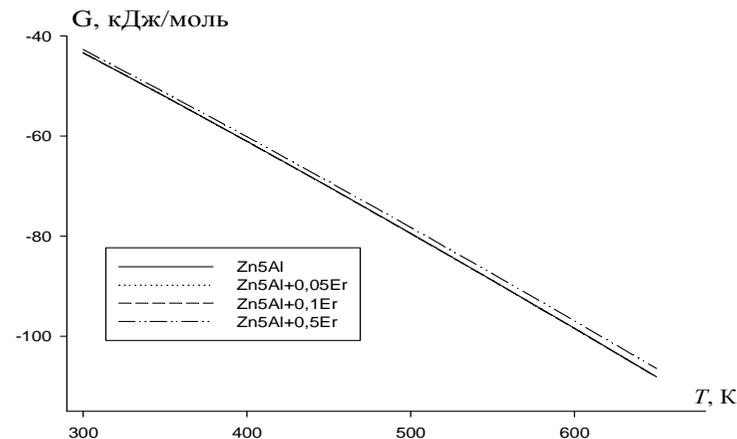


Рисунок 4.18. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава Zn5Al, легированного эрбием.

Zn55Al. Отмечается, что с ростом температуры как для нелегированного сплава, так и для легированных эрбием сплавов эта величина увеличивается.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn55Al (4.20) и сплавов легированных эрбием, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\text{Er} \quad H = 27.7097T + 0.00285T^2 + 3.535 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.8675 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\% \text{Er} \quad H = 27.64T + 0.00285T^2 + 3.5233 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.8512 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\% \text{Er} \quad H = 27.4855T + 0.00285T^2 + 3.5 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.7997 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn55Al-Er через 50К показаны на рисунке 4.26.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn55Al (4.22) и сплавов содержащих эрбий, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\text{Er} \quad S(T) = 27.709 \ln T + 0.0057T + 5.3025 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.8233 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\text{Er} \quad S(T) = 27.64 \ln T + 0.0057T + 5.285 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.801 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\text{Er} \quad S(T) = 27.455 \ln T + 0.0057T + 5.25 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.733 \cdot 10^{-10}T^3$$

Результаты расчета энтропии исследованных сплавов через 50К приведены в таблице 4.17.

Получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn55Al (4.24) и сплавов, легированных эрбием, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\text{Er} \quad G(T) = -27.709 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0057T^2 - 1.7675 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9558 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\text{Er} \quad G(T) = -27.647 \cdot T(\ln T - 1) - 0.00285T^2 - 1.7617 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9498 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\text{Er} \quad G(T) = -27.4855 \cdot T(\ln T - 1) - 0.00285T^2 - 1.75 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9333 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава Zn55Al, легированного эрбием через 25К представлены в таблице 4.20.

В целом, проведенные исследования показала, что с ростом температуры и добавок легирующих компонентов (Sc, Y, Er) в пределах 0.05-0.5 мас. % удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличивается, а значения энергии Гиббса при этом уменьшается. Также показано, что эрбий в диапазоне изученных концентрации и температуры несколько уменьшают удельной теплоемкости исходных цинк-алюминиевых сплавов.

Таблица 4.16. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплавов системы Zn55Al-Er

Т, К	Содержание эрбия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	671.02	670.22	670.45	670.75
350	684.21	683.39	683.58	683.93
400	698.29	697.47	697.59	698.01
450	713.24	712.40	712.47	712.95
500	720.09	705.88	704.33	700.85
550	745.57	744.64	744.70	745.26
600	762.87	761.86	761.98	762.55
650	780.87	779.78	779.97	780.55

Таблица 4.17. Температурная зависимость энтропии (S , Дж/моль·К) сплавов системы Zn55Al-Er

Т, К	Содержание эрбия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	160.08	160.21	159.82	158.76
350	164.80	164.93	164.52	163.43
400	168.96	169.10	168.68	167.57
450	172.72	172.85	172.42	171.29
500	176.15	176.28	175.85	174.69
550	179.32	179.45	179.01	177.83
600	182.28	182.41	181.97	180.77
650	185.07	185.20	184.75	183.54

Таблица 4.18. Температурная зависимость энергии Гиббс (G , кДж/моль·К) сплавов системы Zn55Al-Er

Т, К	Содержание эрбия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	0.0	0.05	0.1	0.5
300	-39.37	-39.42	-39.46	-39.35
350	-47.49	-47.43	-47.58	-47.88
400	-55.84	-55.87	-55.90	-55.80
450	-60.09	-65.01	-64.29	-63.92
500	-68.72	-73.88	-73.00	-68.68
550	-77.53	-82.92	-81.88	-81.41
600	-86.50	-92.13	-90.91	-86.48
650	-100.2	-100.1	-100.5	-101.2

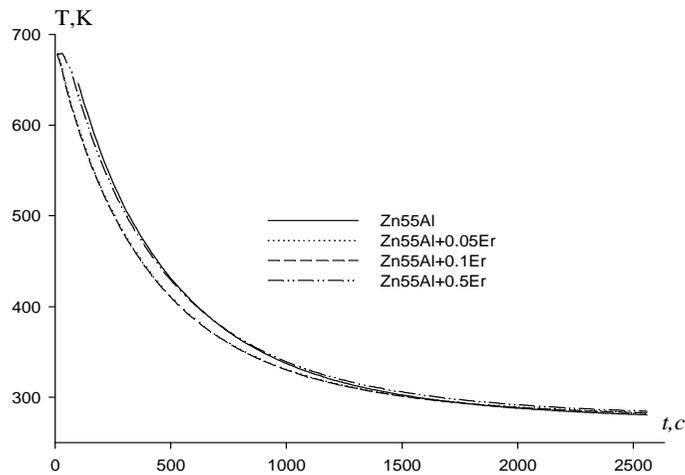


Рисунок 4.19. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов Zn55Al-Er.

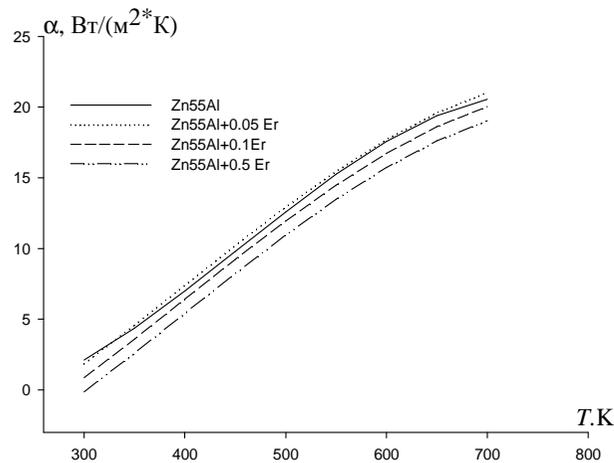


Рисунок 4.20. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов Zn55Al-Er.

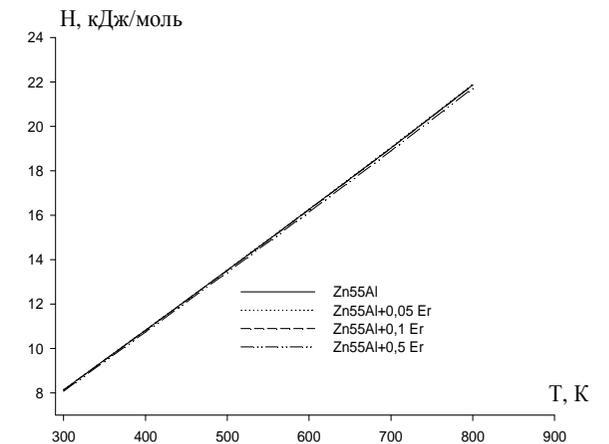


Рисунок 4.21. Температурная зависимость энтальпии для сплавов системы Zn55Al-Er.

**4.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции
цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных
церием, празеодимом и неодимом**

*Теплофизические свойства и термодинамические функции
сплава Zn5Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы*

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава Zn5Al с церием представлены на рисунке 4.22.

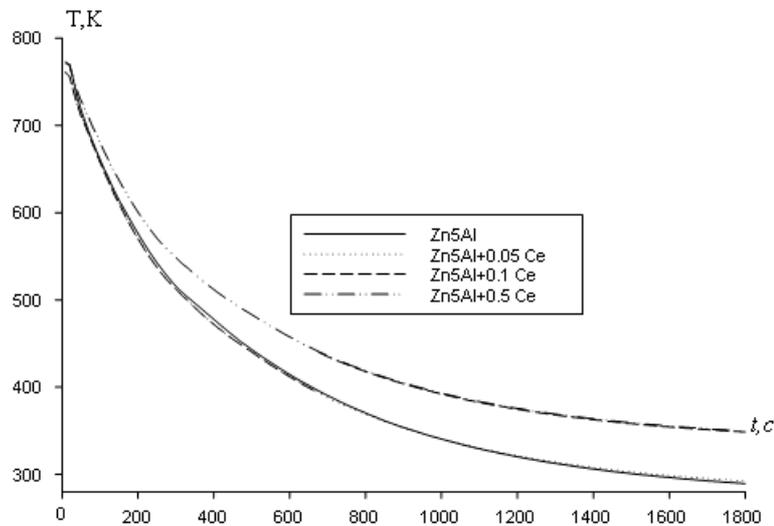


Рисунок 4.22. График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (t) для сплава Zn5Al, легированного церием.

Дифференцируя уравнение (4.10) по τ , получаем уравнение (4.13) для определения скорости охлаждения сплава Zn5Al с церием (рисунок 4.23). Вычисленные значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение для исследованных сплавов приведены в таблице 4.19. Коэффициент $R_{\text{регр}}$ составляет 0.998.

Таблица 4.19

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13)
для сплава Zn5Al с церием

Се, мас.%	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
-	418.71	2.19	297.48	2.46	0.91	$7.32 \cdot 10^{-3}$
0.05	384.73	2.25	297.16	8.45	0.86	$5.43 \cdot 10^{-3}$
0.1	384.77	2.11	280.56	7.46	0.77	$2.47 \cdot 10^{-3}$
0.5	406.85	2.27	311.33	3.21	0.92	$9.83 \cdot 10^{-3}$

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава Zn5Al и церия [40] получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава Zn5Al (4.16) и церия: $C_p^{Ce} = 113.4286 + 0.3276T - 3.3571 \cdot 10^{-4}T^2 + 1.6667 \cdot 10^{-7}T^3$

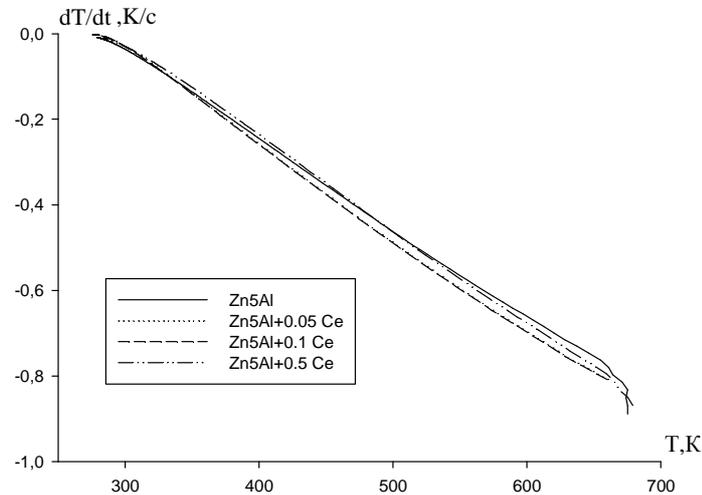


Рисунок 4.23. Температурная зависимость скорости охлаждения сплава Zn5Al, легированного церием.

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплавов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) для сплава Zn5Al с церием. Результаты расчёта представлены в таблице 4.20.

Таблица 4.20

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Zn5Al с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве Zn5Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	1.09	0.93	0.93	1.07
325	2.18	2.03	2.03	2.24
350	3.21	3.12	3.12	3.42
375	4.18	4.17	4.17	4.59
400	5.08	5.18	5.18	5.72
425	5.93	6.16	6.16	6.80
450	6.73	7.08	7.08	7.82
475	7.46	7.94	7.94	8.75
500	8.14	8.73	8.73	9.57

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) была вычислена удельная теплоемкость образцов уравнением для сплава Zn5Al (4.16) и легированных церием сплавов мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Ce} \quad C_p = 483.9917 - 0.5734T + 1.3837 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7385 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.1Ce} \quad C_p = 483.8064 - 0.5730T + 1.3829 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7338 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.5Ce} \quad C_p = 483.3234 - 0.5694T + 1.3760 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.6962 \cdot 10^{-7}T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплава Zn5Al с церием через 50К представлены на рисунке 4.24.

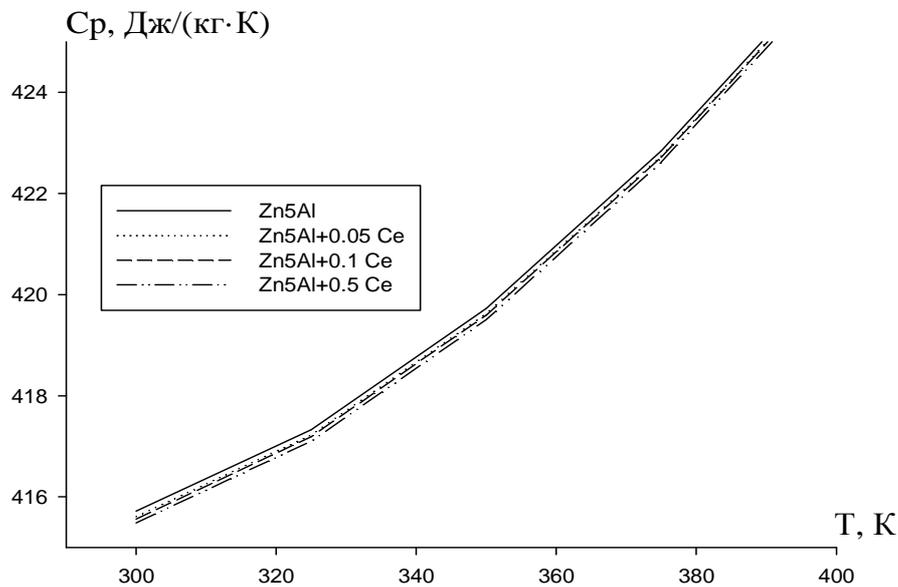


Рисунок 4.24. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплава Zn5Al, легированного церием.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn5Al (4.19) и легированных церием сплавов, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Ce} \quad H = 31.6482T - 0.0187T^2 + 3.016 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.265 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.1Ce} \quad H = 31.6554T - 0.0187T^2 + 3.013 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2650 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.5Ce} \quad H = 31.703T - 0.0184T^2 + 3.0148 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2646 \cdot 10^{-8}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплава Zn5Al с церием через 25К приведены на рисунке 4.25.

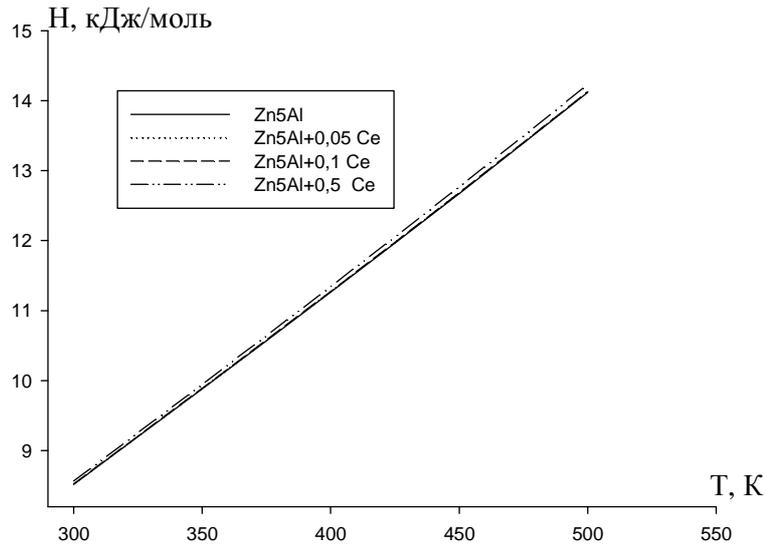


Рисунок 4.25. Температурная зависимость энтальпии для сплава Zn5Al, легированного церием.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn5Al (4.21) и сплавов с церием, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Ce} \quad S(T) = 31.6482 \ln T - 0.0374T + 4.524 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6867 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.1Ce} \quad S(T) = 31.6554 \ln T - 0.0374T + 4.52 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6867 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.5Ce} \quad S(T) = 31.703 \ln T - 0.0374T + 4.5222 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6862 \cdot 10^{-8} T^3$$

Результаты расчета энтропии исследованных сплавов через 25К приведены в таблице 4.21.

Таблица 4.21

Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль К) для сплава Zn5Al с церием

T, К	Содержание церия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	172.90	172.91	172.95	183.22
325	175.08	175.09	175.13	175.41
350	177.11	177.12	177.16	177.44
375	179.01	179.02	179.06	179.35
400	180.80	180.82	180.85	181.14
450	184.13	182.52	182.56	182.85
475	185.68	184.14	184.18	184.47
500	187.17	185.69	185.73	196.03

Получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn5Al (4.23) и сплавов с церием, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Ce} \quad G(T) = -31.6482 \cdot T(\ln T - 1) + 0.0187T^2 - 1.508 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.217 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.1Ce} \quad G(T) = -31.6554 \cdot T(\ln T - 1) + 0.0187T^2 - 1.507 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.2665 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.5Ce} \quad G(T) = -31.703 \cdot T(\ln T - 1) + 0.0184T^2 - 1.5074 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.216 \cdot 10^{-9}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для легированных церием сплавов через 50К приведены в таблице 4.22.

Таблица 4.22

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/мол·К)
для сплава Zn5Al с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	-46.72	-46.72	-46.73	-46.79
325	-51.65	-51.65	-51.66	-51.70
350	-56.69	-56.68	-56.70	-56.74
375	-61.82	-61.81	-61.83	-61.87
400	-67.04	-67.04	-67.05	-67.20
450	-72.35	-72.35	-72.36	-72.41
475	-77.76	-77.75	-77.77	-77.82
500	-83.25	-83.24	-83.25	-85.75

Проведенные исследования показала, что с ростом температуры удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается (рисунки 4.24, 4.25 и таблицы 4.21, 4.22).

По выше описанной в параграфе 4.1 методике были сняты кривые зависимости скорости охлаждения образцов сплава Zn5Al с празеодимом от времени. Для определения скорости охлаждения сплавов путём дифференцирования (4.10) получены уравнения (4.13). Зависимость скорости охлаждения сплава Zn5Al, содержащего празеодимом от температуры представлены на рисунке 4.26.

Для вычисления удельной теплоемкости образцов сплавов были использованы значения $\alpha(T)$ сплава Zn5Al (4.14). Далее по рассчитанным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплава вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²). Результаты расчёта для сплава Zn5Al, легированного празеодимом представлены на рисунке 4.27.

Получены следующие уравнения температурной зависимости теплоемкости для сплава Zn5Al (4.16) и празеодима:

$$C_p^{\text{Pr}} = 95.2619 + 0.4487T - 6.1746 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.7963 \cdot 10^{-7}T^3$$

Используя значений скорости охлаждения и $\alpha(T)$ образцов вычислили удельная теплоемкость сплавов по уравнению для Zn5Al (4.16) и сплавов с празеодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Pr} \quad C_p = 483.9826 - 0.5734T + 1.3836 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7374 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.1Pr} \quad C_p = 483.8365 - 0.5721T + 1.3797 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7071 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.5Pr} \quad C_p = 482.2325 - 0.5682T + 1.3746 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.6855 \cdot 10^{-7}T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплава Zn5Al с празеодимом через 50К представлены в таблице 4.23.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18).

Интегрируя уравнения (4.18) получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn5Al (4.19) и сплавов с празеодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Pr} \quad H(T) = H(0) + 31.6476T - 0.0187T^2 + 3.015 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2648 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.1Pr} \quad H(T) = H(0) + 31.6574T - 0.0187T^2 + 3.009 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2606 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.5Pr} \quad H(T) = H(0) + 31.6971T - 0.0186T^2 + 3.0117 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2629 \cdot 10^{-8}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплава Zn5Al с празеодимом через 25К приведены на рисунок 4.28.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn5Al (4.21) и сплавов с празеодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Pr} \quad S(T) = 31.6476 \ln T - 0.03749T + 4.5235 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6864 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.1Pr} \quad S(T) = 31.6574 \ln T - 0.0374T + 4.5135 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6809 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.5Pr} \quad S(T) = 31.6971 \ln T - 0.0373T + 4.5176 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6838 \cdot 10^{-8} T^3$$

Результаты расчета энтропии легированных празеодимом сплавов через 50К приведены в таблице 4.24.

Интегрируя уравнения по молярной теплоёмкости (4.18) получили следующие уравнения для температурной зависимости энергии Гиббса сплава Zn5Al (4.23) и сплавов с празеодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Pr} \quad G(T) = -31.6476 \cdot T(\ln T - 1) + 0.0187T^2 - 1.5085 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.216 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.1Pr} \quad G(T) = -31.6574 \cdot T(\ln T - 1) + 0.0187T^2 - 1.5045 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.149 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$\text{Zn5Al+0.5Pr} \quad G(T) = -31.6971 \cdot T(\ln T - 1) + 0.0186T^2 - 1.5059 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.209 \cdot 10^{-9} T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости энергии Гиббса для легированных празеодимом сплавов через 50К приведены в таблице 4.22.

Как видно из рисунка 4.28 и таблицы 4.31 с увеличением доли празеодима в сплаве Zn5Al значение энтропии и энтальпия увеличиваются, а величины энергия Гиббса и теплоемкость при этом уменьшаются (таблицы 4.23 и 4.25).

Экспериментально получены кривые охлаждения образцов сплава от времени и по уравнению (4.13) вычислены скорости охлаждения исследуемых сплавов. Кривые $dT/dt-T$ для сплава Zn5Al с неодимом представлены на рисунке 4.29.

Далее по рассчитанным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения сплава вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи тройных сплавов Zn-Al-Nd. Результаты расчёта приведены в таблице 4.26.

Далее после обработки литературных и экспериментальных данных получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава Zn5Al (4.16) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al+0.05Nd} \quad C_p = 484.0173 - 0.5736T + 1.3839 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.7364 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.1Nd} \quad C_p = 484.8574 - 0.5732T + 1.3832 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.7295 \cdot 10^{-7} T^3$$

$$\text{Zn5Al+0.5Nd} \quad C_p = 484.5787 - 0.5706T + 1.3776 \cdot 10^{-3} T^2 - 7.6749 \cdot 10^{-7} T^3$$

Таблица 4.23. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплава Zn5Al с празеодимом

T, K	Содержание празеодима в сплаве Zn5Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	415.71	415.60	415.47	416.74
325	417.33	417.21	417.18	416.38
350	419.73	419.61	419.57	418.80
375	422.84	422.72	422.68	421.93
400	426.60	426.48	426.32	428.70
450	435.74	435.62	435.55	434.86
475	440.99	440.87	440.79	440.11
500	446.59	447.87	447.42	447.64

Таблица 4.24. Температурная зависимость энтропии (S, Дж/моль·К) сплава Zn5Al с празеодимом

T, K	Содержание празеодима в сплаве Zn5Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	172.90	172.91	172.96	173.23
325	175.08	175.09	175.14	175.40
350	177.11	177.12	177.17	177.44
375	179.01	179.02	179.07	179.34
400	180.80	180.81	180.86	181.14
450	184.13	184.14	184.18	184.47
475	185.68	185.69	185.73	186.03
500	187.17	187.18	187.22	188.52

Таблица 4.25. Температурная зависимость энергии Гиббс (G, кДж/моль·К) сплава Zn5Al с празеодимом

T, K	Содержание празеодима в сплаве Zn5Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	-46.72	-46.71	-46.73	-46.78
325	-51.65	-51.65	-51.66	-51.72
350	-56.69	-56.68	-56.70	-56.75
375	-61.82	-61.81	-61.83	-61.89
400	-67.04	-67.04	-67.06	-67.14
450	-72.35	-72.35	-72.37	-72.44
475	-77.76	-77.75	-77.77	-77.84
500	-83.25	-83.24	-83.26	-85.34

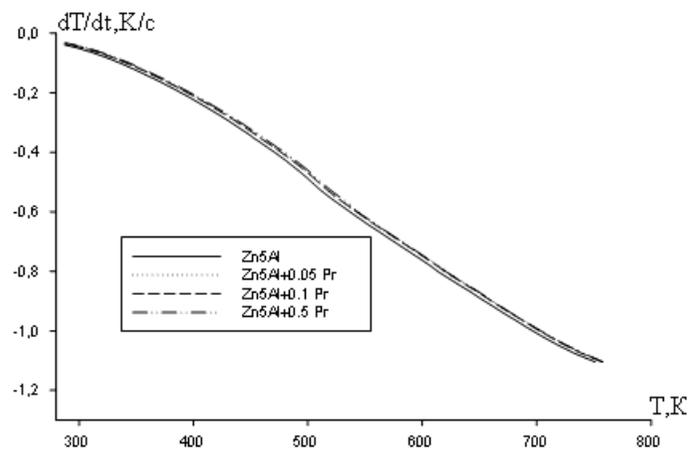


Рисунок 4.26. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава Zn5Al с празеодимом.

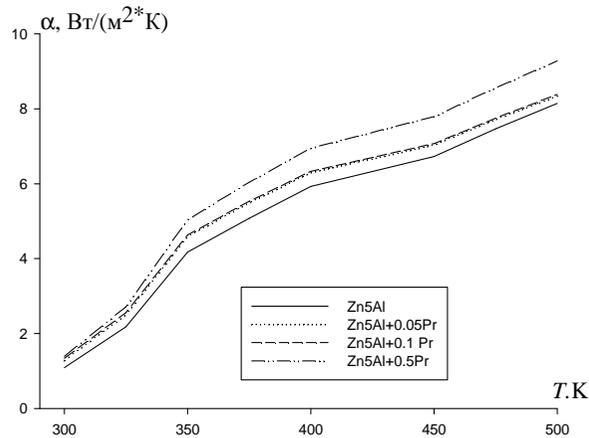


Рисунок 4.27. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Zn5Al с празеодимом.

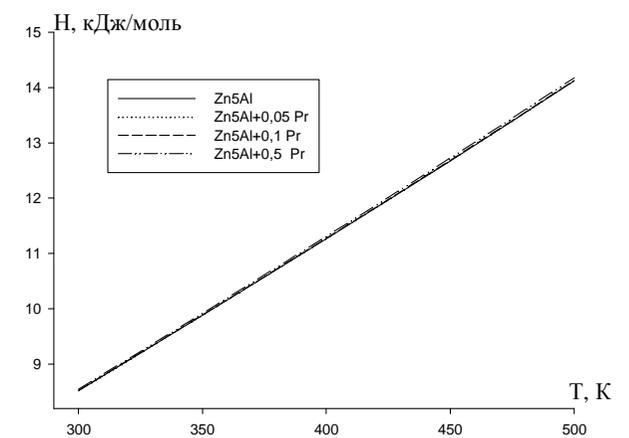


Рисунок 4.28. Температурная зависимость энтальпии сплава Zn5Al с празеодимом.

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава Zn5Al с неодимом представлены в таблице 4.24.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn5Al (4.19) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al} + 0.05\text{Nd} \quad H(T) = H(0) + 31.6498T - 0.0187T^2 + 3.0164 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2647 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$\text{Zn5Al} + 0.1\text{Nd} \quad H(T) = H(0) + 31.6587T - 0.0187T^2 + 3.0166 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2643 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$\text{Zn5Al} + 0.5\text{Nd} \quad H(T) = H(0) + 31.7198T - 0.0187T^2 + 3.0183 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2611 \cdot 10^{-8}T^4$$

Рассчитанные значения энтальпии сплава Zn5Al, легированного неодимом представлены в таблице 4.25.

Температурная зависимость энтропии описывается следующим уравнением для сплава Zn5Al (4.21) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al} + 0.05\text{Nd} \quad S(T) = 31.6498 \ln T - 0,0375T + 4.5246 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6862 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn5Al} + 0.1\text{Nd} \quad S(T) = 31.6585 \ln T - 0,0375T + 4.5249 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6858 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn5Al} + 0.5\text{Nd} \quad S(T) = 31.7198 \ln T - 0,0375T + 4.5274 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6815 \cdot 10^{-8}T^3$$

Зависимость энтропии сплава Zn5Al с неодимом от температуры через 25К изображены на рисунке 4.30. Видно, что с ростом температуры и концентрации неодима в сплаве Zn5Al энтропия увеличивается.

Температурная зависимость энергии Гиббса для исследуемых образцов выражается уравнением для сплава Zn5Al (4.23) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn5Al} + 0.05\text{Nd} \quad G(T) = -31.6498T(\ln T - 1) + 0,0187T^2 - 1.5082 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.215 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$\text{Zn5Al} + 0.1\text{Nd} \quad G(T) = -31.6587T(\ln T - 1) + 0,0187T^2 - 1.5083 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.215 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$\text{Zn5Al} + 0.5\text{Nd} \quad G(T) = -31.7198T(\ln T - 1) + 0,0187T^2 - 1.5091 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.204 \cdot 10^{-9}T^4$$

Зависимость энергии Гиббса от температуры для сплава Zn5Al, содержащего неодимом через 50К приведены на рисунке 4.31. Видно, что с ростом температуры и содержания неодима величина энергии Гиббса исходного сплава Zn5Al уменьшается.

Таблица 4.26. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) сплава Zn5Al с неодимом

Т, К	Содержание неодима в сплаве Zn5Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	1.09	0.93	0.94	1.08
325	2.18	2.03	2.03	2.25
350	3.21	3.13	3.13	3.43
375	4.18	4.18	4.18	4.60
400	5.08	5.19	5.19	5.73
450	6.73	7.09	7.10	7.83
475	7.46	7.95	7.96	8.76
500	8.14	8.73	8.74	9.58

Таблица 4.27. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплава Zn5Al с неодимом

Т, К	Содержание неодима в сплаве Zn5Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	415.71	414.60	415.52	416.31
325	417.33	416.21	417.13	415.95
350	419.73	418.62	419.54	418.37
375	422.84	421.73	422.66	421.51
400	426.60	425.49	426.42	427.29
450	435.74	434.64	435.58	434.49
475	440.99	439.89	440.83	439.77
500	446.59	445.49	446.44	447.40

Таблица 4.28. Температурная зависимость энтальпии (Н, кДж/моль·К) сплава Zn5Al с неодимом

Т, К	Содержание неодима в сплаве Zn5Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	8.52	8.52	8.53	8.55
325	9.20	9.21	9.21	9.23
350	9.88	9.89	9.89	9.92
375	10.57	10.58	10.58	10.61
400	11.26	11.27	11.28	11.30
450	12.67	12.69	12.69	12.72
475	13.39	13.40	13.41	13.44
500	14.12	14.13	14.13	14.17

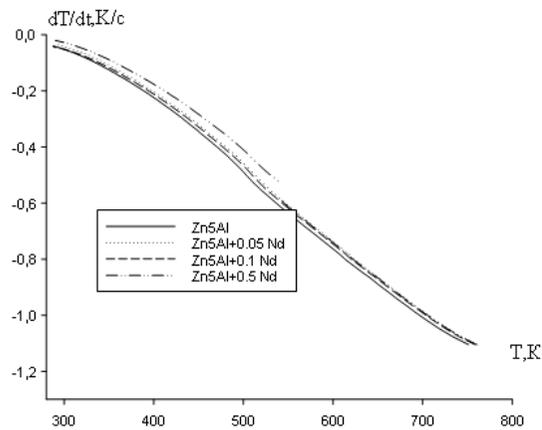


Рисунок 4.29. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава Zn5Al с неодимом.

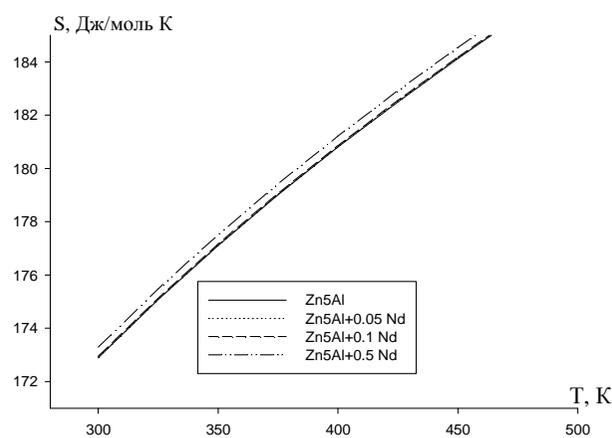


Рисунок 4.30. Температурная зависимость энтропии для сплава Zn5Al с неодимом.

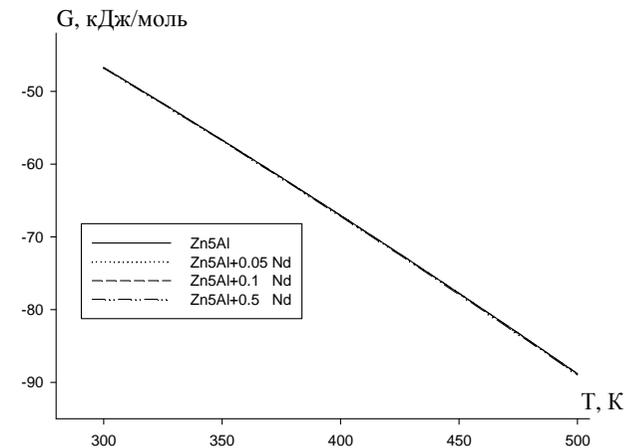


Рисунок 4.31. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава Zn5Al с неодимом.

*Теплофизические свойства и термодинамические функции
сплава Zn55Al, легированного РЗМ цериевой подгруппы*

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава Zn55Al с церием представлены на рисунке 4.32.

Дифференцируя уравнение (4.10) по τ , получаем уравнение (4.13) для определения скорости охлаждения сплавов Zn55Al с церием (рисунок 4.33). Вычисленные значения a , b , p , k , ab , pk в уравнение для исследованных сплавов приведены в таблице 4.29. Коэффициент $R_{\text{перг}}$ составляло 0.998.

Таблица 4.29

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13)
для сплава Zn55Al с церием

Ce, мас.%	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
-	415.59	2.78	354.50	1.17	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.05	413.84	2.78	349.40	1.02	1.15	$3.56 \cdot 10^{-2}$
0.1	391.47	3.03	375.57	1.49	1.18	$5.59 \cdot 10^{-2}$
0.5	391.51	3.03	376.53	1.48	1.18	$5.57 \cdot 10^{-2}$

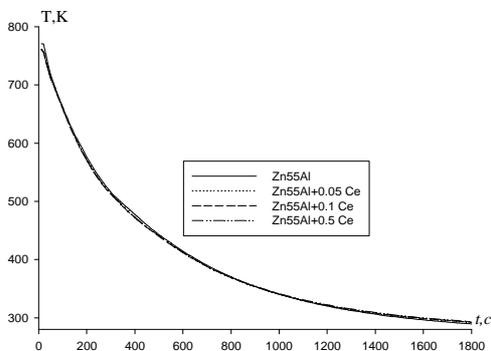


Рисунок 4.32. График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (t) для сплава Zn55Al, легированного церием.

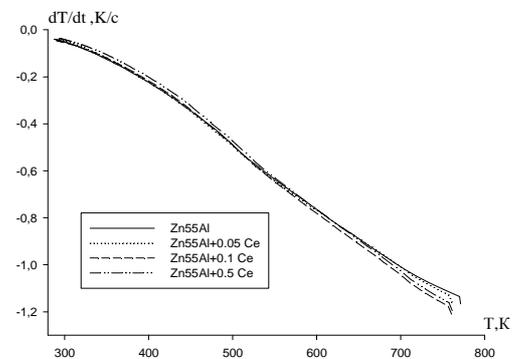


Рисунок 4.33. Температурная зависимость сплава скорости охлаждения Zn55Al, легированного церием.

Для вычисления удельной теплоемкости сплава Zn55Al, легированного церием были использованы $\alpha(T)$ для сплава Zn55Al (4.15). С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава Zn55Al и церия [40] получили следующие уравнения

температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава Zn55Al (4.17) и церия:

$$C_p^{Ce} = 113.4286 + 0.3276T - 3.3571 \cdot 10^{-4}T^2 + 1.6667 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R_{\text{перп.}}=1,000)$$

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплавов вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) для сплава Zn55Al с церием. Результаты расчёта представлены в таблице 4.30.

Используя значения коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²) (4.7) была вычислена удельная теплоемкость образцов сплава Zn55Al (4.17) и легированных церием сплава, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\text{Ce} \quad C_p = 612.7428 + 0.1278T + 2.3436 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1833 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\text{Ce} \quad C_p = 612.4036 + 0.1276T + 2.3419 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1723 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\text{Ce} \quad C_p = 610.4948 + 0.1287T + 2.3180 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.0849 \cdot 10^{-8}T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплава Zn55Al с церием через 50К представлены на рисунке 4.34.

Таблица 4.30

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²)
сплава Zn55Al с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	18.14	18.16	18.43	18.66
325	18.44	18.46	18.78	19.01
350	18.73	18.75	19.12	19.34
375	19.05	19.05	19.47	19.69
400	19.36	19.36	19.83	20.05
425	19.99	19.66	20.19	20.40
450	20.31	20.32	20.96	21.16
475	20.62	20.66	21.35	21.55
500	19.68	21.02	21.78	21.87
525	20.92	20.94	21.82	21.90
550	21.20	21.21	21.86	21.93
575	21.44	21.45	21.89	21.95
600	21.68	21.69	21.94	21.98

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn55Al (4.20) и сплавов с церием, мас.% Ce:

$$0.05\% \text{ Ce} \quad H(T) = H(0) + 27.6959T - 0.0028T^2 + 3.531 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.857 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{ Ce} \quad H(T) = H(0) + 27.7112T - 0.0028T^2 + 3.5323 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.851 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{ Ce} \quad H(T) = H(0) + 27.8568T - 0.0029T^2 + 3.5256 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.7522 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчёта энтальпии сплава Zn55Al с церием через 25К приведены на рисунке 4.35.

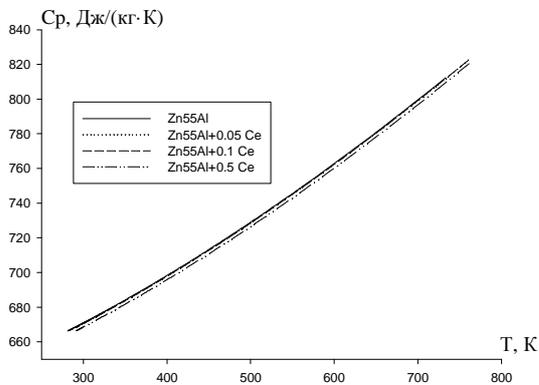


Рисунок 4.34. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплава Zn55Al, легированного церием.

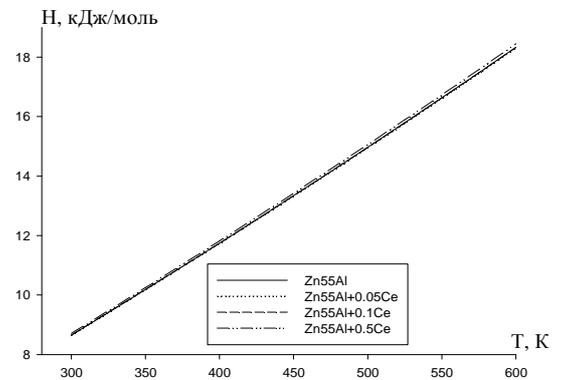


Рисунок 4.35. Температурная зависимость энтальпии сплава Zn55Al, легированного церием.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn55Al (4.22) и сплавов с церием, мас. %:

$$0.05\% \text{ Ce} \quad S(T) = 27.6959 \ln T - 0.00571T + 5.2965 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.8093 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.1\% \text{ Ce} \quad S(T) = 27.7112 \ln T - 0.0057T + 5.2985 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.8013 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.5\% \text{ Ce} \quad S(T) = 27.8568 \ln T - 0.0058T + 5.2885 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.6698 \cdot 10^{-10}T^3$$

Результаты расчета энтропии для сплава Zn55Al, легированного церием через 25К приведены в таблице 4.31.

Получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn55Al (4.24) и сплавов с церием, мас.% Ce:

$$0.05\% \text{ Ce} \quad G(T) = -27.6959T(\ln T - 1) - 0.0028T^2 - 1.7655 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9523 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{ Ce} \quad G(T) = -27.7112T(\ln T - 1) - 0.0028T^2 - 1.7662 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9492 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{ Ce} \quad G(T) = -27.8568T(\ln T - 1) - 0.0029T^2 - 1.7629 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9174 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава Zn55Al, легированного церием через 50К приведены на рисунке 4.36.

Таблица 4.31

Рассчитанные значения энтропии для сплава Zn55Al с церием

Т, К	Содержание церия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	-	0.05	0.1	0.5
300	160.08	160.14	160.22	163.08
325	162.52	162.58	162.66	163.54
350	164.80	164.85	164.94	165.83
375	166.94	167.00	167.08	167.98
400	168.96	169.02	169.11	170.02
450	172.72	170.94	171.03	171.95
475	174,47	172.77	172.86	173.80
500	176.15	174.52	174.61	185.56
525	177.76	176.20	176.29	177.25
550	179.32	177.82	177.91	178.87
575	180.83	179.37	179.46	180.44
600	182.28	180.88	180.97	183.95

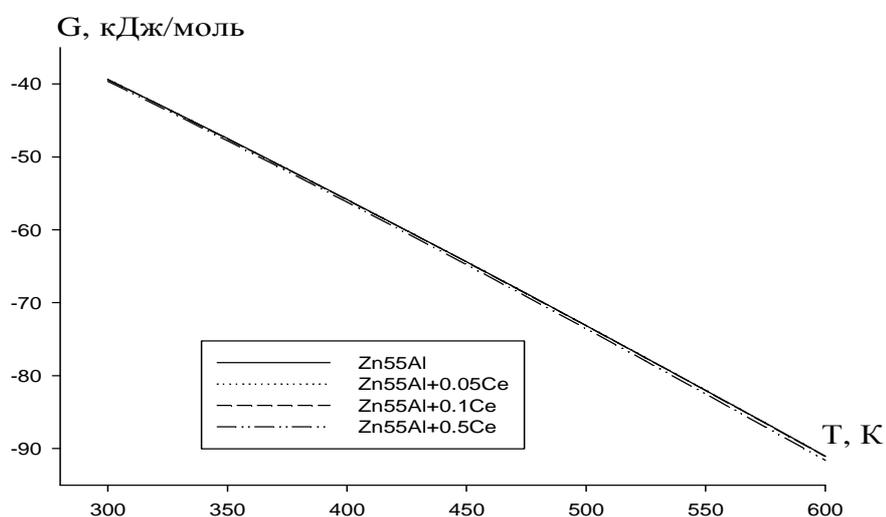


Рисунок 4.36. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава Zn55Al с церием.

Проведенные исследования показала, что с ростом температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов увеличивается, а значения энергии Гиббса уменьшается.

По выше описанной в параграфе 4.1 методике были сняты кривые зависимости скорости охлаждения образцов сплава Zn55Al с празеодимом от времени, а для определения скорости охлаждения путём дифференцирования (4.10) получены уравнения (4.13). Температурная зависимость скорости образцов сплава Zn55Al с празеодимом изображены на рисунке 4.37.

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов были использованы значения $\alpha(T)$ для сплава Zn55Al (4.15). Далее по рассчитанным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплава вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи (α , Вт/К·м²). Результаты расчёта для сплава Zn55Al с празеодимом представлены на рисунке 4.38.

Получены следующие уравнения температурной зависимости теплоемкости для сплава Zn55Al (4.17) и празеодима:

$$C_p^{\text{Pr}} = 95.2619 + 0.4487T - 6.1746 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.7963 \cdot 10^{-7}T^3$$

Используя значений скорости охлаждения и $\alpha(T)$ была вычислена удельная теплоемкость образцов сплава Zn55Al (4.17) и сплавов Zn55Al-Pr, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\text{Pr} \quad C_p = 612.7337 + 0.1279T + 2.3422 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1726 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\text{Pr} \quad C_p = 612.4749 + 0.1280T + 2.3380 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1510 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\text{Pr} \quad C_p = 610.4039 + 0.1293T + 2.3039 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.9784 \cdot 10^{-8}T^3$$

Вычисленные значения C_p для сплава Zn55Al с празеодимом через 50К представлены в таблице 4.32.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоемкости. Получены следующие уравнения температурной зависимости энтальпии для сплава Zn55Al (4.20) и сплава Zn55Al с празеодимом, мас. %:

$$0.05\% \text{Pr} \quad H(T) = H(0) + 27.6955T - 0.0028T^2 + 3.5286 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.845 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{Pr} \quad H(T) = H(0) + 27.7144T - 0.0028T^2 + 3.5263 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.825 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{Pr} \quad H(T) = H(0) + 27.8344T - 0.0029T^2 + 3.5056 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.6815 \cdot 10^{-10}T^4$$

Результаты расчёта температурной зависимости энтальпии сплава Zn55Al с празеодимом через 25К приведены на рисунке 4.39.

Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии для сплава Zn55Al (4.22) и сплавов с празеодимом, мас. %:

$$0.05\% \text{ Pr} \quad S(T) = 27.6955 \ln T - 0.0057T + 5.2929 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.7933 \cdot 10^{-10} T^3$$

$$0.1\% \text{ Pr} \quad S(T) = 27.7144 \ln T - 0.0057T + 5.2895 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.7666 \cdot 10^{-10} T^3$$

$$0.5\% \text{ Pr} \quad S(T) = 27.8344 \ln T - 0.0059T + 5.2585 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.5753 \cdot 10^{-10} T^3$$

Результаты расчета энтропии для сплава Zn55Al, легированного празеодимом через 50К приведены в таблице 4.33.

Интегрируя уравнения (4.18) по молярной теплоёмкости получили следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса для сплава Zn55Al (4.24) и сплавов с празеодимом, мас. %:

$$0.05\% \text{ Pr} \quad G(T) = -27.6955T(\ln T - 1) - 0.0028T^2 - 1.7643 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.9483 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.1\% \text{ Pr} \quad G(T) = -27.7144T(\ln T - 1) - 0.0028T^2 - 1.7632 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.9416 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.5\% \text{ Pr} \quad G(T) = -27.8344T(\ln T - 1) - 0.0029T^2 - 1.7025 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.8938 \cdot 10^{-10} T^4$$

Результаты расчета температурной зависимости $G(T)$ для сплава Zn55Al, легированного празеодимом через 50К приведены в таблице 4.34.

Как видно из таблицы 4.29, 4.33 и рисунка 4.39 с увеличением доли празеодима в сплаве Zn55Al теплоемкость, энтропия и энтальпия увеличиваются, а величина энергии Гиббса уменьшается (таблица 4.34).

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов сплава Zn55Al с неодимом от времени, а по уравнению (4.13) вычислены скорости охлаждения исследованных сплавов. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение приведены в таблице 4.35. Кривые $dT/dt-T$ для сплавов Zn55Al-Nd представлены на рисунке 4.40.

Таблица 4.35

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (4.13)
для сплава Zn55Al с неодимом

Nd, мас. %	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Kc^{-1}	pk , Kc^{-1}
-	415.59	2.78	354.50	1.17	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.05	415.89	2.78	363.97	1.13	1.14	$4.10 \cdot 10^{-2}$
0.1	415.81	2.78	361.26	1.14	1.15	$4.11 \cdot 10^{-2}$
0.5	415.86	2.79	363.00	1.14	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$

Для вычисления удельной теплоемкости сплава были использованы значения $\alpha(T)$ для сплава Zn55Al (4.15). Далее по рассчитанным данным

Таблица 4.32. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплава Zn55Al с празеодимом

T, К	Содержание празеодима в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	671.02	670.79	670.59	679.53
325	677.50	677.27	677.06	677.00
350	684.21	683.98	683.76	682.34
375	691.14	690.91	690.69	690.13
400	698.29	698.07	697.85	700.54
450	713.24	713.02	712.80	711.33
500	720.09	728.80	728.58	727.53
600	762.87	762.67	762.47	770.42

Таблица 4.33. Температурная зависимость энтропии (S, Дж/моль·К) сплава Zn55Al с празеодимом

T, К	Содержание празеодима в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	160.08	160.13	160.24	162.98
325	162.52	162.57	162.68	163.44
350	164.80	164.85	164.96	165.73
375	166.94	166.99	167.10	167.88
400	168.96	169.01	169.13	169.92
450	172.72	172.76	172.88	173.70
500	176.15	176.19	176.31	183.15
600	182.28	182.32	182.44	183.58

Таблица 4.34. Температурная зависимость энергии Гиббс (G, кДж/моль·К) сплава Zn55Al с празеодимом

T, К	Содержание празеодима в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	-39.37	-39.38	-39.41	-39.58
325	-43.40	-43.41	-43.44	-43.64
350	-47.49	-47.51	-47.54	-47.75
375	-51.64	-51.65	-51.69	-51.92
400	-55.84	-55.85	-55.89	-56.14
450	-60.09	-60.10	-60.14	-60.41
500	-68.72	-68.74	-68.78	-69.09
600	-86.50	-86.51	-86.57	-86.96

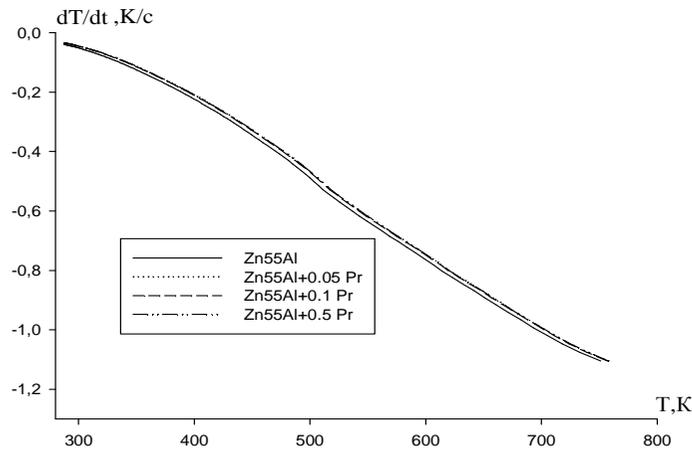


Рисунок 4.37. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава Zn55Al с празеодимом.

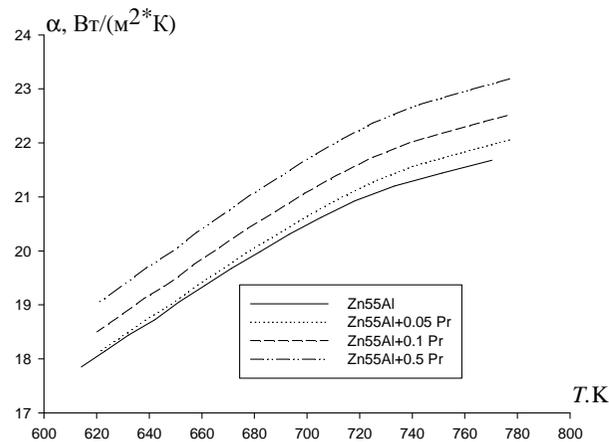


Рисунок 4.38. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Zn55Al с празеодимом.

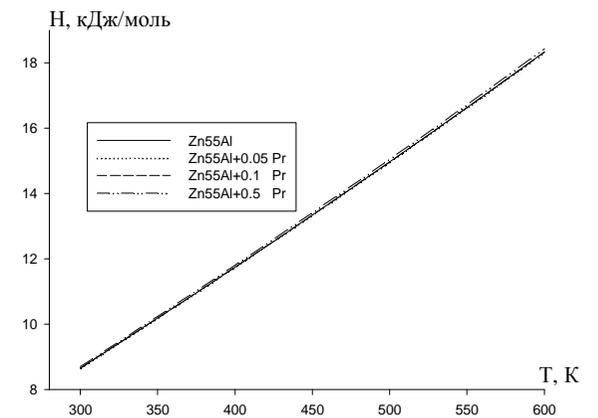


Рисунок 4.39. Температурная зависимость энтальпии сплава Zn55Al с празеодимом.

теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения сплава вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи тройных сплавов Zn-Al-Nd (рисунок 4.41).

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющейся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости сплава Zn55Al и неодима [40] после обработки литературных и экспериментальных данных получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава Zn55Al (4.17) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn55Al+0.05Nd} \quad C_p = 612.7683 + 0.1277T + 2.3453 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1620 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al+0.1Nd} \quad C_p = 612.5441 + 0.1277T + 2.3440 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1297 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al+0.5Nd} \quad C_p = 610.7501 + 0.1275T + 2.334 \cdot 10^{-4}T^2 - 4.8719 \cdot 10^{-8}T^3$$

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава Zn55Al с неодимом представлены в таблице 4.36.

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости (4.18). Получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) для сплава Zn55Al (4.20) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn55Al+0.05Nd} \quad H(T) = H(0) + 27.697T + 0,0028T^2 + 3.5333 \cdot 10^{-6}T^3 - 5,825 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al+0.1Nd} \quad H(T) = H(0) + 27.7176T + 0,0028T^2 + 3.5333 \cdot 10^{-6}T^3 - 5,8 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al+0.5Nd} \quad H(T) = H(0) + 27.88T + 0,0029T^2 + 3.5513 \cdot 10^{-6}T^3 - 5,56 \cdot 10^{-10}T^4$$

Рассчитанные значения энтальпии сплава Zn55Al с неодимом представлены на рисунке 4.42.

Температурная зависимость энтропии исследованных сплавов описывается следующим уравнениям для сплава Zn55Al (4.22) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn55Al+0.05Nd} \quad S(T) = 27.69 \ln T + 0,0057T + 3.5333 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.7666 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$\text{Zn55Al+0.1Nd} \quad S(T) = 27,71 \ln T + 0,0057T + 5.3 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.7333 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$\text{Zn55Al+0.5Nd} \quad S(T) = 27.88 \ln T + 0,0058T + 5.327 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.4133 \cdot 10^{-10}T^3$$

Зависимость энтропии сплава Zn55Al с неодимом от температуры через 25К приведены в таблице 4.37. Видно, что с повышением температуры и концентрации неодима в сплаве Zn55Al, энтропия сплавов увеличивается.

Таблица 4.36. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (C_p , Дж/кг·К) сплава Zn55Al с неодимом

T, К	Содержание неодима в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	671.02	670.78	670.57	678.69
325	677.50	677.25	677.04	675.17
350	684.21	683.96	683.75	681.88
375	691.14	690.89	690.67	688.82
400	698.29	698.04	697.81	699.98
450	713.24	712.99	712.72	710.95
500	720.09	732.75	728.44	722.11
600	762.87	762.60	762.18	763.75

Таблица 4.37. Температурная зависимость энтропии (S, Дж/моль·К) сплава Zn55Al с неодимом

T, К	Содержание неодима в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	160.08	160.14	160.26	161.22
325	162.52	162.58	162.70	163.68
350	164.80	164.86	164.98	165.97
375	166.94	167.00	167.12	168.13
400	168.96	169.02	169.15	169.17
450	172.72	172.78	172.90	173.95
500	176.15	176.20	176.33	181.40
600	182.28	182.34	182.47	183.32

Таблица 4.38. Температурная зависимость энергии Гиббс (G, кДж/моль·К) сплава Zn55Al с неодимом

T, К	Содержание неодима в сплаве Zn55Al, мас. %			
	-	0.05	0.1	0.5
300	-39.37	-39.38	-39.41	-39.45
325	-43.40	-43.41	-43.44	-43.64
350	-47.49	-47.51	-47.54	-47.75
375	-51.64	-51.65	-51.69	-51.92
400	-55.84	-55.85	-55.89	-56.04
450	-60.09	-60.10	-60.14	-60.41
500	-68.72	-68.74	-68.78	-69.03
600	-86.50	-86.51	-86.57	-86.68

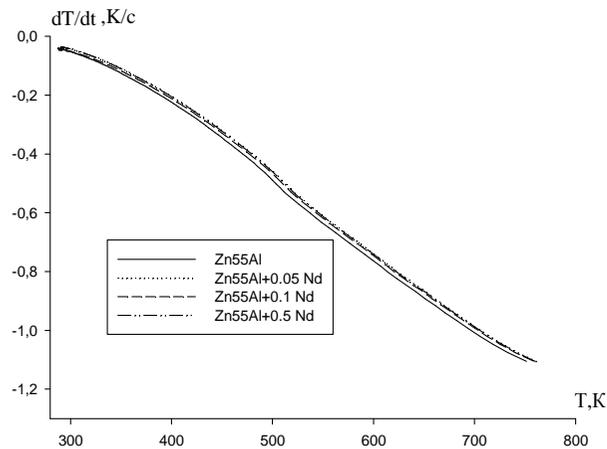


Рисунок 4.40. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплава Zn55Al с неодимом.

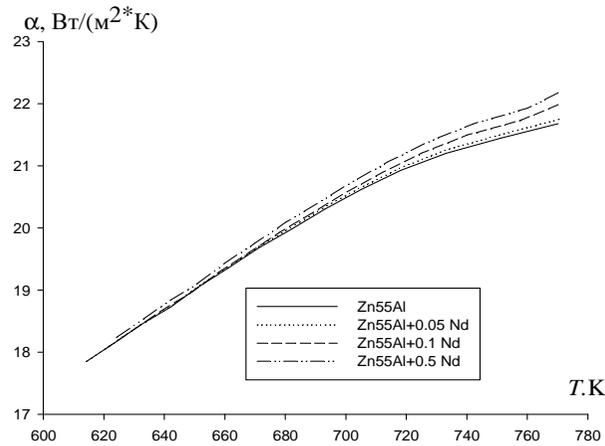


Рисунок 4.41. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Zn55Al с неодимом.

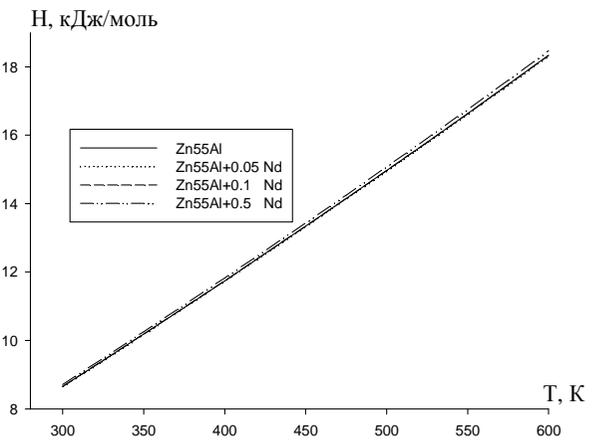


Рисунок 4.42. Температурная зависимость энтальпии сплава Zn55Al с неодимом.

Температурная зависимость энергии Гиббса выражается следующим уравнением для сплава Zn55Al (4.24) и сплавов с неодимом, мас. %:

$$\text{Zn55Al+0.05Nd} \quad G(T) = -27.697T(\ln T - 1) - 0,028T^2 - 1.7667 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9416 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al+0.1Nd} \quad G(T) = -27.7176T(\ln T - 1) - 0,028T^2 - 1.7667 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.933 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$\text{Zn55Al+0.5Nd} \quad G(T) = -27.88T(\ln T - 1) - 0,029T^2 - 1.7757 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.8533 \cdot 10^{-10}T^4$$

Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава Zn55Al с неодимом приведены в таблице 4.38. Видно, что с ростом температуры величина энергии Гиббса цинк-алюмиевого сплава Zn55Al уменьшается, по мере увеличения концентрации неодима – растет.

В таблицах 4.39 и 4.40 обобщены результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функции сплавов Zn5Al и Zn55Al с церием, празеодимом и неодимом на примере сплавов, содержащих 0.1 мас. % РЗМ.

Видно, что при переходе от исходного сплава Zn55Al к сплавам с церием, празеодимом и неодимом величина теплоемкости сплавов уменьшается, что согласуется с литературными данными для чистых РЗМ в пределах подгруппы (таблица 4.39). Величин энтальпии и энтропии сплавов при переходе от исходного сплава Zn55Al к сплавам с церием, празеодимом и неодимом значения данных функции увеличиваются, а энергия Гиббса к празеодиму увеличивается и далее уменьшается (таблица 4.40).

Таблица 4.39

Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы

Т, К	Теплоемкость, (Дж/кг·К)				РЗМ [40]		
	Zn5Al	Zn5Al+ 0.1Ce	Zn5Al+ 0.1Pr	Zn5Al+ 0.1Nd	Ce	Pr	Nd
300	415.71	415.57	415.47	415.52	292	184	190.1
400	426.60	426.42	426.32	426.42	202	202	199.7
500	446.59	447.42	447.28	446.44	212	211	210.1
	Zn55Al	Zn55Al + 0.1Ce	Zn55Al + 0.1Pr	Zn55Al+ 0.1Nd			
300	671.02	670.59	670.59	670.57	292	184	190.1
400	698.29	697.81	697.85	697.81	202	202	199.7
500	720.09	728.44	728.58	728.44	212	211	210.1

Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы

Т, К	Энтальпия, кДж/моль К			
	Zn5Al	Zn5Al+0.1Ce	Zn5Al+0.1Pr	Zn5Al+0.1Nd
300	8.52	8.52	8.52	8.53
400	11.26	11.27	11.27	11.28
500	14.12	14.22	14.13	14.13
	Zn55Al	Zn55Al+0.1Ce	Zn55Al+0.1Pr	Zn55Al+0.1Nd
300	8.65	8.66	8.66	8.66
400	11.75	11.76	11.77	11.75
500	14.15	14.16	14.96	14.96
	Энтропия, Дж/моль К			
	Zn5Al	Zn5Al+0.1Ce	Zn5Al+0.1Pr	Zn5Al+0.1Nd
300	172.90	172.95	172.96	172.95
400	180.80	180.85	180.86	180.86
500	187.17	185.73	187.22	187.22
	Zn55Al	Zn55Al+0.1Ce	Zn55Al+0.1Pr	Zn55Al+0.1Nd
300	160.08	160.22	160.24	160.26
400	168.96	169.11	169.13	169.15
500	176.15	175.61	176.31	176.33
	Энергия Гиббса, кДж/моль К			
	Zn5Al	Zn5Al+0.1Ce	Zn5Al+0.1Pr	Zn5Al+0.1Nd
300	-46.72	-46.73	-46.73	-46.73
400	-67.04	-67.05	-67.06	-67.06
500	-83.25	-83.25	-83.26	-88.84
	Zn55Al	Zn55Al+0.1Ce	Zn55Al+0.1Pr	Zn55Al+0.1Nd
300	-39.37	-39.40	-39.41	-39.41
400	-55.84	-55.88	-55.89	-55.90
500	-68.72	-68.77	-68.78	73.18

В целом, с повышением температуры и содержания легирующего элемента величины теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается (таблицы 4.39 и 4.40).

4.4. Температурная зависимость теплоемкости и калориметрическое определение энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами IIА группы периодической таблицы

Температурная зависимость теплоемкости цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами IIА группы периодической таблицы

Экспериментальное исследование температурной зависимости коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости гальфановых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием и щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) различной концентрации было проведено в интервале температур 300-650 К. Из данных по теплоемкости и скорости охлаждения ($dT/d\tau$) вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи исследованных сплавов. В системах Zn5Al-Be(Mg,Ca,Sr,Ba) в интервале температуры 520-530К наблюдалось резкий спад коэффициента теплоотдачи. Аномальный ход наблюдается более выражено на графиках зависимости температуры образца от времени охлаждения (рисунки 4.43, 4.44). Температурная зависимость образцов сплавов от времени охлаждения представлены на рисунках 4.43 и 4.44 на примере сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных 0.01 мас.% бериллием.

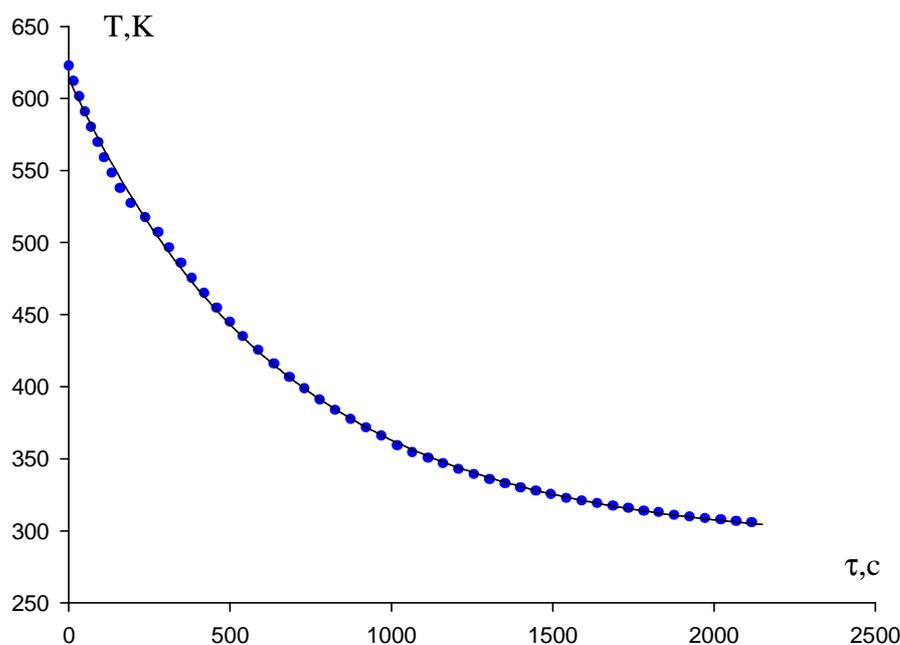


Рисунок 4.43. График зависимость температуры сплава Zn5Al, содержащего 0.01% Be от времени охлаждения.

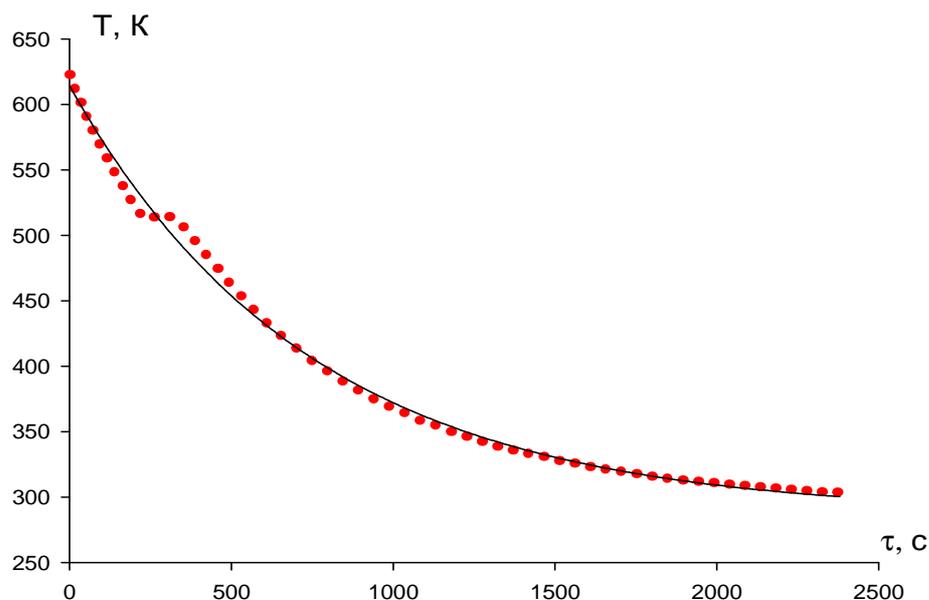


Рисунок 4.44. График зависимость температуры сплава Zn55Al, содержащего 0.01%Be от времени охлаждения (точка эксперимент, сплошная линия, вычисленная по формуле:

$$T = 327.1483 \exp(-0.0013 \tau) + 286.9901 \exp(-1.3376 \cdot 10^{-14} \tau).$$

Как видно из рисунка 4.43 в области 520-530K наблюдается увеличение температуры сплава Zn5Al, легированного бериллием. По-видимому, оно связано с фазового перехода первого рода, так как связано с выделением скрытой теплотой фазового перехода, и в этой области температур происходит процесс рекристаллизация сплавов.

При исследовании легированных цинк-алюминиевых сплавов считали, что коэффициент теплоотдачи не зависит от концентрации легируемого металла. Далее используя значения $a(T)$ сплавов Zn5Al (4.14) и Zn55Al (4.15) вычислили величину удельной теплоемкости легированных сплавов. В качестве примера на рисунках 4.45-4.51 приведено зависимость удельной теплоемкости от температуры для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием и ЩЗМ различной концентрации. Аномальный ход увеличение температуры (520-530K) наблюдается также на графиках зависимости теплоемкости от температуры для легированного сплава Zn5Al. Как правило, удалось подобрать такую зависимость, что коэффициент регрессии составляло не ниже 0.998.

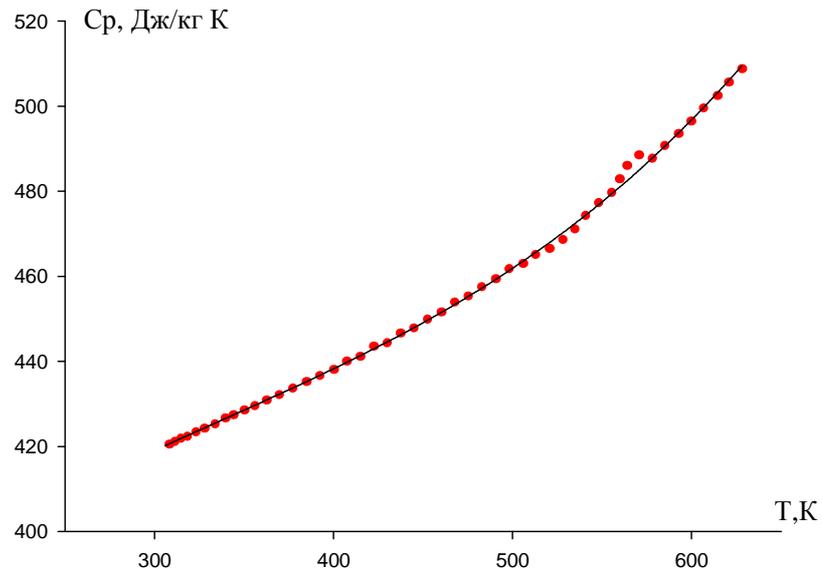


Рисунок 4.45. Зависимость удельной теплоемкости C_p (Дж/кг·К) сплава Zn5Al, содержащего 0.1%Be от температуры $T(K)$ (точка эксперимент, сплошная линия- вычисленная по формуле $C_p=C_{p0}+mT+n T^2+gT^3$ (4.25)).

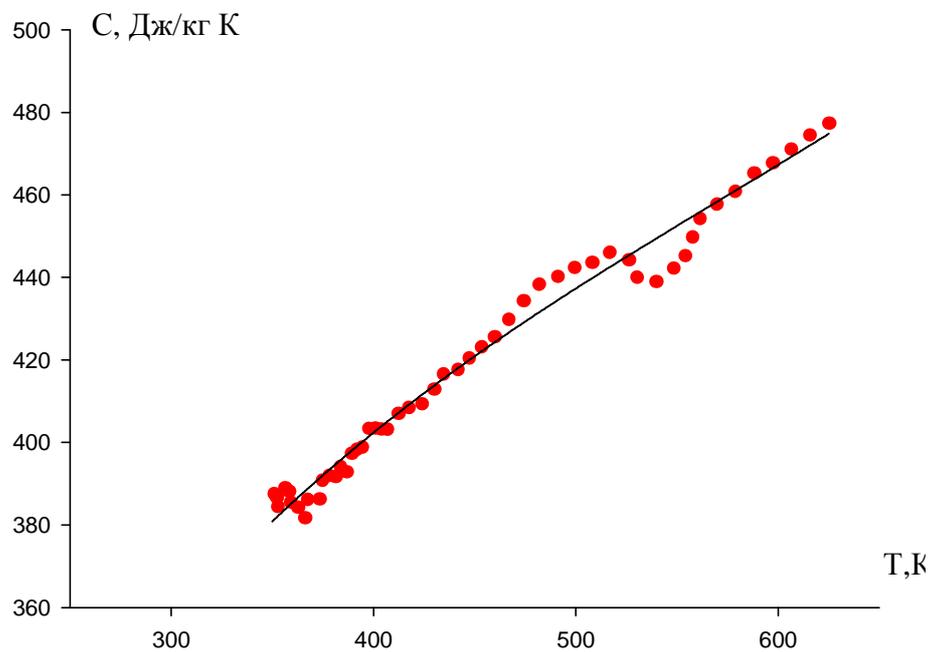


Рисунок 4.46. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn5Al, содержащего 0.5%Mg от температуры (точка эксперимент, сплошная линия- вычисленная по формуле (4.25)).

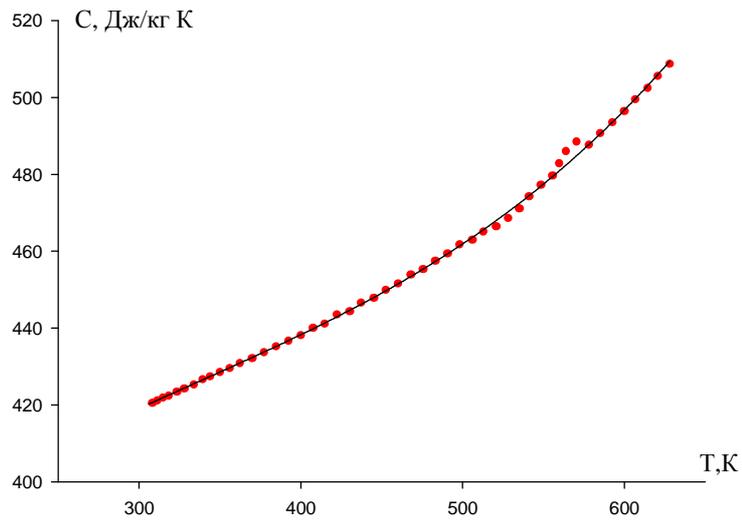


Рисунок 4.47. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn5Al, содержащего 0.01%Ca от температуры.

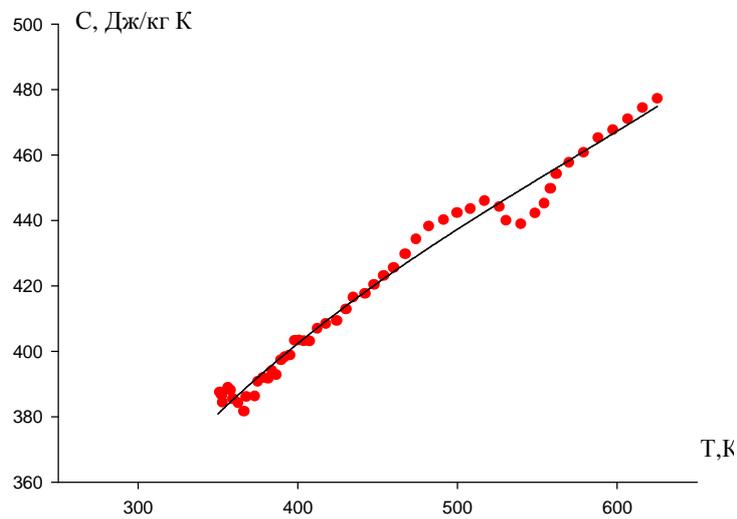


Рисунок 4.48. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn5Al, содержащего 0.05%Ba от температуры.

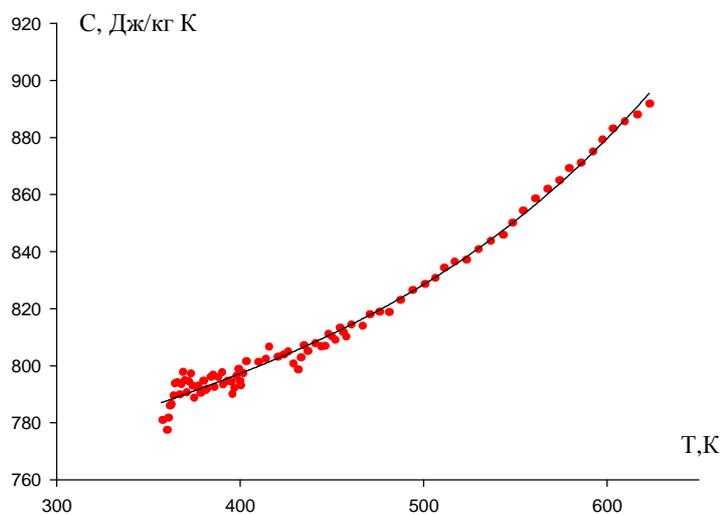


Рисунок 4.49. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn55Al, содержащего 0.1%Ca от температуры.

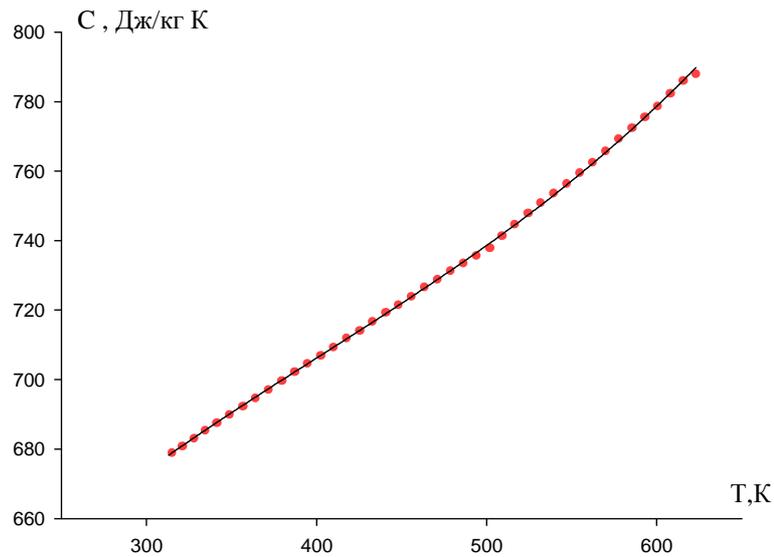


Рисунок 4.50. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn55Al, содержащего 0.01% Sr от температуры.

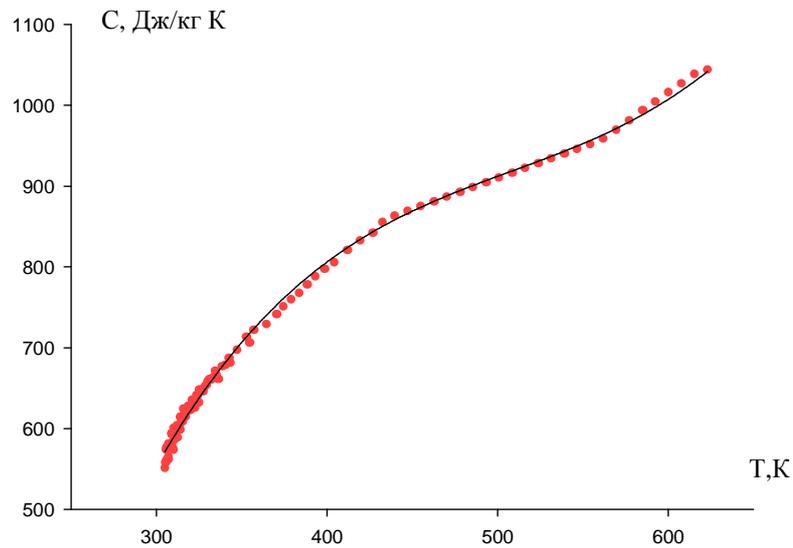


Рисунок 4.51. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn55Al, содержащего 0.1% Ba от температуры.

В целом, получены уравнения описывающие температурную зависимость времени охлаждения, коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами ПА группы периодической таблицы. С ростом температуры и повышением концентрации легирующего компонента удельная теплоемкость сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличивается. В системах Zn5Al-Be(Mg,Ca,Sr,Ba), в области (520-530К) наблюдается резкий спад коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости легированных сплавов.

*Калориметрическое определение энтальпии растворения
цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием*

Современное состояние и дальнейшее развитие техники и технологии ставят перед химии твердого тела и материаловедения новые задачи и проблемы, требующие более глубоких, фундаментальных исследований свойств отдельных компонентов и их влияния на коллигативные свойства поликомпонентных систем. Достоверные сведения о термических и термодинамических характеристиках металлических сплавов и интерметаллических соединений приобретают особую актуальность при поиске и разработке рациональной технологии получения материалов с заранее заданными свойствами.

В теоретическом аспекте эти знания пополняют банк термодинамических величин химических соединений новыми данными, содержат ценную информацию относительно граничных состояний и структуры металлических систем определенного фазового состава, способствуют постепенному изучению истинно термодинамически равновесных фазовых диаграмм [146-149].

Многочисленные работы, посвященные изучению термодинамических свойств металлических систем, в частности на основе алюминия обобщены в монографиях и работах [147, 148, 150-153]. В работах [147, 148, 153-155] предложены теоретические разработки и полуэмпирические методы оценки термодинамических характеристик металлических систем. Однако, сведения о термодинамических свойствах сплавов двойных систем Al-Zn носят единичный характер и не позволяют установить закономерности в изменениях этих свойств от состава сплава и влияние различных легирующих добавок.

В работах [151, 152] приведены экспериментальные значения величины энтальпии образования некоторых интерметаллидов, образующихся в системах Zn-РЗМ и Al-Zn-РЗМ. Данные получены методом калориметрии растворения. Показано, что величины энтальпии образования интерметаллидов, оцененные по расчетному методу Миедема, имеют существенно пониженные значения по сравнению с экспериментальными.

В данной работе для определения величины энтальпии растворения (ΔH_s)

сплавов двойных (Zn-Al) и тройных (Zn-Al-Be, Zn-Al-Mg) систем использован метод калориметрии растворения. Метод является прямым и широко применяемым для определения термодинамических характеристик металлических систем. Калориметрическое исследование величины энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного бериллием и магнием, в растворах минеральных кислот HNO_3 , H_2SO_4 и HCl с различными концентрациями проводились в модифицированной установке в герметичном калориметре растворения с изотермической оболочкой [157]. Наиболее оптимальным растворителем оказался одномолярный раствор соляной кислоты, который удовлетворял основным требованиям калориметрических экспериментов-полноты и необходимой скорости растворения образца в течение 2-5 минут, известной химической схемой процесса растворения и газообразного продукта-водорода. В качестве объектов калориметрических исследований выбраны сплавы двойных систем составов Zn5Al, Zn55Al и тройных систем Zn-Al-Be и Zn-Al-Mg различных составов. Навески исследуемых образцов были очень малы $(2-6) \cdot 10^{-4}$ моль по сравнению с количеством используемого растворителя (150 см^3). Поэтому состав раствора практически мало изменялся после растворения навески сплава, то есть можно считать, что процесс растворения протекает при большом разбавлении порядка 1:3000. Теплота разбавления раствора соляной кислоты учитывалась при расчетах согласно данным справочника [157]. Все калориметрические опыты были проведены при температуре $T=298.15\text{K}$ и давлении $P=697-702 \text{ мм.рт.ст.}$ Погрешность измерения электрической энергии не превышала 0.1%. Время измерялось секундомером, снабженным электрическими контактами для одновременного включения цепи калибровочной нагрузки с точностью 0.1сек. Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляли соответственно 10^{-4} K и $\pm 0.08 \text{ Дж}$. Полученные данные пересчитаны к разведению 1M $\text{KCl}:200 \text{ H}_2\text{O}$ по данным [157]. При этом по результатам измерений из восьми опытов была получена средняя величина ΔH_m^0 для хлорида калия равная $17631 \pm 42 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Полученная величина хорошо согласуется с общепринятой величиной $\Delta H_m^0 = 17577.0 \pm 33 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ [158].

Определение энтальпии растворения сплавов тройных систем Zn-Al-Be(Mg)

В данной работе определены энтальпии растворения двойных сплавов составов Zn5Al и Zn55Al, которые служили базовыми, исходными составами для последующего получения и изучения тройных сплавов с добавками бериллия и магния. В результате предварительных опытов была подобрана необходимая масса исходных образцов сплавов ($m \approx 0.02-0.08$ г), объем и концентрация раствора HCl ($V=150$ мл и $c_{\text{мл}} = 1$ моляльный). Среднее значение величины теплоты растворения каждого состава сплавов определено из не менее пяти опытов. Состав и результаты исследования энтальпии растворения изученных тройных систем приведены в таблицах 4.41-4.43.

Таблица 4.41

Влияние бериллия на энтальпию растворения сплава Zn5Al при $T=298$ К

Состав сплава, мас.%	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn5Al	1	0.0113	3.61 ± 0.5	63.45	20.16 ± 0.3
	2	0.0015	5.56 ± 0.4		23.17 ± 0.2
	3	0.0043	1.47 ± 0.4		23.33 ± 0.2
	4	0.0037	1.21 ± 0.4		20.58 ± 0.2
	5	0.0082	2.72 ± 0.4		22.18 ± 0.2
					<i>Среднее:</i>
Zn5Al+ 0.005Be	1	0.0042	1.98 ± 0.2	63.42	2.99 ± 0.2
	2	0.0503	2.36 ± 0.3		2.98 ± 0.1
	3	0.0776	3.96 ± 0.3		3.25 ± 0.2
	4	0.0487	1.82 ± 0.2		3.11 ± 0.2
	5	0.0385	2.11 ± 0.2		3.02 ± 0.3
					<i>Среднее:</i>
Zn5Al+ 1.0Be	1	0.0174	0.67 ± 0.2	62.9	2.42 ± 0.2
	2	0.0313	1.15 ± 0.2		2.31 ± 0.2
	3	0.0051	1.57 ± 0.2		1.93 ± 0.2
	4	0.0423	1.27 ± 0.2		2.05 ± 0.2
					<i>Среднее:</i>
Zn5Al+ 2.0Be	1	0.0043	4.31 ± 0.2	62.34	6.25 ± 0.2
	2	0.0536	5.43 ± 0.2		6.32 ± 0.2
	3	0.0634	6.17 ± 0.2		6.05 ± 0.2
	4	0.0482	5.07 ± 0.2		6.19 ± 0.2
					<i>Среднее:</i>

Влияние бериллия на энтальпию растворения сплава Zn55Al при T=298 К

Состав сплава, мас. %	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn55Al	1	0.0068	12.71±0.4	44.26	82.58±0.2
	2	0.0054	10.52±0.4		79.88±0.3
	3	0.0034	6.56±0.4		85.19±0.3
	4	0.0059	9.84±0.4		74.96±0.3
				<i>Среднее:</i> 80.772±0.3	
Zn55Al+ 0.005Be	1	0.0306	3.99±0.3	44.26	5.78±0.2
	2	0.0373	5.82±0.3		6.1±0.2
	3	0.0258	3.52±0.3		5.15±0.2
	4	0.0362	5.52±0.3		5.93±0.2
				<i>Среднее:</i> 5.74±0.2	
Zn55Al+ 0.05Be	1	0.0349	6.81±0.2	44.23	8.63±0.1
	2	0.0418	7.6±0.2		8.05±0.1
	3	0.0555	9.36±0.2		7.46±0.1
	4	0.0432	7.93±0.2		8.25±0.1
				<i>Среднее:</i> 8.0975±0.1	
Zn55Al+ 0.1Be	1	0.0221	3.7±0.2	44.2	7.44±0.1
	2	0.0396	5.59±0.2		6.24±0.1
	3	0.0043	5.94±0.2		6.11±0.1
	4	0.0051	6.85±0.2		6.82±0.1
				<i>Среднее:</i> 6.6525±0.1	
Zn55Al+ 2.0Be	1	0.0331	6.49±0.2	43.91	7.89±0.1
	2	0.0046	7.48±0.2		7.12±0.1
	3	0.0501	8.4±0.2		7.37±0.1
				<i>Среднее:</i> 7.46±0.1	

Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al при T=298 К

Состав сплава, мас.%	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn5Al	1	0.0113	3.61±0.5	63.45	20.16±0.3
	2	0.0015	5.56±0.4		23.17±0.2
	3	0.0043	1.47±0.4		23.33±0.2
	4	0.0037	1.21±0.4		20.58±0.2
	5	0.0082	2.72±0.4		22.18±0.2
					<i>Среднее:</i> 21.884±0.2
Zn5Al+ 0.005Mg	1	0.0228	1.79±0.2	63.46	4.98±0.1
	2	0.0321	2.68±0.2		5.3±0.1
	3	0.0546	4.41±0.2		5.16±0.1
	4	0.0432	3.53±0.2		5.08±0.1
					<i>Среднее:</i> 5.13±0.1
Zn5Al+ 0.05Mg	1	0.0247	1.09±0.2	63.44	2.79±0.1
	2	0.0328	1.25±0.2		2.41±0.1
	3	0.0036	1.34±0.2		2.37±0.1
	4	0.0483	2.03±0.2		2.64±0.1
					<i>Среднее:</i> 2.5525±0.1
Zn5Al+ 0.5Mg	1	0.232	0.08±0.2	63.26	2.18±0.1
	2	0.348	1.25±0.2		2.27±0.1
	3	0.461	1.41±0.2		1.93±0.1
	4	0.327	1.17±0.2		2.03±0.1
					<i>Среднее:</i> 2.1025±0.1
Zn5Al+ 2.0Mg	1	0.0024	0.58±0.2	61.65	1.45±0.2
	2	0.0348	0.67±0.2		1.19±0.2
	3	0.0518	0.84±0.2		1.31±0.2
	4	0.0417	0.76±0.2		1.27±0.2
					<i>Среднее:</i> 1.305±0.2

Полученные методом калориметрии растворения значения величины энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавками бериллия и магния позволяют по мере накопления экспериментальных данных установить характер влияния различных добавок и их содержание на термические и термодинамические свойства исследуемых сплавов.

Результаты проведенных исследований позволили установить, что:

- в исходных двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 до 80 кДж/моль (таблицы 4.41 и 4.42);
- при добавлении третьего компонента к исходным двойным сплавам происходит резкое уменьшение энтальпии растворения. Так, в сплавах систем Zn5Al-Be(Mg) и Zn55Al-Be величина энтальпии растворения уменьшается от 22 до 4 и от 80 до 6 кДж/моль, соответственно (таблицы 4.41-4.43);
- с увеличением содержания бериллия в сплавах системы Zn5Al-Be величина энтальпии растворения сплавов уменьшается, и наименьшее значение соответствует составу Zn5Al-1.0Be. Затем наблюдается увеличение величины энтальпии растворения сплава с повышением содержания бериллия в исходном сплаве, что объясняется растворимостью бериллия в исходном сплаве (таблица 4.41);
- в сплавах системы Zn5Al-Mg, с ростом содержания магния наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов (таблица 4.43).

Таким образом, установлено, что при легировании цинк-алюминиевых сплавов элементами IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) до 0.5 мас.% удельная теплоемкость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличивается. Также установлены значения энтальпии растворения для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием различной концентрации и показано влияние легирующих компонентов на его изменения [159-169].

4.5. Обсуждение результатов

Прогресс во многих областях науки, техники и особенно, технологии практически невозможен без необходимых справочных данных, используемых при постановке задач для исследований, проектирования и эксплуатации материалов и изделий. Это в большой мере относится и к материаловедению, где основными справочными данными являются свойства элементов.

Теплофизические свойства и термодинамические функции материалов являются важнейшими физико-химическими характеристиками, определяющими закономерности поведения этих материалов при различных внешних воздействиях. К сожалению, до настоящего времени такие сведения отсутствуют как для гальфановых двойных сплавов типа Zn5Al и Zn55Al, так и для тройных сплавов с их участием, предназначенных для защиты стальных конструкций и изделий из них от коррозии [2, 6, 7, 40].

В работе [170] сообщается об использовании режимы монотонного разогрева разработанного Е.С. Платуновым [171] для измерения теплопроводности и теплоемкости сплава Al+2.18%Fe, легированного индием и таллием на установок ИТλ-400 и ИТС_p-400 [170]. Так, по чисто физическим соображениям соблюдение достаточно монотонного изменения температуры образца в режиме «нагрев» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети питания печи, теплопроводность окружающей среды и пр.), то есть из-за многофакторности эксперимента. Наиболее удобным и простым с этой точки зрения является режим «охлаждения».

Таким образом, в соавторстве [145] впервые усовершенствована экспериментальная установка для измерения удельной теплоемкости твердых тел режимом «охлаждения», позволяющая выполнить измерение легированных сплавов в широком интервале температур с высокой точностью и автоматической компьютерной фиксацией результатов измерений и обработкой.

В таблицах 4.44-4.47 представлены значения коэффициентов в уравнение (4.26-4.28) скорости охлаждения сплавов во времени, температурной зависимости удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов

Таблица 4.44

Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение $\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pk \exp(-k\tau)$ (4.26)

для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных редкоземельными металлами

Содер. РЗМ в сплаве Zn5Al, мас. %	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Кс^{-1}	pk , Кс^{-1}	Содер. РЗМ в сплаве Zn55Al, мас. %	a , К	b , 10^{-3} c^{-1}	p , К	k , 10^{-4} c^{-1}	ab , Кс^{-1}	pk , Кс^{-1}
-	418.71	2.19	297.48	2.46	0.91	$7.32 \cdot 10^{-3}$	-	415.59	2.78	354.50	1.17	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.05Sc	381.41	2.01	297.29	1.26	0.56	$3.74 \cdot 10^{-2}$	0.05Sc	415.76	2.78	359.81	1.15	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.1Sc	382.22	2.01	282.68	1.03	0.76	$2.91 \cdot 10^{-2}$	0.1Sc	415.76	2.78	359.81	1.15	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.5Sc	382.22	2.01	285.18	1.02	0.76	$2.90 \cdot 10^{-3}$	0.5Sc	568.00	4.72	274.25	1.02	2.68	$3.81 \cdot 10^{-2}$
0.05Y	384.67	2.24	289.16	8.42	0.86	$2.42 \cdot 10^{-3}$	0.05Y	384.67	2.24	289.16	8.42	1.15	$4.13 \cdot 10^{-3}$
0.1Y	384.67	2.01	288.56	8.43	0.77	$2.42 \cdot 10^{-3}$	0.1Y	384.67	2.24	288.56	8.43	2.68	$3.78 \cdot 10^{-3}$
0.5Y	401.85	2.29	307.33	3.20	0.92	$9.83 \cdot 10^{-3}$	0.5Y	401.85	2.29	307.33	3.20	2.68	$3.81 \cdot 10^{-3}$
0.05Ce	384.73	2.25	297.16	8.45	0.86	$5.43 \cdot 10^{-3}$	0.05Ce	413.84	2.78	349.40	1.02	1.15	$3.56 \cdot 10^{-2}$
0.1Ce	384.77	2.11	280.56	7.46	0.77	$2.47 \cdot 10^{-3}$	0.1Ce	391.47	3.03	375.57	1.49	1.18	$5.59 \cdot 10^{-2}$
0.5Ce	406.85	2.27	311.33	3.21	0.92	$9.83 \cdot 10^{-3}$	0.5Ce	391.51	3.03	376.53	1.48	1.18	$5.57 \cdot 10^{-2}$
0.05Pr	384.67	2.24	289.17	8.42	0.86	$2.42 \cdot 10^{-3}$	0.05Pr	415.79	2.78	360.07	1.14	1.15	$4.11 \cdot 10^{-2}$
0.1Pr	387.77	2.31	293.56	8.45	0.77	$3.42 \cdot 10^{-3}$	0.1Pr	415.77	2.78	360.19	1.15	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.5Pr	411.91	2.29	337.33	3.24	0.92	$9.88 \cdot 10^{-3}$	0.5Pr	415.80	3.78	361.76	1.14	1.17	$4.11 \cdot 10^{-2}$
0.05Nd	381.41	2.01	297.29	1.26	0.56	$3.74 \cdot 10^{-2}$	0.05Nd	415.89	2.78	363.97	1.13	1.14	$4.10 \cdot 10^{-2}$
0.1Nd	382.22	2.01	282.68	1.03	0.76	$2.91 \cdot 10^{-2}$	0.1Nd	415.81	2.78	361.26	1.14	1.15	$4.11 \cdot 10^{-2}$
0.5Nd	382.22	2.01	285.18	1.02	0.76	$2.90 \cdot 10^{-3}$	0.5Nd	415.86	2.79	363.00	1.14	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.05Er	381.41	2.01	297.29	1.26	0.56	$3.74 \cdot 10^{-2}$	0.05Er	415.79	2.25	343.26	1.18	1.15	$4.13 \cdot 10^{-3}$
0.1Er	382.22	2.01	282.68	1.03	0.76	$2.91 \cdot 10^{-2}$	0.1Er	415.82	2.25	348.56	1.19	2.68	$4.12 \cdot 10^{-3}$
0.5Er	382.22	2.01	285.18	1.02	0.76	$2.90 \cdot 10^{-3}$	0.5Er	401.84	2.28	357.33	1.20	2.68	$4.11 \cdot 10^{-3}$

Значения коэффициентов в уравнении $C_p(T) = a_0 + b_0T + c_0T^2 + d_0T^3$ (4.27)

для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных редкоземельными металлами

Содержание РЗМ в сплаве Zn5Al, мас.%	a_0	b_0	$c_0, 10^{-3}$	$d_0, 10^{-7}$	Содержание РЗМ в сплаве Zn55Al, мас.%	a_0	b_0	$c_0, 10^{-3}$	$d_0, 10^{-7}$
-	484.177	-0.573	1.384	-7.743	-	612.992	0.127	2.346	-5.194
0.05Sc	484.177	-0.573	1.383	-7.737	0.05Sc	612.714	0.127	2.345	-5.176
0.1Sc	484.182	-0.572	1.382	-7.732	0.1Sc	612.850	0.127	2.339	-5.158
0.5Sc	484.205	-0.569	1.375	-7.689	0.5Sc	612.376	0.128	2.311	-5.015
0.05Y	484.179	-0.575	1.386	-7.739	0.05Y	612.976	0.128	2.339	-5.176
0.1Y	484.185	-0.574	1.384	-7.735	0.1Y	612.959	0.129	2.332	-5.158
0.5Y	484.209	-0.570	1.377	-7.697	0.5Y	612.828	0.135	2.278	-5.017
0.05Ce	483.991	-0.573	1.383	-7.738	0.05Ce	612.742	0.127	2.343	-5.183
0.1Ce	483.806	-0.573	1.382	-7.733	0.1Ce	612.403	0.127	2.341	-5.172
0.5Ce	483.323	-0.569	1.376	-7.696	0.5Ce	610.494	0.128	2.318	-5.084
0.05Pr	483.982	-0.573	1.383	-7.737	0.05Pr	612.733	0.127	2.342	-5.172
0.1Pr	483.836	-0.572	1.379	-7.707	0.1Pr	612.474	0.128	2.338	-5.151
0.5Pr	483.232	-0.568	1.374	-7.685	0.5Pr	610.403	0.129	2.303	-5.978
0.05Nd	484.017	-0.573	1.383	-7.736	0.05Nd	612.768	0.127	2.345	-5.162
0.1Nd	484.857	-0.573	1.383	-7.729	0.1Nd	612.544	0.127	2.344	-5.129
0.5Nd	484.578	-0.570	1.377	-7.674	0.5Nd	610.750	0.127	2.334	-4.871
0.05Er	484.066	-0.573	1.383	-7.739	0.05Er	612.767	0.127	2.345	-5.190
0.1Er	484.856	-0.573	1.389	-7.735	0.1Er	612.242	0.127	2.344	-5.186
0.5Er	484.571	-0.570	1.377	-7.703	0.5Er	612.709	0.127	2.334	-5.154

Таблица 4.46

Значения коэффициентов в уравнении $H(0) + a_1T + b_1T^2 + c_1T^3 + d_1T^4$; $S(T) = a_2 \ln T + b_2T + c_2T^2 + d_2T^3$ и $G(T) = a_3T(\ln T - 1) + b_3T^2 + c_3T^3 + d_3T^4$ (4.28) температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава Zn5Al, легированного редкоземельными металлами

Содержание РЗМ в сплаве Zn5Al, мас. %	a_1	$b_1, 10^{-3}$	$c_1, 10^{-5}$	$d_1, 10^{-8}$	a_2	$b_2, 10^{-3}$	$c_2, 10^{-5}$	$d_2, 10^{-8}$	$-a_3$	$-b_3, 10^{-3}$	$-c_3, 10^{-5}$	$d_3, 10^{-9}$
-	31.64	-18.75	3.01	-1.26	31.64	-37.51	4.52	-1.68	-31.64	18.75	-1.50	4.21
0.05Sc	31.63	-18.70	3.01	-1.26	31.63	-37.46	4.52	-1.68	-31.63	18.70	-1.50	4.21
0.1Sc	31.63	-18.70	3.01	-1.26	31.63	-37.42	4.51	-1.68	-31.63	18.70	-1.50	4.21
0.5Sc	31.31	-18.50	2.99	-1.55	31.61	-37.15	4.48	-1.67	-31.61	18.50	-1.49	4.84
0.05Y	31.69	-18.71	3.04	-1.28	31.69	-37.48	4.54	-1.71	-31.69	18.73	-1.53	4.25
0.1Y	31.67	-18.66	3.02	-1.27	31.67	-37.46	4.52	-1.71	-31.67	18.71	-1.52	4.24
0.5Y	31.43	-18.46	2.95	-1.58	31.62	-37.22	4.49	-1.66	-31.64	18.59	-1.51	4.87
0.05Ce	31.64	-18.70	3.01	-1.26	31.64	-37.40	4.52	-1.68	-31.64	18.70	-1.50	4.21
0.1Ce	31.65	-18.70	3.01	-1.26	31.65	-37.40	4.52	-1.68	-31.65	18.70	-1.50	4.26
0.5Ce	31.70	-18.40	3.01	-1.26	31.70	-37.40	4.52	-1.68	-31.70	18.40	-1.50	4.21
0.05Pr	31.64	-18.70	3.01	-1.26	31.64	-37.49	4.52	-1.68	-31.64	18.70	-1.50	4.21
0.1Pr	31.65	-18.70	3.00	-1.26	31.65	-37.40	4.51	-1.68	-31.65	18.70	-1.50	4.14
0.5Pr	31.69	-18.60	3.01	-1.26	31.69	-37.30	4.51	-1.68	-31.69	18.60	-1.50	4.20
0.05Nd	31.64	-18.70	3.01	-1.26	31.64	-37.50	4.52	-1.68	-31.64	18.70	-1.50	4.21
0.1Nd	31.65	-18.70	3.01	-1.26	31.65	-37.50	4.52	-1.68	-31.65	18.70	-1.50	4.21
0.5Nd	31.71	-18.70	3.01	-1.26	31.71	-37.50	4.52	-1.68	-31.71	18.70	-1.50	4.20
0.05Er	31.65	-18.75	3.05	-1.06	31.65	-37.51	4.52	-1.68	-31.65	18.75	-1.50	4.21
0.1Er	31.63	-18.76	3.01	1.26	31.67	-37.52	4.52	-1.68	-31.67	18.76	-1.50	4.22
0.5Er	31.78	-18.75	3.07	1.26	31.61	-37.15	4.48	-1.67	-31.78	18.75	-1.49	4.22

Значения коэффициентов в уравнении (4.28) температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава Zn55Al, легированного редкоземельными металлами

Содержание РЗМ в сплаве Zn55Al, мас.%	a_1	$b_1, 10^{-3}$	$c_1, 10^{-5}$	$d_1, 10^{-9}$	a_2	$b_2, 10^{-3}$	$c_2, 10^{-5}$	$d_2, 10^{-9}$	$-a_3$	$-b_3, 10^{-3}$	$-c_3, 10^{-6}$	$d_3, 10^{-9}$
-	27.64	-18.75	3.01	-1.26	27.68	-17.66	5.29	-7.81	-27.68	28.83	-1.76	1.95
0.05Sc	27.67	28.50	3.53	-5.84	27.67	5.70	5.25	-7.79	-27.67	2.80	-1.79	1.94
0.1Sc	27.71	28.50	3.53	-5.82	27.70	5.70	5.28	-7.77	-27.70	2.80	-1.76	1.94
0.5Sc	27.78	29.00	3.49	-6.43	27.78	5.80	5.24	-7.58	-27.78	2.90	-1.74	1.14
0.05Y	27.65	28.50	3.52	-5.84	27.65	5.70	5.28	-7.79	-27.65	2.85	-1.76	1.94
0.1Y	27.65	29.00	3.51	-5.82	27.65	5.80	5.26	-7.76	-27.65	2.90	-1.75	1.94
0.5Y	27.67	30.00	3.71	-5.88	27.67	6.00	5.14	-7.55	-27.67	3.00	-1.71	1.88
0.05Ce	27.69	28.00	3.53	-5.85	27.69	-5.71	5.29	-7.80	-27.69	2.80	-1.76	1.95
0.1Ce	27.71	28.00	3.53	-5.85	27.71	-5.70	5.29	-7.80	-27.71	2.80	-1.76	1.94
0.5Ce	27.85	29.00	3.52	-5.75	27.85	-5.80	5.28	-7.66	-27.85	2.90	-1.76	1.91
0.05Pr	27.69	-28.00	3.52	-5.84	27.69	-5.70	5.29	-7.79	-27.69	2.80	-1.76	1.94
0.1Pr	27.71	-28.00	3.52	-5.82	27.71	-5.70	5.28	-7.76	-27.71	2.80	1.76	1.94
0.5Pr	27.83	-29.00	3.50	-5.68	27.83	-5.90	5.25	-7.57	-27.83	2.90	-1.70	1.89
0.05Nd	27.69	28.00	3.53	-5.82	27.69	5.70	3.53	-7.76	-27.69	28.00	-1.76	1.94
0.1Nd	27.71	28.00	3.53	-5.80	27.71	5.70	5.30	-7.73	-27.71	28.00	-1.76	1.93
0.5Nd	27.88	29.00	3.53	-5.56	27.88	5.80	5.32	-7.41	-27.88	29.00	-1.77	1.85
0.05Er	27.70	28.50	3.53	-5.86	27.70	5.70	5.30	-7.82	-27.70	5.70	-1.76	1.95
0.1Er	27.64	28.50	3.52	-5.85	27.64	5.70	5.28	-7.80	-27.64	2.85	-1.76	1.94
0.5Er	27.48	28.50	3.50	-5.79	27.45	5.70	5.25	-7.33	-27.48	2.85	-1.76	1.93

Zn5Al и Zn55Al, легированных редкоземельными металлами. Последовательность выполнения экспериментальных измерений удельной теплоемкости указанных сплавов достаточно подробно описаны в параграфе 4.1. Используя интегралы от молярной удельной теплоемкости сплавов, рассчитаны их термодинамические функции: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса.

Представленные на рисунки 4.52 и 4.53 кривые температурной зависимости энтальпии и энтропии сплавов, содержащих по 0.5 мас.% элементов подгруппы церия располагаются выше кривой исходного цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, что свидетельствует об увеличении данных параметров, а энергии Гиббса при этом уменьшается (рисунок 4.54).

В таблицах 4.48 и 4.49 обобщены результаты исследования температурной зависимости удельной теплоемкости и термодинамических функции цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием, эрбием и элементами подгруппы церия на примере сплавов, содержащих 0.5 мас.% РЗМ. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. При переходе от исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al к сплавам со скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом и эрбием величина теплоемкости сплавов уменьшается, что согласуется с литературными данными для чистых редкоземельных металлов (таблица 4.48, рисунок 4.55). Энтальпия и энтропия сплавов при переходе от исходных цинк-алюминиевых сплавов к сплавам с редкоземельными металлами увеличиваются, а энергия Гиббса к неодиму уменьшается и далее к эрбию увеличивается (таблица 4.49). Сравнение величина удельной теплоемкости цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al показывает, что теплоемкость сплава Zn55Al больше, чем у сплава Zn5Al. Следовательно, максимальное значение данных параметр среди редкоземельных элементов относятся к легированным скандием сплавам, а минимальное к эрбием, соответственно (таблица 4.48, рисунок 4.55).

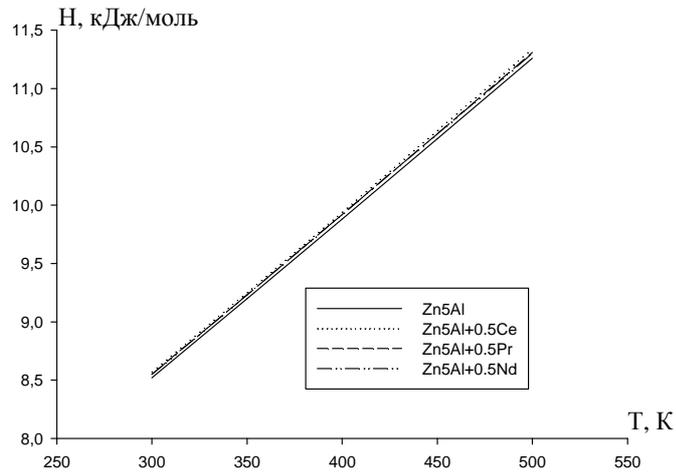


Рисунок 4.52. Температурная зависимость энтальпии сплава Zn5Al с церием, празеодимом и неодимом.

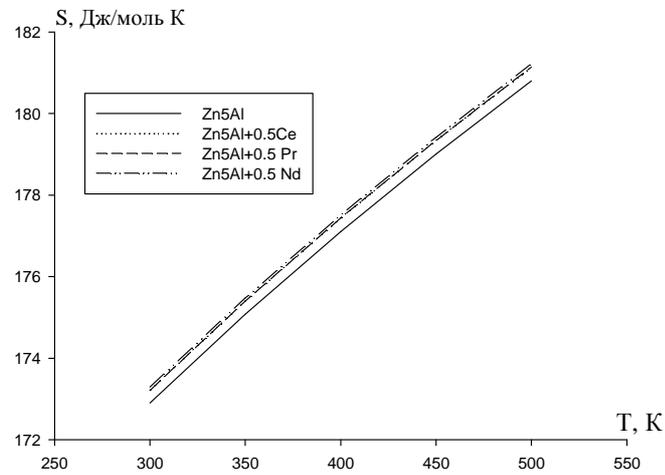


Рисунок 4.53. Температурная зависимость энтропии сплава Zn5Al с церием, празеодимом и неодимом.

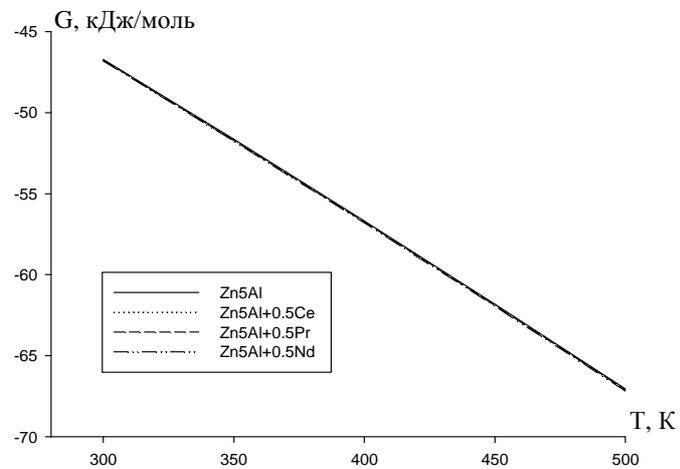


Рисунок 4.54. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава Zn5Al с церием, празеодимом и неодимом.

Таблица 4.48. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов Zn5Al-PЗМ и Zn55Al-PЗМ

Т, К	Теплоемкость, Дж/кг·К																
	Zn5Al + по 0.5 мас.% PЗМ							Zn55Al + по 0.5 мас.% PЗМ							PЗМ [40]		
	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	$\frac{Sc}{Pr}$	$\frac{Y}{Nd}$	$\frac{Ce}{Er}$
300	415.7	418.6	417.7	417.5	416.7	416.3	414.5	671.0	684.5	682.4	680.3	679.5	678.7	670.7	$\frac{568}{184}$	$\frac{298}{190.1}$	$\frac{292}{168}$
400	426.6	432.5	430.5	429.4	428.7	427.3	425.3	698.3	713.6	709.1	702.6	700.5	699.9	698.0	$\frac{586}{202}$	$\frac{305}{199.7}$	$\frac{202}{169}$
500	446.6	450.3	448.6	447.9	447.6	447.4	445.2	720.1	749.1	731.0	728.3	727.5	722.1	700.8	$\frac{598}{211}$	$\frac{313}{210.1}$	$\frac{212}{172}$
600	471.0	489.0	483.9	478.8	473.4	471.8	469.5	762.8	781.3	775.0	772.1	770.4	763.7	762.5	$\frac{611}{224}$	$\frac{321}{223.3}$	$\frac{228}{172}$

Таблица 4.50. Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов Zn5Al-PЗМ и Zn55Al-PЗМ

Т, К	Zn5Al + по 0.5 мас.% PЗМ							Zn55Al + по 0.5 мас.% PЗМ							
	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	
Энтальпия, кДж/моль·К															
300	8.52	8.83	8.78	8.73	8.68	8.55	8.53	8.65	8.82	8.79	8.78	8.72	8.70	8.64	
400	11.26	11.91	11.88	11.80	11.63	11.30	11.26	11.75	11.93	11.83	11.82	11.81	11.80	11.73	
500	14.12	14.97	14.83	14.68	14.55	14.17	14.14	14.97	15.18	15.11	15.09	15.06	15.01	14.99	
600	14.14	15.17	14.92	14.73	14.61	14.40	14.24	18.33	18.76	18.61	18.55	18.48	18.42	18.30	
Энтропия, Дж/моль·К															
300	172.90	186.97	185.33	183.22	173.23	173.20	172.95	160.08	165.33	164.10	163.08	162.98	161.22	158.76	
400	180.80	196.02	195.11	181.14	181.14	181.12	180.80	168.96	172.27	171.99	170.02	169.92	169.17	167.57	
500	187.17	201.73	198.11	196.03	188.52	187.59	187.19	176.15	188.77	186.18	185.56	183.15	181.40	174.69	
600	191.04	204.74	200.67	199.82	199.63	199.07	191.09	182.28	185.41	184.32	183.95	183.58	183.32	180.77	
Энергия Гиббса, кДж/моль·К															
300	-46.72	-46.84	-46.81	-46.79	-46.78	-46.78	-46.68	-39.37	-39.93	-39.71	-39.62	-39.58	-39.45	-39.35	
400	-67.04	-67.35	-67.28	-67.20	-67.14	-67.10	-67.00	-55.84	-56.89	-56.29	-56.19	-56.14	-56.04	-55.80	
500	-83.25	-88.87	-86.91	-85.75	-85.34	-85.04	-83.14	-68.72	-75.15	-73.75	-69.15	-69.09	-69.03	-68.68	
600	-98.44	-98.65	-98.58	-98.53	-98.49	-98.46	-98.42	-86.50	-93.26	-91.96	-86.96	-86.96	-86.68	-86.48	

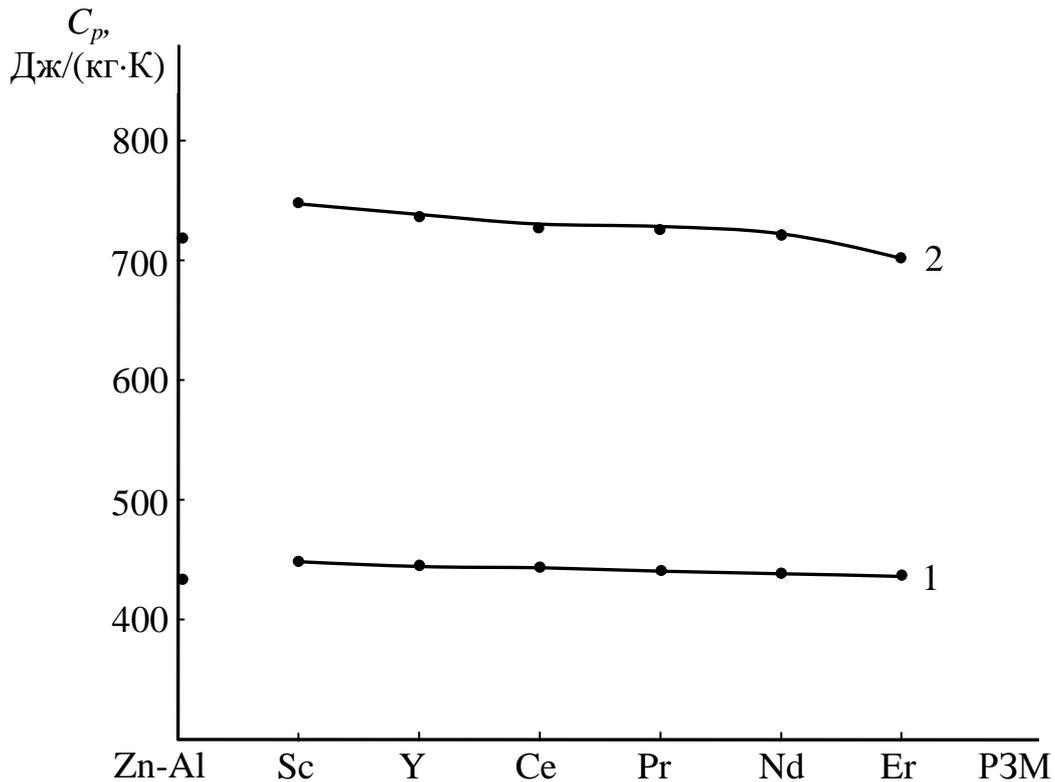


Рисунок 4.55. Сравнительная зависимость ($T=500\text{K}$) удельной теплоемкости сплавов Zn_5Al (1) и Zn_{55}Al (2), содержащих по 0.05 мас.% редкоземельных металлов от порядкового номера легирующего компонента.

В целом, результаты исследования теплофизических свойств и термодинамических функции сплавов Zn_5Al и Zn_{55}Al , легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, показывают, что самые минимальные значения теплоемкости имеют цинк-алюминиевые сплавы с эрбием и неодимом, а максимальные – относятся к легированным скандием сплавам. Сплавы Zn_5Al и Zn_{55}Al с Y, Ce, Pr, Be, Mg и ЩЗМ занимают промежуточное положение. С ростом температуры и содержания легирующего компонента коэффициент теплоотдачи, удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Следовательно, легированные (0.005-0.05 мас.%) сплавы являются перспективными покрытиями в плане работы защитных стальных изделий и сооружений при высоких температурах [159-169].

ВЫВОДЫ

1. Выполнен химический анализ состава цинк-алюминиевых сплавов (Zn5Al, Zn55Al), легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами различной концентрации на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины. Технология синтеза сплавов может быть применена и при синтезе других составов.

2. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме исследовано коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, в кислой (0.001н.(pH=3), 0.01н.(pH=2), 0.1н.(pH=1) HCl), нейтральной (0.03-, 0.3- и 3%-ный NaCl (pH=7)) и щелочной (0.001н.(pH=10), 0.01н.(pH=11), 0.1н.(pH=12) NaOH) средах. Установлены следующие закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик исследованных сплавов:

- установлено, что зависимость потенциала свободной коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания в них РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы имеет экстремальный характер, то есть добавки легирующего компонента до 0.05 мас.% сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии сплавов в положительную область, однако при концентрациях больше >0.1 мас.% легирующего элемента величина $E_{\text{св.корр.}}$ цинк-алюминиевых сплавов последовательно смещается в сторону отрицательных значений;
- выявлено, что увеличение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению величины потенциала свободной коррозии данных сплавов, соответственно во всем интервале pH среды;
- показано, что потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых легированных сплавов, в различных средах смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с анодными ветвями

поляризационных кривых исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения;

- выявлено, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходных сплавов с ростом концентрации легирующего элемента (0.005-0.05 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов Zn5Al и Zn55Al, что объясняется образованием более устойчивой и бездефектной защитной плёнки на поверхности сплавов, отличающейся устойчивостью к хлорид-ионам, соответственно в электролитах HCl, NaCl и NaOH при различных значениях pH среды;

- скорость коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al уменьшается в 2-4 раза при легировании их РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы в пределах 0.005-0.05 мас.%, в диапазоне pH среды от 3 до 9, соответственно в кислых (электролит - HCl), нейтральных (NaCl) и щелочных (NaOH) средах;

- сравнение характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al обработанных РЗМ, Be, Mg и ЩЗМ, показывает, что сплавы со скандием, церием, бериллием и стронцием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с иттрием, магнием, празеодимом, неодимом, барием и эрбием. Это даёт основание заключить, что среди указанных элементов периодической таблицы Sc, Ce, Be и Sr являются более эффективными модификаторами структуры сплавов Zn5Al и Zn55Al.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в твердом состоянии кислородом воздуха. Установлено, что бериллий, магний и ЩЗМ при концентрациях 0.005-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, а редкоземельные металлы, особенно скандий и церий, значительно уменьшают их окисляемость. Выявлено, что самые минимальные значения истинной скорости окисления приходятся на цинк-алюминиевые сплавы со скандием, церием и бериллием, а максимальные – относятся к легированным кальцием, барием и эрбием сплавам. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с иттрием, стронцием, магнием, празеодимом и неодимом

занимают промежуточное положение. Определено, что среди РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы наиболее эффективными легирующими компонентами являются скандий, церий, бериллий и стронций, так как (в пределах 0.005-0.05 мас.%) значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону; истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава изменяется для сплавов систем Zn5Al-РЗМ от 128.4 до 175.6 кДж/моль; Zn55Al-РЗМ от 154.4 до 194.4 кДж/моль; Zn5Al-Be (Mg, ЩЗМ) от 140.2 до 67.5 кДж/моль, а для сплавов систем Zn55Al-Be (Mg, ЩЗМ) от 165.3 до 104.3 кДж/моль, соответственно при содержании легирующего компонента 0.005-0.05 мас.%.

4. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих РЗМ и элементы ПА группы периодической таблицы, и их роль в формировании механизма процесса окисления сплавов. Определено, что при окислении исследованных сплавов образуются, как простые оксиды – Al₂O₃, ZnO, Sc₂O₃, Y₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, ErO, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnAl₂O₄, так и оксиды двойного состава – Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·Sc₂O₃, Al₂O₃·Y₂O₃, Al₂O₃·Ce₂O₃, Al₂O₃·Pr₂O₃, Al₂O₃·BeO, Al₂O₃·MgO, Al₂O₃·CaO, Al₂O₃·SrO, Al₂O₃·BaO. Выявлено, что имеет место прямая связь между скоростью окисления и физикохимия легирующих компонентов.

5. Предложен новый вариант метода исследования удельной теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» способом автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения. Разработана методика исследования температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов в интервале температур 300÷650 К. Точность измерения температуры составляет 0.1°С, а погрешность 1%. Закономерность изменения удельной теплоемкости данных сплавов подчиняется правилу Неймана-Коппа. Выявлено, что повышение температуры в диапазоне 300÷650 К приводит к увеличению значений удельной теплоемкости сплавов. Установлено, что величина теплоемкости сплава Zn55Al больше, чем сплава Zn5Al, следовательно, минимальные значения теплоемкости

имеют цинк-алюминиевые сплавы с эрбием и неодимом, а максимальные – относятся к легированным скандием сплавам; сплавы Zn5Al и Zn55Al с Y, Ce, Pr, Be, Mg, Ca, Sr и Ba занимают промежуточное положение.

6. Используя интегралы от молярной удельной теплоемкости сплавов, рассчитана их температурная зависимость термодинамических функций: энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Определено, что с ростом температуры и увеличением доли РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы в сплавах Zn5Al и Zn55Al энтропия и энтальпия увеличиваются, а величина энергии Гиббса при этом уменьшается. Выявлено, что величины энтальпии и энтропии сплавов при переходе от исходных цинк-алюминиевых сплавов к сплавам с редкоземельными металлами увеличиваются, а величина энергии Гиббса от скандия к неодиму уменьшается и далее к эрбию увеличивается.

7. Методом калориметрии растворения исследовано влияние добавок бериллия и магния на энтальпию растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al. Установлено, что в двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 до 80 кДж/моль; при добавлении третьего компонента к исходным двойным сплавам происходит резкое уменьшение энтальпии растворения, так в сплавах систем Zn5Al-Be (Mg) и Zn55Al-Be (Mg) энтальпия уменьшается от 22 до 4 и от 80 до 6 кДж/моль, соответственно; с повышением содержания Be в исходном сплаве до 1.0 мас.% наблюдается рост её величины, что объясняется растворимостью бериллия в исходном сплаве; в сплавах системы Zn5Al-Mg с ростом содержания магния наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов.

8. Составы разработанных сплавов защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран, и испытаны в качестве анодных защитных покрытий на изделиях из стали в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлиси (Исфахан) Исламской Республики Иран (Акт внедрения №998 от 17.07.2011г.). Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет 8.1\$ на 1м² защищаемой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюрин, А.Г. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости сплавов: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Тюрин Александр Георгиевич.– Челябинск, 2008.– 40 с.
2. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков.– М.: Цветметинформация, 1977.– 51 с.
3. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев.– М.: Химия, 1979.– 51 с.
4. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл.– М.: Metallurgia, 1971.– 494 с.
5. Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова.– Л.: Машиностроение, 1989.– 391 с.
6. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский.– М.: Metallurgia, 1986.– 247 с.
7. Шевченко, К.И. Срок службы габионных структур / К.И. Шевченко, А.А. Кучеренко // Материалы Международной научно-практической конференции «Роль мелиорации и водного хозяйства в реализации национальных проектов». МГУП.– Москва, 2008.– С. 82-90.
8. Назаров, Х.М. Лёгкие алюминиевые сплавы, содержащие щёлочноземельные металлы: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Назаров Холмурод Марипович.– Душанбе, 2003.– 55 с.
9. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Н.П. Лякишев; в 3т.– М.: Машиностроение, 1996.– 1т.– 992 с.
10. Кубашевский, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / О. Кубашевский; пер. с англ.– под общ. ред. Л.А. Петровой.– М.: Metallurgia, 1985.– 184 с.
11. Элиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Элиот; в 2т.– М.: Metallurgia, 1970.– 2т.– 472 с.
12. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк.– М.: Metallurgia,

- 1973.– 760 с.
13. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко; в 2т.– М.: Металлургиздат, 1962.– 1,2т.– 1188 с.
 14. Мондальфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов /Л. Мондальфо; пер. с англ.– под общ. ред. И.Н. Фридляндера.– М.: Metallurgia, 1979.– 604 с.
 15. Лакерник, М.М. Metallurgia цинка и кадмия / М.М. Лакерник, Г.Н. Пахомова.– М.: Metallurgia, 1969.– 488 с.
 16. Торопов, Н.П. Диаграмма состояния силикатных систем: справочник / Н.П. Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева.– Л.: Наука, 1969.– 337 с.
 17. Ганиев, И.Н. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами: монография / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев.– Душанбе: Маориф, 2004.– 190 с.
 18. Ганиев, И.Н. Система Al-Zn-Al₂Y / И.Н. Ганиев, А.З. Икромов, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан, 1994.– Т.37.– № 7-8.– С. 28-32.
 19. Икромов, А.З. Система Al-Zn-Al₂Ce / А.З. Икромов, И.Н.Ганиев, Х.М.Назаров, Х.О. Одинаев // Известия РАН. Металлы, 1996.– № 1.– С. 165-168.
 20. Икромов, А.З. Система Al-Zn-Al₂Pr / А.З. Икромов, И.Н. Ганиев, Х.М.Назаров, Х.О. Одинаев // Известия РАН. Металлы, 1995.– № 5.– С. 170-173.
 21. Бочвар, Н.Р. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справочник / Н.Р. Бочвар, Э.С. Каданер и др.– М.: Наука, 1977.– 228 с.
 22. Lang, S.M. / S.M. Lang, C.L. Fillmore // Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 1952.– P. 48.
 23. Foster, W.R. / W.Foster, H.Royal //Journ. Amer. Ceram. Soc., 1959.– No.1.– P. 26.
 24. Галахов, Ф.Я. / Ф.Я. Галахов // Известия АН СССР. ОХН, 1957.– С. 1032.
 25. Rankin, G.A. // G.A. Rankin, H. Merwin //Journ. Amer. Chem. Soc., 1960.– P. 571.
 26. Alper, A.M. / A.M.Alper and ets. //Journ. Amer. Ceram. Soc., 1962.– No.6.– P. 263.
 27. Smith, R. Vapor pressure measurements over calcium, magnesium and their alloys and the thermodynamical of formation of CaMg₂ / R. Smith, R. Smith // Acta metallurgy, 1967.– V.7.– No.4.– P. 261-267.
 28. Nayeb-Hashemi, A.A. The Me-Ca system / A.A. Nayeb-Hashemi, J.B. Clfrk // Bull. Alloy Phase Diagrams, 1987.– V.8. – No.1.– P. 58-65.
 29. Storchheim, S. Aluminum powder metallurgy finally made commeercially praktikal /

- S. Storchheim // Progress in Powder Metallurgy, 1967.– V.18.– P. 124-130.
30. Storchheim, S. Porous aluminium bearing / S. Storchheim // Produkt Engineering, 1966.– V.13.– P. 53-519.
31. Auimoze, D.N. Oxidation of Al in dry oxygen in temperature range 400-650⁰ C / D.N. Auimoze, S. Gregg, W. Jepson // Journ. Met., 1967.– No.5.– V.88.– P. 205-209.
32. Ли, Ф.М. Химия цемента и бетона / Ф.М. Ли; пер. с англ.– под ред. С.М. Рояка.– М.: Стройиздат, 1968.– 300 с.
33. Bruzzone, G. Crystal chemical remarks on the alloying behavior of calcium, strontium and barium / G. Bruzzone, F. Merlo // Journ. Less-Common. Metals, 1982.– V.85.– No.2.– P. 285-306.
34. Hinnoy, E. Measurement of barium pressure / E. Hinnoy, W. Ohlendorf // Journ. Chem. Phys., 1969.– V.50.– No.7.– P. 3005-3010.
35. Кауфман, Л. Расчет диаграмм состояний с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х.М. Бернштейн.– М.: Мир, 1972.– 326 с.
36. Алюминий: свойства и физическое металловедение: справочник / Пер. с англ.– под общ. ред. Хэтча Дж.Е.– М.: Metallurgia, 1989.– 422 с.
37. Барабаш, О.М. Структура и свойства металлов и сплавов: справочник / О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль.– М.: Наука, 1986.– 598 с.
38. Гулов, Б.Н. Теплофизические свойства особо чистого алюминия и его сплавов с кремнием, медью и некоторыми редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук / Гулов Бобомурод Нурович.– Душанбе, 2015.– 25 с.
39. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Аvezов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». ТГУ им. М.С. Осими, 2010.– С. 188-191.
40. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев.– М.: Metallurgia, 1989.– 384 с.
41. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков.– М.: Наука, 1979.– 192 с.
42. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица.– М.: Metallurgia,

- 1985.– 671 с.
43. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушкова.– М.: Наука, 1982.– 559 с.
 44. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова.– М.: Наука, 1974.– 291 с.
 45. Теплопроводность твердых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотника.– М: Энергоатомиздат, 1984.– 321 с.
 46. Таблица физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикорина. – М.: Атомиздат, 1976.– 1006 с.
 47. Кожевников, И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах /И.Г.Кожевников, Л.А.Новицкий.– М.: Машиностроение, 1982.– 328 с.
 48. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин.– М.: Metallургия, 1986.– 640 с.
 49. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин.– М.: Машгаз., 1983.– 260 с.
 50. Строкана, Б.В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств / Б.В. Строкана, А.М. Сухотина.– Л.: Химия, 1987.– 280 с.
 51. Груев, И.Д. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры: справочник / И.Д. Груев, Н.И. Матвеев, Н.Г. Сергеева.– М.: Радио и связь, 1988.– 304 с.
 52. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.; 2-е изд.– Под ред. акад. И.Н. Фридляндера.– М.: Metallургия, 1983.– 280 с.
 53. Лепинских, Б.М. Кинетика окисления жидкого алюминия / Б.М. Лепинских, В. Киселев.– М., 1976.– С. 342-354.
 54. Радин, А.Я. Исследование кинетики окисления алюминиевых сплавов в жидком состоянии / А.Я. Радин // Вопросы технологии литейного производства. – М.: Московский авиац. технол. инст., 1961. – Вып. 49.– С. 98-118.
 55. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с некоторыми элементами второй группы периодической системы Д.И.Менделеева / И.Н.

- Ганиев, Л.Т.Джураева, Б.Б.Эшов // Известия РАН. Мет., 1995.– № 2. – С.38-42.
56. Эшов, Б.Б. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Эшов Бахтиёр Бадалович.– Душанбе, 1998.– 25 с.
57. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И.Н. Ганиев, М.Ш.Шукроев, Эшов Б.Б. // Журнал прикладной химии, 1993.– Т.66.– № 7.– С. 1636-1638.
58. Ганиев, И.Н. Влияние состава и концентрации хлорионов на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова // Известия АН Тадж. ССР.– 1989.– № 2.– С. 37-41.–
59. Ганиев, И.Н. др. Влияние некоторых переходных металлов на анодное поведение алюминия в нейтральных средах /И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев и др. УП Всесоюзная конференция по электрохимии. Черновцы, 1988.– С. 876-879.
60. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ.– под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Металлургия, 176.– 200 с.
61. Рачев, Х.Д. Справочник по коррозии / Х.Д. Рачев, С.Т. Стефанова; пер. с болгар. под. ред. Н.И. Исаева М.: Мир, 1982.- 519 с.
62. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов.– М.: Металлургия, 1982.- 352 с.
63. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; в 2 кн.– пер. с англ.– М.: Мир, 1984.– 303 с.
64. Обидов, З.Р., Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Душанбе: Андалеб Р, 2015. – 334 с.
65. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин; под ред. акад. Я.М. Колотыркина.– Л.: Химия, 1972.– 240 с.
66. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук.– М.: Металлургия, 1976.– 472 с.

67. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со шведск.– под ред. Я.М. Колотыркина.– М.: Metallurgia, 1991.– 158 с.
68. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше.– М.: Metallurgia, 1984.– 400 с.
69. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов.– М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.– 336 с.
70. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.– 208 с.
71. Колотыркина, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина.– М.: Metallurgia, 1985.– 88 с.
72. Мальцев, М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев.– М.: Metallurgia, 1970.– 364 с.
73. Жуков, А.П. Основы металловедения и теории коррозии: учебник / А.П. Жуков, А.И. Малахов; 2-е изд. перераб.– М.: Высш. шк., 1991.– 168 с.
74. Лившиц, Б.Г. Металлография / Б.Г. Лившиц.– М.: Metallurgia, 1971.– 408 с.
75. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // Известия АН СССР. Металлы.– 1974.– № 5.– С. 51-54.
76. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия Zn_5Al в среде $NaCl$ / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2008.– Т.51.– № 9.– С. 691-695.
77. Обидов, З.Р. Потенциодинамическое исследование цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, в среде электролита $NaCl$ / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Мат. VI Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения». Институт химии Республики Таджикистан.– 2009.– С. 150-152.
78. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии».– ТТУ им. М.С. Осими.– 2009.– С. 133-135.
79. Алиев, Д.Н. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного кальцием,

- в среде электролита NaCl / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 2009.– № 1(134).– С. 55-58.
80. Амини, Р.Н. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl / Р.Н.Амини, И.Н.Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Известия АН Республики Таджикистан.– 2009.– № 4(137).– С. 78-82.
81. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием/ З.Р. Обидов, А.В.Амонова, Н.М.Муллоева, И.Ганиев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и технике». Технологический университет Таджикистана.– 2010.– С. 71-74.
82. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования».– ТТУ им. М.С. Осими.– 2010.– С. 138-140.
83. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Mat. 17th International Conf. on Solid Compounds of Transition Elements.– Annecy. France.– 2010.– P. 78.
84. Obidov, Z.R. Anodic behavior of Zn5Al and Zn55Al alloys alloyed with calcium in NaCl solutions / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, Dzh.N. Aliev, N.I. Ganieva // Russian Journal of Applied Chemistry.– 2010.– Vol. 83.– No. 6.– P. 1015-1018.
85. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– № 2.– С. 131-134.
86. Амонова, А.В. Влияние добавок скандия на анодное поведение сплава Zn5Al в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета.– 2010.– № 1(9).– С. 40-43.
87. Амонова, А.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного эрбием / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, А.Б. Бадалов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– № 6.– С. 486-489.
88. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов,

- И. Ганиев, др. // Докл. АН Респ. Таджикистан.– 2010.– Т.53.– №7.– С.557-560.
89. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава $Zn_{5}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита $NaCl$ / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И. Ганиев, др. // Известия АН Респ. Таджикистан.– 2010.– № 3(140).– С.91-95.
90. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава $Zn_{5}Al$, легированного церием, в среде электролита // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 2010.– № 3(140).– С. 96-100.
91. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов $Zn_{5}Al$, $Zn_{55}Al$, легированных кальцием, в растворах $NaCl$ / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева // Журнал прикладной химии.– 2010.– Т.83.– № 6.– С. 692-695.
92. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Матер. Межд. науч.- практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения.– Караганда. Казахстан. – 2011.– С. 178-180.
93. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Д. Джайлоев, И. Ганиев / Матер. Респ. научно-практ. конф. «Академик М. Осими и развития образования».– ТТУ им. М.С. Осими.– 2011.– С. 256-259.
94. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита $NaCl$ / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.Муллоева, С.Комилзод // Мат. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии».– Таджикский национал. универ.– 2011.– С. 54-55.
95. Амонова, А.В. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных иттрием / А.В. Амонова, С.Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов //Мат. Респ. науч. практ. конф. «Пути инновационного совершенствования обучения технологических дисциплин в учебных заведениях».– ТГПУ им. С.Айни.– 2011.– С. 118-120.
96. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава $Zn_{5}Al$, легированных скандием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев,

- С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. IV Респуб. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин».– Горно-металлургический институт Таджикистана.– Чкаловск.– 2011.– С. 69-70.
97. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н.Амини, М.Разози // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука».– Ком. молодежи, спорта и туризма при правительстве Респуб. Таджикистан– 2011.– С. 376-379.
98. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева.– Караганда. Казахстан.– 2011.– С. 168-171.
99. Обидов, З.Р. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н.Ганиев, Р.Н.Амини, Н.И.Ганиева //Сб. мат. IV Межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники».– Днепропетровск. Украина.– 2011.– С. 171-177.
100. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Mg и Zn55Al-Mg, в нейтральной среде NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сбор. матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Восточное партнерство».– Прага.– 2011.– Т.6.– С. 12-17.
101. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additive beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // Mater. International conf. on «Euromat-2011».– Montpellier. France.– 2011.– P. 823.
102. Алиев, Д.Н. О влиянии щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых покрытий / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник Таджикского технического университета.– 2011.– № 2(14).– С. 14-17.
103. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Be и Zn55Al-Be, в нейтральной среде NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Современный научный вестник.– 2011.– № 13(109).– С. 98-104.

104. Амини, Р.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием: монография / Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 178 с.
105. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of strontium-doped Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.– 2012.– Vol. 48.– No. 3.– P. 352-355.
106. Amini, R.N. Potentiodynamical research of Zn-Al-Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology.– 2012.– Vol. 2.– No. 2.– P. 110-114.
107. Amini, R.N. Anodic behavior of Zn-Al-Be alloys in the NaCl solution and the influence of Be on structure /R.N.Amini, Z.R. Obidov, I.N.Ganiev, R.B.Mohamad// Journ. of Surf. Eng. Mat. and Adv. Tech.– 2012.– Vol. 2.– No. 2.– P. 127-131.
108. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 288 с.
109. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия.– 2013.– № 2.– С. 247-254.
110. Obidov, Z.R. Influence of the pH of the medium on the anodic behavior of scandium – doped Zn55Al alloy / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals.– 2013.– Vol. 54.– No. 3.– P. 234-238.
111. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы: монография / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing.– 2014.– 100 с.
112. Amini, R.N. Galfan I and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Irani, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental Journal of Chemistry.– 2014.– Vol. 30.– No. 3.– P. 969-973.
113. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. мат.

Всеросс. межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону».– ТюмГНГУ.– 2015.– Т. 3.– С. 65-68.

114. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 199, МПК С22С 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, С.Дж. Алиханова /
№0800256; заявл. 11.11.08; опубл. 24.12.08, Бюл. 53, 2009.– 2 с.
115. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 276, МПК С22С 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №0900343; заявл.
19.05.09; опубл. 02.12.09, Бюл. 56, 2009.– 2 с.
116. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 309, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000422; заявл.
23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.
117. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 310, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000423; заявл.
23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.
118. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 317, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева / №1000427; заявл.
09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
119. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 318, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев, Р.Н. Амини / №1000428; заявл.
09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
120. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 319, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.И. Ганиева / №1000429; заявл.
09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.

121. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 422, МПК C22C 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, А. Сафаров, М. Джураева /
№1100559; заявл. 09.02.11; опубл. 18.05.11, Бюл. 62, 2011.– 2 с.
122. Патент Исламской Республики Иран № IR 27467. Цинк-алюминиевый
сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: Р.Н. Амини, З.Р. Обидов,
И.Н. Ганиев / Приоритет изобретения от 18.12.2014г.
123. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс,
Дж. Майер.– М.: Металлургия, 1987.– 184 с.
124. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский,
Б. Гопкинс.– М.: Металлургия, 1975.– 365 с.
125. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.–
М.: Металлургия, 1974.– 472 с.
126. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских,
А.А. Киташев, А.А. Белоусов.– М.: Наука, 1979.– 116 с.
127. Амонов, И.Т. Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы
галлия: монография / И.Т. Амонов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский
дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.- 256 с.
128. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев,
М.С. Назмансов.– Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986.– 200 с.
129. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликрист-
таллов / Л.И. Миркин.– М.: Гос. изд. физ.- мат. литературы, 1979.– 863 с.
130. Ушанский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная
микроскопия / Я.С. Ушанский и др.– М.: Металлургия, 1982.– 632 с.
131. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин,
Е.А. Ефимов.– М.: Металлургия, 1981.– 216 с.
132. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn5Al, легированного
стронцием /Д.Н.Алиев, Н.И.Ганиева, З.Р. Обидов // Матер. Межд. науч.-практ.
конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские
чтения. Химико-металлург. институт им. Ж. Абишева.– 2011.– С. 160-162.

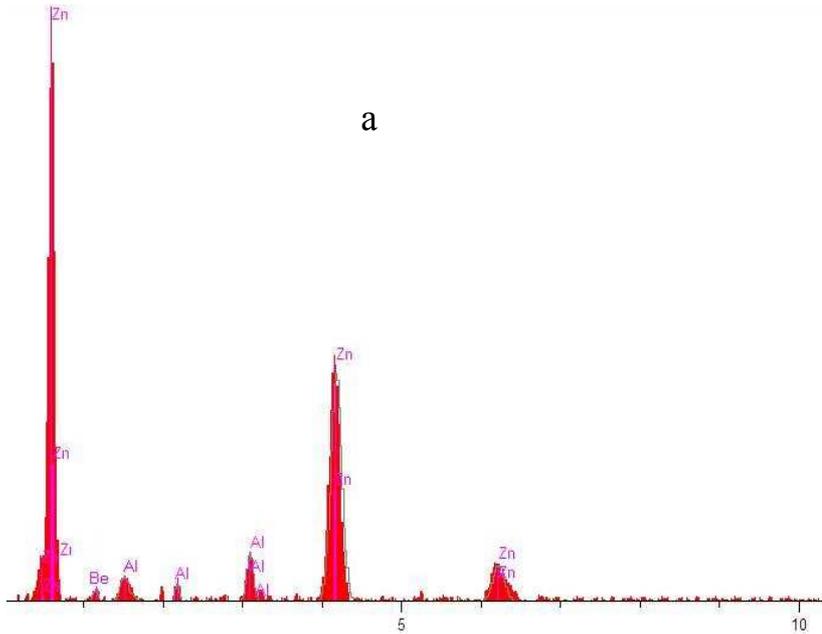
133. Ганиев, И.Н. Окисление сплава Zn5Al, легированного барием, кислородом газовой фазы / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2011.– Т.54.– № 5.– С. 381-385.
134. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2011.– Т.54.– № 6.– С. 489-492.
135. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.– 156 с.
136. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан».– Душанбе, 2012.– С. 8-9.
137. Амонова, А.В. Влияния иттрия на кинетику окисления сплава Zn5Al / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др.// Матер. Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания».– Таджикский Государственный педаг. универс. им. С. Айни.– 2012.– С. 20-24.
138. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан.– 2012.– № 3(48).– С. 92-97.
139. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2012.– Т.55.– № 5.– С. 403-406.
140. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных стронцием / З.Р. Обидов // Физикохимия поверхности и защита материалов.– 2012.– Т. 48.– № 3.– С. 305-308.
141. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Журнал физической химии.– 2013.– Т.87.– № 4.– С. 717-719.
142. Obidov, Z.R. Effect of scandium doping on the oxidation resistance of Zn5Al and

- Zn55Al alloys / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Physical Chemistry A.– 2013.– Vol. 87.– No. 4.– P. 702-703.
143. Алиев, Д.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник технолог. университет Таджикистана.– 2014.– Т.1(22).– С. 8-11.
144. Алиханова, С.Д. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Zn55Al / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Сбор. мат. Межд. научно-практ. конф. посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн З. Рази. Институт химии АН Республики Таджикистан.– Душанбе, 2015.– С. 64-66.
145. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 510, МПКG01K17/08. Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / З. Низомов, Б. Гулов, Р. Саидов, З.Р. Обидов, Ф. Мирзоев, З. Авезов, Н. Иброхимов / №1100659; заявл. 03.10.11; опубл. 12.04.12, Бюл. 72, 2012.– 3 с.
146. Кубашевский, О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк.– М.: Металлургия, 1982.– 280 с.
147. Лебедев, В.А. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных металлов / В.А. Лебедев, В. Кобер, Л. Ямщиков.– Челябинск: Металлургия, 1989.– 366 с.
148. Савицкий, Е.М. Редкоземельные металлы и сплавы: сборник / Е.М. Савицкий, В.Б. Грибуля.– М.: Наука, 1971.– С. 75.
149. Сычев, А.П. Мир металлов и сплавов / А.Сычев.– М.: Просвещение, 1978.– 164с.
150. Miedema, A.R. The electronegativity parameter for transition metals. Heat of formation and charge translev in alloys / A.R. Miedema // Journ. Less-Common Met., 1973.– V. 32.– No.1.– P. 117-136.
151. Miedema, A.R. On the heat of formation on solid alloys / A.R. Miedema, R.Boom, F.R. De Boer // Journ. Less-Common Met., 1976.– V. 41.– No.4.– P. 283-298.
152. Miedema, A.R. On the heat of formation on solid alloys / A.R. Miedema I // Journ. Less-Common Met., 1976.– V.46.– No.1.– P. 67-83.
153. Джураев, Т.Д. Оценка энтальпии образования интерметаллидов состава AB_3 с участием ШЗМ / Т.Д. Джураев, А.В. Вахобов, Н.А. Вербицкая // Журнал физической химии.– 1987.– Т.61.– № 6.– С. 1662-1664.

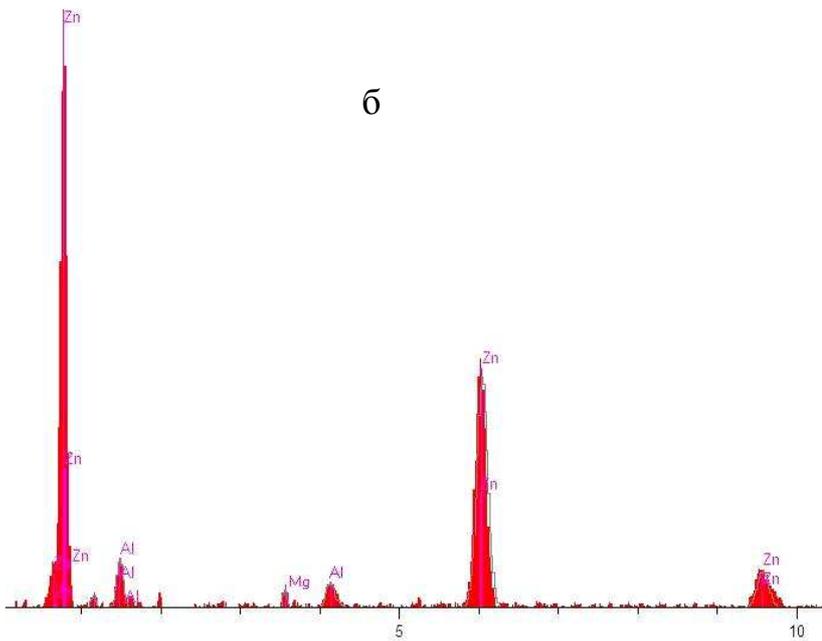
154. Ганиев, И.Н. Теплоты растворения интерметаллидов систем Al-Zn-PЗМ / И.Н. Ганиев, А.З. Икромов, И.Н. Пягай и др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 1994.– № 1-2(8).– С. 60-63.
155. Икромов, А.З. Взаимодействие алюминия с цинком с редкоземельными металлами и разработка сплавов на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Икромов Анвар Зияхонович.– Душанбе, 1992.– 23 с.
156. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский.– Мн.: Современ. шк., 2005.– 608 с.
157. Пупликова, О.Н. Калориметрическое определение стандартной энтальпии образования иодида цезия / О.Н. Пупликова, В.П. Глыбин, Г.Д. Полешко, Г.И. Новиков // Журнал неорганической химии.– 1978.– Т.23.– Вып.12.– 3378с.
158. Мищенко, К.П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К.П.Мищенко, Г.М.Полгорацкий.– Л.: Химия, 1968.– 36 с.
159. Низомов, З. Температурная зависимость термодинамических свойств сплава Zn55Al / З. Низомов, Р. Саидов, З.Р. Обидов, Р. Амини // Материалы Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред».– Душанбе, 2011.– С. 75-77.
160. Amini, R.N. Temperature dependence of thermodynamic properties of Zn-5Al and Zn-55Al alloys with magnesium / R.N. Amini, Z. Nizomov, Z.R. Obidov ets. // Oriental Journal of Chemistry, 2012.– Vol.28.– No.2.– P. 841-846.
161. Обидов, З.Р. Теплофизические и термодинамические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева // Сборник матер. Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири».– ТюмГНГУ, 2013.– Т.2.– С. 84-88.
162. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного церием / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Вестник ТГУ им. М.С. Осими.– 2014.– № 4(28).– С. 82-87.
163. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn5Al, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Г. Шарипов // Сборник тез. докл. научной конф. «Актуальные

- проблемы современной науки».- Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе, 2015.– С. 27-28.
164. Обидов, З.Р. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn_{5Al} , легированного празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Ф.Р. Сафарова, С.Б. Бобоева // Сбор. мат. Всеросс. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону».- ТюмГНГУ, 2015.– Т.3.– С. 81-88.
165. Обидов, З.Р. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn_{55Al} , легированного неодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Д.Г. Шарипов // Сбор. матер. Межд. науч. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», посвящ. празднику – Дню науки в Туркменистане.– Ашхабад, 2015.– С. 229-234.
166. Амини, Р.Н. Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn_{5Al} / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Сбор. матер. Межд. конф. «Перспективные разработки науки и техники».- Прага, 2011.– Т.54.– С. 26-28.
167. Обидов, З.Р. Энтальпия растворения сплавов Zn_{5Al} и Zn_{55Al} , легированных бериллием / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М.Б. Разози и др. // Сбор. матер. Межд. конф. Достижения высшей школы».- Белгород, 2011.– Т.30.– С. 10-13.
168. Amini, R.N. Influence of beryllium and magnesium on enthalpy of dissolution of Zn_{55Al} and Zn_{5Al} alloys /R.N. Amini, A.B. Badalov, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Materials International conference on «Calorimetry and thermal effects in catalysis». – Montpellier. France.– 2012.– P. 128.
169. Amini, R.N. Dependence of temperature on thermodynamic properties of Zn_{5Al-Be} and $Zn_{55Al-Be}$ alloys / R.N. Amini, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad, Z.R. Obidov // Materials 3rd International conference on «Materials heat treatment».- Islamic Azad University.– Isfahan. Iran.– 2012.– P. 79.
170. Обидов, З.Р. Коррозия алюминиево-железовых сплавов, легированных галлием, индием и таллием: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Обидов Зиёдулло Рахматович.– Душанбе, 2009.– 22 с.
171. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов.– Л.: Энергия, 1973.– 142 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ I



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%	5.020	3.539	42.29	Ka	Al
	wt%	94.9	13.9	501.	Ka	Zn
	wt%	0.00	1.64	11.7	Ka	Be
Total	wt%	100.00				



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%	5.010	4.611	48.51	Ka	Al
	wt%	94.9	15.1	431.	Ka	Zn
	wt%	0.00	1.83	12.6		Mg
Total	wt%	100.00				

kV 20.0

Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime

Рисунок 1.1. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплава Zn5Al, содержащего по 0.005 мас.% бериллий (а) и магний (б).

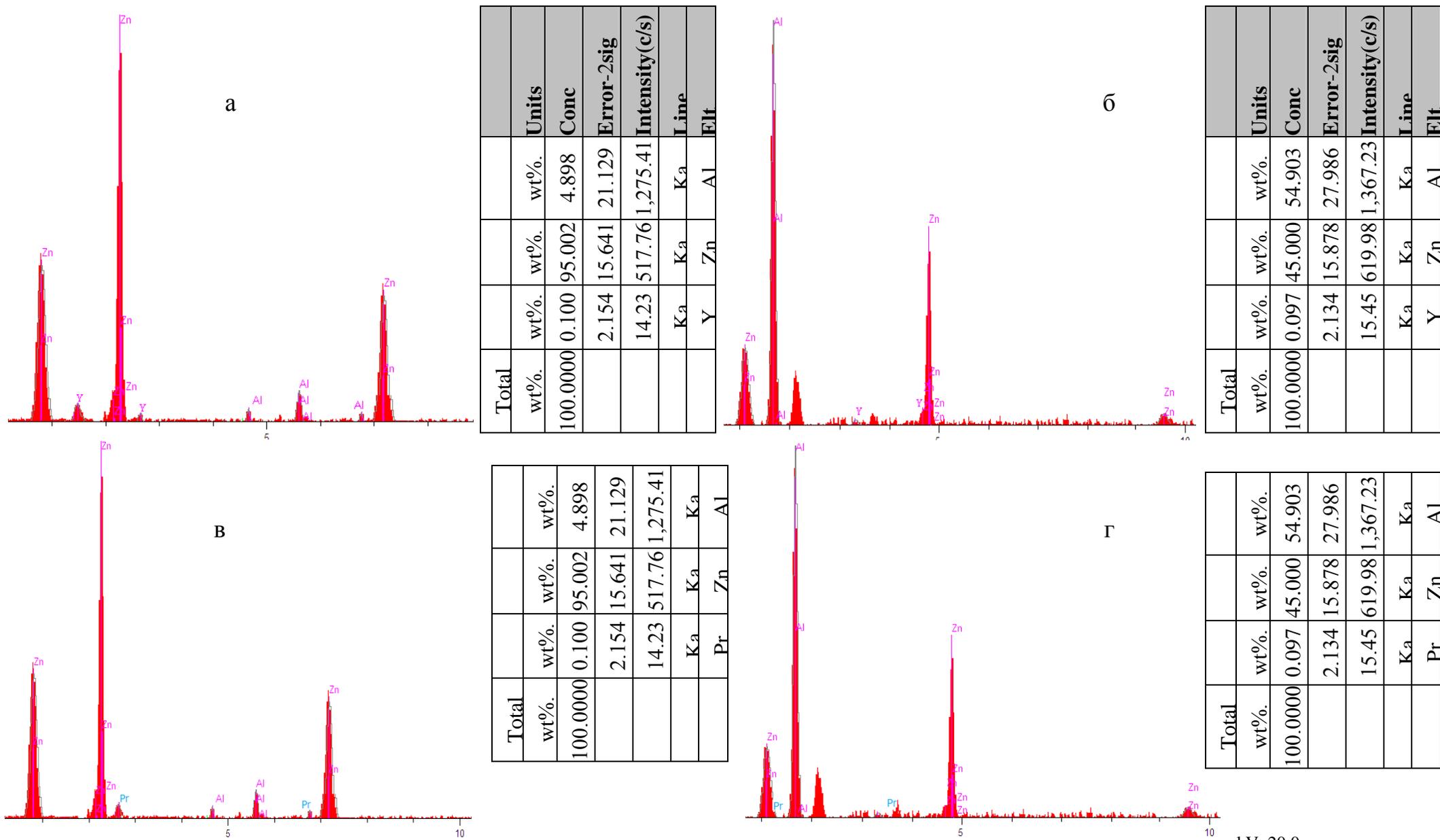


Рисунок 1.2. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а,в) и Zn55Al (б,г), содержащих по 0.1 мас.% иттрий (а,б) и празеодим (в,г).

kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

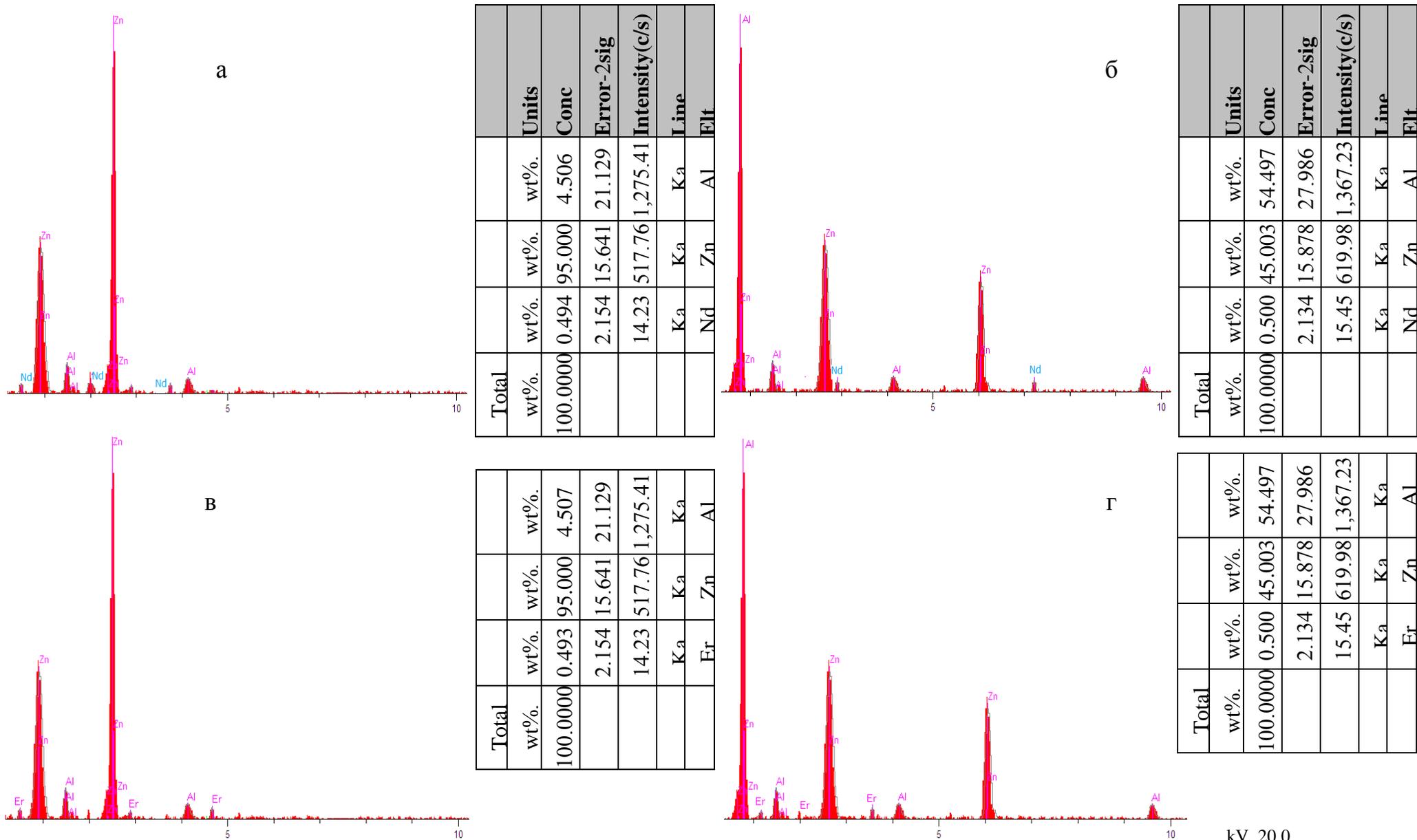


Рисунок 1.3. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а,в) и Zn55Al (б,г), содержащих по 0.5 мас.% неодим (а,б) и эрбий (в,г).

kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

Таблица 1.1. Характеристики дифрактограмм продуктов окисления сплава Zn5Al

№	2θ	θ	sinθ	d/n, Å	I (δ)
1	30°36'	15°18'	0.2639	2.82	10
2	36°30'	18°15'	0.3131	1.91	29
3	39°24'	19°42'	0.3371	2.28	25
4	43°30'	21°45'	0.3705	2.47	100
5	54°48'	27°24'	0.4602	1.36	14
6	57°18'	28°39'	0.4795	1.23	5
7	63°36'	31°48'	0.5270	1.02	5
8	70°48'	35°24'	0.5793	2.19	20
9	77°30'	38°45'	0.6259	2.28	25
10	82°30'	41°15'	0.6593	1.41	6
11	87°36'	43°30'	0.6884	1.22	5

Таблица 1.2. Характеристики дифрактограмм продуктов окисления сплава Zn5Al, легированного 0.005 мас.% бериллием

№	2θ	θ	sinθ	d/n, Å	I (δ)
1	30°48'	15°24'	0.2656	1.41	6
2	35°30'	17°45'	0.3048	1.35	14
3	36°52'	18°26'	0.3090	2.27	25
4	36°48'	18°24'	0.3156	2.19	20
5	38°52'	19°26'	0.3327	2.28	25
6	43°30'	21°45'	0.3705	2.47	100
7	54°30'	27°15'	0.4576	1.43	15
8	70°48'	35°24'	0.5793	1.49	20
9	70°48'	35°24'	0.5793	2.19	20
10	79°18'	39°30'	0.6361	1.27	16
11	82°30'	41°15'	0.6591	1.13	10

Таблица 1.3. Характеристики дифрактограмм продуктов окисления сплава Zn5Al, легированного 0.01 мас.% магнием

№	2θ	θ	sinθ	d/n, Å	I (δ)
1	30°48'	15°24'	0.2656	1.41	6
2	82°30'	41°15'	0.6591	1.13	10
3	70°48'	35°24'	0.5793	1.49	20
4	36°48'	18°24'	0.3156	2.19	20
5	38°52'	19°26'	0.3327	2.28	25
6	43°30'	21°45'	0.3705	2.47	100
7	54°30'	27°15'	0.4576	1.43	15
8	70°48'	35°24'	0.5793	1.49	20
9	82°30'	41°15'	0.6591	1.13	10
10	87°12'	43°36'	0.6896	1.22	5
11	92°48'	46°24'	0.7242	1.06	4

Таблица 1.4. Характеристики дифрактограмм продуктов окисления сплава Zn55Al

№	2θ	θ	sinθ	d/n, Å	I (δ)
1	36°30'	18°35'	0.3090	2.34	20
2	38°24'	19°12'	0.3289	1.97	100
3	43°30'	21°30'	0.3665	2.02	80
4	44°40'	22°20'	0.3800	1.77	40
5	47°36'	23°48'	0.4035	1.23	5
6	54°36'	27°18'	0.4586	1.62	10
7	65°24'	32°42'	0.5402	1.36	14
8	70°36'	35°18'	0.5779	1.62	10
9	77°36'	38°18'	0.6266	1.62	10
10	78°48'	39°24'	0.6347	1.35	14
11	82°36'	41°15'	0.6561	1.17	10

Таблица 1.5. Характеристики дифрактограмм продуктов окисления сплава Zn55Al, легированного 0.01 мас.% бериллием

№	2θ	θ	sinθ	d/n, Å	I (δ)
1	31°45'	15°30'	0.2672	2.71	20
2	34°48'	17°24'	0.2990	2.57	55
3	36°30'	18°15'	0.3131	2.45	60
4	38°24'	19°12'	0.3289	1.97	100
5	43°30'	21°45'	0.3705	2.25	80
6	45°31'	22°30'	0.3827	1.77	40
7	47°30'	23°45'	0.4027	1.38	5
8	52°12'	26°6'	0.4399	1.20	4
9	54°12'	27°6'	0.4555	1.69	45
10	57°18'	28°30'	0.4772	1.70	45
11	59°20'	29°30'	0.4924	1.10	4

Таблица 1.6. Характеристики дифрактограмм продуктов окисления сплава Zn55Al, легированного 0.05 мас.% магнием

№	2θ	θ	sinθ	d/n, Å	I (δ)
1	36°24'	18°12'	0.3123	2.32	30
2	38°24'	19°12'	0.3289	1.97	100
3	43°36'	21°48'	0.3714	2.77	89
4	44°54'	22°27'	0.3819	1.96	38
5	54°36'	27°18'	0.4586	1.62	10
6	62°30'	31°24'	0.5150	1.39	8
7	62°48'	31°24'	0.5210	1.63	10
8	65°30'	32°45'	0.5409	1.96	35
9	70°48'	35°24'	0.5793	1.98	35
10	72°24'	36°18'	0.5878	1.17	10
11	72°30'	36°15'	0.5913	1.35	14

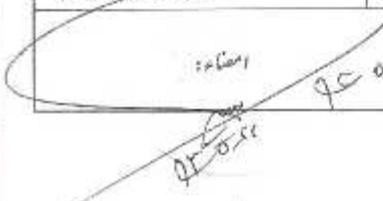
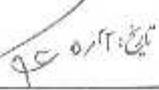
ПРИЛОЖЕНИЕ II



قوه قضائیه
سازمان ثبت اسناد و املاک کشور
کواهی نامه ثبت اختراع



۸۹/الف/۰۲۷۴۶۷

<p>مشخصات مالک: رضا امینی نجف آبادی به شماره ملی ۱۰۹۱۳۳۸۵۶۰ به نشانی نجف آباد - بلوار قیصر - کوی لطفعلیان - کوی پامنجان - بن بست سروش کد پستی ۸۵۱۴۹۳۶۵۹۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران</p>		
<p>مشخصات مخترع: رضا امینی نجف آبادی به شماره ملی ۱۰۹۱۳۳۸۵۶۰ به نشانی نجف آباد - بلوار قیصر - کوی لطفعلیان - کوی پامنجان - بن بست سروش کد پستی ۸۵۱۴۹۳۶۵۹۱ تابعیت جمهوری اسلامی ایران</p> <p>سازمان ثبت اختراع: Zladulla Obidov به نشانی تاجیکستان - دوشنبه - دانشگاه تکنیکی تاجیکستان Tajikistan - Dushanbe - Tajik Technical University سازمان ثبت اختراع تاجیکستان سازمان وزارت آموزش به شماره ملی ۶۶۵-۲۹۸۵۶۶ به نشانی خلیجان - شهر جدید مصلی - دانشگاه آزاد اسلامی واحد مصلی کد پستی ۸۸۹۱۸۲۶۲۷۷ تابعیت جمهوری اسلامی ایران</p> <p>موت محرک اختراع: Izzatulla Ganiev به نشانی تاجیکستان - کوشنبه - آکادمی علوم تاجیکستان Tajikistan - dushanbe - Tajikistan academy of sciences سازمان ثبت اختراع تاجیکستان</p>		
<p>نوع اختراع: انتقال مقاوم به خوردگی روی - آلومینیوم</p>		
<p>طبقه بندی بین المللی:</p>		
<p>نوع خدمت:</p>		
<p>نوع و تاریخ اختراع: ملی</p>		
<p>شماره ثبت اختراع: ۱۳۹۲/۱۲/۱۸-۸۲۳۶۵</p>	<p>شماره ثبت اختراع: ۱۳۹۲/۱۰/۱۱</p>	<p>شماره ثبت اختراع: ۱۳۹۲۵-۱۴۰۰۰۳۵۵۹۲۳۷</p>
<p>تاریخ ثبت اختراع: ۱۳۹۲/۱۰/۱۱</p>		<p>سال از تاریخ: ۱۳۹۲/۱۰/۱۱ تا ۱۳۹۲/۱۰/۱۱</p>
<p>امضاء: </p>		<p>تایید: </p>
<p>مهر داد الیاسی</p>		<p>اداره کل ثبت اختراع رئیس اداره ثبت اختراعات</p>

* نام کواهی نامه: **تایید** اما قطعی نیست
 * صورت شده مخترع: **مجلس** با کمال احترام و ادب شرح اختراع در برگه دیگری نامی به پشت



ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТИ

ГУВОҶНОМА

Шахрванд Обидов З.Р.

муаллифи ихтирои *Хулаи рух бо алюминий*

Ба ихтирои нахустпатенти № ТҶ 199 _____ мебошад _____ сода шудааст.

Дораидан нахустпатент Ганиев И.Н., Алиев Ҷ.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Алиханова С.Ҷ.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Алиев Ҷ.Н., Амонова А.В., Алиханова С.Ҷ.

Аввалияти ихтирои 11.11.2008

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 11.11.2008

Аризаи № 0800256

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

24 декабри с. 2008 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 11 ноябри с. 2008 то 11 ноябри с. 2018

Ин гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳуқуқи имтиёзҳои, ки ба ӯ муаллифони ихтироо бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР  Ш. Наҷмуддинов





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

(19) **TJ** (11) **199**

(51) **МПК(2006) C22C 18/04**

(21) 0800256

(22) 11.11.2008

(46) Бюл.53 (1), 2009

(71) Ганиев И.Н. (ТҶ); Алиев Дж.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Алиханова С.Дж. (ТҶ).

(72) Ганиев И.Н. (ТҶ); Алиев Дж.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Алиханова С.Дж. (ТҶ).

(73) Ганиев И.Н. (ТҶ); Алиев Дж.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Алиханова С.Дж. (ТҶ).

(54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**

(56) 1. Патент РФ № 1452159

2. Патент РФ №1678880

3. Патент РФ №4836579

4. "Nischin Steel Techn. Rept", 1984, № 50, с. 31-34.

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав кальция. Сплав на основе цинка содержит, мас.%, алюминий 5.0-55; кальций 0.005-0.3; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава-0.10-0.20 г/м²·ч.



ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Обидов З.Р.

муаллифи ихтирои *Хулаи руҳ-алюминий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 276 _____ мебошад
_____ сода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Ганиев И.Н., Алиев Дж.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И.

Сарзамия Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Алиев Дж.Н., Ганиева Н.И.

Аввалияти ихтироъ 19.05.2009

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 19.05.2009

Аризаи № 0900343

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон
 2 декабри с. 2009 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
 эътибор дорад аз 19 майи с. 2009 то 19 майи с. 2019

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардовидани ҳуқуқи
 имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
 ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР  Ш. Нажмуудинов





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

(19) **ТҶ** (11) **276**

(51) **МПК(2006) С 22 С**
18/04

(21) 0900343

(22) 19.05.2009

(46) Бюл.56 (4), 2009

(71) Ганиев И.Н. (ТҶ); Алиев Дж.Н. (ТҶ); Обидов
З.Р. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).

(72) Ганиев И.Н. (ТҶ); Алиев Дж.Н. (ТҶ); Обидов
З.Р. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).

(73) Ганиев И.Н. (ТҶ); Алиев Дж.Н. (ТҶ); Обидов
З.Р. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).

(54) **ЦИНК-АЛЮМИННЕВЫЙ СПЛАВ**

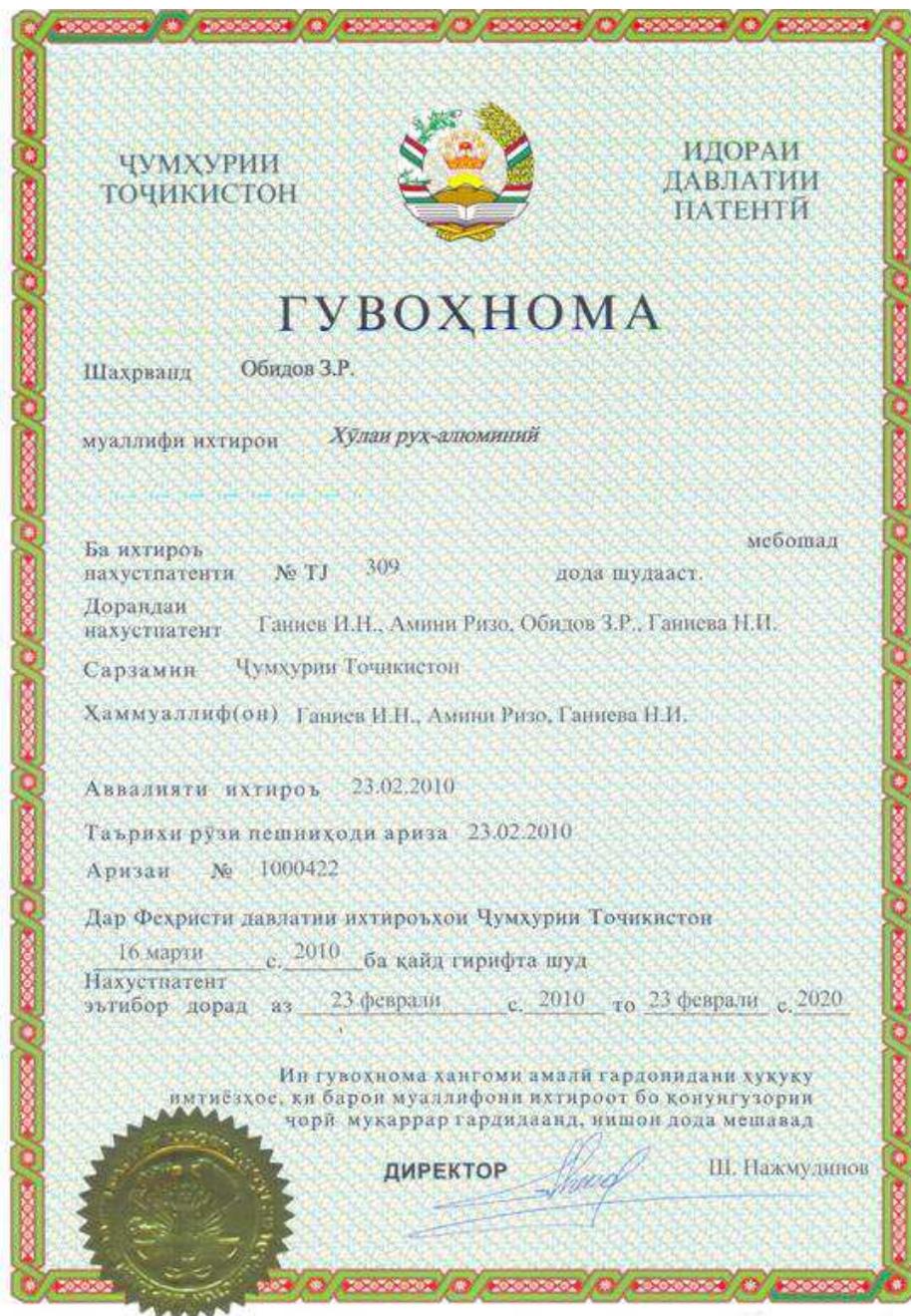
(56) 1. Патент РФ. Сплав на основе алюминия.
1986, № 1503327

2. «Nischin Steel Techn. Rept», 1984, №50, с.

31-34.

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав стронция или бария. Сплав на основе цинка содержит, мас. %: алюминий 5.0-55; стронций или барий -- 0.005-0.3; цинк -остальное. Скорость коррозии сплава-0.08-0.18 г/м²-ч.



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(19) **TJ** (11) **309**(51) **МПК(2006) С 22 С**
18/00; 18/04

(21) 1000422

(22) 23.02.2010

(46) Бюл.57 (1), 2010

(71) Ганиев И.Н. (ТҶ); Амини Ризо (ТҶ); Обидов
З.Р. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).(72) Ганиев И.Н. (ТҶ); Амини Ризо (ТҶ); Обидов
З.Р. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).(73) Ганиев И.Н. (ТҶ); Амини Ризо (ТҶ); Обидов
З.Р. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).(54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**

(56) 1. Патент РФ № 1400115, 1986.

2. "Nischin Steel Techn. Rept", 1984, № 50.

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав бериллия. Сплав на основе цинка содержит, мас.-%: алюминий 5,0-55; бериллий - 0,005-0,5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава- 0,06-0,15 г/м²-ч.



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **310**

(51) **МПК(2006) C22C**
18/00; 18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

(21) 1000423
(22) 23.02.2010
(46) Бюл.57 (1), 2010
(71) Ганиев И.Н. (TJ); Амини Ризо (TJ); Обидов
З.Р. (TJ); Ганиева Н.И. (TJ).
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Амини Ризо (TJ); Обидов
З.Р. (TJ); Ганиева Н.И. (TJ).
(73) Ганиев И.Н. (TJ); Амини Ризо (TJ); Обидов
З.Р. (TJ); Ганиева Н.И. (TJ).
(54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**
(56) 1. Патент РФ № 1400115, 1986.
2. "Nischin Steel Techn. Rep.", 1984, № 50.

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав магния. Сплав на основе цинка содержит, мас.%: алюминий 5,0-55; магний - 0,005-0,5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава - 0,07-0,17 г/м²·ч.



ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН
 ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТИ

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Обидов З.Р.

муаллифи ихтирои *Хулаи рух-алюминий*

Ба ихтироъ нахустпатенти № ТҶ 317 мебошад дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Алихонова С.Ч., Ганиева Н.И.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Хаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Алихонова С.Ч., Ганиева Н.И.

Аввалияти ихтироъ 09.03.2010

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 09.03.2010

Аризаи № 1000427

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

9 апрели с. 2010 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 9 март с. 2010 то 9 март с. 2020

Ин гувоҳнома хангоми амалияи гардоидани ҳукуку имтиёзҳо, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР  Ш. Назмудинов



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(19) **TJ** (11) **317**(51) **МПК(2006) C22C**
18/00; 18/04

1

(21) 1000427
(22) 09.03.2010
(46) Бюл.58 (2), 2010
(71) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Алихонова С.Ч. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).
(72) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Алихонова С.Ч. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).
(73) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Алихонова С.Ч. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).
(54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**
(56) 1. Патент РФ. Сплав на основе цинка. 1986
2. «Nischin Steel Techn Rept», 1984, №50

2

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав празеодима или неодима. Сплав на основе цинка содержит, мас.%; алюминий 5.0-55; празеодим или неодим. - 0.005-0.5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава- 0.10-0.20 г/м²-ч.



ГУВОҲНОМА

Шахриванд **Обидов З.Р.**
 муаллифи ихтирои **Хулаи рух-алюминий**
 мебошад

Ба ихтироъ
 нахустпатенти № ТҶ 318 _____
 Дораидаи нахустпатент **Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Алиев Ч.Н., Амини Ризо**
 Сарзамин **Ҷумҳурии Тоҷикистон**
 Ҳаммуаллиф(ов) **Ганиев И.Н., Алиев Ч.Н., Амини Ризо**
 Аввалияти ихтироъ **09.03.2010**
 Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза **09.03.2010**
 Аризаи № **1000428**
 Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон
 9 апрели с. 2010 ба қайд гирифта шуд
 Нахустпатент
 эътибор дорад аз 9 март с. 2010 то 9 март с. 2020

Ия гувоҳнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
 имтиёзҳо, ки барои муаллифони ихтироъ бо конуиғузори
 ҷорӣ муқаррар гардидаанд, яшони дода мешавад

ДИРЕКТОР  **Ш. Нажмуудинов**





Республика Таджикистан

 ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
 БЕЛОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

 (19) **ТҶ** (11) **318**

 (51) **МПК(2006) C22C 18/00; 18/04**

1

(21) 1000428
 (22) 09.03.2010
 (46) Бюл.58 (2), 2010
 (71) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Алиев Ч.Н. (ТҶ); Амини Ризо (ТҶ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Алиев Ч.Н. (ТҶ); Амини Ризо (ТҶ).
 (73) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Алиев Ч.Н. (ТҶ); Амини Ризо (ТҶ).
 (56) 1. Патент РФ № 1400115, 1986.
 2. "Nischin Steel Techn. Rept", 1984, # 50.

2

(54) **Цинк-алюминиевый сплав**
 (57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.
 Цель изобретения – улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав церия. Сплав на основе цинка содержит, мас.%; алюминий - 5,0-55; церий – 0,005-0,5; цинк – остальное. Скорость коррозии сплава – 0,06-0,15 г/м²·ч.



ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТИ

ГУВОҲНОМА

Шахриванд Обидов З.Р.

муаллифи ихтирон *Хулаи рух-аломиний*

Ба ихтироъ нахустпатенти № ТҶ 319 мебошад дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Ганиева Н.И.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Амонова А.В., Ганиева Н.И.

Аввалияти ихтироъ 09.03.2010

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 09.03.2010

Аризаи № 1000429

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

9 апрели с. 2010 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент эътибор дорад аз 9 март с. 2010 то 9 март с. 2020

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқи имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР  Ш. Нажмудинов





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **319**

(51) **МПК(2006) C22C**
18/00; 18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

1

(21) 1000429
(22) 09.03.2010
(46) Бюл.58 (2), 2010
(71) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).
(72) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).
(73) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Ганиева Н.И. (ТҶ).
(54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**
(56) 1. Патент РФ № 1400115. Сплав на основе цинка. 1986

2. «Nischin Steel Techn Rept», 1984, №50

2

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав празеодима или неодима. Сплав на основе цинка содержит, мас. %: алюминий 5,0-5,5; иттрий, - 0,005-0,5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава- 0,09-0,16 г/м²-ч.



**ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН**

**ИДРОАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ**

ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Обидов З.Р.

муаллифи ихтирои *Хулаи рух-алюминий*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 422 _____ мебошад
_____ сода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Сафаров А., Чураева М.

Сарзамия Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Амонова А.В., Сафаров А., Чураева М.

Аввалияти ихтироъ 09.02.2011

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 09.02.2011

Аризаи № 1100559

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон
 18 майи _____ с. 2011 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент
 эътибор дорад аз 9 февралӣ _____ с. 2011 то 9 февралӣ с. 2021.

Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқи
 имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
 ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР  Негматуллаева Н.Б.



Республика Таджикистан

 (19) **TJ** (11) **422**

 (51) **МПК(2006) (2006)**
C22C 18/04

 ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

(21) 1100559
 (22) 09.02.2011
 (46) Бюл.62 (2), 2011
 (71) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Сафаров А. (ТҶ); Джураева М. (ТҶ).
 (72) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Сафаров А. (ТҶ); Джураева М. (ТҶ).
 (73) Ганиев И.Н. (ТҶ); Обидов З.Р. (ТҶ); Амонова А.В. (ТҶ); Сафаров А. (ТҶ); Джураева М. (ТҶ).
 (54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**
 (56) 1. Патент РФ. Сплав на основе цинка. 1986, № 1400115
 2. «Nischin Steel Techn. Repts», 1984, №50

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.
 Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав зрбиа. Сплав на основе цинка содержит, мас.-%: алюминий 5,0-55, зрбий - 0,005-0,5, цинк - остальное. Скорость коррозии сплава-0,05-0,14 г/м² ч.



**ИДОРАИ
ДАВЛАТИИ
ПАТЕНТИ**

ГУВОҲНОМА

Шахрванд Обидов З.Р.

муаллифи ихтирои *Дастгоҳ барои ченкунии гармингуҷониши ҷисмҳои сахт*

Ба ихтироъ мебошад
нахустпатенти № ТҶ 510 дода шудааст.

Дорандаи Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Обидов З.Р., Мирзоев Ф., Авезов З.,
нахустпатент Иброҳимов Н.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Низомов З., Гулов Б., Саидов Р., Мирзоев Ф.,
Авезов З., Иброҳимов Н.

Аввалияти ихтироъ 03.10.2011

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 03.10.2011

Аризаи № 1100659

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

12 апрели с. 2012 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

этибор дорад аз 3 октябри с. 2011 то 3 октябри с. 2021

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқи
имтиёзҳо, ки барои муаллифони ихтироот бо қонуноғозии
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР  Курбонов Ч. Ҷ.



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

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

(19) **TJ** (11) **510**

(51) **МПК(2011.01) G01K**
17/08

1

(21) 1100659
(22) 03.10.2011
(46) Бюл.72, 2012
(71) Низомов З. (ТҶ), Гулов Б. (ТҶ), Саидов Р. (ТҶ),
Обидов З.Р. (ТҶ), Мирзоев Ф. (ТҶ), Авезов З. (ТҶ),
Иброҳимов Н. (ТҶ).
(72) Низомов З. (ТҶ), Гулов Б. (ТҶ), Саидов Р. (ТҶ),
Обидов З.Р. (ТҶ), Мирзоев Ф. (ТҶ), Авезов З. (ТҶ),
Иброҳимов Н. (ТҶ).
(73) Низомов З. (ТҶ), Гулов Б. (ТҶ), Саидов Р. (ТҶ),
Обидов З.Р. (ТҶ), Мирзоев Ф. (ТҶ), Авезов З. (ТҶ),
Иброҳимов Н. (ТҶ).
(54) **Установка для измерения теплоёмкости твердых тел**
(56) 1. Платунов Е.С. Теплофизические измерения
в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973. - 142с.
2. Туровский Я.А., Бартенев Г.М. Определе-
ние теплоемкости металлов методом охлаждения.
ЖТФ 10.- вып. 6, 1940.- 514 с.

2

(57) Изобретение относится к области теплотехники в частности, к измерительным установкам твердых тел.

Целью изобретения является измерение теплоёмкости твердых тел выше критических точек путём медленного охлаждения металлических материалов.

В частности, предлагается установка с содержанием электронагревательного элемента СШОЛ, который позволяет равномерно нагреть цилиндрический образец с помощью термостата, подающий сигнал об изменении температуры внутри образца в цифровой термометр «Digital Multimeter D19208L», который подает прямую фиксацию результатов на компьютере в виде таблицы. Точность измерения температуры составляет 0.1°С, а погрешность 1%.

Бланк университета

№ 998
17.07.2011г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор Исламского открытого
университета г.Маджлиси
Кайсариён Мухаммад Хасан
«подпись» «печать»

**АКТ ВНЕДРЕНИЯ
ПАТЕНТОВ №№ TJ 309, 310**

Мы, ниже подписавшиеся, инженер Амини Резо Наджафободи, профессор Ганиев Изатулло Наврузович от Института химии АН Республики Таджикистан, и.о. доцента Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими, канд. техн. наук Обидов Зиёдулло Рахматович с одной стороны и инженер научно-исследовательского отделения Исфahanского университета г.Маджлиси Исламской Республики Иран Махмуд Махмуди с другой стороны, в рамках соглашения между Академией наук Республики Таджикистан и Открытого университета г. Маджлиси Исламской Республики Иран заключили настоящий акт о том, что в научно-исследовательское отделение указанного университета, проведены опытно-промышленные испытания и приняты к внедрению запатентованные под №№ TJ 309, 310 изобретения, «Цинк-алюминиевый сплав».

С 13-го мая по 14 июля 2011 года, в течение 2 месяца на территории указанного отделения были проведены испытания опытных образцов сплавов цинка с алюминием, бериллием и магнием, составы, которых соответствуют вышеуказанным патентам, предназначенных в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий и сооружений. Для проверки антикоррозионной защиты сплава-покрытия, испытания опытных образцов диаметром 8 мм и длиной 140 мм проведены в камеру солевого тумана. Установлено, что антикоррозионной стойкости анодных защитных покрытий увеличивается в 2-3 раза.

При расчете технико-экономических показателей выявлено, что экономический эффект от использования данных изобретений, в 1м² покрытия составляет 146 000 риял (8.1\$), за счёт улучшения долговечности стальных изделий и продления срока их службы.

К.т.н. Обидов Зиёдулло
(подпись)

Инженер Амини Резо Наджафободи

Инженер Махмуди Махмуд
(подпись)

 ЧОММ "МАРКАЗИ ТАРЖУМОНИ БАЁН" LLC "MARKAZI TARJUMONI BAYON" Tel.: (918) 10-48-01	ТАРҶУМА ДУРУСТ АСТ ПРОФЕССОР ГАНИЕВ ИЗАТУЛЛО TRANSLATION IS CORRECT (подпись)
	ПЕРЕВОД ВЕРЕН "15" 02 2012 (подпись)

(Handwritten signature)

Ширкати Ориё садрӣ эронӣён
бо масъулияти маҳдуд

 Safety material A.S.L.

شرکت اریا صدر ایرانیان
با مسئولیت محدود

شماره: 1234/18
تاریخ: 1390/05/09

**سند استفاده از پتنت
TJ 317**

آلیاژ روی - آلومینیوم تولید شده که طی سند TJ 317 توسط دکتر ضیاءالله ابیداف، خانم ثریا علیخانوا و نرگس غنیوا در کشور تاجیکستان ثبت گردیده است طی آزمایشهایی که در ایران صورت پذیرفته است مورد تایید قرار گرفته و این آلیاژها که بعنوان پوشش های آندی برای محافظ قطعات فولادی از خوردگی مورد استفاده قرار می گیرد، طول عمر سازه ها را تا حدود 3 مرتبه افزایش می دهد. بررسی ها نشان می دهد پوشش دادن یک متر مربع از قطعات با این آلیاژ کشف شده، 8 دلار صرفه جویی اقتصادی به همراه دارد. این شرکت آمادگی خود را در جهت عقد قرار داد، تولید و ارائه آلیاژ کشف شده در صنایع داخلی و خارجی اعلام می دارد.



مدیر عامل
مهندس یعقوبین

پست الکترونیکی: aria.najafabad@yahoo.com
تلفن: +9891318153

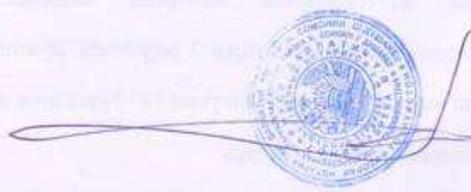
شماره

15.02.2012 . Ман. БЕРДИЕВА М.А, нотариуси давлатии идоран
нотариалии давлатии ноҳияи Исмоили Сомони шаҳри Душанбе
ҳақиқӣ будани имзои гузоштаи тарҷумони ба ман шинос
СОДИКОВ СОРОБОН-ро, шаҳодат медиҳам. Шахсияти ӯ муайян
карда шудааст

Дар феҳрасти тахти № 68. 614 ба қайд гирифта шуд.
Бочи давлатӣ ба михдори 12 пардохт карда шудааст.

НОТАРИУСИ ДАВЛАТИ









Ширкати Ориё садри эронӣён
бо масъулияти маҳдуд



شرکت آریا صدر ایرانیان
با مسئولیت محدود

شماره 1234/13
تاریخ 1390/05/09

سند استفاده از پتنت های
TJ 319 , 422

آلیاژهای تولید شده که طی اسناد TJ 319 و TJ 422 توسط دکتر ضیاءالله ایداف، خانم عزیزه امانوا و دکتر نرگس غنیوا در کشور تاجیکستان ثبت گردیده است، طی آزمایشهایی که در ایران صورت پذیرفته است مورد تایید قرار گرفته و این آلیاژها که بعنوان پوشش های آندی مورد استفاده قرار می گیرند، طول عمر سازه های فلزی را تا 3 مرتبه افزایش می دهد بررسی ها نشان می دهد پوشش دادن یک متر مربع از قطعات با این آلیاژها 10 دلار صرفه جویی اقتصادی بهمراه دارد. این شرکت آمادگی خود را در جهت عقد قرار داد، تولید و ارائه این آلیاژها در صنایع داخلی و خارجی اعلام می دارد.



Сарбарги Ширкат

№ 1234/13
31.07.2011c.

СНАДИ ИСТИФОДАИ
ПАТЕНТҲОИ №№ TJ 319, 422

Аз рӯи патентҳои «Хӯлаҳои рӯҳ-алюминӣ» тахти №№ TJ 319, 422, ки аз ҷониби номзоди илмҳои техникаи Обидов Зиёдулло, аспирант Амонова Азиза ва номзоди илмҳои техникаи Ғаниева Наргис бо Нахустпатентҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон ба қайд гирифта шуда буд, бо таҳқиқотхое, ки дар Ҷумҳурии исломии Эрон гузаронида шуд, мавриди тасдиқ қарор гирифт. Ин хӯлаҳо ба сифати рӯйпушҳои анодӣ барои муҳофизати таҷхизотҳои пулодӣ аз коррозия истифода мешаванд, зеро устувории зиддикоррозионии рӯйпушҳо 3 маротиба афзоиш меёбад. Таҳқиқотҳо нишон медиҳад, ки рӯйпушқунии 1м² таҷхизоти пулодӣ аз ин хӯлаҳо 10\$ фонданокии иқтисодӣ дорад.

Ин Ширкат ҷиҳати бастанӣ Қарордод оиди коркард ва пешниҳоди хӯлаҳои кашфқардашуда, дар саноати дохилӣ ва хориҷӣ омода аст.

Раис
Мухандис Якубӣ
(муҳр) «ИМЗО»



