

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

На правах рукописи

АЛИХАНОВА Сурайё Джамшедовна

**КОРРОЗИЯ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al
С ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук, академик АН
Республики Таджикистан, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович,
кандидат технических наук, доцент
Обидов Зиёдулло Рахматович

Душанбе – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ (обзор литературы).....	
1.1. Физико-механические свойства цинк-алюминиевых сплавов.....	9
1.2. Химические свойства цинк-алюминиевых сплавов.....	18
1.3. Особенности высокотемпературного окисления и коррозионные свойства цинковых покрытий и цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами ПА группы периодической таблицы	26
1.4. Теплоемкость алюминия, цинка и РЗМ цериевой подгруппы.....	39
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	46
ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ.....	
2.1. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.....	47
2.2. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn5Al, легированного церием, празеодимом и неодимом.....	56
2.3. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного церием, празеодимом и неодимом, в кислых, нейтральных и щелочных средах.....	65
2.4. Обсуждение результатов.....	76

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ**ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ****Zn5Al и Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ****ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ.....81**

3.1. Методики исследования высокотемпературного окисления сплавов и продуктов их окисления.....	81
3.2. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, в твердом состоянии.....	86
3.3. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных празеодимом, в твердом состоянии.....	95
3.4. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных неодимом, в твердом состоянии.....	103
3.5. Обсуждение результатов.....	116
ВЫВОДЫ.....	120
ЛИТЕРАТУРА.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	132

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Борьба с коррозией и усовершенствование ее методов имеет большое значение в промышленном секторе, так как позволяет снижать экономические потери от коррозии технологического оборудования, тем самым способствует дальнейшему развитию технического прогресса. Фундаментальные исследования процессов коррозии способствуют дальнейшему прогрессу в данной области. Такие исследования, начавшиеся в середине прошлого века, привели не только к пониманию природы процесса коррозии, но к установлению важных особенностей их механизма и целого ряда принципиальных закономерностей. Это послужило основой для создания новых методов, материалов и средств защиты металлов от коррозии [1-5]. Одним из эффективных методов борьбы с коррозией металлов является использование защитных покрытий. Среди анодных покрытий особое место отводится цинку. Цинк является весьма активным металлом, легко реагирует, как с щелочными, так и с кислыми растворами. В соединениях с железом анодом выступает цинк, поэтому в процессах коррозии металлов, которые происходят на оцинкованных поверхностях различных деталей, растворяется не основной металл, а цинк, до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие основного металла.

Отмечается, что в промышленных районах цинковые покрытия разрушаются со скоростью около 1.0-1.5 мкм в год. По мере накопления продуктов коррозии цинка на поверхности основных металлов снижается скорость растворения цинковых покрытий, то есть образующаяся из продуктов коррозии плёнка толщиной до 20 мкм является дополнительной защитой от коррозии. Цинковые покрытия являются широко распространенными, так как цинк имеет хорошие защитные свойства и низкую стоимость по сравнению с другими цветными металлами. Более 60% от различных видов гальванических покрытий приходится на цинковые покрытия [1-5].

Усилиями советских и русских ученых Я.М. Колотыркина, А.Н. Фрумкина, Г.В. Акимова, И.Л. Розенфельда, Н.Д. Томашова, Г.П. Чернова, Ю.М. Кузнецова,

Ю.Н. Михайловского и др. был установлен один из эффективных и реальных путей повышения коррозионной стойкости материалов - увеличение склонности металла к пассивации и повышение стабильности пассивного состояния. Увеличение стабильности пассивного состояния материалов при помощи их легирования подходящим металлом является важнейшим средством достижения цели [1-5].

Последнее время за рубежом нашли применение в качестве защитного покрытия цинк-алюминиевые защитные покрытия Гальфан I (цинк + 5 мас% алюминия) и Гальфан II (цинк + 55 мас% алюминия), которые отличаются более высокими защитными характеристиками, чем покрытия из чистого цинка.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок редкоземельных металлов (РЗМ) цериевой подгруппы (церий, празеодим, неодим) на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, изучению их коррозионностойкости и кинетики высокотемпературного окисления сплавов с целью оптимизации их оптимального состава.

Цель работы заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ цериевой подгруппы, которые используются в качестве анодных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных сооружений, конструкций и изделий.

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

- установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических свойств сплавов в различных агрессивных средах;
- изучены механизмы процессов высокотемпературного окисления сплавов в твердом состоянии;
- определены в продуктах окисления сплавов их фазовые составляющие и выявлена их роль в коррозионном процессе;
- разработаны оптимальные составы легированных РЗМ цинк-алюминиевых сплавов, которые защищены двумя патентами Республики Таджикистан.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований установлено закономерности в изменении коррозионных и электрохимических характеристиках цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al в зависимости от содержания церия, празеодима и неодима, в средах электролитов NaCl, HCl и NaOH при различных значениях pH среды. Изучены механизмы процессов высокотемпературного окисления тройных сплавов и определены их кинетические параметры.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимального состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом, неодимом, отличающихся коррозионной стойкостью и защитой их малыми патентами Республики Таджикистан.

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.».

Методы исследования:

- метод микрорентгеноспектрального анализа состава сплавов на сканирующем электронном микроскопе SEM (в Открытом университете Исламской Республике Иран);
- потенциостатический метод исследования сплавов в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50.1;
- термогравиметрический метод изучения кинетики высокотемпературного окисления сплавов;
- метод рентгенофазового анализа продуктов окисления сплавов;

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик легированных РЗМ цериевой подгруппы сплавов Zn5Al и Zn55Al, в зависимости от pH среды;
- закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом и неодимом;

- результаты изучения продуктов окисления тройных сплавов, выявлении их роли в процессах окисления, определении механизма окисления сплавов в твердом состоянии.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях и семинарах: VI Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения» - Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2009); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» - Таджикский технический университет (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2009); Республиканской научно-теоретической конференции «Молодежь и современная наука» - Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан (Душанбе, 2010); IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» - ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2010); Республиканской научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и технике» - Технологический университет Таджикистана (Душанбе, 2010); Республиканской научно-практической конференции «Академик М. Осими и развитие образования» - ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» - Таджикский национальный университет (Душанбе, 2011); Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» - Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); Республиканской научно-технической конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства» - ТТУ им. М.С. Осими

(Душанбе, 2011); Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази - Институт химии АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» - Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе (Душанбе, 2015); Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону» - ТюмГНГУ (Тюмень, 2015); Международной научной конференции «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», посвященной празднику – Дню науки в Туркменистане (Ашхабад, 2015); Международном форуме «Молодежь – движущая сила интеллектуального развития страны» - Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан, Технологический университет Таджикистана и Компания «РОССОТРУДНИЧЕСТВО» в Республике Таджикистан (Душанбе, 2015).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 22 работы, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан – «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник ТТУ им. акад. М.С. Осими» и получены 2 патента Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 135 страницах компьютерного набора, включает 38 таблиц, 55 рисунков. Список литературы включает 102 наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ (обзор литературы)

1.1. Физико-механические свойства цинк-алюминиевых сплавов [5-15]

Алюминий сплавляется с цинком с выделением тепла. Теплота смешения этих металлов при 800°C характеризуется кривой (рисунок 1.1). Из этой кривой следует, что максимум теплоты смешения отвечает сплаву состава Al-Zn и равен +1.2 ккал/г·атом сплава. По другим данным, теплота смешения достигает максимальной величины в 850 ккал/г·ат при 60 ат.% Zn.

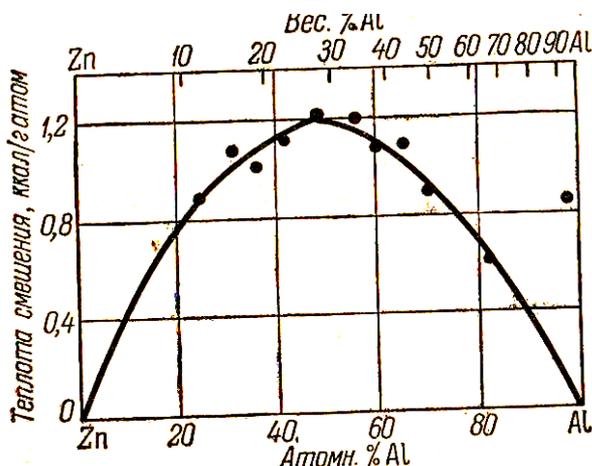


Рисунок 1.1 - Изменение теплоты смешения алюминия с цинком при 800°C в зависимости от состава.

Теплота фазовых превращений и теплота плавления. С повышением содержания цинка скрытая теплота плавления сплавов системы Al-Zn непрерывно уменьшается, тогда как максимальная величина скрытой теплоты эвтектического превращения отвечает сплаву с содержанием 77.3% Zn, а эвтектоидного - сплаву, содержащему 94% Zn. Цифровые характеристики изменения этих свойств алюминиево-цинковых сплавов в зависимости от состава приведены в таблице 1.1.

Методом металлографического исследования выявлено, что плавление алюминиево-цинковых сплавов, в отличие от плавления чистого алюминия (99.99%), начинается одновременно по всей границе зерна (рисунок 1.2).

Таблица 1.1 - Теплоты фазовых превращений и теплоты плавления сплавов системы Al-Zn

Содержание цинка, %	Теплота превращений, кал/г		Теплота плавления, кал/г
	эвтектоидного превращения	эвтектического превращения	
14.4	-	-	93.1; 90.2
35	1.70	-	73; 73.2
40	3.20	-	66.9; 66.0
51.3	5.60	-	65.7; --
60	7.38	-	62.84; 58.0
65	8.37	-	64.8 --
70	8.63	-	48.5; 46.7
75	10.34	-	46.5; 44.3
77.3	10.58	-	42.4; 40.1
81.9	9.45	1.09	39.2; 37.1
84.5	6.94	8.24	35.5; 36.3
88.6	4.50	17.80	34.1; 33.4
94.0	2.22	29.03	31.25 --
97.2	1.20	13.90	27.7; 26.4

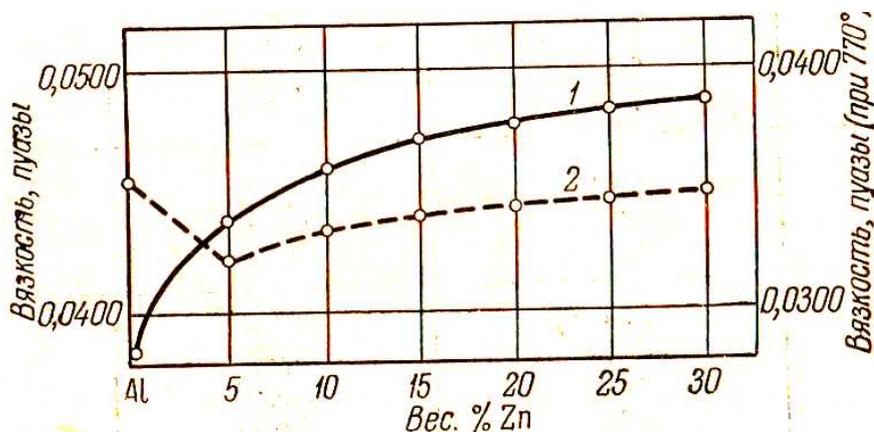


Рисунок 1.2 - Изменение вязкости жидких цинк-алюминиевых сплавов при температуре на 50 выше линии ликвидуса (1) и при 770°C в зависимости от состава.

Температура кипения сплавов. Изменение температуры кипения сплавов алюминий-цинк при атмосферном давлении в зависимости от состава характеризует кривая (рисунок 1.3). Как следует из этой кривой, увеличение содержания алюминия в сплавах вызывает непрерывное повышение температуры их кипения.

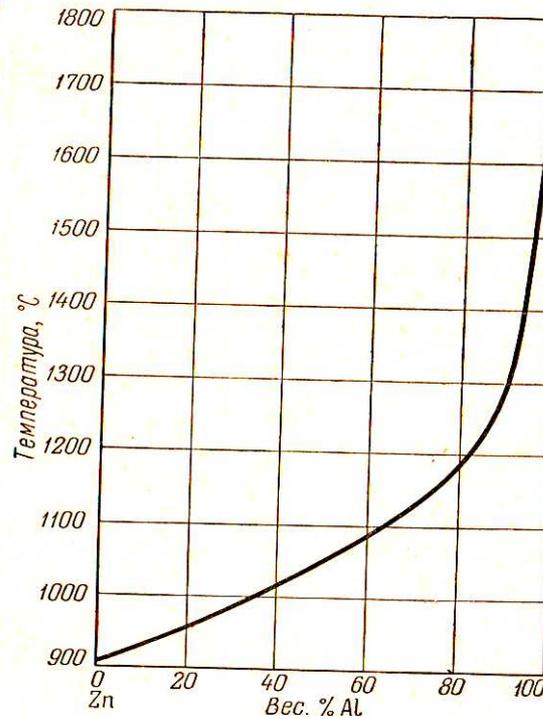


Рисунок 1.3 - Изменение температуры кипения алюминиево-цинковых сплавов при атмосферном давлении в зависимости от состава.

На рисунке 1.4 приведены кривые изменения упругости паров сплавов алюминия с цинком при 650, 700, 750, и 800°C в зависимости от состава.

Плотность сплавов в твердом состоянии. Приведенные в таблице 1.2 цифровые характеристики плотности сплавов различного состава указывают на непрерывное увеличение плотности сплавов различного состава в зависимости от содержания в них цинка. Из таблицы 1.2 следует также, что литые в кокиль сплавы обладают несколько более высокой плотностью по сравнению с литыми в землю.

Таблица 1.2 - Плотность цинк-алюминиевых сплавов

Содержание цинка, %	Плотность (г/см ³) цинк-алюминиевого сплава		Примечание
	ЛИТОГО В ЗЕМЛЮ	ЛИТОГО В КОКИЛЬ	
	5,21	2,737	
9,27	2,810	2,848	
13,60	2,914	2,910	1) 13,24 % Zn
14,29	2,956	2,956	2) 15,05 % Zn
16,85	2,973	3,017	
20,15	3,061	3,082	
26,05	3,176	3,208	
30,23	3,283	3,352	
36,02	3,325	3,424	
40,27	3,414	3,627	
44,57	3,621	3,753	
49,66	3,906	3,920	
54,08	3,992	4,103 3)	3) 55,15% Zn
59,63	4,290	4,123 4)	4) 59,2% Zn
64,80	4,487	4,383	
69,42	4,707	4,768 5)	5) 69,22% Zn
75,02	5,043	5,008 6)	6) 74,63% Zn
79,97	5,458	5,380 7)	7) 80,6% Zn
90,40	6,182	6,120	

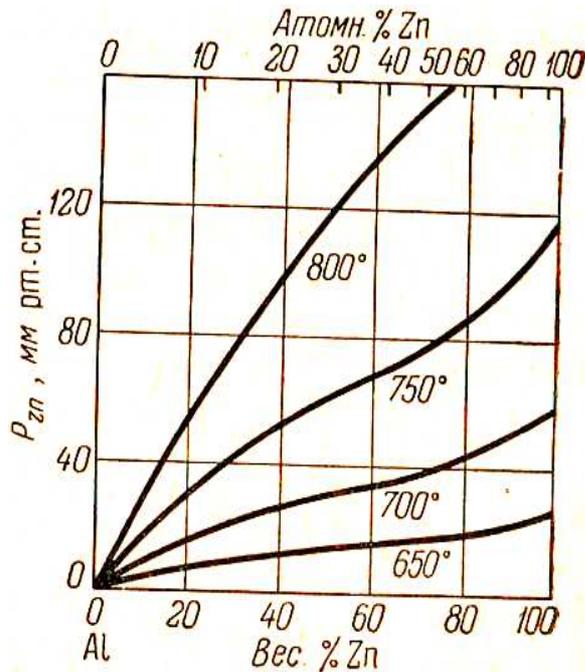


Рисунок 1.4 - Зависимости сплавов алюминия с цинком при 650, 700, 750 и 800°C от состава и упругости паров.

Механические свойства. Твердость алюминиево-цинковых сплавов при обычной и повышенной температурах приведена в таблице 1.3.

Твердость определялась на образцах сплавов, отлитых в медную изложницу и отожженных в течение 900 час при 300-320°C.

Как следует из приведенных в таблице данных, максимальной твердостью при 22°C обладает сплав с содержанием цинка 70%. Наибольшая величина температурного коэффициента твердости отвечает сплаву эвтектоидного состава. Твердость по Бринеллю определялась на образцах сплавов, отлитых в кокиль. Механические испытания прессованных в горячем состоянии богатых цинком сплавов (содержание цинка от 95 до 100%) показали, что с повышением содержания алюминия от 1 до 5% твердость и их предел прочности при растяжении сохраняются почти неизменными, тогда как остальные свойства сплавов подвергаются заметным изменениям. Испытания производились через 1 месяц после прессования. Результаты испытаний приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.3 - Твёрдость цинк-алюминиевых сплавов

Содержание цинка, %	Твёрдость по Бринеллю (кг/мм ²) при температуре, °С						
	22	80	140	200	260	280	300
0	17,8	14,1	12,0	8,9	7,2	-	5,8
10	22,9	18,6	14,8	8,3	5,0	-	3,5
20	42,7	33,9	27,5	15,8	10,2	7,4	5,2
30	50,1	33,9	25,1	14,1	10,4	7,6	5,7
40	34,6	26,9	21,4	12,6	10,7	8,7	6,7
50	40,7	31,6	21,9	13,8	7,9	9,1	6,3
60	42,6	26,3	16,2	7,4	3,4	5,0	4,2
70	54,9	28,8	16,2	6,7	2,8	3,0	2,4
80	43,6	21,8	11,5	6,2	2,3	1,7	1,3
90	31,6	19,0	10,2	5,9	2,2	1,4	0,87
95	26,9	16,2	9,8	6,0	3,2	2,2	1,5
99,5	31,6	19,9	11,0	6,2	2,7	-	1,6
100	25,1	15,8	10,5	5,2	2,5	-	1,5

По данным О.А. Керзона, отлитые под давлением сплавы на основе цинка, содержащие от 10 до 15% Al, имеют механические свойства, близкие к свойствам сплава, содержащего 4% Al. Свойства же сплавов, содержащих от 20 до 30% Al, зависят от условий охлаждения, но даже в случаях медленного охлаждения эти сплавы обладают более низкой величиной ударной вязкости, чем сплавы с меньшим содержанием алюминия.

Из приведенного выше обзора механических свойств сплавов системы алюминий-цинк следует, что в сплавах на основе алюминия твердость по Бринеллю непрерывно возрастает с повышением содержания цинка до 70%, а заметное изменение предела прочности имеет место при увеличении содержания цинка выше 7%.

Таблица 1.4 - Механические свойства цинк-алюминиевых сплавов

Содержание цинка, %	Предел прочности, кг/мм ²	Предел текучести, кг/мм ²	Относительное удлинение, %	Относительное сужение, %	Ударная вязкость, кгм/см ²	Твердость по Бринеллю, кг/мм ²
100	11.5	3.9	25	25	0.34	33
99	22.8	9.9	17	25	0.36	67
98	23.3	6.9	52	99	0.69	66
97	23.0	6.1	61	99	0.55	66
96	23.8	7.9	49	79	0.70	66
95	23.3	7.2	53	72	0.72	66

В сплавах на основе цинка увеличение содержания алюминия до 20% повышает прочность в литом состоянии, а дальнейшее повышение содержания алюминия до 50% не оказывает заметного влияния на предел прочности и более чем в два раза понижает удлинение. Наилучшим сочетанием механических свойств обладают сплавы на основе алюминия, содержащие 15-24% Zn (предел прочности в горячекатаном состоянии 26-39 кг/мм², относительное удлинение 10,3-6,7%).

Восприимчивость к термической обработке. Сплавы с содержанием цинка от 6 до 30% восприимчивы к термической обработке и могут быть упрочены закалкой и последующим естественным или искусственным старением. Как показали исследования, выполненные Т.А. Бадаевой и Ф.И. Шамрай, максимальный эффект старения для литых сплавов на основе алюминия наблюдается при содержании от 15 до 21% Zn и искусственном старении этих сплавов после закалки.

Влияние закалки и последующего естественного и искусственного старения на твердость литых сплавов, содержащих до 30% Zn, характеризует таблица 1.5.

Таблица 1.5 - Твердость алюминиево-цинковых сплавов после термической обработки

Содержание цинка, %	Твердость (кг/мм ²) после термической обработки		
	закалка от 350°С	закалка и естественное старение в течение 240 ч	закалка и искусственное старение при 75°С в течение 42 ч
1	22,9	23,1	22,9
3	25,0	25,0	24,7
6	26,3	29,2	27,3
9	35,2	41,3	36,0
12	43,7	-	55,5
15	53,0	63,1	76,3
18	62,9	73,0	93,6
21	75,0	-	110,0
24	88,0	99,2	112,0
27	95,8	106,0	117,0
30	99,2	114,0	102,0

Механические свойства сплавов системы Al-Zn на основе цинка также могут быть изменены соответствующей термической обработкой. Так, по данным А.А. Бочвара и З.А. Свидерской, закалка и последующий нагрев до 150-300°С вызывают резкое возрастание пластичности сплавов, содержащих 10-35% Al. Максимальной пластичностью после закалки от 375-400°С и нагрева до 150-300°С, по данным тех же исследователей, обладают сплавы с содержанием 15-25% Al.

Жаропрочность. Влияние состава и температуры на жаропрочность богатых алюминием сплавов изучали Д. Лионс и В. Пумфрей, а также К.В. Горев и П.А. Пархутик. Первые исследователи установили, что изменение прочности литых сплавов, содержащих до 20% Zn, в зависимости от температуры

испытания, а также характер излома образцов аналогичны таковым для алюминиевых сплавов с низким содержанием меди. Полная потеря прочности этих сплавов наблюдается при температурах между солидусом и ликвидусом системы и много выше температуры начала плавления.

По данным К.В. Горева и П.А. Пархутика, при температуре испытания 300°C наиболее прочным является сплав, содержание цинка в котором соответствует предельной концентрации твердого раствора при 300°C. Этот сплав имеет минимальную стрелу изгиба. При повышении температуры испытания до 375°C и выше максимальной прочностью (максимальная стрела изгиба - сплав, содержащий 75% Zn.

Удельное электросопротивление. Увеличение содержания цинка повышает удельное электросопротивление сплавов на основе алюминия. Удельное электросопротивление отожженной проволоки таких сплавов в зависимости от состава приведено в таблице 1.6.

Таблица 1.6 - Удельное электросопротивление цинк-алюминиевых сплавов

Содержание цинка, %	Удельное электросопротивление, мком·см	Содержание цинка, %	Удельное электросопротивление, мком·см
0	2,985	2,05	3,203
0,25	3,013	4,02	3,366
0,52	3,020	5,29	3,460
1,04	3,052	8,05	3,678
1,28	3,100	12,04	4,206

По данным С. Панзери и М. Монтицелли, добавка 0.1% Zn к алюминию чистотой 99.5% понижает электропроводность последнего менее чем на 1%.

Теплоемкость. Изменение истинной атомной теплоемкости сплавов при 100, 200, 250 и 270°C в зависимости от состава сплавов характеризуют кривые, приведенные на рисунке 1.5.

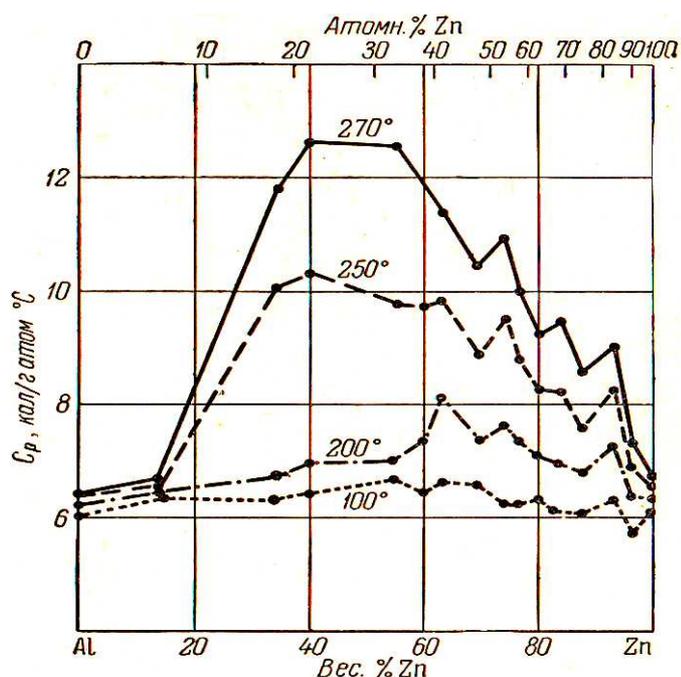


Рисунок 1.5 - Изменение составов сплавов в зависимости от истинной атомной теплоемкости сплавов алюминия с цинком при 100, 200, 250 и 270°C.

При изучении влияния температуры на изменение теплоемкости сплава, содержащего 70.8% Zn, было установлено наличие пологого максимума при 317°C на кривой теплоемкость - температура, полученной при нагревании. Та же кривая, но полученная при охлаждении образца, имела типичную лямбда-образную форму с максимумом при 309°C.

Термическое расширение. Добавка цинка в пределах содержания его в твердом растворе увеличивает коэффициент линейного расширения алюминия. Величина коэффициента термического расширения таких сплавов в интервале от -50 до +25°C составляет:

содержание цинка, %	0	4.0	13.2
альфа $^{+5}_{-50}$	$22.3 \cdot 10^{-6}$	$22.9 \cdot 10^{-6}$	$25.1 \cdot 10^{-6}$

1.2. Химические свойства цинк-алюминиевых сплавов [5, 6, 16-18]

Коррозионная стойкость в морской воде, паре и влажной атмосфере. Богатые алюминием сплавы в литом состоянии подвержены процессам коррозии в морской воде. Прокатанные сплавы в тех же условиях значительно более

устойчивы. С повышением содержания цинка коррозионная стойкость сплавов ухудшается и богатые цинком сплавы легко разрушаются морской водой. Такое поведение алюминиево-цинковых сплавов обусловлено тем, что повышение содержания цинка делает их электрохимический потенциал более электроотрицательным. Электрохимический потенциал сплавов с содержанием цинка 100-40% в 3% растворе NaCl (pH=5) мало отличается от электрохимического потенциала чистого цинка. На рисунке 1.6 представлены зависимости изменения электрохимического потенциала цинк-алюминиевых сплавов в 3% растворе NaCl от состава сплавов и их температуры отжига. Показано, что при добавлении в алюминий 1% цинка делает полученный сплав анодным по отношению к чистому алюминию. Отмечается, что если в 0.1N каломельной шкале электродный потенциал алюминия составляет -0.85 В, то для сплава алюминия с содержанием 1% Zn данный потенциал будет равен -0.96, а при увеличении Zn до 4% -1.02 В. Измерения производились в водном растворе, содержащем 53 г NaCl и 3 г H₂O₂ на 1 л воды.

Снижение механических свойств сплавов в результате 30-суточной коррозии в морской воде в процентах от соответствующих свойств сплавов до коррозионных испытаний характеризуют цифры, приведенные в таблице 1.7. Испытаниям подвергались образцы холоднокатаных сплавов в отожженном (350°C, выдержка 1 час, охлаждение с печью), закаленном и естественно состаренном (закалка от 350°C, старение в течение 42 ч при 75°C) состояниях.

Как следует из приведенных данных, наибольшие потери прочности в результате коррозии обнаружили образцы сплава, содержащего 12% Zn в закаленном и искусственно состаренном состоянии, а наибольшие потери относительного удлинения - подвергнутые той же обработке образцы сплава с содержанием 28% Zn.

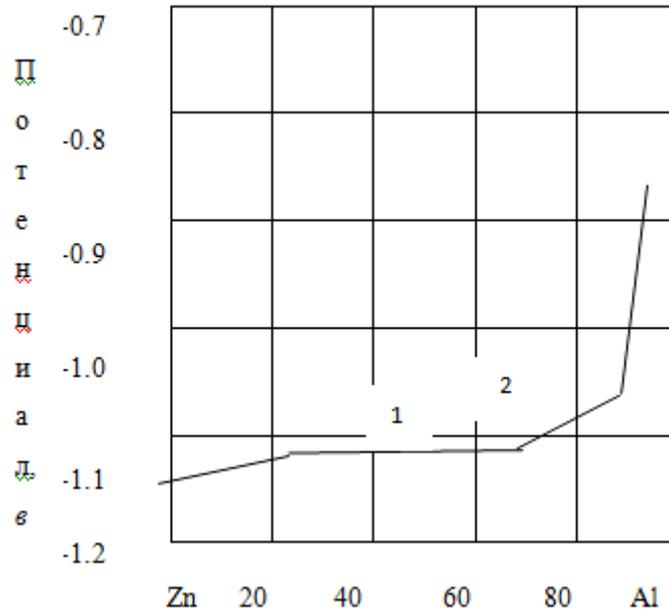


Рисунок 1.6 - Изменение электрохимического потенциала цинк-алюминиевых сплавов в 3% растворе NaCl в зависимости от состава и температуры отжига: 1 – отожжен при 375°C; 2 – при 200°C.

Таблица 1.7 - Снижение механических свойств после 30-суточной коррозии в морской воде для сплавов Al-Zn

Содержание цинка, %	Снижение механических свойств после 30-суточной коррозии в морской воде для сплавов Al-Zn					
	потери предела прочности, %	потери относительного удлинения, %	потери предела прочности, %	потери относительного удлинения, %	потери предела прочности, %	потери относительного удлинения, %
	отожженные		закаленные и естественно состаренные		закаленные и искусственно состаренные	
6	15,9	57,6	3,7	73,5	22,9	69,7
12	20,3	45,3	19,7	47,7	30,0	45,3
18	11,3	46,5	11,6	52,5	26,8	82,8

По данным Т.А. Бадаевой и Ф.И. Шамрая, образцы сплава с содержанием 12% Zn не обнаружили трещин при испытании на коррозию под напряжением в атмосфере водяного пара при длительности испытания 205, 168 и 160 часов. Испытаниям подвергалась изогнутая петлей лента холоднокатаного сплава в отожженном, а также в закаленном и состаренном после закалки состоянии (естественное и искусственное старение). Цинк-алюминиевые сплавы склонны к межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением. Коррозия под напряжением впервые была обнаружена у данных легких сплавов. Склонность сплавов к коррозии под напряжением возрастает с повышением содержания цинка. При исследовании склонности литых в кокиль алюминиево-цинковых сплавов к межкристаллитной коррозии во влажной атмосфере при 95°C было установлено, что сплавы на основе алюминия, имеющие структуру β -фазы, не подвергаются межкристаллитной коррозии в этих условиях. Сплавы с более высоким содержанием цинка, имеющие, как двухфазную ($\alpha+\beta$), так и однофазную структуру, подвергаются межкристаллитной коррозии в тех же условиях. В однофазных сплавах на основе цинка с содержанием алюминия 0.02-0.08%, имеющих структуру α -фазы, глубина проникновения коррозионных поражений уменьшается с уменьшением содержания алюминия, но интенсивность поражения этих сплавов коррозией больше при более высоком содержании алюминия.

В однофазных сплавах, имеющих структуру α , и в двухфазных сплавах структуру ($\alpha+\beta$), межкристаллитной коррозией поражаются только зерна α -фазы. Степень коррозионных поражений в таких сплавах сильно возрастает в присутствии даже небольших (0.025%) количеств примесей свинца, висмута, олово или кадмия, и значительно уменьшается независимо от присутствия этих примесей при присадке к двухфазным сплавам 0.02-0.03%, а к однофазным 0.05% Mg. Дополнительное легирование двухфазных сплавов, содержащих 0.05% Mg, присадкой 0.1-0.15% Cu вызывает дальнейшее повышение сопротивления этих сплавов межкристаллитной коррозии. Отливки из технических сплавов состава: 4.1% Al, 0.04% Mg, 0-1.0% Cu, остальное цинк, приготовленные с применением

цинка чистотой не менее 99.99%, очень стойки против общей и межкристаллитной коррозии.

Ю.А. Клячко и Л.Л. Кунин изучали коррозионную стойкость Zn-Al сплавов в 2N растворе NaOH и 0.8N растворе HCl. Полученные этими исследователями данные об изменении в зависимости от составов коррозионной стойкости алюминиево-цинковых сплавов в указанных средах приведены в виде кривых на рисунке 1.7.

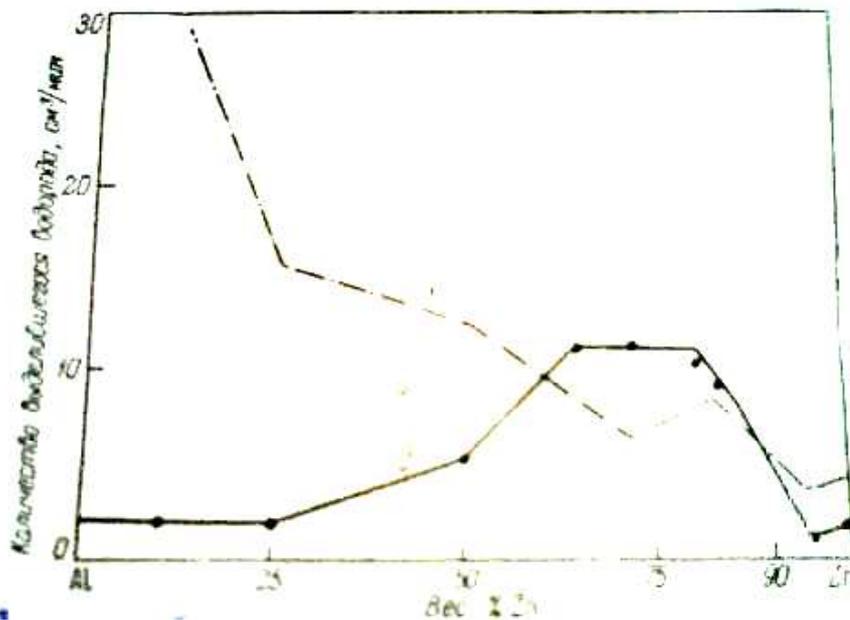


Рисунок 1.7 - Коррозионная стойкость цинк-алюминиевых сплавов в 0.8N растворе HCl (кривая 1) и в 2N растворе NaOH (кривая 2).

Интенсивность коррозии была определена по количеству выделяющегося водорода. Сплавы предварительно отжигали в среде водорода в течение 12 ч при температуре 220°C. Из рисунка 1.7 видно, что в обеих средах максимальной коррозионной стойкостью обладают сплавы на основе цинка эвтектического или близкого к эвтектическому составу. При увеличении в сплавах содержания цинка до 75% отмечается непрерывное увеличение их коррозионной стойкости, с максимумом при содержании цинка, равном 95%. Коррозионная стойкость сплавов в 2N растворе HCl носит несколько иной характер. При дальнейшем повышении содержания цинка здесь отмечается некоторое снижение коррозионной стойкости. Коррозионная стойкость алюминия при увеличении

содержания цинка до 25% не изменяется. При дальнейшем повышении содержания цинка коррозия сплавов возрастает. При содержании 65-80% цинка в данной среде отмечается минимальная коррозионная стойкость сплавов. Затем при содержании цинка, равном 95%, коррозионная стойкость сплавов возрастает, достигая максимальных значений (минимум на кривой 2, рисунок 1.7)

Авторами [16-18] с помощью калориметрического метода рассчитана энтальпия растворения легированных магнием и бериллием металлов Zn5Al и Zn55Al. Также были подобраны концентрация и объем раствора соляной кислоты ($c_{\text{мл}}=1$ молярный, $V=150$ мл) и необходимая масса исходных образцов сплавов (m) от 0.02 до 0,08 г. Величина теплоты растворения каждого состава сплавов была рассчитана на основании средних величин не менее пяти опытов. Результаты исследования сплавов представлены в таблицах 1.8 и 1.9.

По результатам проведенных опытов выявлено, что:

- в исходных двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 кДж/моль;
- 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 1.8);
- в сплавах системы Zn5Al-Mg, с ростом содержания магния, наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов (таблица 1.9).

Таким образом, показано влияние алюминия и легирующих компонентов на его изменения, а также найдены энтальпии растворения для легированных магнием и бериллием сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Таблица 1.8 - 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
					Среднее: 21.884±0.2
Zn55Al+ 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
					Среднее: 3.8375±0.2
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
					Среднее: 2.1775±0.2
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
					Среднее: 6.2025±0.2

Таблица 1.9 - Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al при T=298K [18-20]

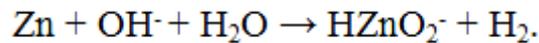
Состав сплава, мас%	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn5Al	1	0.0113	3.61±0.5	63,45	20.16±0.3
	2	0.0015	5.56±0.4		23.17±0.2
	3	0.0043	1.47±0.4		23.33±0.2
	4	0.0037	1.21±0.4		20.58±0.2
	5	0.0082	2.72±0.4		22.18±0.2
					Среднее: 21.884±0.2
Zn55Al+ 0.005Mg	1	0.0228	1.79±0.2	63.42	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
					Среднее: 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
					Среднее: 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
					Среднее: 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
					Среднее: 1.305±0.2

1.3. Особенности высокотемпературного окисления и коррозионные свойства цинковых покрытий и цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами ПА группы периодической таблицы [19-59]

Получение цинковых покрытий, как погружением в расплав, так и электроосаждением, называется цинкованием. Полученные из расплава покрытия образуют хрупкие интерметаллические соединения железа с цинком на поверхности раздела с основным металлом (слой сплава). У данных покрытий скорость коррозии практически одинакова, однако покрытия, полученные из расплава, в холодной или горячей воде наименее склонны к питтингообразованию по сравнению с катаным цинком. Данное различие объясняется значениями потенциалов интерметаллических соединений, образующихся в результате реакций, что способствует возникновению равномерной коррозии. Также железо, присутствующее в горячих цинковых покрытиях, оказывает положительное влияние на данный процесс. Отмечается, что сплав цинка с железом (содержанием 5 или 8% Fe), менее склонен к питтингообразованию в воде, по сравнению с чистым цинком. Для увеличения срока службы покрытий в промышленной атмосфере применяют горячую обработку оцинкованной стали, так как в материале покрытия оказывается более 15% железа. Однако получаемый эффект не оправдывает чрезмерных затрат на проведение подобной обработки. Покрытия из цинка проявляют стойкость в атмосфере сельской местности, а также в морском воздухе, однако при условиях, чтобы брызги морской воды не касались цинковых поверхностей. Отмечается, что срок службы покрытия толщиной 0.03 мм в сельских и пригородных районах составляет около восьми лет. С другой стороны, в промышленной атмосфере средний срок службы составлял только 4 года, что лишней раз указывает на чувствительность цинка к воздействию серной кислоты, содержащейся в загрязненном воздухе.

При кратковременных испытаниях в водных средах при комнатной температуре наименьшая скорость общей коррозии наблюдается в интервале $pH=7\div 12$. В кислых или сильнощелочных средах агрессивное воздействие

обусловлено, в основном, выделением водорода. В цинковых покрытиях при $\text{pH} \approx 12.5$ отмечается образование растворимых цинкатов по следующей реакции:



В морской воде для предохранения стали от коррозии эффективным считается использование цинковых покрытий, которые в течение года расходуются примерно на 0,03 мм. Следовательно, цинковое покрытие толщиной всего 0.13 мм гарантированно в течение 4-5 лет будет защищать стальные поверхности от коррозии.

У находящихся в контакте цинка и железа возможна смена полярности, которая происходит при 60°C в аэрированной горячей воде. При этом цинк проявляет коррозионностойкие свойства, цинковое покрытие способствует питтингообразованию на стали.

Пятнадцатилетние эксплуатационные испытания на водопроводе Балтимора при средней температуре 46°C и максимальной 80°C подтвердили, что в оцинкованной трубе глубина питтинга в 1.2-2 раза больше, чем на аналогичной неоцинкованной трубе из серого чугуна, указывая на полезность цинкования в этом случае. Показано, что вода с высоким содержанием карбонатов и нитратов способствует перемене полярности, в то время, как воды, богатые хлоридами и сульфатами, ослабляют эту тенденцию.

Изменение полярности, по-видимому, связано с образованием основных солей цинка или пористых осадков гидроксида цинка, или с условиями, когда цинк проявляет анодные свойства по отношению к железу, возможно, образуется оксид цинка, являющимся катодом по отношению к железу. Последнее соединение является полупроводником с электронной проводимостью. Следовательно, пленка оксида цинка в аэрированной воде выступает в качестве кислородного электрода, имеющего положительный потенциал отношению к железу и цинку.

Окисление жидкого алюминия авторы [19-21] проводили при температурах 1003, 1053 и 1103 К. Отмечается, что с увеличением температуры возрастает удельная масса образца (g/s) в зависимости от времени. В первые 20 минут

наблюдается интенсивное окисление жидкого алюминия, которое характеризуется прямолинейным характером. Далее процесс окисления затормаживается, что связано с образованием защитного оксидного слоя из оксида алюминия, и кривые характеризуются параболический характером. При дальнейшем окислении до одного часа роста удельной массы не отмечается. Кажущаяся энергия активации процесса окисления равна 70.12 кДж/моль, а скорость окисления жидкого алюминия при температурах 1103 и 1003 К составляет от $5.83 \cdot 10^{-4}$ до $2.78 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Изучено окисление жидкого цинка при температурах 743, 793 и 1003 К. Показано, что скорость окисления увеличивается с ростом температуры. По углу наклона прямых линий в координатах $\lg K - 1/T$ рассчитана кажущаяся энергия активации цинка, составляющая 65.32 кДж/моль, а константа скорости окисления цинка при температуре 743 К равна $5.83 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

В таблице 1.10 представлены результаты исследования кинетики окисления алюминиевых сплавов с цинком. Окисление жидкого сплава с содержанием цинка 2.5 мас%, исследовано при температурах 973 и 1073 К. При обеих температурах в течение 15-20 мин отмечается заметное окисление, которое в дальнейшем затормаживается. Вычислено значение кажущейся энергии активации, равное 78.9 кДж/моль, скорость окисления равна от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $5.82 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

При окислении сплава, содержащего цинк в количестве 5.0 мас%, отмечается, что окисление подчиняется параболическому закону. При температуре 1073 К максимальный привес удельной массы данного сплава равен 22 мг/см^2 , минимальный привес при 973 К составил 13 мг/см^2 . Вычислена кажущаяся энергия активации процесса, составившая 84.13 кДж/моль. Истинная скорость окисления равна $5.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$.

Окислению подвергали жидкий сплав, содержащий 7.5 мас% цинка при 1023, 1073 и 1173 К. Процесс завершался через 25 мин. По тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg -1/T$ была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса окисления, равная 86.67 кДж/моль. Также при температурах 1023, 1073

и 1173 К вычислена истинная скорость окисления, составившая $3.88 \cdot 10^{-4}$, $5.56 \cdot 10^{-4}$ и $12.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно.

Таблица 1.10 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-цинк

Состав сплавов, мас%		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($\text{К} \cdot 10^{-6}$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
Al	Zn	К		
100,0	0,0	1003	2,78	70,12
		1053	4,17	
		1103	5,83	
97,5	2,5	973	2,22	78,9
		1073	5,82	
95,0	5,0	973	5,0	84,13
		1023	6,67	
		1073	8,89	
92,5	7,5	1023	3,88	86,67
		1073	5,56	
		1123	12,50	
90,0	10,0	973	4,44	79,97
		1023	12,50	
		1073	13,53	
0,0	100	743	5,83	65,32
		793	9,16	
		1003	11,67	

Как видно из кинетических кривых окисления сплава, содержащего 10 мас% Zn, скорости окисления их выше и, соответственно, кажущаяся энергия активации их ниже, чем у сплавов, содержащих цинка до 7.5 мас%. Истинная

скорость окисления при температуре 973 К равна $4.44 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, а при температурах 1073 и 1023 К составляет, соответственно, $13.53 \cdot 10^{-4}$ и $12.50 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹.

Исходя из полученных результатов, построены изохроны окисления сплавов, которые соответствуют 10 и 25 мин процесса окисления сплавов в системе Al-Zn. На изохронах окисления видно, что окисляемость сплава при температуре до 1073 К и содержании Zn в сплаве до 7.5 мас% снижается. Дальнейший рост температуры и увеличение концентрации цинка в сплаве стимулирует рост скорости окисления алюминиево-цинковых сплавов, что объясняется испарением цинка при высоких температурах в процессе окисления.

Авторы работ [19-21] использовали методы ИКС и РФА для расшифровки продуктов окисления жидких сплавов системы Al-Zn. С помощью данных методов выявлено, что образующаяся на поверхности расплава пленка, в основном, представлена оксидом α -Al₂O₃ и оксидом сложного состава Zn₄Al₂₂O₃₇. Сложный оксид - Zn₄Al₂₂O₃₇ образуется и над расплавом, содержащим 2.5 мас% цинка, хотя основной фазой является α -Al₂O₃. В дальнейшем по мере увеличения содержания цинка в сплаве доля оксида сложного состава незначительно растёт.

В таблице 1.11 приведен фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Zn. Как видно из таблицы 1.11, в продуктах окисления сплавов оксид цинка ZnO не обнаружен. При исследовании продуктов окисления сплавов системы Al-Zn методом ИКС также не обнаружено поглощений, которые относятся к связям Zn-O.

Авторами [22, 23] показано, что кристаллохимические и физико-химические свойства образующегося оксида являются основным критерием торможения процесса окисления. Пористая и не сплошная пленка на поверхности сплава образуется в случае, если объём металла или сплава будет больше объёма образовавшегося оксида. В данном случае окисление протекает на каналах пор и ускоряется за счет проникновения кислорода вглубь сплава. Когда продукты окисления представлены твердыми нелетучими веществами, они образуют оксидный слой, отлагаясь на внешней поверхности образца. Диффузия протекает

только через твердую фазу при отсутствии пористости. При этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, и процесс протекает в соответствии с временным параболическим законом. Входящие в состав оксидов защищаемого металла легирующие компоненты препятствуют диффузии металла, в результате чего общий процесс окисления замедляется.

Таблица 1.11 - Фазовый состав продуктов окисления сплавов системы Al-Zn

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	α -Al ₂ O ₃
		470,525,610,650,790,1090	α -Al ₂ O ₃
97.5	2.5	430,1180,1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
92.5	7.5	455, 470, 490,610, 650,790, 1090	α -Al ₂ O ₃
		430,570, 1050,1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
90.0	10.0	170, 526, 610, 650, 810,1090	α -Al ₂ O ₃
		430,570, 1050, 1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
0.0	100.0	420, 450,715,895,980,1380	ZnO

При окислении алюминиево-цинковых сплавов образуются слои оксидов различного состава, в результате чего устанавливается градиент концентрации вакансий на границах слоёв, который создает возможность встречной диффузии кислорода через оксид и прямой диффузии металла. Диффузия ионов металла через оксидный слой к её поверхности облегчается в результате создания вакансий на границах слоёв. А диффузия кислорода вглубь оксидного слоя происходит за счет перемещением его атомов по границам зерен и по междоузлиям решётки [23].

В работах [24-26] показано, что химический состав существенно влияет на окисляемость сплавов Zn₅Al и Zn₅₅Al, что подтверждено результатами

сравнения при изучении легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ) цинк-алюминиевых сплавов. Скорость окисления цинк-алюминиевых сплавов возрастает при введении в них ЩЗМ (Ca, Sr и Ba).

Для сравнения в таблицах 1.12 и 1.13 приведены величины кажущейся энергии активации процесса окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных ЩЗМ, бериллием и магнием, заимствованные из работ [27-31]. Видно, что значения кажущейся энергии активации уменьшаются от бериллия к магнию и от кальция к барию. Данная зависимость подтверждается величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов, которые приведены на рисунке 1.8. Анализируя полученные данные, можно отметить, что изменение истинной скорости окисления сплавов находится в зависимости от электронной структуры легирующих компонентов, кристаллической структуры сплавов, активности компонентов сплавов, растворимости легирующего компонента в исходном сплаве и других факторов. Добавки бериллия, магния и ЩЗМ <0.5 мас% способствует росту удельной массы оксида с более низкими энергетическими затратами. Процесс взаимодействия сплавов с окислительным компонентом заканчивается приблизительно к 25-30 минутам от начала процесса окисления.

Таблица 1.12 - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твердого сплава Zn5Al от содержания элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева

Содержание легирующих компонентов в сплаве Zn5Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль							
	добавка, мас%							
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
-	140.2	-	-	-	-	-	-	-
Be	-	100.6	78.8	67.5	43.1	35.3	26.7	19.4
Mg	-	98.1	76.6	66.7	41.8	32.4	23.2	16.9
Ca	-	96.6	72.2	63.2	36.5	29.0	-	-
Sr	-	97.2	74.6	64.8	39.8	31.5	-	-
Ba	-	91.9	70.6	61.2	34.8	28.2	-	-

Таблица 1.13 - Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твердого сплава Zn55Al от содержания элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева

Содержание легирующих компонентов в сплаве Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль							
	добавка, мас%							
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0	2.0
-	165.3	-	-	-	-	-	-	-
Be	-	149.4	123.6	104.3	87.6	68.9	60.4	47.0
Mg	-	143.3	115.1	96.6	81.8	64.7	52.2	41.5
Ca	-	139.4	112.3	92.3	77.8	60.2	-	-
Sr	-	145.3	118.4	102.5	82.9	65.5	-	-
Ba	-	138.3	108.4	91.2	76.0	59.4	-	-

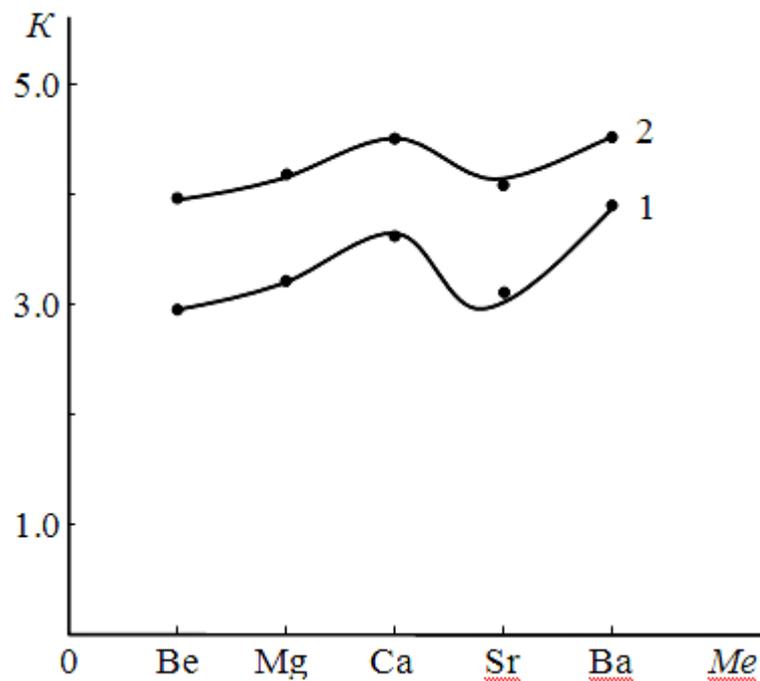


Рисунок 1.8 - Зависимости истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих 0.005 мас% элементов основной подгруппы II группы Периодической таблицы.

Анализируя данные, полученные в результате экспериментального исследования процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами основной подгруппы II группы Периодической таблицы Д.И. Менделеева, в твердом состоянии и продуктов их окисления, авторами [30-33] были получены следующие обобщения:

- 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 параболический характер. Видно, что скорость окисления этих сплавов зависит от температуры и состава (таблицы 1.12 и 1.13);
- характерной особенностью кривых окисления сплавов является высота уровня, при котором начинает происходить замедление скорости процесса окисления, следовательно, минимальной высотой обладают цинк-алюминиевые сплавы, содержащие $0.005 \div 0.05$ 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;
- установлено, что продукты окисления сплавов в основном состоят из простых оксидов ZnO , Al_2O_3 , BeO , MgO и сложных оксидов $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot BeO$ и $Al_2O_3 \cdot MgO$ [30-33];
- самые минимальные значения скорости окисления и величина энергии активации имеют сплавы $Zn5Al$ и $Zn55Al$ с бериллием, а максимальные относятся к цинк-алюминиевым сплавам, содержащим барий. Цинк-алюминиевые сплавы, содержащие малые добавки ($0.005 \div 0.05$ мас% Be , Sr и Mg) характеризуются низким значением истинной скорости окисления.

Изучена питтинговая коррозия цинк-алюминиевых сплавов, механизм которой заключается том, что пассивное состояние при коррозии в отдельных точках и достижении потенциала пробоя нарушается. Коррозия автокаталически

поддерживается в вершине питтинга изменением состава раствора. К питтинговой коррозии практически одинаково чувствительны все цинк-алюминиевые сплавы, так как у них в идентичных средах мало различаются значения потенциалов пробоя. Развитие питтингов для алюминия и цинка высокой чистоты чаще всего находится в полной зависимости от кристаллографических плоскостей и их ориентации [34].

На питтингостойкость сплавов химический состав оказывает наиболее существенное влияние, что видно при сравнении изученных сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ). При введении ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) в цинк-алюминиевые сплавы отмечается увеличение роста граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для рассмотренных элементов найдены определенные области концентраций, в пределах которых легирование оказывает наиболее сильное влияние на питтингостойкость сплава [33-41].

Сравнительный анализ зависимости скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от содержания бериллия, магния, кальция, стронция и бария, в средах электролита 0.03 и 3% NaCl представлены в таблицы 1.14, 1.15 и на рисунке 1.9. Видно, что скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, по мере увеличения концентрации элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева, в среде электролита NaCl снижаются. С ростом концентрации NaCl в растворе электролита NaCl, скорость электрохимической коррозии, как исходного сплава, так и легированных сплавов увеличивается (таблицы 1.14, 1.15) [40-59].

Авторами работ [40-59] при сравнении и анализе результатов, полученных при потенциодинамическом исследовании анодного поведения легированных бериллием, магнием и ЩЗМ цинк-алюминиевых сплавов, 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 со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1, выявлены следующие закономерности:

- временная зависимость потенциалов свободной коррозии легированных бериллием, магнием, ЦЗМ цинк-алюминиевых сплавов [59] была изучена в трех исследуемых средах NaCl, наблюдения проводились в течение одного часа. Для всех исследованных групп сплавов выявлено, что смещение потенциала происходит в область положительных значений. Защитная оксидная пленка начинает формироваться в начале процесса и заканчивает формирование через 30-40 минут. Ее формирование практически не зависит от химического состава сплавов;
- выполненные авторами [47, 54] исследования свидетельствуют, что добавки бериллия, магния и ЦЗМ в незначительных количествах (0.005-0.1 мас%) сдвигают потенциалы свободной коррозии ($E_{св.корр.}$) и питтингообразования ($E_{по.}$) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную сторону. Однако дальнейший рост содержания бериллия и магния в сплавах до 2.0 мас% сдвигает $E_{св.корр.}$ в отрицательную сторону. Такая зависимость наблюдается во всех исследованных кислых, нейтральных и щелочных средах [59];
- как показано авторами [59], исследовавшими анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных кальцием, стронцием, барием (до 0.05 мас.%) и бериллием, магнием (до 0.1 мас%), плавное снижение скорости коррозии наблюдается при увеличении концентрации элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева. При дальнейшем росте концентрации легирующих компонентов скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al несколько увеличивается, однако не превышает скорости коррозии для исходных цинк-алюминиевых сплавов;
- изучено анодное поведение легированных бериллием, магнием и щелочноземельными металлами цинк-алюминиевых сплавов, и показано, что питтингоустойчивость исходных цинк-алюминиевых сплавов с ростом концентрации легирующих элементов увеличивается. Наблюдается смещение в более положительную область потенциала питтингообразования. Сплавы в среде электролитов 0.03 и 0.3% NaCl обладают максимальной устойчивостью к питтинговой коррозии [59].

Таблица 1.14 - Зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева в среде электролита NaCl

Содержание легирующих компонентов в сплаве <u>Zn5Al</u>	Скорость коррозии (К, г/м ² ·ч) в среде электролита <u>NaCl</u>									
	0.03% <u>NaCl</u>					3% <u>NaCl</u>				
	добавки, мас%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
<u>Be</u>	-	0.46	0.41	0.38	0.39	-	0.54	0.52	0.48	0.64
<u>Mg</u>	-	0.57	0.46	0.39	0.44	-	0.60	0.57	0.57	0.69
<u>Ca</u>	-	0.65	0.60	0.56	0.68	-	0.67	0.64	0.63	0.78
<u>Sr</u>	-	0.56	0.47	0.45	0.52	-	0.58	0.50	0.55	0.67
<u>Ba</u>	-	0.67	0.67	0.58	0.72	-	0.70	0.65	0.65	0.83

Таблица 1.15 - Зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева, в среде электролита NaCl

Содержание легирующих компонентов в сплаве <u>Zn55Al</u>	Скорость коррозии (К, г/м ² ·ч) в среде электролита <u>NaCl</u>									
	0.03% <u>NaCl</u>					3% <u>NaCl</u>				
	добавки, мас%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.233	-	-	-	-	0.288	-	-	-	-
<u>Be</u>	-	0.146	0.124	0.088	0.124	-	0.161	0.146	0.132	0.146
<u>Mg</u>	-	0.161	0.146	0.124	0.132	-	0.176	0.168	0.154	0.154
<u>Ca</u>	-	0.168	0.154	0.146	0.176	-	0.190	0.183	0.183	0.220
<u>Sr</u>	-	0.154	0.132	0.095	0.124	-	0.168	0.154	0.124	0.205
<u>Ba</u>	-	0.183	0.176	0.176	0.190	-	0.219	0.205	0.190	0.242

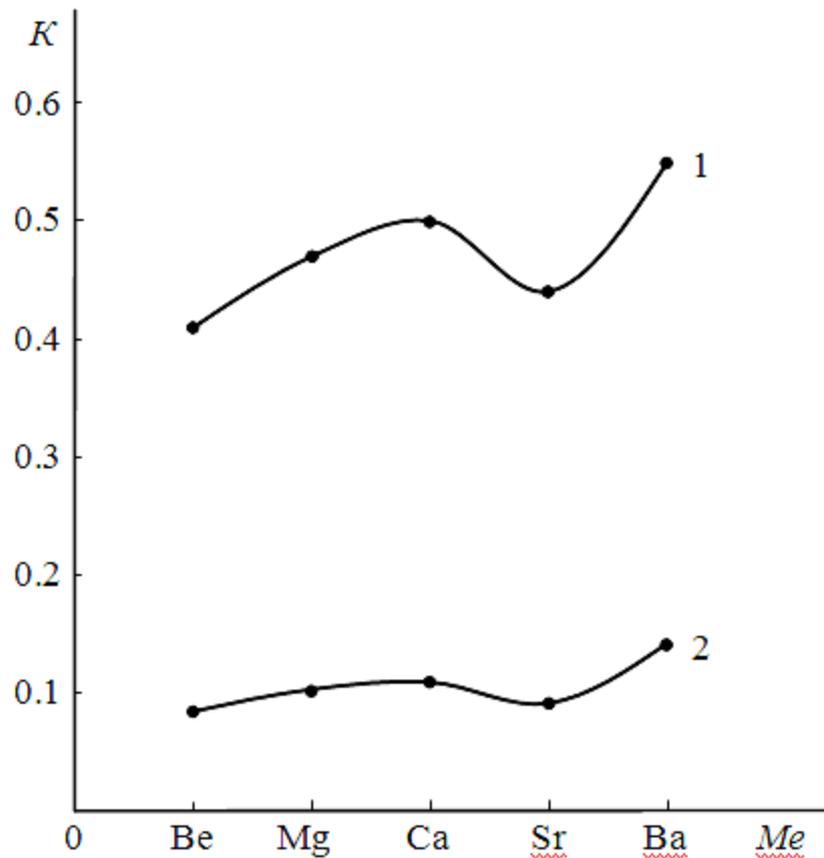


Рисунок 1.9 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих 0.01 мас% элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы, в среде 0.3% электролита NaCl.

На основании выполненных исследований анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных элементами основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева, в кислой 0.001н (pH=3) HCl, нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и щелочной 0.001н (pH=10) NaOH средах авторами разработаны составы коррозионностойких анодных покрытий с оптимальной концентрацией бериллия и магния 0.005-0.1 мас%. Скорость коррозии данных сплавов в 2–3 раза ниже, чем исходных сплавов Zn5Al, Zn55Al и они могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий и сооружений [40-59].

1.4. Теплоёмкость алюминия, цинка и РЗМ цериевой подгруппы [60-67]

Авторами работ [60-62] определено, что алюминий при нормальном давлении до $T_{пл} = 933,61$ К имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом a , равном $0,40496$ нм при 298 К. Для алюминия зависимость коэффициента линейного теплового расширения (КЛТР) от температуры является обычной для большинства металлов, характеризуется слабым ростом выше неё и сильной нелинейностью ниже неё. Авторы [60] указывают на небольшое возрастание при приближении к температуре плавления.

На рисунке 1.10 и в таблице 1.16 представлены сведения о теплоемкости алюминия, согласно [60, 63]. Отмечается рост теплоемкости при приближении температуры к точке плавления и пересечении классического значения $3R$ в области θ_D^0 . Затем отмечается небольшой скачок и $C_p^{жс}/3R = 1,23$. Коэффициент электронной теплоемкости алюминия (γ_e) равен $1,35$ мДж/(моль·К²) [60].

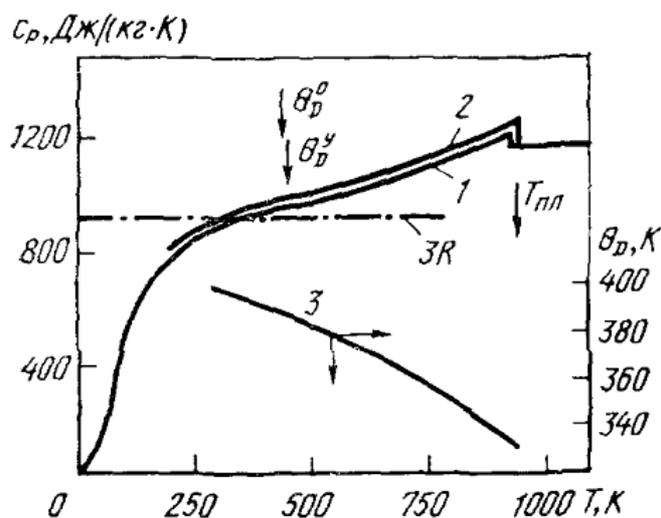


Рисунок 1.10 - Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1 – [60], 2 – [63], 3 – данные [66] от температуры Дебая (θ_D).

На линии зависимости удельного электросопротивления алюминия от температуры наблюдается линейный отрезок (примерно от 150 до 600 К) и показан рост dp/dT при приближении к точке плавления (таблица 1.16).

Представленные в таблице 1.16 имеющиеся данные [60, 63-67], относятся к алюминию высокой чистоты (99,999%), их характеризует погрешность в 1% ниже 400 К, 2% в интервале 400 К- $T_{пл}$ и 3% – жидком состоянии металла.

Таблица 1.16 - Теплофизические свойства алюминия [60, 63-67]

T, К	d , $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	C_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	λ , Вт(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
50	-	-483,6	358* ¹	1350	0,0478/0,0476	-
100	2,725	800,2	228* ¹	300,4/302	0,442/0,440	-
200	2,715	903,7	109* ¹	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	951,3	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,6	991,8	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	1036,7	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1090,2	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1153,8	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,560	1228,2	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,550* ¹	1153,8	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99* ¹
910	2,368	1228,2	68,0* ¹	217,7* ² /208*	10,74* ³ /10,565*	1,06
933	2,350	1255,8	35,2* ¹	98,1-	-24,77-25,88	1,06
1000	2,290	1176,7	36,4* ¹	100,6-	-28,95	1,04
1100	-	1176,7	39,5* ¹	106,4-	-31,77	-
1200	-	1176,7	42,4* ¹	-	-34,40	-
1400	-	1176,7	44,8* ¹	-	-36,93	-

*¹ Данные требуют уточнения.

*² Числитель – данные, полученные из произведения $\lambda = \alpha d c_p$, знаменатель – данные, рекомендованные [60] (см. [63]).

*³ Числитель – данные, рекомендованные в работе [64], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель – то же, скорректированные.

У алюминия наблюдаются высокие абсолютные значения коэффициента температуропроводности, которые имеют положительные значения в жидкой фазе и отрицательные - для твердого состояния выше 150 К [60, 64, 65].

Цинк до $T_{пл} = 692,73$ К при нормальном давлении имеет г.п.у. структуру решетки с периодами при 298 К: $a = 0,26649$ нм и $c = 0,49468$ нм (отношение $c/a = 1,856$ заметно выше идеального для г.п.у. решетки значения, равного 1,633) [60, 61]. Более поздняя работа [60, 63] дает значения: $a = 0,26635$ нм и $c = 0,36351$ нм при 273 К.

Цинк обладает существенной анизотропией линейного теплового расширения (рисунок 1.11). Структура поверхности Ферми цинка изучена достаточно хорошо, в её основе лежит поверхность Ферми для свободных электронов в г.п.у. двухвалентном металле, хотя отклонение отношения параметров решетки от идеального значения, а также спин-орбитальное взаимодействие приводят к некоторым заметным новым особенностям [60, 64, 68].

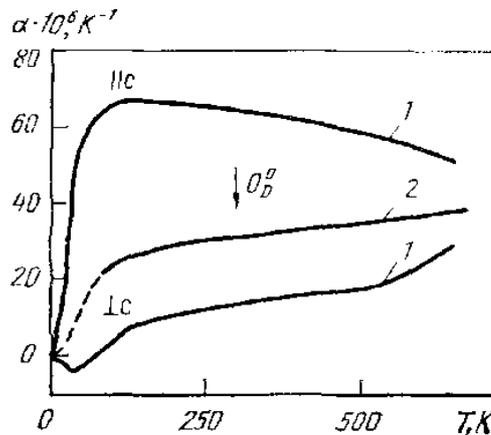


Рисунок 1.11 - Температурная зависимость коэффициента линейного расширения α цинка [60, 64].

Зависимость удельной теплоемкости цинка от температуры является типичной для простых металлов. Выше температуры Дебая теплоемкость слабо зависит от температур, несколько возрастая в основном из-за ангармоничных вкладов. Коэффициент электронной теплоемкости цинка $\gamma_e = 0,633$ мДж/(моль·К²) [60, 63].

Теплопроводность цинка в твердом состоянии имеет отрицательный температурный коэффициент, положительный – в жидком и носит электронный характер. При этом, электронная компонента в пределах 10-15% совпадает с общей уже в рамках стандартного закона. Погрешность значений оценивается в 3% при комнатных температурах и возрастает до 10-15% при повышении температур. Отсутствие сведений об анизотропии теплопроводности указывает на предварительный характер имеющихся данных [60, 67].

Авторами [60, 61] показано, что церий имеет несколько полиморфных модификаций при нормальном давлении. При $T_{\alpha-\beta} = 143\text{K}$ низкотемпературная фаза (α -Ce) имеет г.ц.к. структуру со следующими параметрами: $d = 8,16 \text{ г/см}^3$; $V = 17,2 \text{ см}^3/\text{моль}$; при температуре 77 К $\alpha = 0,485$ и при 297 К $\alpha = 0,158$ нм. β -фаза выше 143 К характеризуется двойной г.п.у. структурой и может быть переохлаждена до низких температур, причем в этой фазе отмечается магнитное превращение при 12,8 К. Модификация β -Ce при 297 К имеет следующие параметры: $\alpha = 0,36810$ нм, $c = 1,1857$ нм, $d = 6,689 \text{ г/см}^3$, $V = 20,947 \text{ см}^3/\text{моль}$.

В таблице 1.17 представлены сведения о теплоемкости церия. Авторами [60, 62, 63] исследованы теплофизические свойства церия (суммарное содержание примесей 0,045%, $z=14$). Исследования проводились при использовании модулированного лазерного нагрева в атмосфере инертных газов методом плоских температурных волн. В работах [60, 67] показано, что при высокотемпературных структурных переходах теплоемкость изменяется слабо, и почти вдвое превышает классическое значение $3R'$ для жидкого состояния. Коэффициент электронной теплоемкости церия $\gamma_e = 7,5 \text{ мДж}/(\text{моль} \cdot \text{K}^2)$ (для γ -Ce).

В работах [60, 61] изучены теплофизические свойства празеодима. Он имеет две полиморфные модификации при нормальном давлении. Низкотемпературная фаза α -Pr при 293 К имеет двойную г.п.у. структуру решетки, с параметрами: $a = 0,36721$ нм, $c = 1,18326$ нм, $d = 6,773 \text{ г/см}^3$, $V = 20,803 \text{ см}^3/\text{моль}$.

В таблице 1.18 представлены теплофизические свойства празеодима. Эти значения совпадают с калориметрическими данными [62] в пределах 5% по абсолютной величине, но характеризуются нелинейностью в области температур

от 600 до 800 К. Выше этой области проявляется интенсивный рост теплоемкости, который почти вдвое превышает классическое значение для празеодима в жидком состоянии. Коэффициент электронной теплоемкости празеодима $\gamma_e=7,28$ мДж/(моль·К²) [60, 63].

Таблица 1.17 - Теплофизические свойства церия [60, 64-66]

T, К	d_s 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
		[60]	[64]	[60]	[64]	[60]*	[66]		
100	-	-	-	-	-	-	-	30	-
200	-	-	-	-	-	-	-	70	-
300	6,770	292	-	8,6	-	11,18	-	77	1,17
348 _β	-	-	-	-	-	-	-	-	-
348 _γ	-	-	-	-	-	-	-	-	-
400	6,757	202	-	9,7	-	13,2	-	82	1Д1
500	6,747	212	-	10,5	-	15,0	-	91	1,11
600	6,735	228	218	11,0	13,2	16,9	20,0	98	1,13
700	6,724	234	226	11,4	13,5	17,9	20,7	103	1,07
800	6,707	246	240	11,8	13,7	19,5	22,1	108	1,07
900	6,674	258	260	12,3	13,9	21,2	24,1	112	1,07
983 _γ	-	270	-	-	-	-	-	-	-
983 _δ	-	268	-	-	-	-	-	-	-
1000	6,653	268	240	-	13,7 [65]	-	22,1 [65]	-	-
1077 _s	6,644	268	-	-	-	-	-	-	-
1077 ₁	6,687	269	-	-	-	-	-	-	-
1200	6,617	269	-	-	-	-	-	-	-
1400	6,527	-	-	-	-	-	-	-	-

* Данные, обобщены без учета результатов работы [67].

Таблица 1.18 - Теплофизические свойства празеодима [60, 63, 67]

T, К	d , г/см^3	C_p , $\text{Дж/(кг}\cdot\text{К)}$		$\alpha \cdot 10^6$, $\text{м}^2/\text{с}$	λ , $\text{Вт/(м}\cdot\text{К)}$	$\rho \cdot 10^8$, $\text{Ом}\cdot\text{м}$	L/L ₀
		[60]	[63, 67]				
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 ₁	-6,44*	305	-	-	-	-	-
1400	-	305	-	-	-	-	-

*Данные [63] для плотности жидкого празеодима.

Авторами работы [61] показано, что у неодима при атмосферном давлении имеются две полиморфные модификации: высокотемпературная β-фаза с о.ц.к. структурой ($a=0,413\text{нм}$) и низкотемпературная α-фаза с двойной г.п.у. структурой решетки, параметры которой при 293 К: $a=0,36582\text{ нм}$; $c=1,17966\text{ нм}$; $V=20,583\text{ см}^3/\text{моль}$; $d=7,008\text{ г/см}^3$, температура перехода между этими модификациями $T_{\alpha-\beta}=1136\text{ К}$. Неодим становится магнитоупорядочен ниже температуры 19,55 К, имея магнитную структуру, подобно празеодиму.

В таблице 1.19 представлены сведения о теплоемкости неодима [60, 63, 67]. Результаты комплексного исследования теплофизических характеристик неодима получены 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 [60, 63, 67].

Таблица 1.19 - Теплофизические свойства неодима [60, 63, 67]

T, К	d , $\frac{\text{г}}{\text{см}^3}$	C_p , Дж/(кг К)		α 10^6 , $\frac{\text{м}^2}{\text{с}}$	λ^2 , Вт/м·К	P 10^8 , Ом·м	$\frac{L}{L_0}$
		[60]	[63, 67]				
100	-	-	-	-	-	25	-
200	-	-	-	-	-16,1	49	-
300	7,00	190,1	-	12,1	16,3	68	1,4
400	6,99	199,7	-	11,7	16,9	81	1,34
500	6,97	210,1	217	11,3	18,0	90	1,24
600	6,95	223,3	233	11,2	19,2	98	1,21
700	6,94	236,2	250	11,1	20,5	107	1,18
800	6,92	252,8	272	11,1	22,0	115	1,18
900	6,90	271,1	288	11,1	21,5	123	1,21
1000	6,88	291,1	285	10,7	-	129	1,10
1168 _α	6,86	318,9	-	-	-	134	-
1168 _β	-	309,1	282	-	-	140	-

Эти результаты в целом совпадают с калориметрическими данными [62], хотя в области 900 К проявляется небольшая аномалия. Отметим, что выше 400 К теплоемкость растет с повышением температуры над классическим значением $3R$ и для жидкого состояния превышает его почти вдвое.

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Из обзора литературы вытекает, что отдельные физико-химические свойства алюминия, цинка, редкоземельных металлов цериевой подгруппы и сплавов системы алюминий-цинк изучены и представлены в научной литературе. Это касается, прежде всего, теплофизических свойств и химических свойств цинка в связи с его широким применением, как анодного защитного покрытия.

Свойства сплавов системы Al-Zn изучены в ограниченном интервале легирующих компонентов, как со стороны алюминия, так и со стороны цинка. Так, авторами [19-21] показано, что добавки цинка к алюминию до 7.0 мас% при высоких температурах увеличивают кажущуюся энергию активацию процесса окисления жидких сплавов и тем самым несколько снижают скорость окисления.

Исследованием анодного поведения сплавов системы Al-Zn показано, что легирование алюминия небольшим количеством цинка смещает потенциалы питтингообразования и свободной коррозии в отрицательную область [19-21].

Наиболее подробные сведения имеются о влиянии элементов второй группы периодической таблицы на физические и химические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al. Добавки магния, бериллия ЦЗМ способствуют повышению анодной устойчивости указанных сплавов в различных средах [59].

Практически нет сведений о влиянии РЗМ на физические и химические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al. В связи с этим, нами поставлена задача исследования влияния РЗМ цериевой подгруппы на коррозионно-электрохимические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, изучить кинетику окисления тройных сплавов в твердом состоянии, определить продукты окисления сплавов и их роль в формировании механизма окисления сплавов.

Сплавы Zn5Al и Zn55Al в основном используются, как анодные защитные покрытия и необходимо исследовать коррозионно-электрохимические характеристики данных сплавов, с целью определения оптимальной концентрации легирующих добавок (РЗМ цериевой подгруппы) и областей их устойчивости в зависимости от pH среды.

ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zn5Al И Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

2.1. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Для исследования коррозии металлов успешно применяются электрохимические и потенциодинамические методы. Потенциодинамические методы позволяют изучить роль электродного потенциала в поведении металла (сплава) в пассивном состоянии. Выявлено, что важнейшей коррозионной характеристикой металла является зависимость скорости растворения от потенциала, которая используется при расчете коррозионной стойкости определенного металла или сплава, а также для нахождения оптимального способа защиты в заданных условиях [68-75].

В настоящем разделе представлены результаты исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al (5 мас% алюминия) и Zn55Al (55 мас% алюминия) в зависимости от легирования их церием, празеодимом и неодимом, для разработки качественных защитных покрытий горячим методом.

Исходными материалами были: цинк гранулированный марки ч.д.а.; алюминий марки А7 и его лигатуры с церием (10% Ce), празеодимом (10% Pr) и неодимом (10% Nd). Были получены цинк-алюминиевые сплавы в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ при температурах от 650 до 750°C. Полученная шихта взвешивалась с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг на аналитических весах АРВ-200. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Лигатуры металлов были синтезированы предварительно в вакуумных печах в атмосфере инертного газа. Цинк и алюминия расплавляли при 750°C в печи электрического сопротивления, затем в расплав добавляли лигатуры. Расплав выдерживали в течение 30 минут при определенной температуре, затем перемешивали. После плавки с добавлением определенной лигатуры отливались стержни длиной 140 мм и диаметром 8 мм. Для получения одинаково подготовленных площадей

поверхностей сплавов нижние части стержней покрывали смесью 50% парафина + 50% канифоли. Образец до погружения в рабочий раствор предварительно обрабатывали следующим образом: обрабатывали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, промывали 10% раствором NaOH, спиртом, далее исследовали в растворе NaCl при температуре раствора 20°C, которая поддерживалась термостатом МЛШ-8. В качестве эталонного электрода использовали хлорсеребряный электрод, вспомогательного – платиновый.

Потенциодинамическое исследование анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом и неодимом, проводилось в кислой (0.001н, 0.01н, 0.1н HCl), нейтральной (0.03, 0.3, 3%-ного NaCl) и щелочной (0.001н, 0.01н, 0.1 NaOH) средах электролитов со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1 по методике, описанной в работе [59]. Схематическое изображение последовательности операций по снятию полной поляризационной кривой на примере сплава Zn55Al, легированного церием представлено на рисунке 2.1.

Образцы для электрохимического исследования положительно поляризовали до скачкообразного увеличения тока, происходившего в результате питтингообразования (кривая I). Далее поляризовали образцы до потенциала 1400 мВ в обратном направлении для подщелачивания приэлектродного слоя поверхности сплава (кривые II, III). Затем поляризовали образцы в положительном направлении (кривые IV), в результате чего были получены поляризационные потенциодинамические кривые изучаемых сплавов (рисунок 2.1). Электрохимические параметры легированных церием, празеодимом и неодимом сплавов Zn5Al и Zn55Al определяли по полученным кривым. Основную электрохимическую характеристику процесса коррозии - плотность тока коррозии определяли по катодной кривой, учитывая наклон тафелевской прямой ($b_k = 0.124$ В) [68-75]. Катодные кривые экстраполировали до потенциала $-1.600 \div -1.800$ В. Плотность тока коррозии (i , А/м²) рассчитывали по уравнениям:

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

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

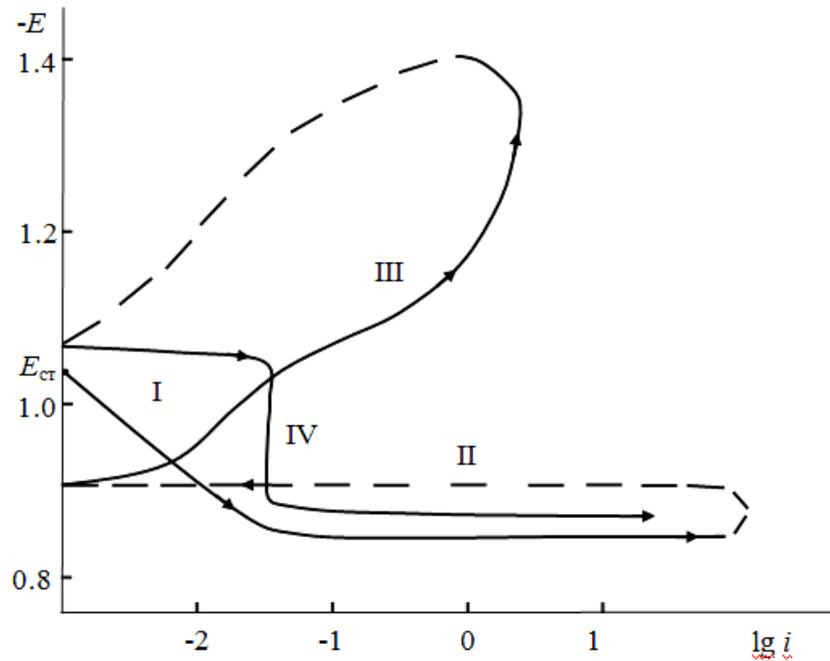


Рисунок 2.1 - Потенциодинамическая поляризационная кривая сплава Zn55Al, содержащего 0.05 мас.% церия в 3%-ном растворе NaCl.
 E – потенциал (В), i - плотности тока ($A \cdot m^{-2}$).

Скорость коррозии, как функцию тока коррозии, находим по формуле:

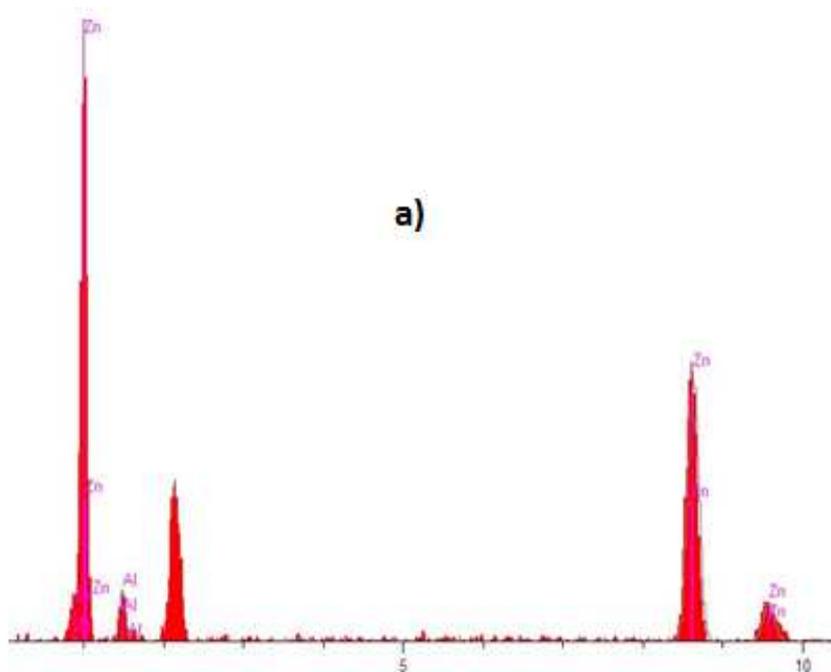
$K = i_{корр.} \cdot k$, где k – электрохимический эквивалент, для алюминия и цинка равен, соответственно, 0.335 и 1.220 г/А·час, а для сплава Zn55Al составляет 0.778 г/А·час.

Сплавы для исследования были получены в печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650-750⁰С. В качестве исходного материала использовали цинк марки ч.д.а., гранулированный, алюминий марки А7 и его лигатуры с церием, празеодимом и неодимом (10 мас.% Се, Pr, Nd). Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Перед исследованием образцы очищали от образующегося оксида. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Элементный состав указанных сплавов контролировался анализом на электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея) [59], принцип работы которой описан в работе [59]. Характеристики прибора приведены в таблице 2.1.

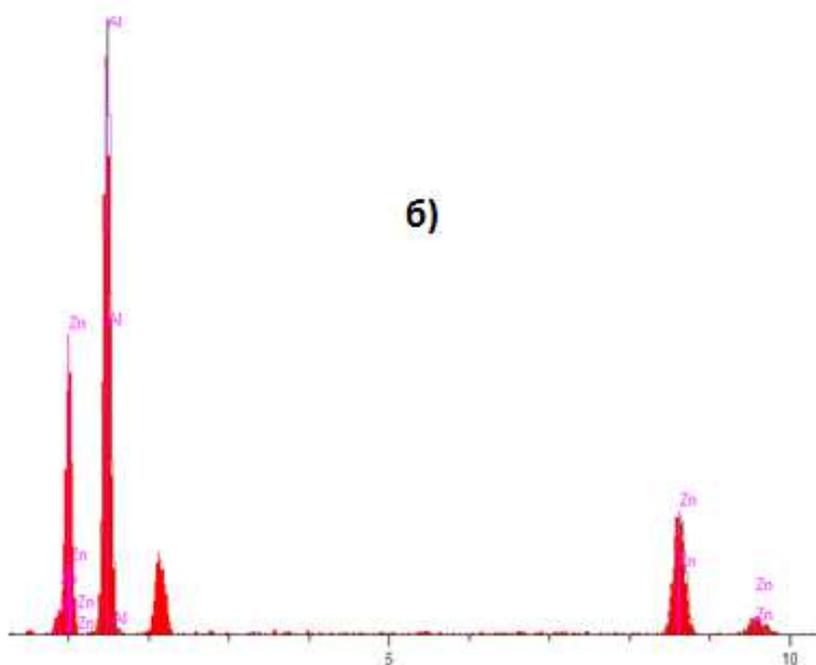
Таблица 2.1 - Характеристики сканирующего электронного микроскопа SEM серии AIS2100

<i>Наименование</i>	<i>Характеристики</i>
Разрешение в режиме высокого вакуума	3.0 нм (30 кВ), 8.0 нм (3 кВ), 15.0 нм (1 кВ)
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	<u>Пятишаговое</u> , 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 <u>юстированный</u> в заводских условиях
Электронная пушка	<u>Автоматизированная</u> , с ручной коррекцией
Конденсор	<u>Зум-конденсор</u>
Объектив	<u>Сверхконический</u> объектив
Апертура объектива	3-х <u>стадийная</u> , с тонкой настройкой по XY
Память <u>стигматора</u>	Встроенная
Электрический сдвиг изображения	± 50 мкм, (WD=10 мм)
Автоматические функции	Фокус, яркость, контраст, <u>стигматор</u>
Столик для образцов	<u>Эксцентрический</u> , 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 <u>Windows XP</u>
Монитор	Жидкокристаллический, 15", 1 или 2
Размер изображения	640x480, 1280x960, 2560x1920 пикселей
Вывод полноразмерного изображения	Встроенный
<u>Реперные</u> изображения	Два
<u>Псевдоокрашивание</u>	Встроенное
Количество выводимых изображений	Два изображения, четыре изображения
Цифровое увеличение	Встроенное
Двойное увеличение	Встроенное
Сетевой интерфейс	<u>Ethernet</u>
Формат изображений	BMP, TIFF, JPEG
Автоматическое архивирование	Встроенное
Программа <u>SMile View</u>	Встроенная

В качестве примера, выборочно, на рисунках 2.2-2.5 представлена интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом и неодимом.



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



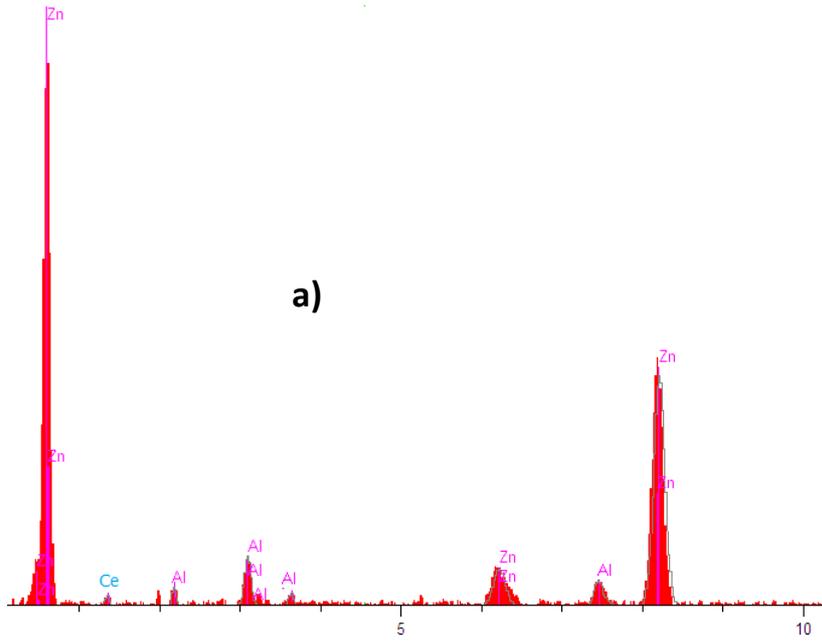
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	55.140	21.986	1,209.46	Ka	Al
	wt%	44.860	12.878	414.98	Ka	Zn
Total	wt%	100.000				

kV 20.0

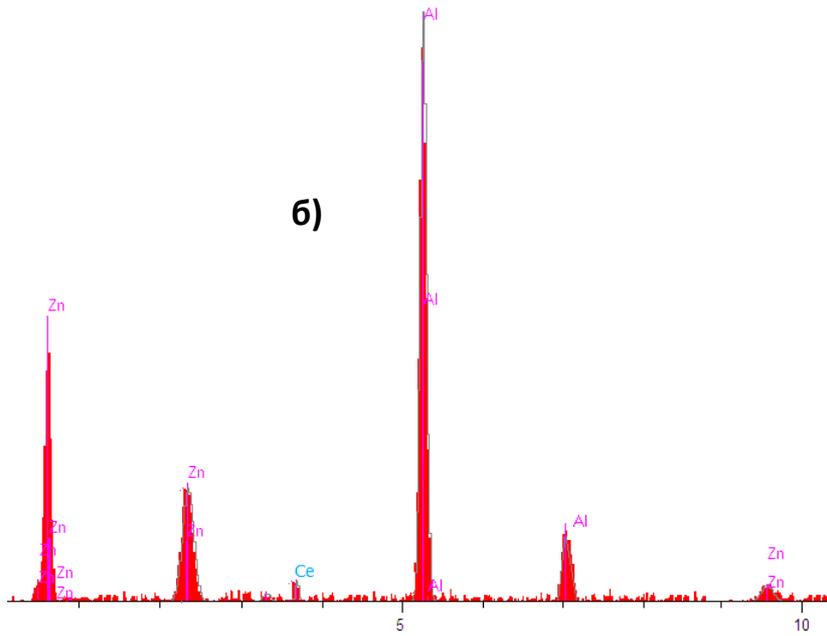
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.2 - Дифракционные линии компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), снятые на приборе SEM, и их интенсивность.



	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				



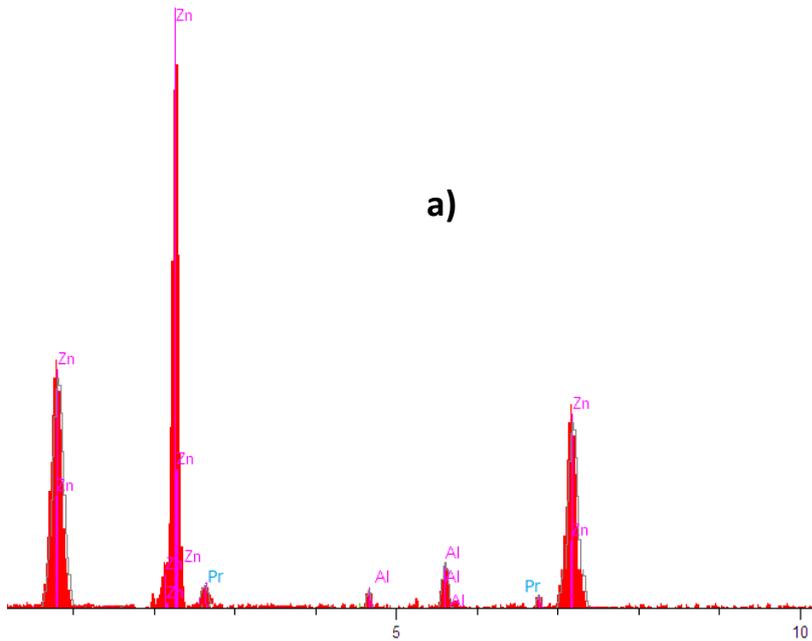
kV 20.0

Take off Angle 25.0°

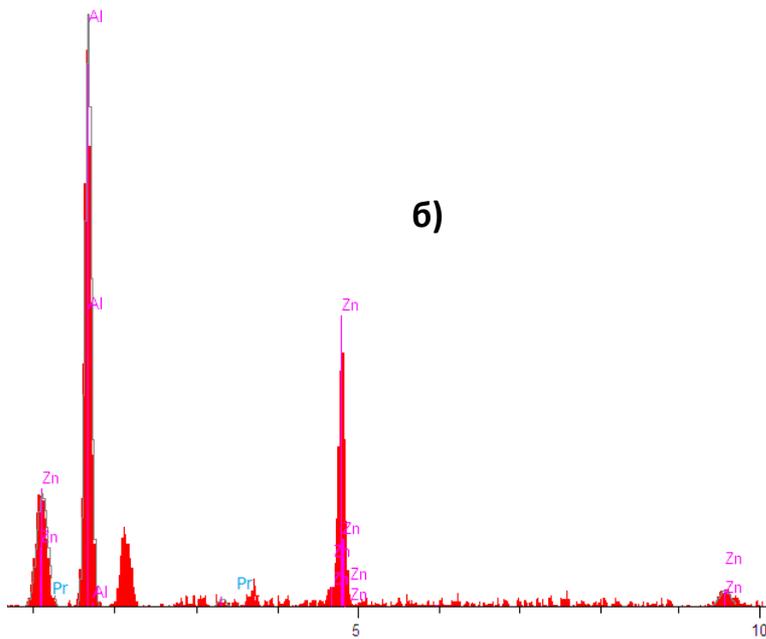
Elapsed Livetime 10.0

	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				

Рисунок 2.3 - Дифракционные линии компонентов сплавов Zn₅Al (а) и Zn₅₅Al (б), содержащих по 0.01 мас% церия, и их интенсивность.



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	4.898	21.129	1,275.	Ka	Al
	wt%.	95.002	15.641	517.76	Ka	Zn
	wt%.	0.100	2.154	14.23	Ka	Pr
Total	wt%.	100.000				



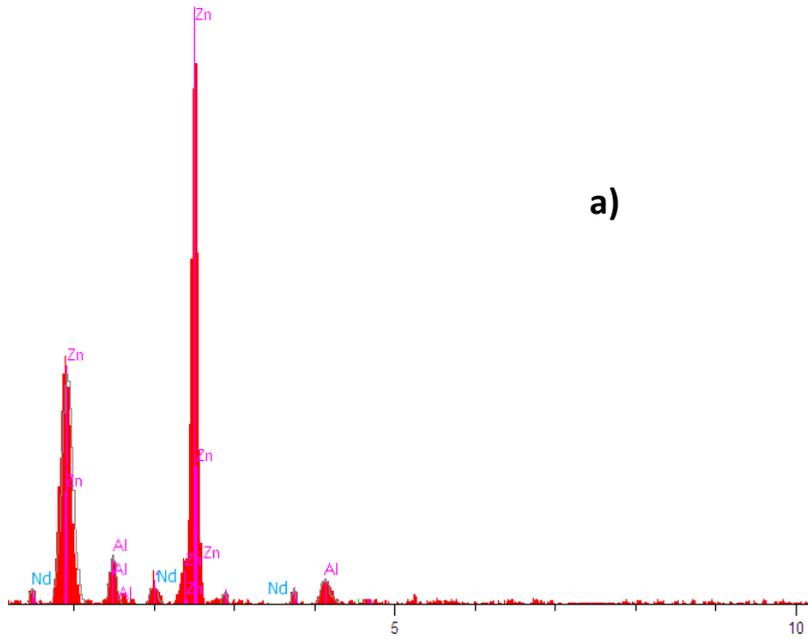
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	54.903	27.986	1,367.2	Ka	Al
	wt%.	45.000	15.878	619.98	Ka	Zn
	wt%.	0.097	2.134	15.45	Ka	Pr
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

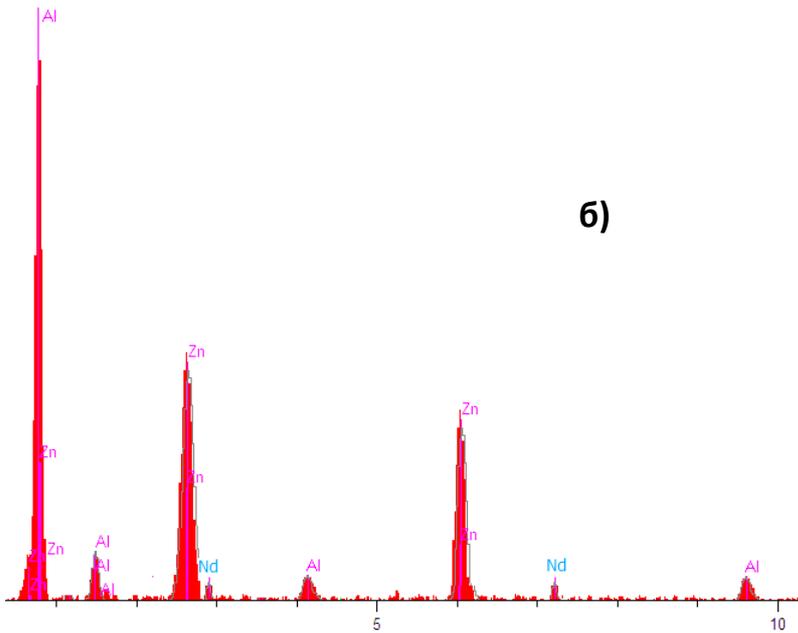
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.4 - Дифракционные линии компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.1 мас% празеодима, и их интенсивность.



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	4.506	21.129	1,275.	Ka	Al
	wt%.	95.000	15.641	517.76	Ka	Zn
	wt%.	0.494	2.154	14.23	Ka	Nd
Total	wt%.	100.000				



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	54.497	27.986	1,367.2	Ka	Al
	wt%.	45.003	15.878	619.98	Ka	Zn
	wt%.	0.500	2.134	15.45	Ka	Nd
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.5 - Дифракционные линии компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.5 мас% неодима, и их интенсивность.

В таблице 2.2 обобщены результаты химического анализа заданного и установленного количества легирующих компонентов в сплавах Zn5Al и Zn55Al.

Таблица 2.2 - Анализ содержания церия, празеодима и неодима в сплавах Zn5Al и Zn55Al, выполненный на приборе SEM

Сплав	Заданное количество церия, празеодима и неодима, мас%			Установленное в результате анализа количество церия, празеодима и неодима, мас%		
	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>
<i>Zn5Al</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>	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

В результате исследования выявлено, что составы полученных и заданных сплавов практически равнозначны. Данная технология синтеза сплавов может применяться для синтеза сплавов других составов.

2.2. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn5Al, легированного церием, празеодимом и неодимом

В данном разделе изучено анодное поведение легированного церием, празеодимом и неодимом сплава Zn5Al в зависимости от различных концентраций добавок и pH среды. Результаты исследования приведены в таблицах 2.3-2.5 и на рисунках 2.6-2.11.

В сплаве Zn5Al, легированном элементами подгруппы церия, в течение часа фиксировались значения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) в средах 3,0; 0,3 и 0,03% раствора NaCl. Отмечается резкий сдвиг потенциала в область положительных значений в первые минуты погружения сплава в раствор. Видно, что в электролите потенциал $E_{\text{св.корр.}}$ снижается по мере роста концентрации хлорид-ионов. Что является показателем снижения коррозионностойкости сплавов в среде NaCl. У всех изученных сплавов происходит сдвиг потенциала в положительную область, что подтверждает формирование защитной оксидной плёнки и завершение процесса через 30-35 минут с момента погружения в электролит электрода, не зависимо от их химического состава. У сплавов Zn5Al, легированных церием, празеодимом и неодимом различных концентраций, также отмечена данная зависимость, проявляющаяся в средах электролитов 0,1; 0,01; 0,001н HCl и 0,1; 0,01; 0,001н NaOH. Результаты исследования представлены в таблицах 2.3-2.5.

Видно, что у сплава Zn5Al с добавками церия, празеодима и неодима, в кислой среде формирование защитной оксидной пленки заканчивается через 40 минут, а в щелочной - через 45 минут с начала процесса, что подтверждается изменением стационарного потенциала (таблицы 2.3-2.5).

Показано, что в незначительных количествах (0,005-0,05 мас%) добавки легирующих компонентов сдвигают потенциал свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) исследуемых сплавов в положительную область. При дальнейшем увеличении содержания легирующих добавок происходит смещение потенциала $E_{\text{св.корр.}}$ в отрицательную область. Данная зависимость отмечается, как для

потенциалов репассивации ($-E_{\text{реп.}}$), так и питтингообразования ($-E_{\text{по.}}$) и коррозии ($-E_{\text{корр.}}$).

Таблица 2.3 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного церием в различных средах

Содержание Ce в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{по.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{по.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{по.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.930	0.860		1.084	0.907		1.126	1.090
0.01		0.890	0.825		1.052	0.924		1.106	1.060
0.05		0.853	0.815		1.065	0.937		1.060	1.030
0.1		1.008	0.855		1.071	0.942		1.090	1.055
0.5		1.054	-		1.076	0.956		1.106	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.005		0.915	0.850		1.055	0.877		1.097	1.050
0.01		0.900	0.818		1.025	0.890		1.075	1.040
0.05		0.870	0.805		1.033	0.905		1.046	1.010
0.1		0.975	0.890		1.047	0.912		1.070	1.025
0.5		1.030	0.965		1.056	0.926		1.088	1.050
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.005		0.890	0.835		1.035	0.855		1.057	1.005
0.01		0.875	0.800		1.007	0.876		1.040	0.940
0.05		0.840	0.795		1.018	0.888		1.008	0.955
0.1		0.960	0.875		1.029	0.895		1.025	1.015
0.5		1.006	0.943		1.038	0.913		1.055	1.055

Таблица 2.4 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного празеодимом в различных средах

Содержание Pr в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.980	0.920		1.095	0.917		1.165	1.125
0.01		0.965	0.900		1.065	0.936		1.148	1.095
0.05		0.930	0.895		1.070	0.944		1.110	1.065
0.1		0.995	0.935		1.080	0.950		1.130	1.090
0.5		1.017	-		1.088	0.961		1.153	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.005		0.945	0.880		1.065	0.915		1.131	1.011
0.01		0.930	0.853		1.035	0.905		1.116	1.000
0.05		0.905	0.838		1.040	0.885		1.078	0.992
0.1		0.968	0.890		1.055	0.921		1.103	1.028
0.5		0.982	0.903		1.060	0.930		1.132	1.042
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.005		0.920	0.870		1.044	0.868		1.107	1.053
0.01		0.910	0.840		1.016	0.881		1.083	1.120
0.05		0.875	0.820		1.021	0.893		1.050	0.987
0.1		0.957	0.875		1.034	0.906		1.067	1.103
0.5		0.972	0.927		1.054	0.922		1.105	1.110

С ростом концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии сплава Zn5Al, легированного церием, празеодимом и неодимом уменьшается, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-ионов. Подобная тенденция имеет место во всех исследованных средах (таблицы 2.3-2.5).

Таблица 2.5 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного неодимом в различных средах

Содержание Nd в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.985	0.930		1.080	0.952		1.170	1.130
0.01		0.975	0.910		1.069	0.946		1.157	1.100
0.05		0.935	0.905		1.074	0.927		1.117	1.070
0.1		1.005	0.943		1.092	0.967		1.138	1.100
0.5		1.025	-		1.106	0.977		1.164	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.005		0.955	0.893		1.057	0.893		1.140	1.093
0.01		0.935	0.860		1.043	0.909		1.122	1.080
0.05		0.912	0.845		1.055	0.931		1.087	1.048
0.1		0.973	0.898		1.066	0.944		1.112	1.068
0.5		0.993	0.915		1.078	0.953		1.146	1.100
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.005		0.933	0.875		1.032	0.879		1.117	1.065
0.01		0.915	0.845		1.000	0.894		1.092	1.125
0.05		0.883	0.825		1.023	1.006		1.057	0.995
0.1		0.968	0.884		1.048	0.914		1.076	1.110
0.5		0.985	0.935		1.062	0.935		1.112	1.120

В качестве примера на рисунках 2.6-2.8 представлены анодные ветви поляризационных кривых сплава Zn5Al, легированного церием, празеодимом и неодимом в различных средах.

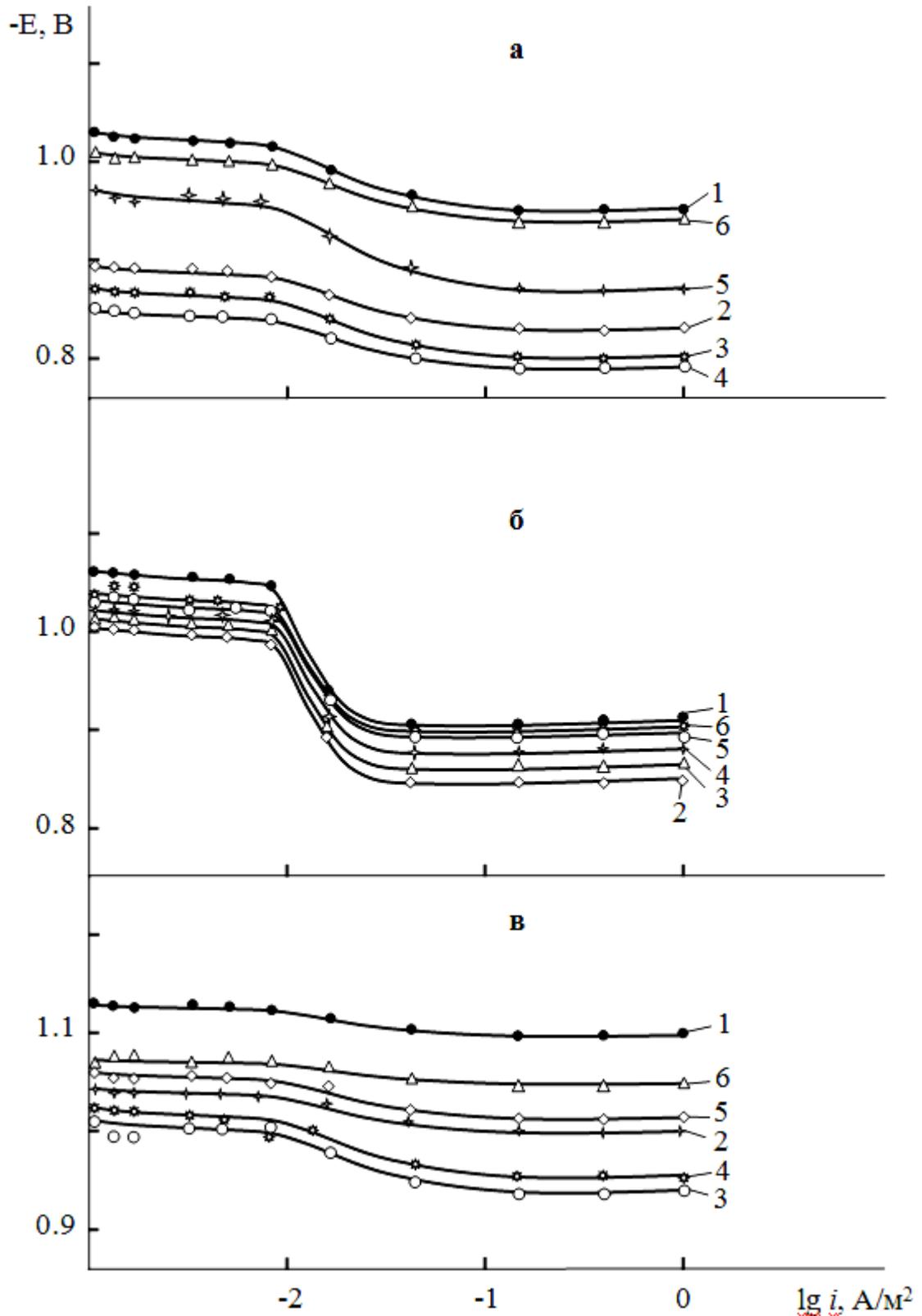


Рисунок 2.6 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего церия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

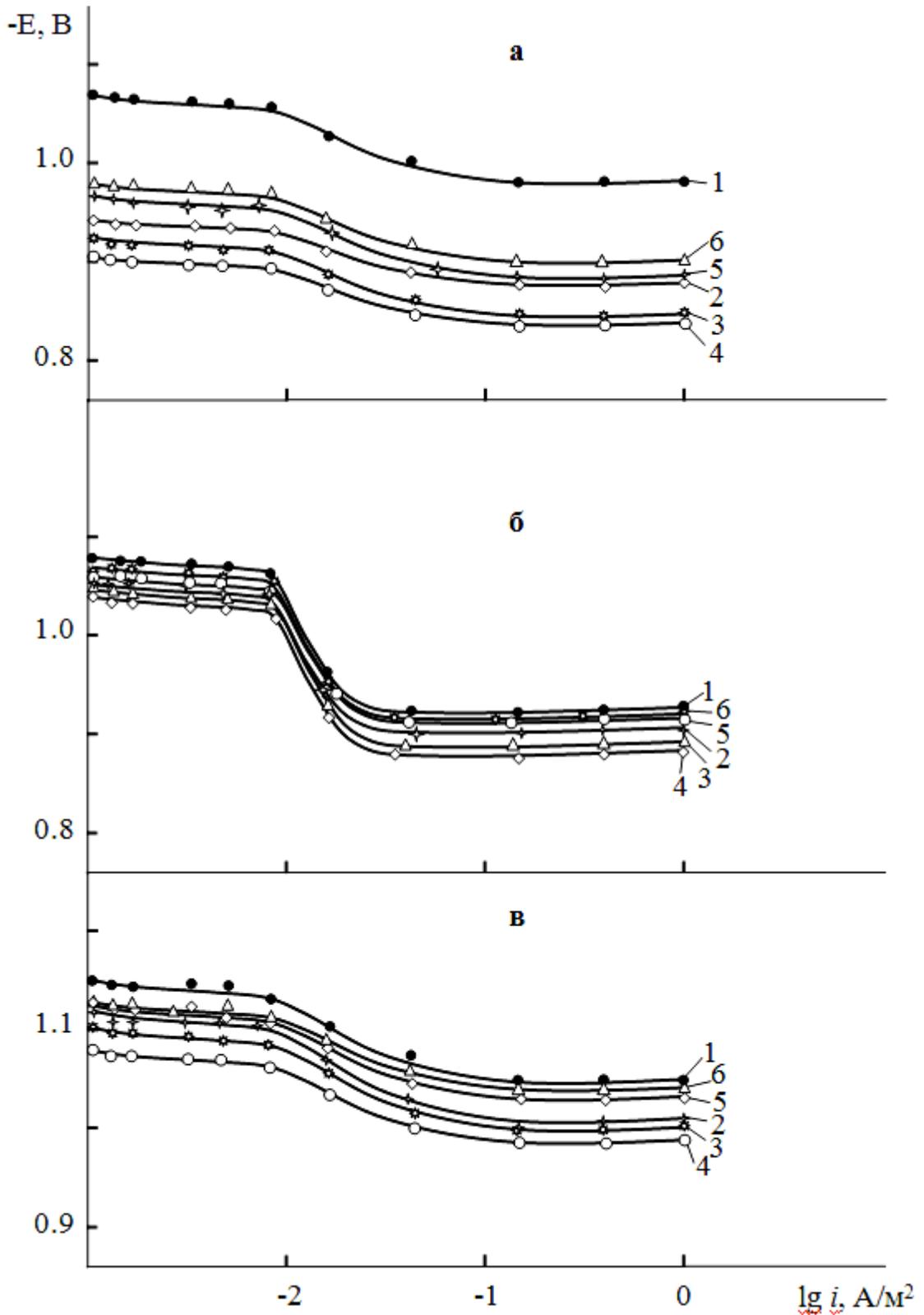


Рисунок 2.7 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего празеодима, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.01н HCl (а), 0.3%-ного NaCl (б) и 0.01н NaOH (в).

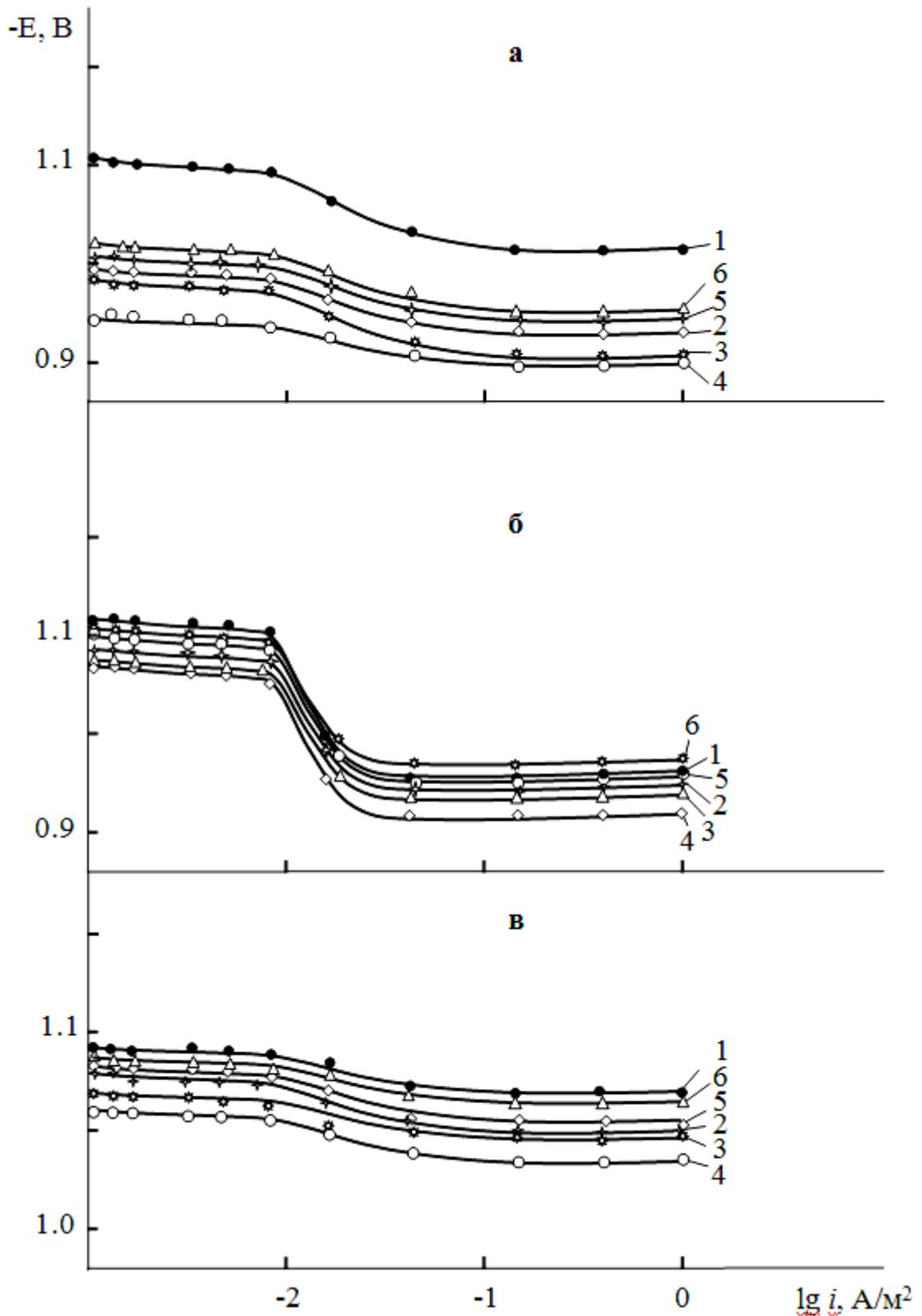


Рисунок 2.8 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего неодима, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.1н HCl (а), 3%-ного NaCl (б) и 0.1н NaOH (в).

Из рисунков 2.6-2.8 видно, что кривые 2-4, отвечающие сплавам с добавками 0.005-0.05 мас% церия, празеодима и неодима, имеют более положительный потенциал по сравнению с исходным сплавом Zn5Al (кривая 1), следовательно, данные сплавы имеют более низкую скорость анодного растворения.

Зависимости скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al с церием, празеодимом и неодимом (0.005-0.1 мас%) от pH среды рассчитаны по плотностям токов коррозии и приведены на рисунках 2.9-2.11. Данные зависимости изучались в средах электролитов: 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.

Исходный сплав Zn5Al имеет самое низкое значение скорости коррозии, при увеличении концентрации легирующего компонента скорость коррозии увеличивается.

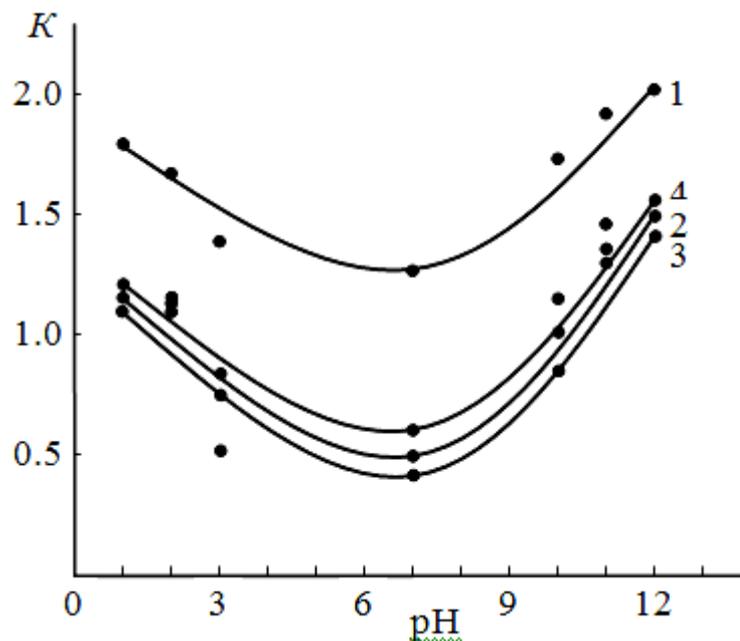


Рисунок 2.9 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.1 мас.% (4) церия от pH среды.

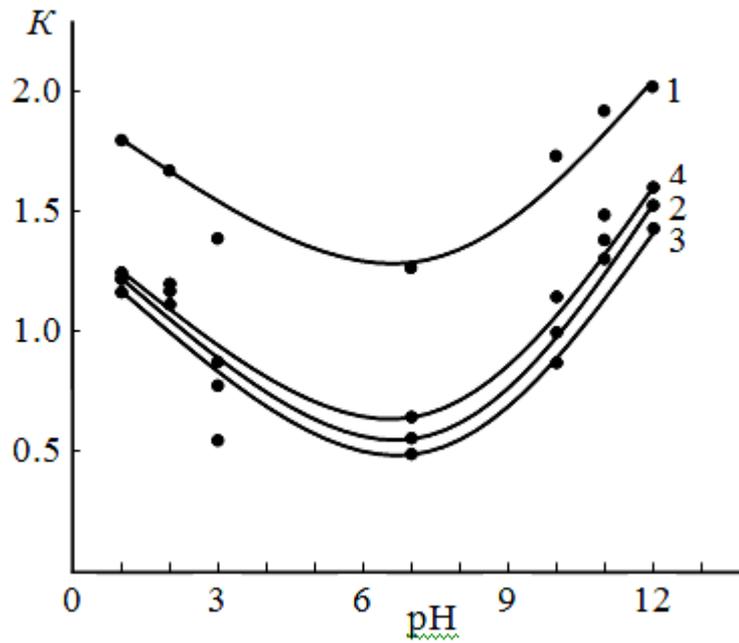


Рисунок 2.10 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.1 мас.% (4) празеодима от pH среды.

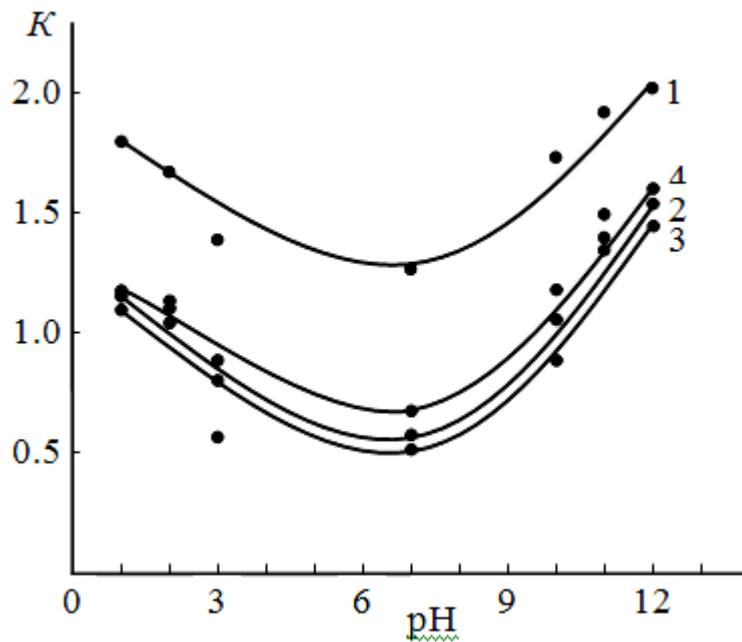


Рисунок 2.11 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.1 мас.% (4) неодима от pH среды.

2.3. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного церием, празеодимом и неодимом, в кислых, нейтральных и щелочных средах

Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного церием, празеодимом и неодимом, проводилось потенциодинамически в щелочной (0.001н; 0.01н; 0.1н NaOH), нейтральной (0.03; 0.3; 3% NaCl) и кислой (0.001н; 0.01н; 0.1н HCl) средах электролитов. Исследование проводили на потенциостате ПИ-50.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с. Результаты исследования представлены в таблицах 2.6-2.8 и на рисунках 2.12-2.14.

Потенциалы свободной коррозии сплава Zn55Al с добавками элементов подгруппы церия изучались в зависимости от различных концентраций легирующих элементов в щелочных, нейтральных и кислых средах в течение 1 часа. Во всех вариантах опытов потенциал смещается в область положительных значений, что означает полное формирование защитной оксидной пленки через 35-40 минут с начала процесса. Потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al после выдержки в растворе 0.3% NaCl в течение 1 часа равен -1.000 В, а у легированного 0.5 мас% церием сплава -1.082 В.

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 (таблицы 2.6-2.8). Такая закономерность наблюдается при рассмотрении других потенциалов и скорости коррозии от состава электролита и количества добавки.

Из таблиц 2.6-2.8 видно, что при легировании исходного сплава Zn55Al церием, празеодимом и неодимом в концентрациях 0.005÷0.05 мас%, отмечается сдвиг потенциала свободной коррозии исходного сплава Zn55Al в область положительных значений.

Таблица 2.6 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного церием, в различных средах

Содержание Се в сплаве, мас.%	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1Н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1Н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.015	0.966		0.966	0.830		1.069	1.010
0.01		1.007	0.940		0.990	0.850		1.036	0.990
0.05		0.938	0.875		0.995	0.860		0.999	0.890
0.1		0.945	0.900		1.013	0.875		1.028	0.950
0.5		1.010	0.980		1.030	0.900		1.072	1.000
-	0.01Н HCl	1.055	1.012	0.3% NaCl	1.000	0.880	0.01Н NaOH	1.100	0.940
0.005		1.007	0.935		0.947	0.810		1.031	0.875
0.01		0.991	0.920		0.970	0.830		1.014	0.830
0.05		0.930	0.895		0.975	0.840		0.963	0.780
0.1		0.960	0.910		0.988	0.855		1.015	0.805
0.5		1.065	0.945		1.010	0.880		1.040	0.995
-	0.001Н HCl	1.025	0.950	0.03% NaCl	0.970	0.850	0.001Н NaOH	1.065	1.000
0.005		0.948	0.855		0.920	0.820		0.931	0.845
0.01		0.926	0.840		0.940	0.810		0.915	0.817
0.05		0.918	0.810		0.945	0.790		0.839	0.795
0.1		0.940	0.865		0.961	0.835		0.911	0.860
0.5		0.977	0.895		0.979	0.855		1.007	0.925

Таблица 2.7 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного празеодимом, в различных средах

Содержание Pr в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.101	0.995		0.965	0.825		1.105	1.050
0.01		1.055	0.980		0.985	0.845		1.078	1.030
0.05		0.995	0.917		0.990	0.855		1.026	0.928
0.1		1.005	0.935		1.009	0.870		1.053	0.988
0.5		1.062	1.035		1.025	0.895		1.092	1.037
-	0.01н HCl	1.055	1.012	0.3% NaCl	1.000	0.880	0.01н NaOH	1.100	0.940
0.005		1.093	0.963		0.939	0.835		1.090	0.915
0.01		1.076	0.955		0.965	0.825		1.055	0.865
0.05		0.998	0.935		0.970	0.805		0.995	0.822
0.1		1.028	0.980		0.981	0.850		1.045	0.923
0.5		1.053	0.985		1.005	0.875		1.105	0.933
-	0.001н HCl	1.025	0.950	0.03% NaCl	0.970	0.850	0.001н NaOH	1.065	1.000
0.005		1.045	0.895		0.905	0.785		0.975	0.910
0.01		1.026	0.885		0.930	0.805		0.959	0.885
0.05		0.990	0.845		0.940	0.815		0.892	0.775
0.1		1.003	0.875		0.956	0.830		0.935	0.867
0.5		1.048	0.925		0.974	0.850		1.027	0.980

Таблица 2.8 - Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного неодимом, в различных средах

Содержание Nd в сплаве, мас.%	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1Н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1Н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.106	1.005		0.955	0.820		1.110	1.053
0.01		1.062	0.985		0.980	0.840		1.081	1.036
0.05		1.000	0.923		0.985	0.850		1.035	0.935
0.1		1.018	0.940		1.005	0.865		1.060	0.995
0.5		1.070	1.040		1.020	0.890		1.136	1.048
-	0.01Н HCl	1.055	1.012	0.3% NaCl	1.000	0.880	0.01Н NaOH	1.100	0.940
0.005		1.099	0.987		0.932	0.800		1.097	0.922
0.01		1.080	0.960		0.960	0.820		1.063	0.870
0.05		1.008	0.940		0.965	0.830		1.004	0.830
0.1		1.046	0.974		0.975	0.845		1.053	0.845
0.5		1.060	0.990		1.000	0.870		1.113	1.042
-	0.001Н HCl	1.025	0.950	0.03% NaCl	0.970	0.850	0.001Н NaOH	1.065	1.000
0.005		1.048	0.900		0.905	0.780		0.983	0.915
0.01		1.030	0.890		0.925	0.800		0.968	0.890
0.05		0.997	0.850		0.935	0.810		0.895	0.780
0.1		1.010	0.880		0.951	0.825		0.946	0.878
0.5		1.057	0.930		0.973	0.845		1.034	0.985

Однако, с увеличением в сплавах концентрации легирующих компонентов до 0.5 мас% происходит сдвиг $E_{св.корр.}$ в область отрицательных значений, при этом потенциалы и репассивации ($E_{реп.}$), питтингообразования ($E_{по.}$) и коррозии ($E_{корр.}$) также сдвигаются в отрицательную область. Даная зависимость отмечалась при всех концентрациях легирующих компонентов во всех исследованных средах (щелочных, нейтральных и кислых) (таблицы 2.6-2.8).

Также отмечается, что потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al, легированного церием, празеодимом и неодимом, снижается с увеличением концентрации хлорид-ионов, и при воздействии хлорид-ионов коррозионная стойкость сплавов снижается во всех изученных средах.

В средах электролита NaCl с концентрациями 0.03; 0.3 и 3% у исходного сплава Zn55Al значения плотности тока коррозии были равны: 0.030; 0.033 и 0.037 А/м², а у сплава с добавкой 0.05 мас% церия – 0.014; 0.015 и 0.016 А/м², соответственно.

Сплавы, содержащие церий, имеют более низкие значения скорости анодной коррозии, по сравнению с исходным сплавом (рисунок 2.12), что согласуется с изменениями скорости коррозии изученных сплавов, легированных празеодимом и неодимом различных концентраций (рисунки 2.13 и 2.14).

Из представленных на рисунках 2.12-2.14 анодных ветвях поляризационных кривых сплава Zn55Al с добавками церия, празеодима и неодима в различных (щелочной (NaOH), нейтральной (NaCl) и кислой (HCl)) средах электролитов, при различных значениях рН среды, видно, что кривые всех легированных сплавов имеют сдвиги в положительную область значений потенциала, по сравнению с кривой исходного сплава Zn55Al. У исследованных сплавов скорости анодной коррозии ниже, о чем свидетельствуют анодные кривые (2-4) сплава Zn55Al с концентрацией Ce, Pr и Nd 0.005÷0.05 мас%, расположенные левее кривых исходного сплава.

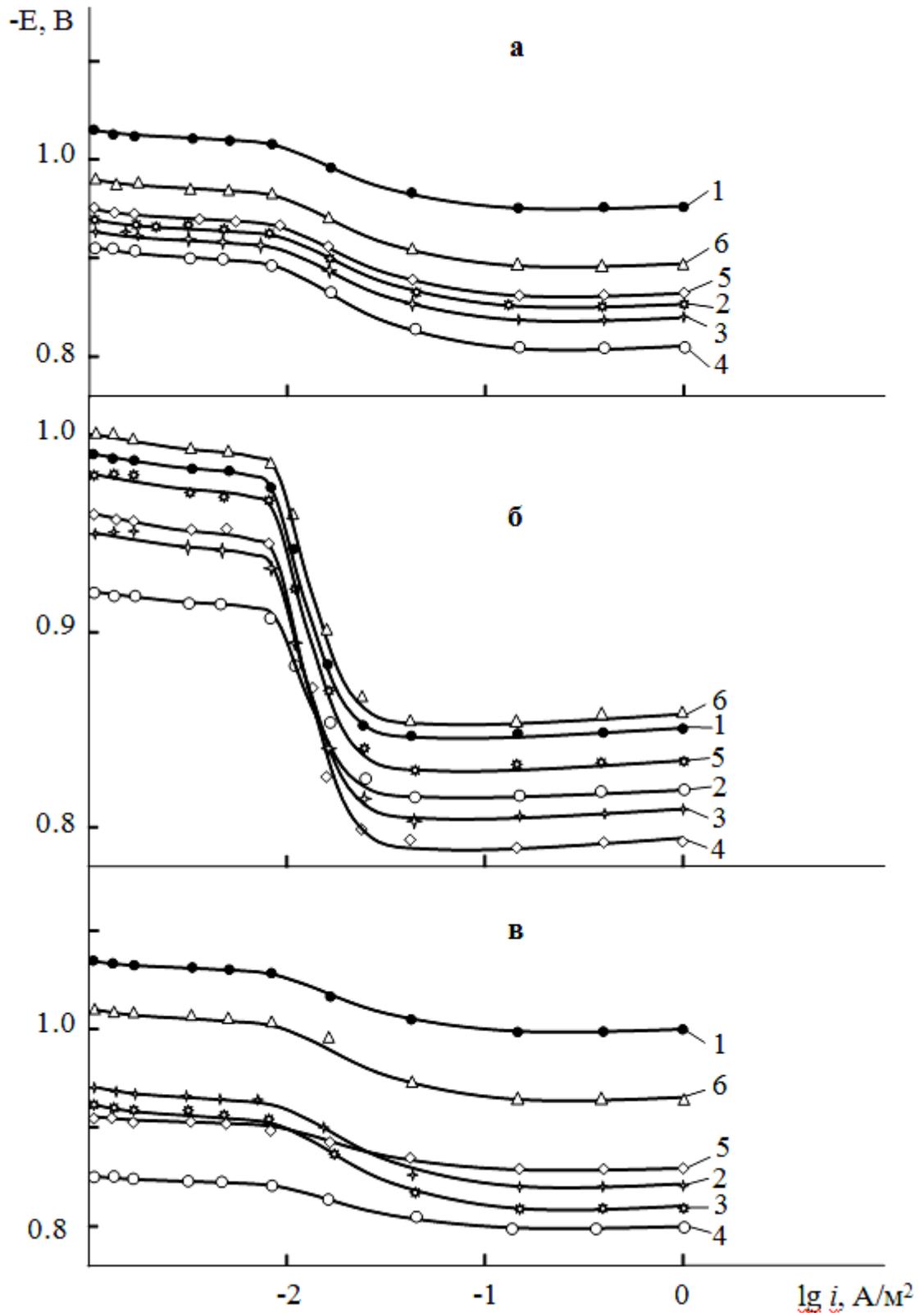


Рисунок 2.12 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего церия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

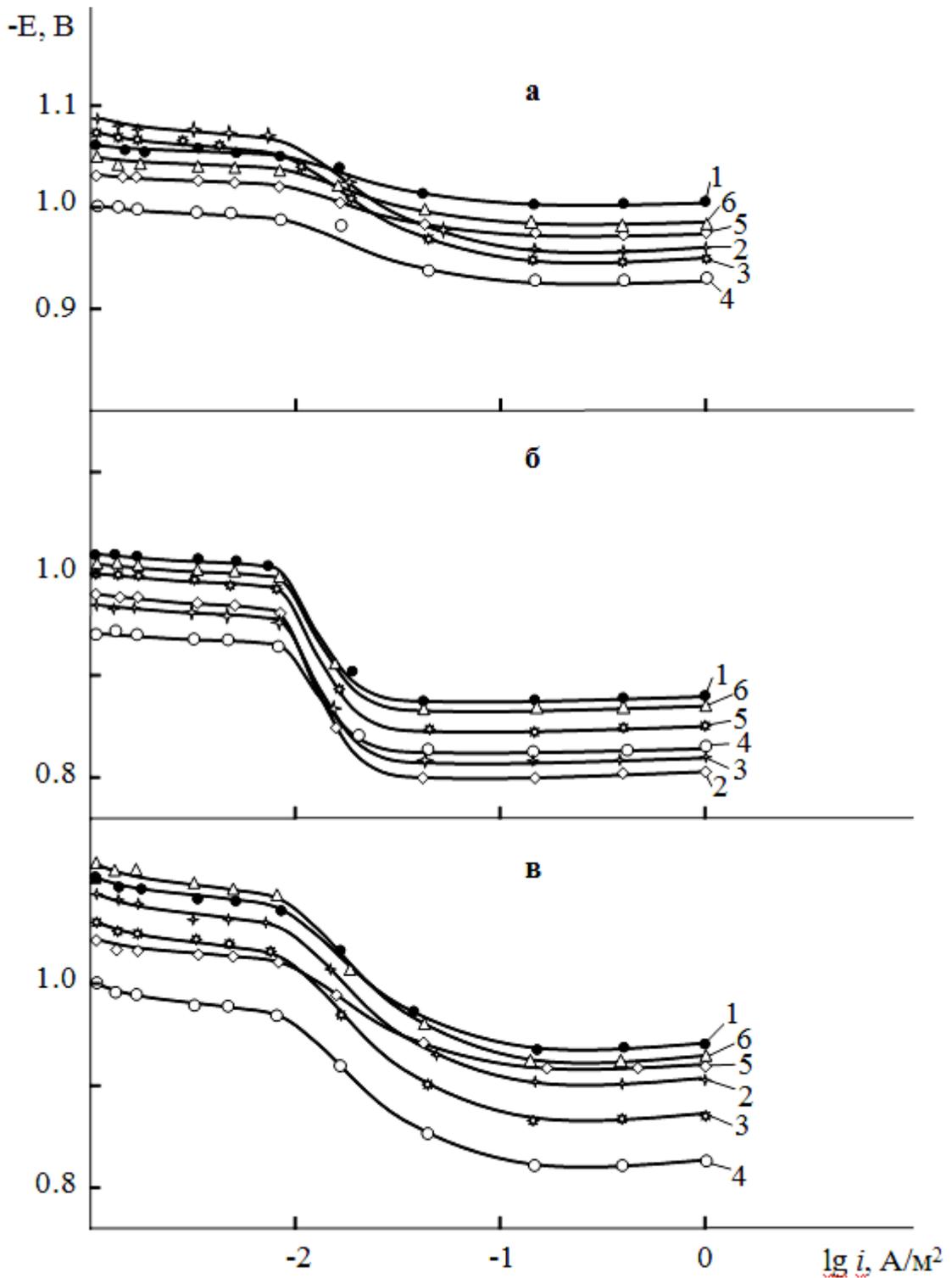


Рисунок 2.13 - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего празеодима, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.01н HCl (а), 0.3%-ного NaCl (б) и 0.01н NaOH (в).

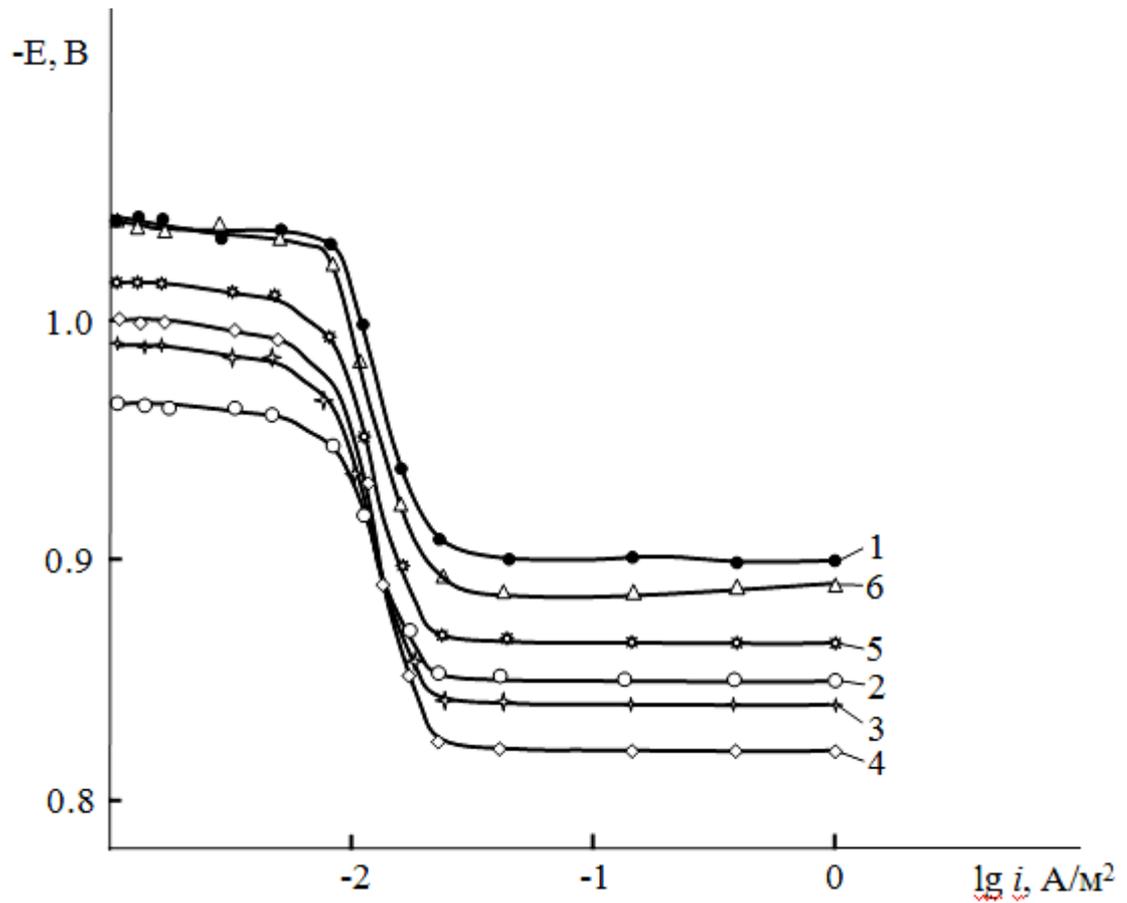


Рисунок 2.14 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего неодима, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в среде электролита 3%-ного NaCl.

В целом, при легировании исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al церием, неодимом и празеодимом с содержанием 0.005÷0.05 мас%, можно считать, что плотность тока и скорость коррозии не играют значительной роли, и эти характеристики по сравнению с исходными сплавами в 2-3 раза меньше. Исследованные сплавы по своим составам можно считать оптимальными, и их можно рекомендовать для защиты от коррозии стальных конструкций и изделий в качестве анодных покрытий (рисунки 2.15 и 2.16) [96-111].

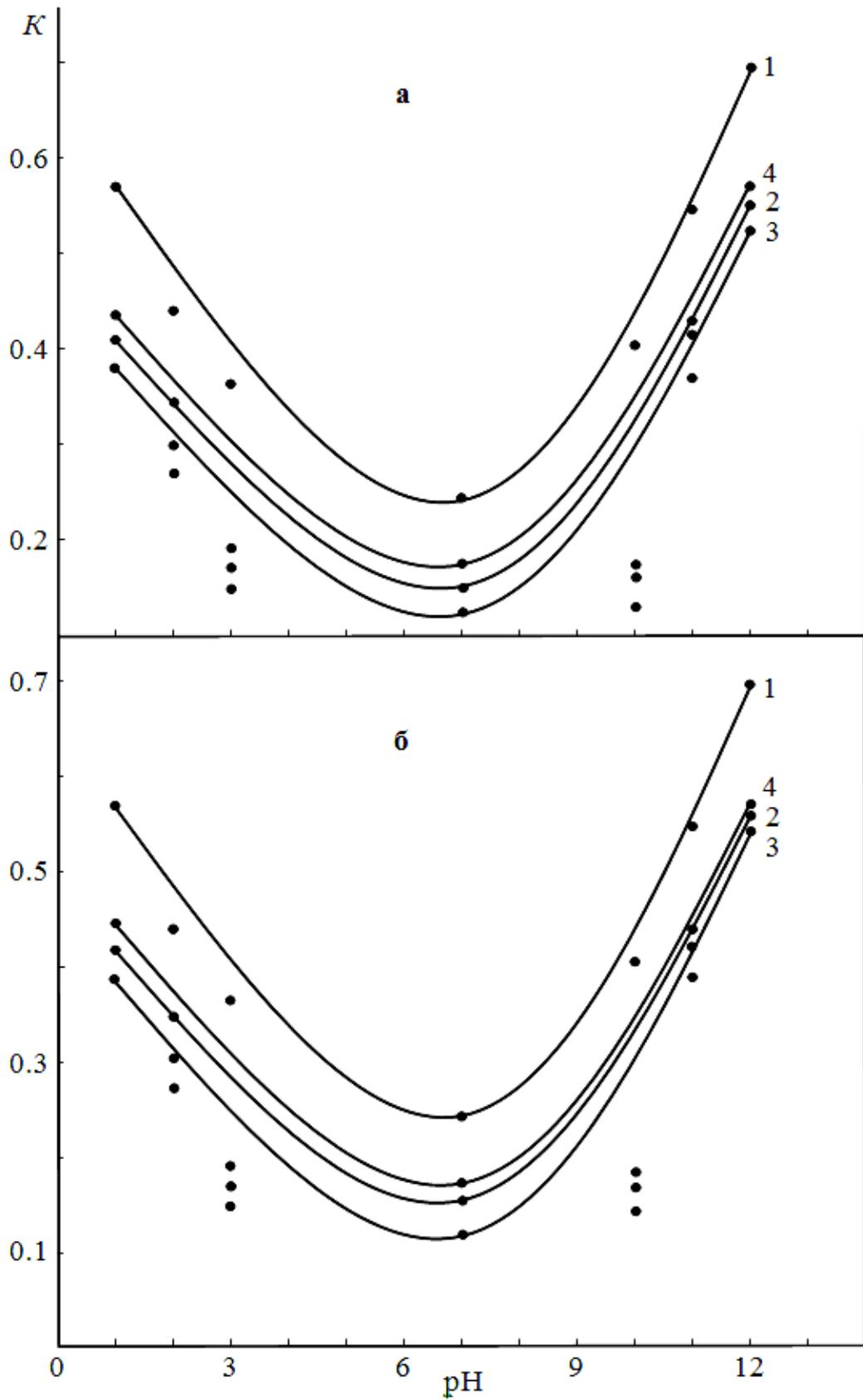


Рисунок 2.15 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) мас.% церия (а) и празеодима (б) от pH среды.

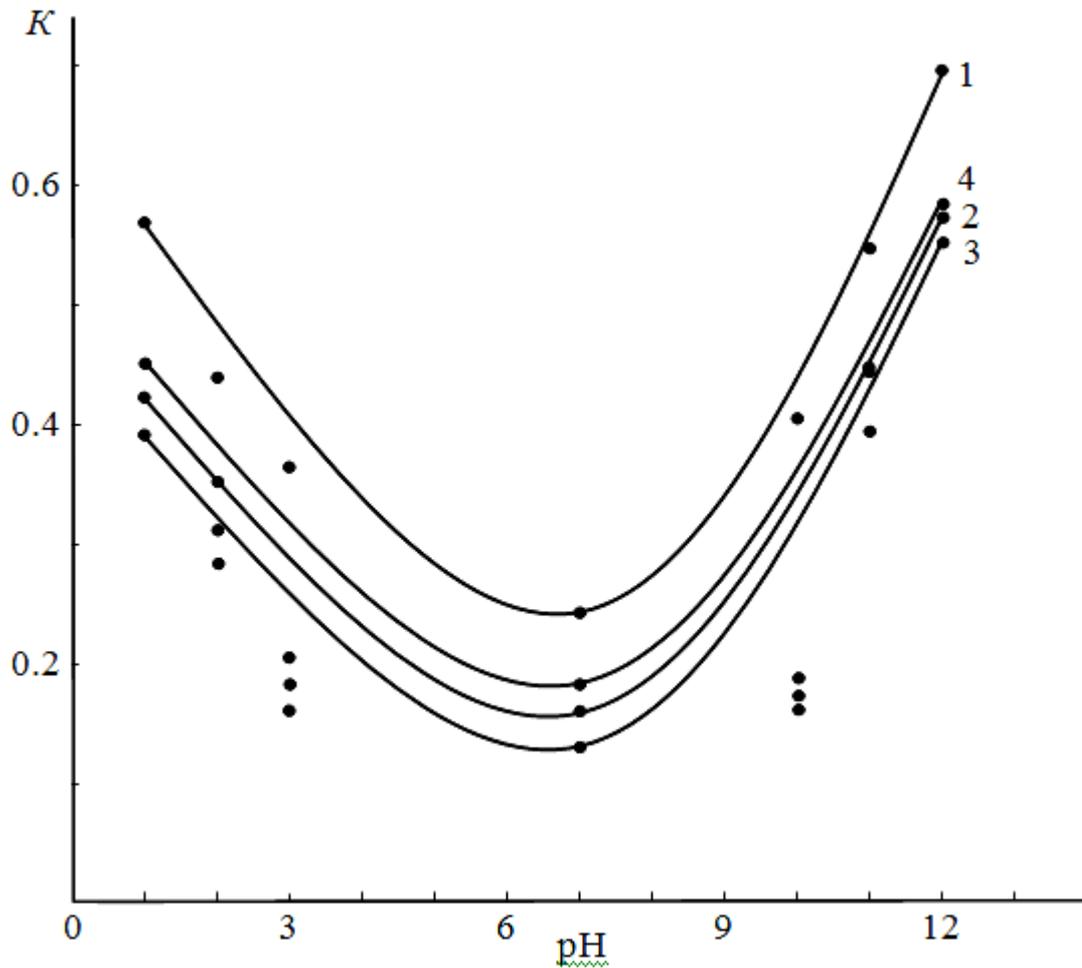


Рисунок 2.16 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) мас.% неодима от pH среды.

Для изучения микроструктуры изучаемых сплавов использовали сканирующий электронный микроскоп SEM серии AIS2100. На рисунке 2.17 в качестве примера представлены микроструктуры исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (рисунок 2.17а,б) и сплавов, легированных церием, празеодимом и неодимом концентрацией 0.01 мас% (рисунок 2.17в-з). Как видно, сплавы с празеодимом и неодимом имеют более крупную структуру, чем сплавы с церием. Исходя из результатов опытов можно сделать вывод, что добавки церия являются более эффективными для указанных групп сплавов, чем празеодим и неодим.

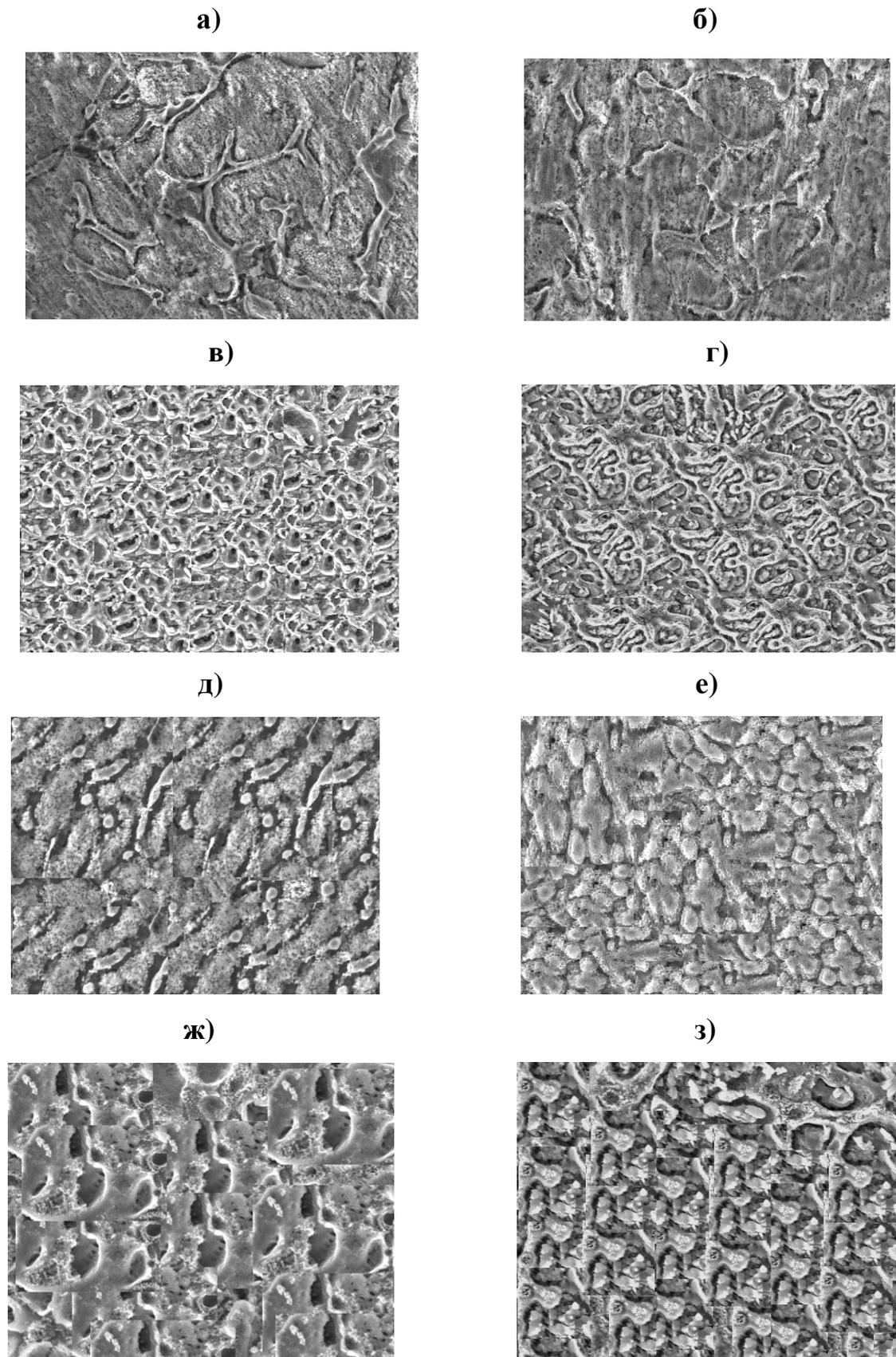


Рисунок 2.17 - Микроструктуры (x1000) сплавов Zn5Al (а, в, д, ж) и Zn55Al (б, г, е, з), содержащих по 0.01 мас.% церия (в, г), празеодима (д, е) и неодима (ж, з).

4.4. Обсуждение результатов

На питтингостойкость большое влияние оказывает их химический состав, что видно при исследовании сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавками щелочноземельных металлов.

Результаты зависимости скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от концентраций элементов подгруппы церия и кальция, в средах электролита NaCl с содержанием 0.03 и 3%, представлены в таблицах 2.9 и 2.10. Показано, что с увеличением содержания легирующих компонентов в исходных сплавах Zn5Al и Zn55Al скорость коррозии снижается в среде электролита NaCl. Как у исходного сплава, так и у легированных сплавов скорость электрохимической коррозии с увеличением концентрации NaCl растет (таблицы 2.9 и 2.10).

Таблица 2.9 - Зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания элементов подгруппы кальция и церия, в средах электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии (K, г/м ² · ч) в средах электролита NaCl									
	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	-	-	-	-
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
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

Таблица 2.10 - Зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания элементов подгруппы кальция и церия, в средах электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn55Al	Скорость коррозии (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) в средах электролита NaCl									
	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	-	-	-	-
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
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

Анализируя данные, полученные в результате потенциодинамического исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием, празеодимом и неодимом, которое проводилось в электролитах 0.1н (рН=1); 0.01н (рН=2); 0.001н (рН=3) HCl, 0.03; 0.3; 3% (рН=7) NaCl и 0.1н (рН=12); 0.01н (рН=11); 0.001н (рН=10) NaOH со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1, можно отметить следующее:

- зависимости потенциала свободной коррозии цинк-алюминиевых сплавов с добавками церия, празеодима и неодима (таблицы 2.3-2.8), также сплавов с добавками ЩЗМ [59], изученные в течение одного часа в трех исследуемых средах NaCl, показали смещение потенциалов в области положительных значений во всех изученных группах, что подтверждает образование защитной оксидной плёнки, заканчивающееся через 30-40 минут с начала процесса, и мало зависящее от химического состава сплавов;
- легирование сплавов незначительными количествами (0.005-0.05 мас%) церия, празеодима, неодима и ЩЗМ сдвигает потенциалы питтингообразования ($E_{\text{по.}}$) и свободной коррозии ($E_{\text{св.корр.}}$) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в область

положительных значений (таблицы 2.3-2.8). Однако при увеличении концентрации добавок к сплавам до 0.5 мас% потенциал свободной коррозии сдвигается в отрицательную сторону. Данная закономерность отмечалась во всех изученных средах (щелочных, нейтральных и кислых) (таблицы 2.3-2.8) [59];

- из представленных на рисунках 2.6-2.8 и 2.12-2.14 потенциодинамических анодных поляризационных кривых и их характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных элементами подгруппы церия и ЦЗМ, в средах 0.03; 0.3 и 3% NaCl видно, что потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений при легировании исходного сплава добавками 0.005-0.05 мас% (кривые 2 и 4), по сравнению с исходными цинк-алюминиевыми сплавами (кривая 1), что подтверждает более низкую скорость анодной коррозии легированных сплавов [59];

- отмечено плавное снижение скорости коррозии при увеличении содержания элементов подгруппы кальция и церия в цинк-алюминиевых сплавах, легированных добавками церия, празеодима, неодима, кальция, стронция и бария (до 0.05 мас%). Показано, что дальнейший рост содержания легирующих компонентов незначительно повышает скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, однако не выше скорости коррозии исходных цинк-алюминиевых сплавов (рисунки 2.7-2.9, 2.15-2.19 и таблицы 2.9 и 2.10);

- при анализе влияния легирующих добавок (Ca, Sr, Ba) показано, что в сплаве Zn5Al с добавками ЦЗМ, значения потенциалов репассивации, питтингообразования и свободной коррозии снижаются, а при легировании кальцием, стронцием и барием сплава Zn55Al - растут во всех изученных средах NaCl [59];

- в подгруппе церия и кальция более легирующий эффект проявляют церий и стронций, отмечено, что их добавки к сплавам снижают скорости коррозии и плотности тока (таблицы 2.9, 2.10 и рисунок 2.20) [59].

- определено, что легирование сплавов РЗМ цериевой подгруппы (0.005-0.05 мас% Ce, Pr, Nd) снижают в 2-3 раза скорость коррозии по сравнению с исходными сплавами Zn5Al и Zn55Al. Оптимальный состав разработанных

сплавов с участием церия, празеодима и неодима, в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений, защищен двумя малыми патентами Республики Таджикистан [110, 111].

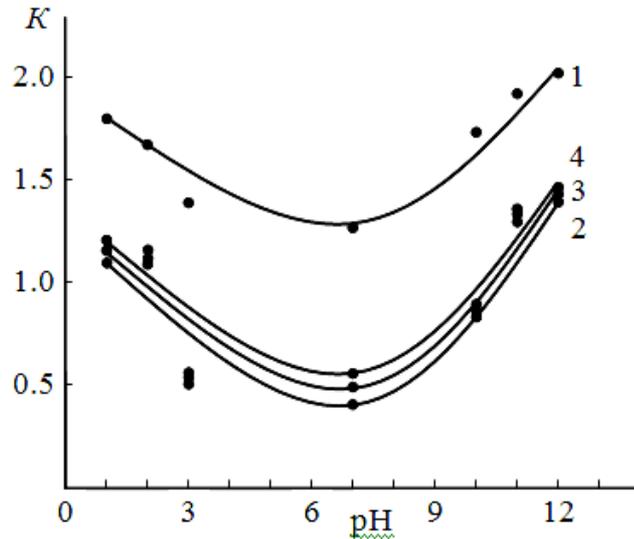


Рисунок 2.18. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05 мас.% церия (2), празеодима (3) и неодима (4) от pH среды.

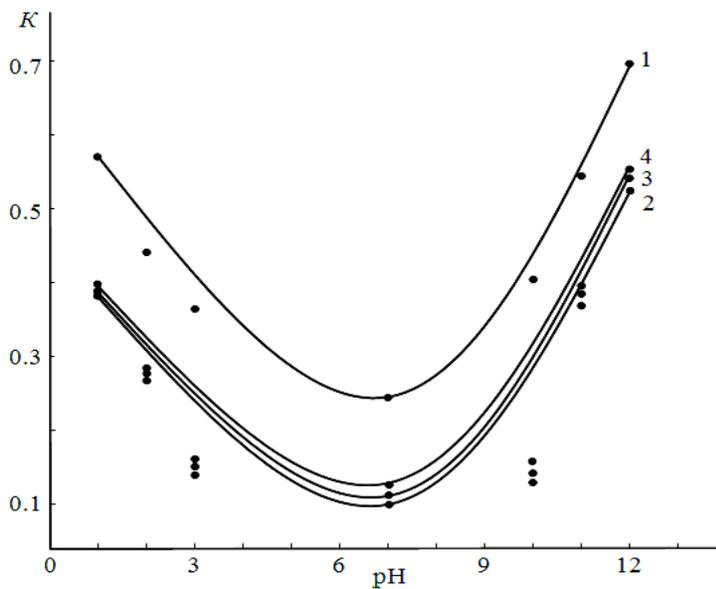


Рисунок 2.19. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего по 0.05 мас.% церия (2), празеодима (3) и неодима (4) от pH среды.

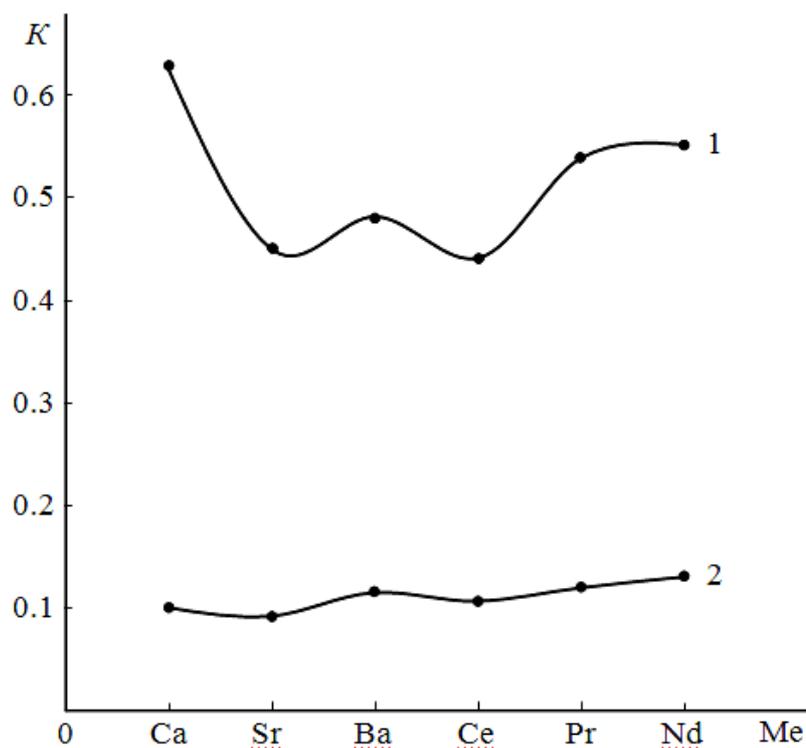


Рисунок 2.20 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% элементов подгруппы кальция и церия от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.3%-ного NaCl.

Таким образом, в результате проведённых исследований анодного поведения легированных церием, празеодимом и неодимом цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, в щелочной - 0.001н (pH=10) NaOH; нейтральной - 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой - 0.001н (pH=3) HCl средах выявлено, что легирующие добавки в пределах 0.005–0.05 мас% улучшают анодную стойкость исходных сплавов. Скорость коррозии легированных сплавов в 2–3 раза ниже исходных сплавов Zn5Al, Zn55Al, и их возможно применять в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений [76-91].

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zn_{5Al} и Zn_{55Al} , ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

3.1. Методики исследования высокотемпературного окисления сплавов и продуктов их окисления

Научный и практический интерес представляет изучение процесса окисления сплавов и металлов, происходящего в кислороде газовой фазы, а также кинетики данного процесса. При окислении сплавы загрязняются оксидами, качество поверхности металлов и сплавов, а также механические свойства ухудшаются. В работах [92-95] определен механизм окисления, а также кинетические параметры процесса.

В работе [59] авторами представлен метод непрерывного взвешивания образцов, который используют при изучении окисления сплавов и высокотемпературной коррозии металлов. С помощью данного метода также определяются кинетические характеристики окисления металлов и сплавов. Простота аппаратного оформления метода позволяет исследовать металлы и сплавы при высоких температурах.

Для исследования окисления металлов была собрана установка (рисунок 3.1), принцип работы которой описан в работе Б.М. Лепинских, А.А.Белоусова [94]. 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 молибденевого 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.

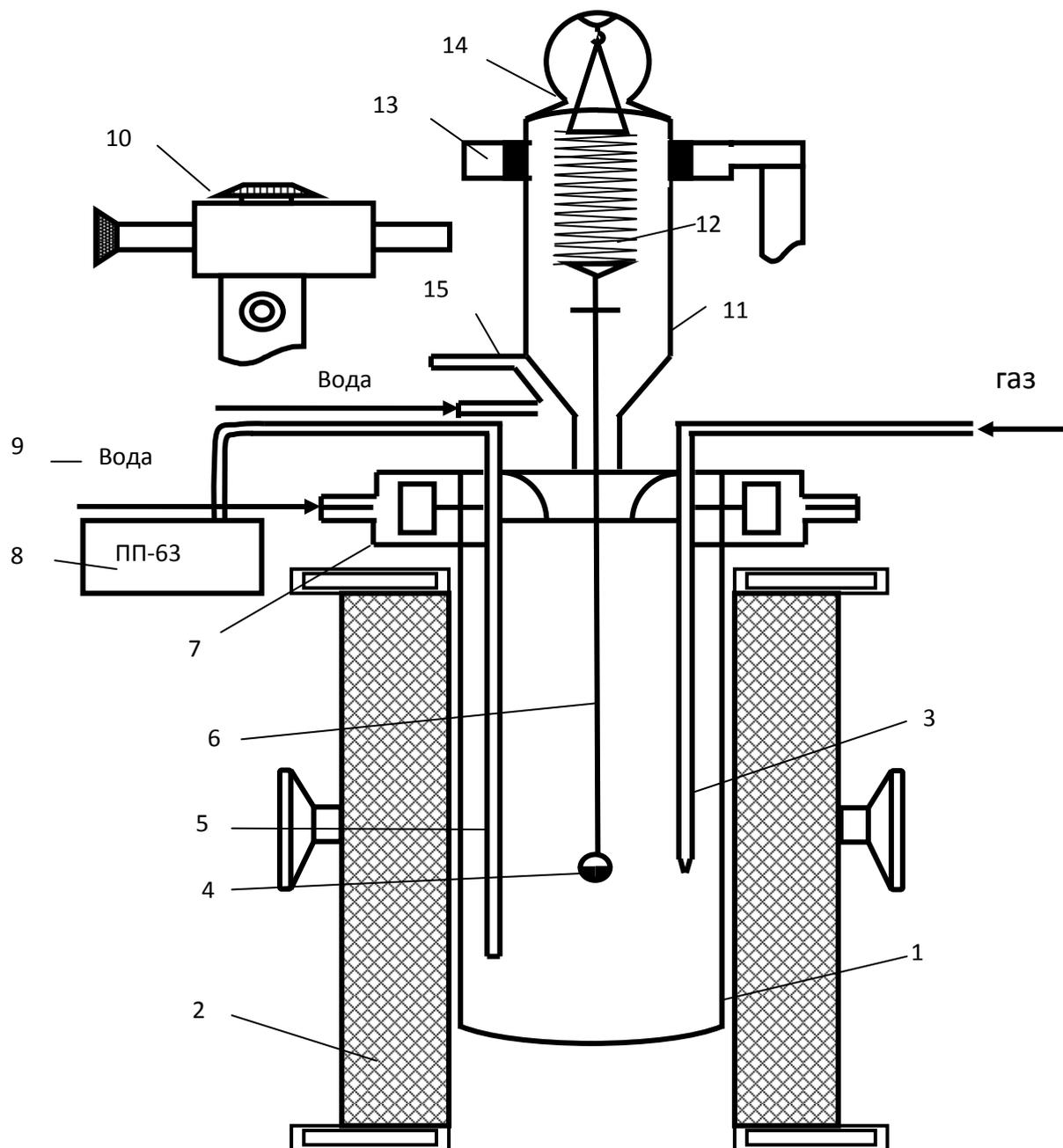


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения окисления металлов и сплавов:

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.

Изменение веса определялось катетометром КМ-8 по растяжению пружины. Были использованы тигли из оксида алюминия высотой 25-26 мм и диаметром 18-20 мм, которые предварительно прокаливали до постоянного веса в окислительной среде при температуре от 1000 до 1200°C.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), помещенной в чехол из оксида алюминия. Горячий конец термопары располагали на поверхности исследуемого сплава.

Заданную температуру в печи регулировали теристорами, с точность $\pm 2^\circ\text{C}$. Температуру регистрировали с помощью потенциометра ПП-63.

По окончании опытов система охлаждалась, реакционная поверхность определялась взвешиванием тигля с содержимым. Образовавшаяся оксидная плёнка снималась с поверхности образца и изучалась методом рентгенофазового анализа.

Погрешность эксперимента рассчитывали, применяя исходную формулу константы скорости окисления (K):

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

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

Относительная ошибка эксперимента суммировалась из относительных ошибок:

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

Каждое слагаемое было рассмотрено в отдельности. Точность взвешивания рассчитали по следующей формуле:

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

При взвешивании образца на аналитических весах до и после опыта ошибка опыта складывалась из числителей второго и третьего слагаемого (величина 0.0001_{ТВ}). В процессе эксперимента точность взвешивания пружинных весов (Δg) определяли калибровкой весов вместе с тиглем с навеской, платиновой

нитью и подвеской. Также у весов постоянно проверяли модули упругости пружин. При исследовании применяли весы со следующими параметрами: $D = 3.8 \cdot 10^2$ м, $W = 20$ витков, $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м. 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.

Величину погрешности ($\Delta g/g$) рассчитывали уравнению (3.3), она равна 2.9%.

Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности расплава. Величина погрешности температуры рассчитывали по уравнению:

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

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0. Информацию о составе фаз в продуктах окисления получали, используя способ рентгеновского исследования порошка.

Дифрактограммы снимали с использованием медного K_α -излучения. На дифрактограмме каждому пику соответствовала определенная фаза со специфической кристаллической решеткой с определенными параметрами.

Данные о качественном фазовом составе исследуемого образца получали изучением линий дифрактограммы. Так как интенсивность линий различных фаз на дифрактограммах зависит от различных факторов, в том числе и от количества

той или иной фазы, то с ростом содержания фазы в смеси интенсивность линий возрастает.

Фазовый состав исследуемых оксидов исследовали, применяя рекомендации, приведенные в работах [96-99]. Для определения межплоскостного расстояния (d) и интенсивности фаз (J) использовали теоретические дифрактограммы, а экспериментальные дифрактограммы исследовали для получения данных о типе и размерах ячейки.

О существовании фазы можно судить в том случае, когда наблюдается совпадение в пределах фазы экспериментально полученных d и J с теоретическими. Если совпадения не отмечается, то фаза отсутствует. Полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы значения d и J сравнивали со справочными материалами. Заключение о присутствии искомой фазы получали на основании результатов сравнения [96].

Анализируя полученные данные, мы 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 ее 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 [96-99].

Рентгенограммы рассчитывали с использованием формулы Вульфа-Брэгга по известной методике. Для рентгенофазового анализа порошки сплавов готовили с помощью напильника. Для подготовки каждого образца напильник чистили металлической щеткой, затем дважды промывали в спирте и ацетоне. Приготовленный порошок очищали магнитом для исключения попадания микрочастиц с напильника. Порошок наносили равномерным тонким слоем на среднюю рабочую часть каретки. На поверхность каретки для устойчивого прилипания порошка пипеткой наносили 3-4 капли спирта. После испарения спирта каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счётчика аппарата.

3.2. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, в твердом состоянии

В данном разделе изучено влияние добавок церия на кинетику окисления твердых сплавов цинка Гальфан-I (с 5 мас% алюминия) и Гальфан-II (с 55 мас% алюминия). Были получены, серии цинк-алюминиевых сплавов с содержанием церия в диапазоне концентраций 0.005-0.5 мас%. Окисления сплавов в твердом состоянии проводили на воздухе, измерением массы образца за счет роста оксидной плёнки при постоянных температурах 523, 573 и 623 К, в зависимости от времени. Кажущуюся энергию активации процесса окисления рассчитывали по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$, а истинную скорость окисления - по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$. Результаты исследования приведены на рисунках 3.2-3.5 и в таблицах 3.1 и 3.2.

На рисунке 3.2 приведены кинетические кривые окисления исходного сплава Zn5Al, легированного церием различной концентрации, из которого видно, что окисление сплава происходит равномерно. Из кинетических кривых видно, что в начале процесса сплав интенсивно реагирует с кислородом воздуха. Окисление заканчивается через 25-30 минут. У исходного сплава отмечается максимальный привес, который при температуре 573 К равен 2.4 кг/м², а минимальный привес - у сплава, легированного 0.01 мас% церия, который при температуре 573 К равен 0.89 кг/м² (рисунок 3.2).

Из характера кинетических кривых окисления сплава Zn5Al, легированного 0.05-0.5 мас% церия, видно, что максимальное увеличение удельного веса отмечается у сплава, содержащего 0.5 мас% церия (рисунок 3.3). Соответственно, у цинк-алюминиевого сплава, содержащего 0.5 мас% легирующего компонента, значение истинной скорости окисления выше по сравнению с остальными низколегированными сплавами, но по своей величине не превышает значений исходного сплава Zn5Al (таблица 3.1).

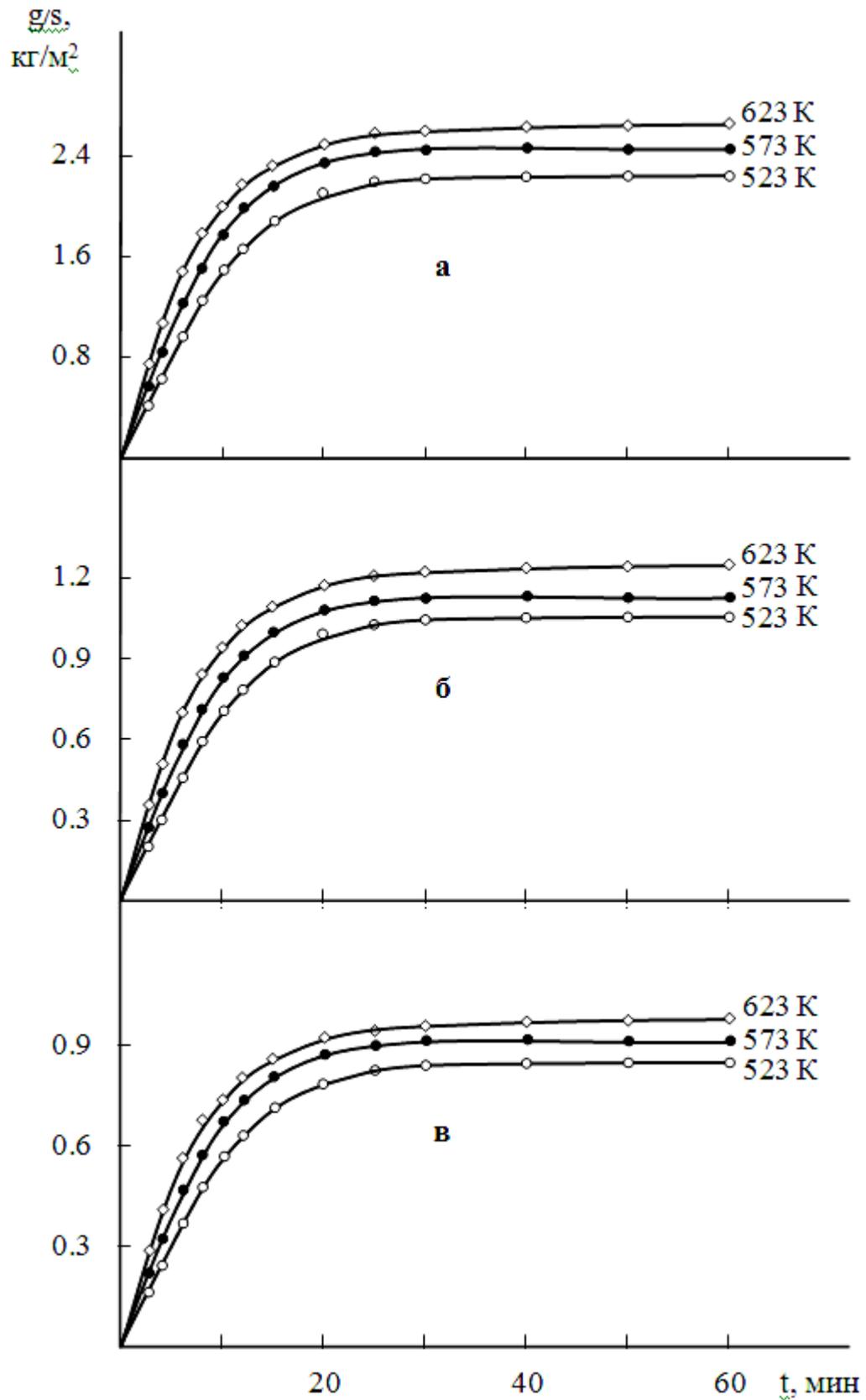


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего церий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

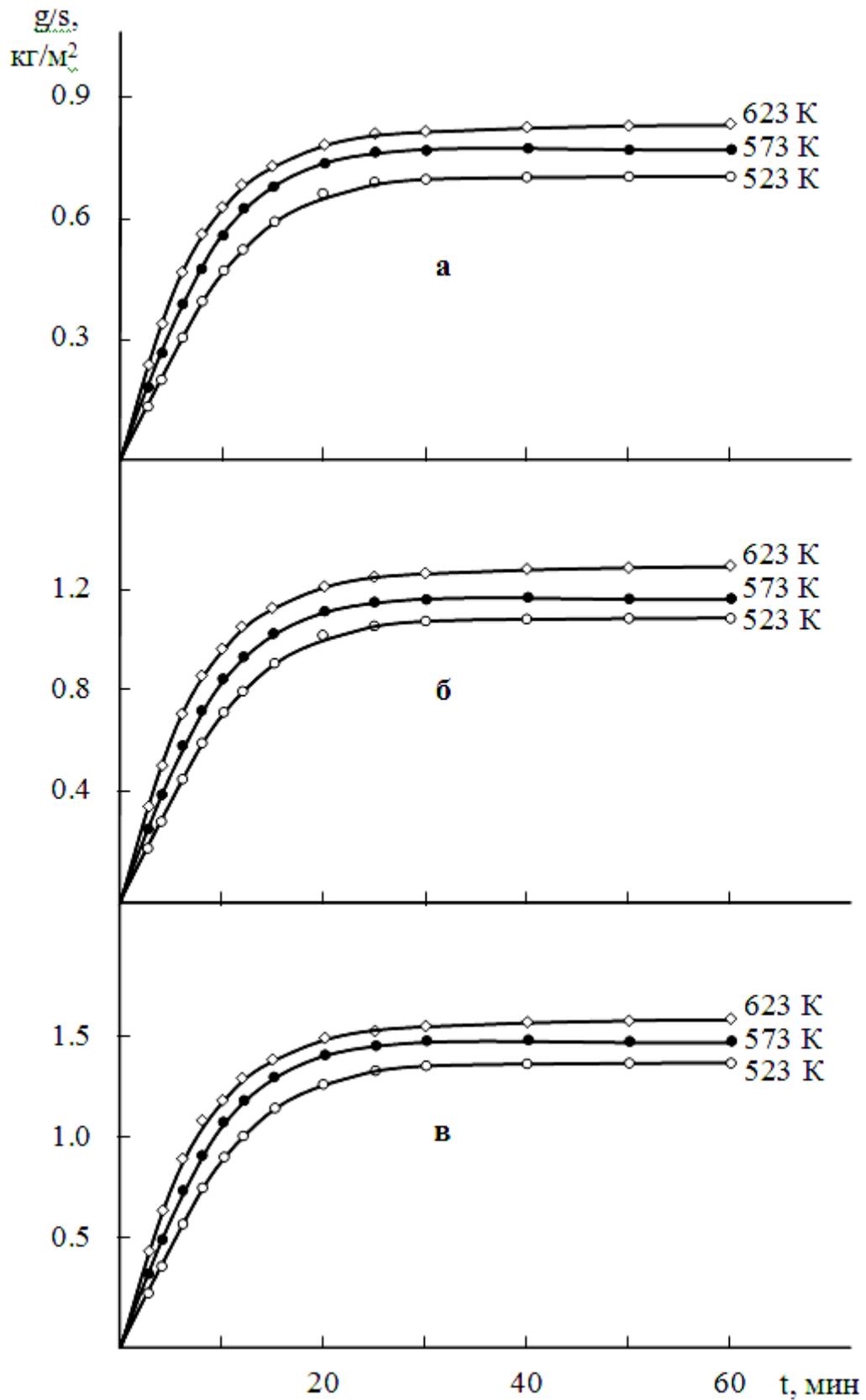


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего церий, мас%: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

В таблице 3.1 представлены вычисленные по кинетическим кривым истинные скорости окисления сплава Zn5Al, легированного церием в зависимости от составов и температуры сплавов. Видно, что малые добавки церия 0.005-0.05 мас% способствуют снижению истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al. Так, исходный сплав Zn5Al при температуре 523 К имеет истинную скорость окисления $3.07 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, которая снижается до $1.94 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ для сплава, содержащего 0.05 мас% церия.

Таблица 3.1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn5Al, легированного церием в твердом состоянии

Содержание церия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $\text{К} \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	3.07	144.6
	573	3.55	
	623	3.91	
0.005	523	2.18	166.0
	573	2.67	
	623	3.03	
0.01	523	2.10	170.3
	573	2.55	
	623	2.93	
0.05	523	1.94	173.4
	573	2.39	
	623	2.74	
0.1	523	2.26	163.6
	573	2.73	
	623	3.05	
0.5	523	2.36	142.9
	573	2.78	
	623	3.16	

Из кинетических кривых окисления сплава Zn55Al с добавками церия, приведенных на рисунках 3.4 и 3.5 видно, что на начальных стадиях окисление протекает по линейному закону, затем через 20-25 мин – по параболическому, так как через 20-25 мин взаимодействия с кислородом воздуха заканчивается образование защитной оксидной плёнки. Кинетические кривые взаимодействия расплава с газовой фазой показывают протекание процесса по гиперболическому закону. Об этом свидетельствует непрямолинейный характер кривых в координатах (g/s-τ).

Исследованием процесса окисления алюминиево-цинкового сплава в атмосфере воздуха показано, что на окисляемость исходного сплава Zn55Al существенно влияют добавки церия в количествах 0.005-0.05 мас% (таблица 3.2). При добавках в сплав Zn55Al 0.05 мас% церия наблюдается заметное уменьшение окисляемости исходного сплава. Добавки 0.1 и 0.5 мас% церия незначительно увеличивают скорости окисления, но последние по своей величине не превышают окисляемость исходных сплавов (таблица 3.2).

Структура оксидной плёнки оказывает влияние на кинетические параметры процесса окисления. На поверхности, покрытой плотной плёнкой, реакция может продолжаться только посредством диффузии реагентов через плёнку. Диффузия в оксидной плёнке происходит благодаря наличию в ней несовершенств и дефектов. Диффузия является самым медленным процессом реакции окисления. В данном случае образовавшаяся плёнка не позволяет доступу кислорода к поверхности реагирования из-за плотности. Вычисленные значения истинной скорости окисления, представленные в таблице 3.2, свидетельствуют об высокой плотности образовавшейся пленки.

Величины кажущейся энергии активации и минимальные значения истинной скорости окисления ориентировочно относятся к сплаву, содержащему 0.05 мас% Се (таблица 3.2). 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.

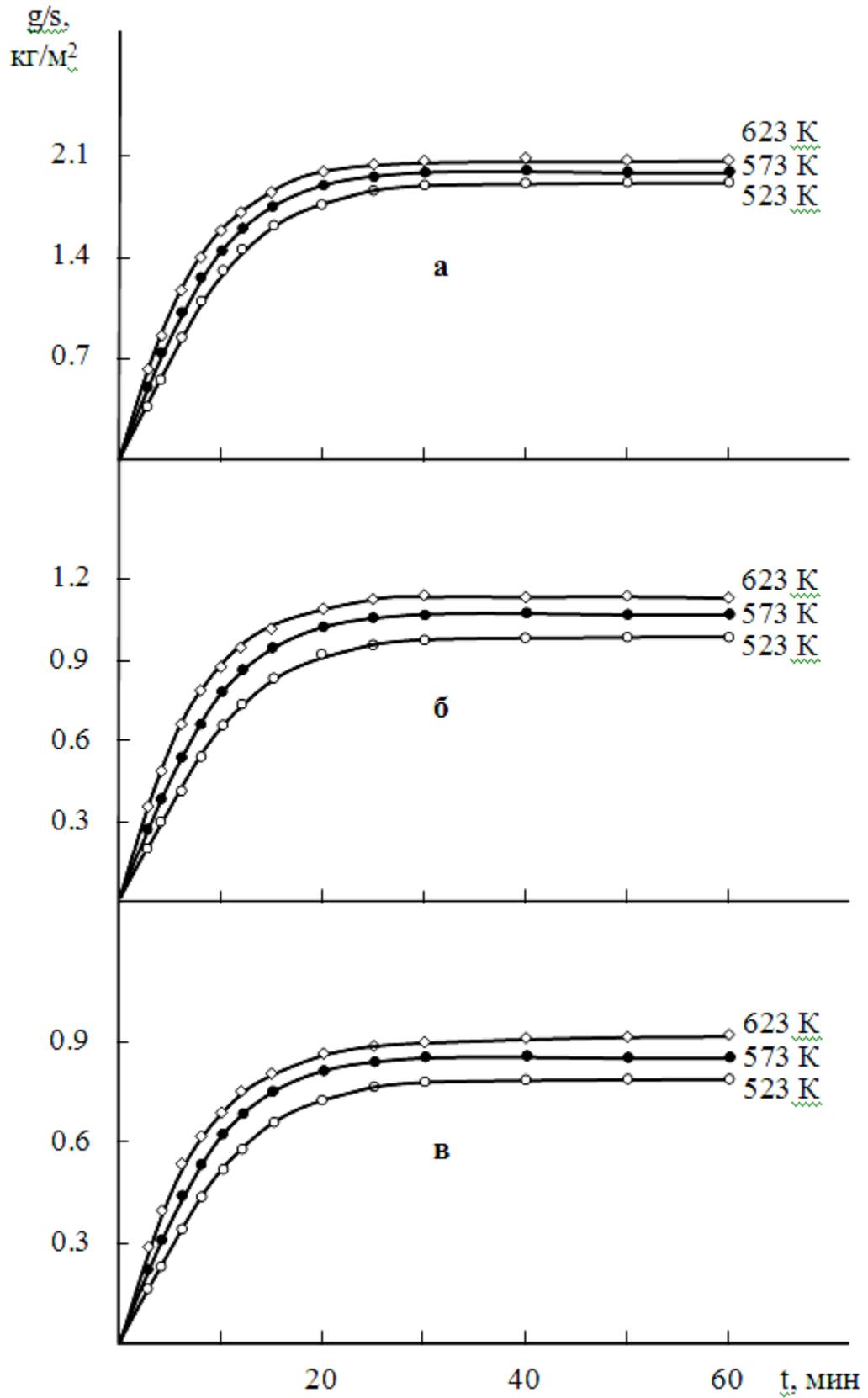


Рисунок 3.4. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего церий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

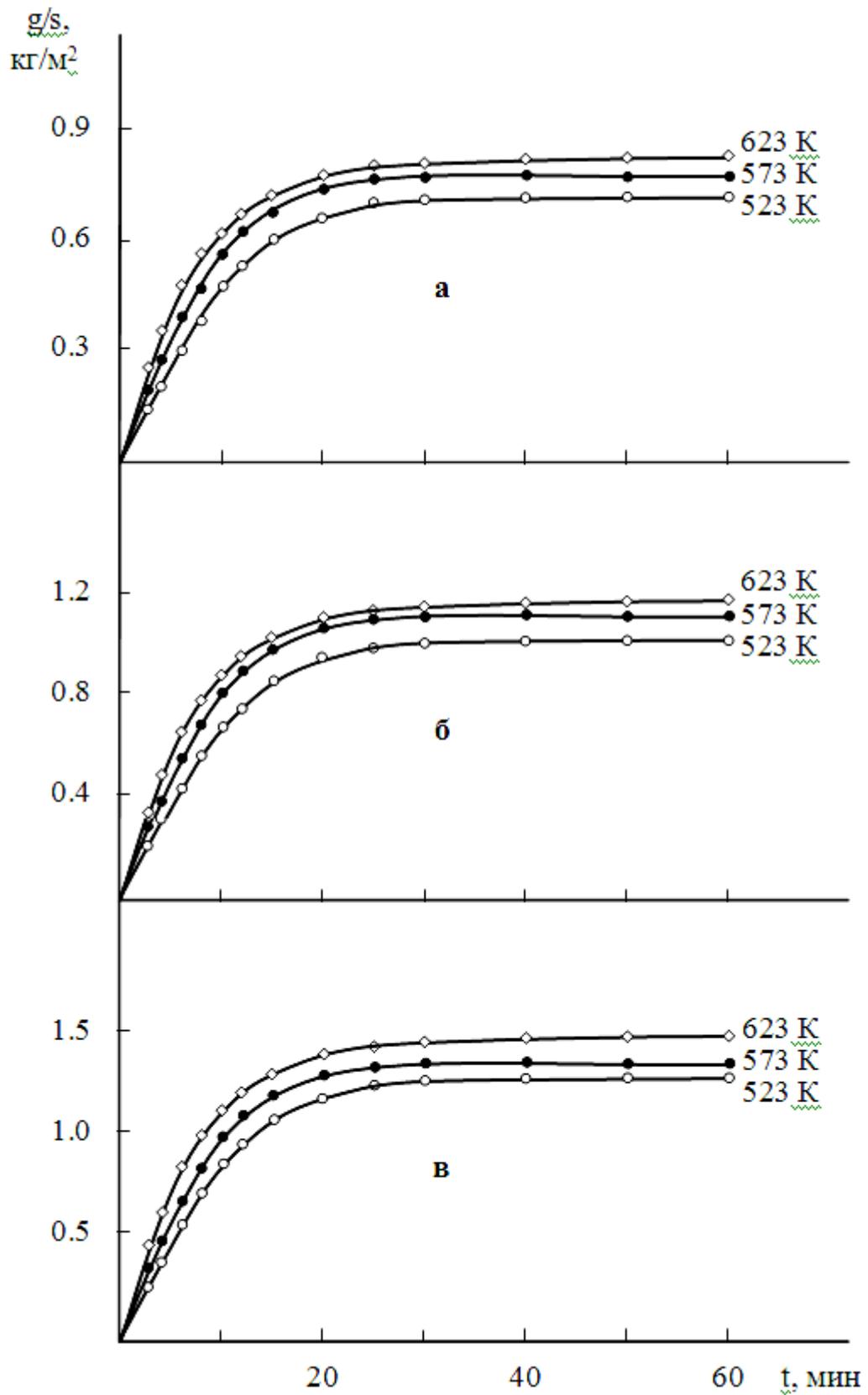


Рисунок 3.5. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего церий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn55Al, легированного церием в твердом состоянии

Содержание церия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.005	523	1.71	180.5
	573	2.11	
	623	2.38	
0.01	523	1.65	186.0
	573	2.05	
	623	2.32	
0.05	523	1.52	192.5
	573	1.86	
	623	2.10	
0.1	523	1.73	175.2
	573	2.13	
	623	2.40	
0.5	523	1.92	168.4
	573	2.37	
	623	2.72	

На рисунке 3.6 приведена зависимость $\lg K - 1/T$ для цинк-алюминиевого сплава Zn55Al с добавками церия в пределах изученных концентраций. Как видно, кривые, принадлежащие легированным сплавам, располагаются значительно ниже, чем кривые исходного сплава.

Для изученного сплава Zn55Al с добавками церия различной концентрации построены изохроны окисления (рисунок 3.7). Из рисунка 3.7 видно, что при увеличении содержания церия до 0.05 мас%, как при выдержке сплава в окислительной атмосфере в течение 10 мин (кривая 1), так и при 20 минутной выдержке (кривая 2). Также отмечается, что с увеличением концентрации церия до 0.05 мас% величины кажущейся энергии активации возрастает. Дальнейшее увеличение добавок церия > 0.1 мас% практически не влияет на скорость окисления исходного сплава Zn5Al.

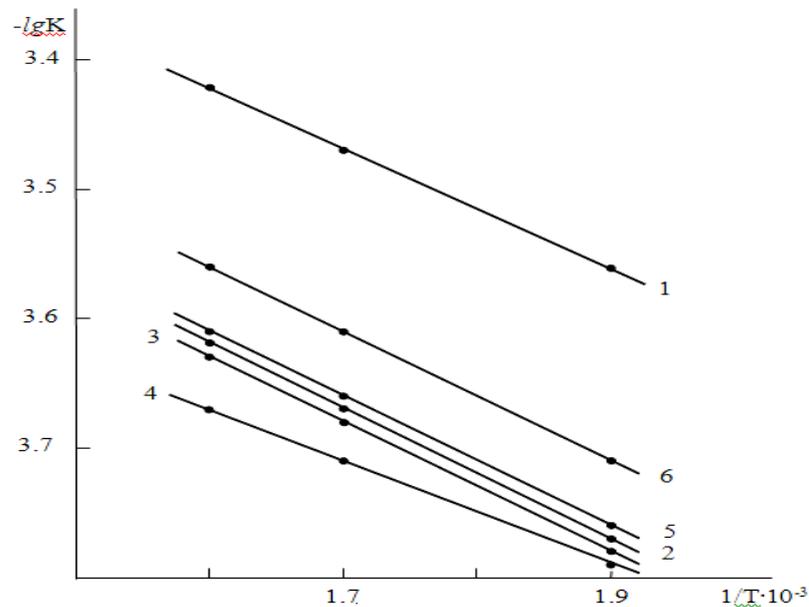


Рисунок 3.6 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn55Al (1), содержащего церий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

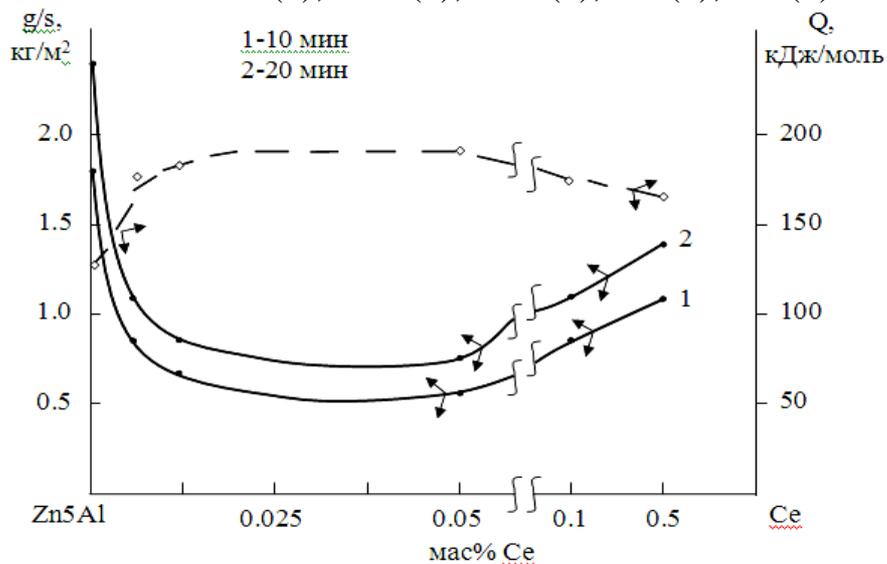


Рисунок 3.7 - Изохроны окисления (573 К) сплава Zn5Al, легированного церием.

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

3.3. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных празеодимом, в твердом состоянии

Кинетика окисления исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавками празеодима, в твёрдом состоянии, исследовалась при температурах 523, 573 и 623К. Кинетические кривые процесса окисления данных сплавов характеризуются линейной зависимостью в начальных стадиях процесса, при этом образующаяся оксидная плёнка тормозит процесс диффузии ионов металла и кислорода к поверхности реагирования, и в дальнейшем процесс идёт при постоянном значении g/s (рисунки 3.8-3.11). Истинная скорость окисления исходного сплава Zn5Al увеличивается с повышением температуры и при 523 и 623 К составляет, соответственно, $3.07 \cdot 10^{-4}$ и $3.91 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации окисления исследуемого сплава равна 128.4 кДж/моль (таблица 3.3). Цинк-алюминиевый сплав Zn55Al в сравнении со сплавом Zn5Al имеет меньшую истинную скорость окисления и большую величину кажущейся энергии активации (таблица 3.4).

Из кинетических кривых окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавками 0.01 мас% празеодима видно, что при температуре 573 К максимальная величина g/s составила 1.27 кг/м², минимальная - 1.18 кг/м² (рисунки 3.8в и 3.9в). Кажущаяся энергия активации процесса составила 160.2 и 180.9 кДж/моль, соответственно (таблицы 3.3 и 3.4).

Если значение истинной скорости окисления исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al при температуре 573 К равно $3.55 \cdot 10^{-4}$ и $3.32 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, то при этой же температуре добавки празеодима 0.05 мас% снижают скорость окисления исходных цинк-алюминиевых сплавов почти в 1.5 раза.

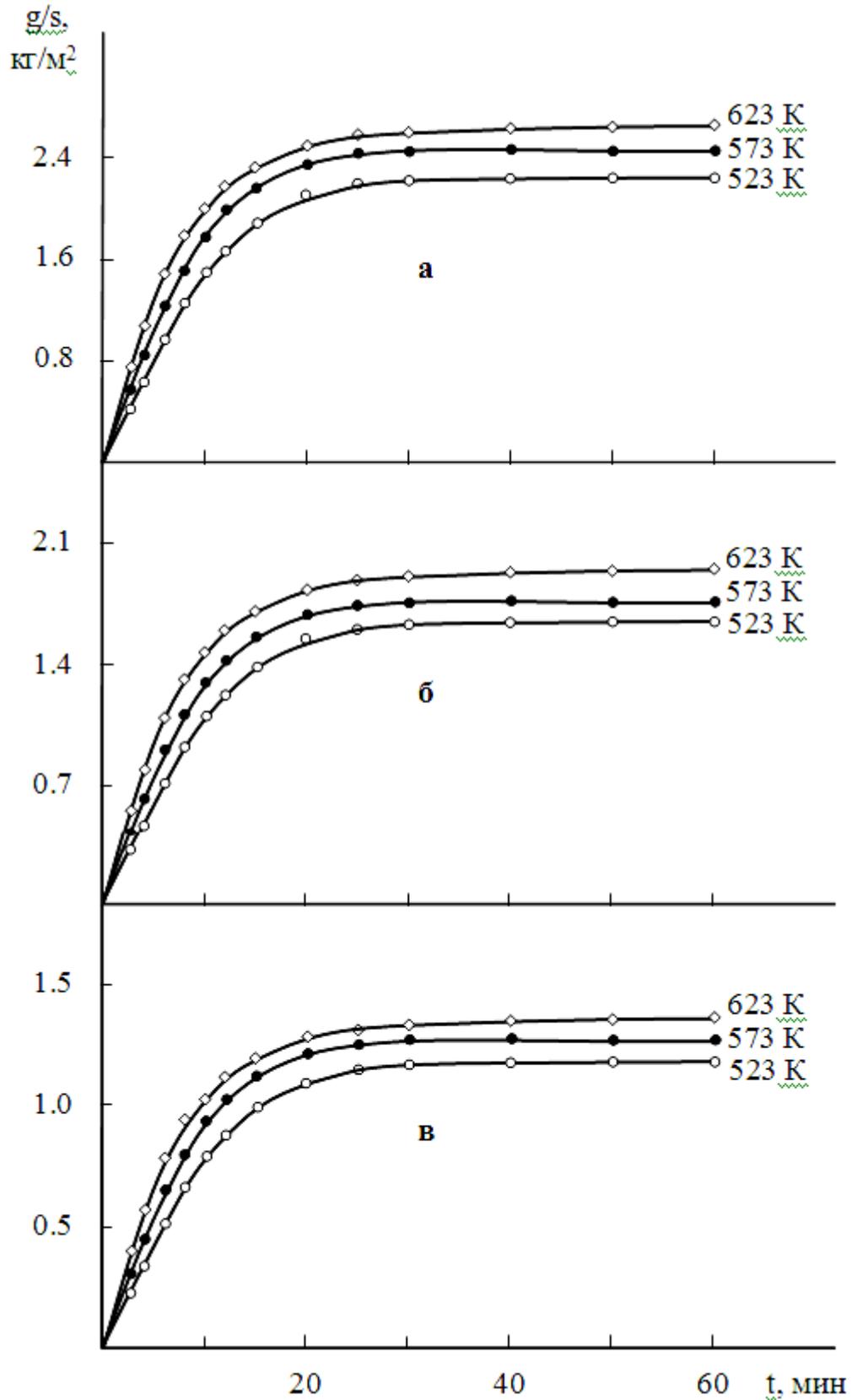


Рисунок 3.8 - Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего празеодим, мас%: 0.005 (б); 0.01 (в).

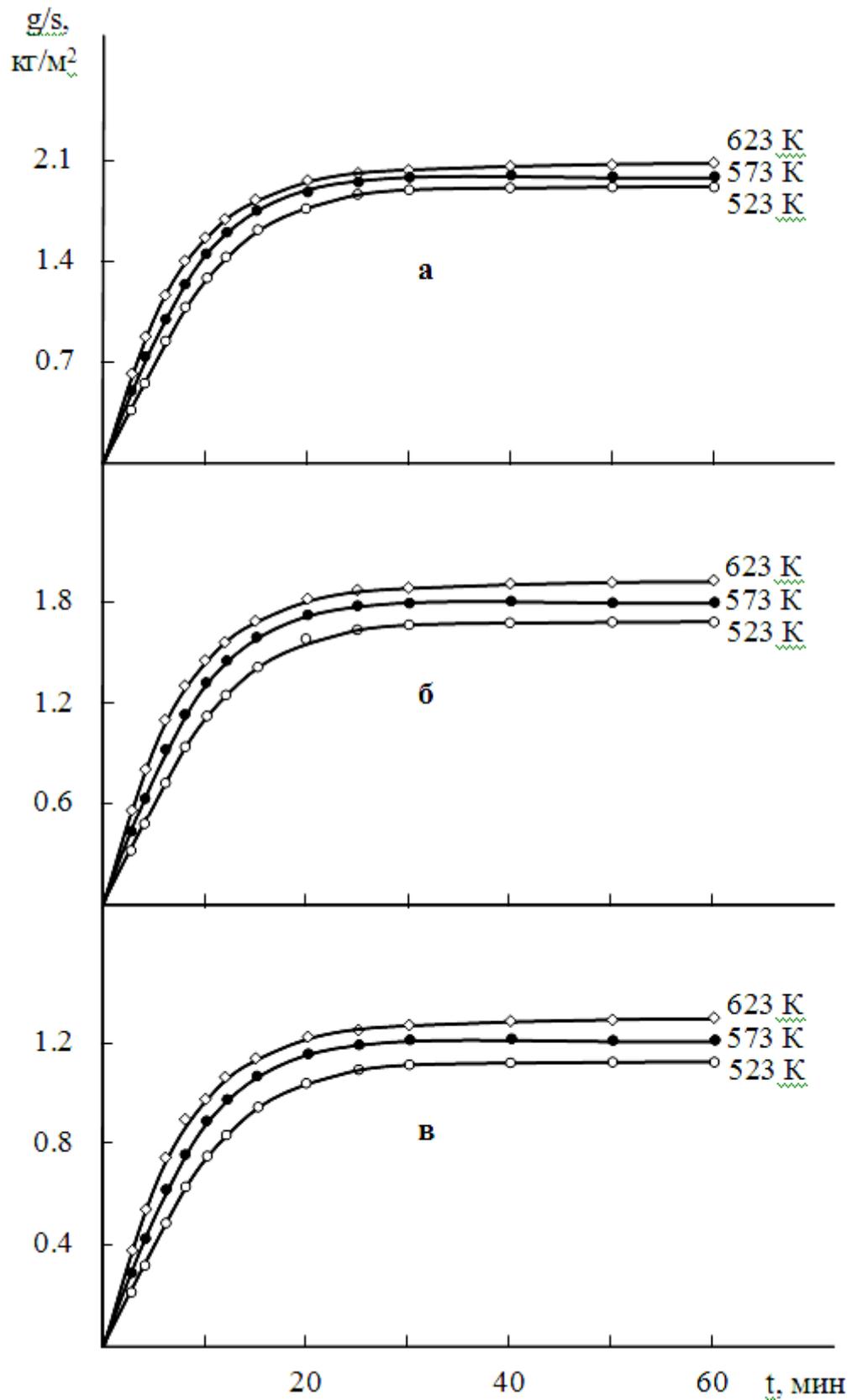


Рисунок 3.9 - Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего празеодим, мас%: 0.005 (б); 0.01 (в).

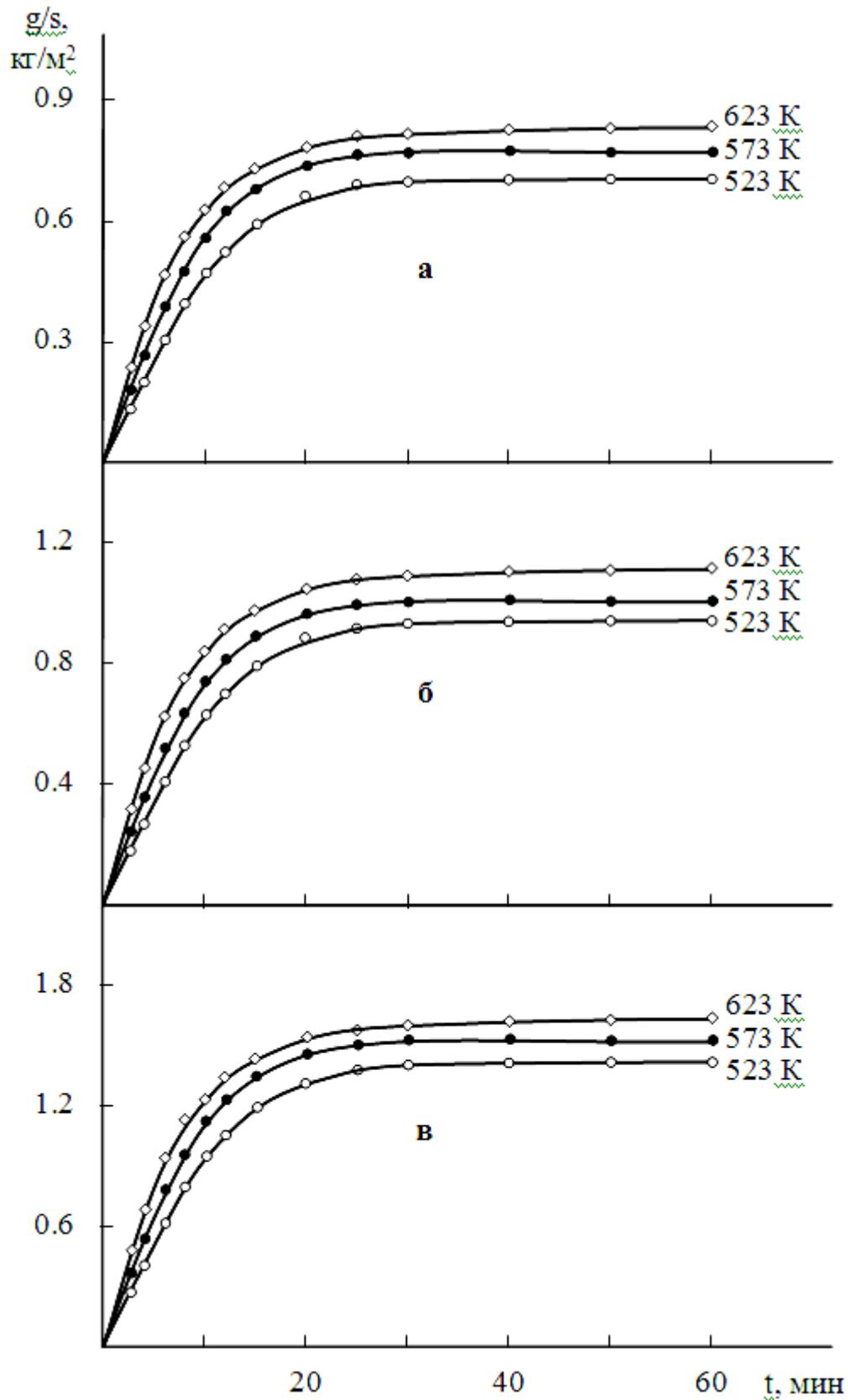


Рисунок 3.10 - Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего празеодим, мас%: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

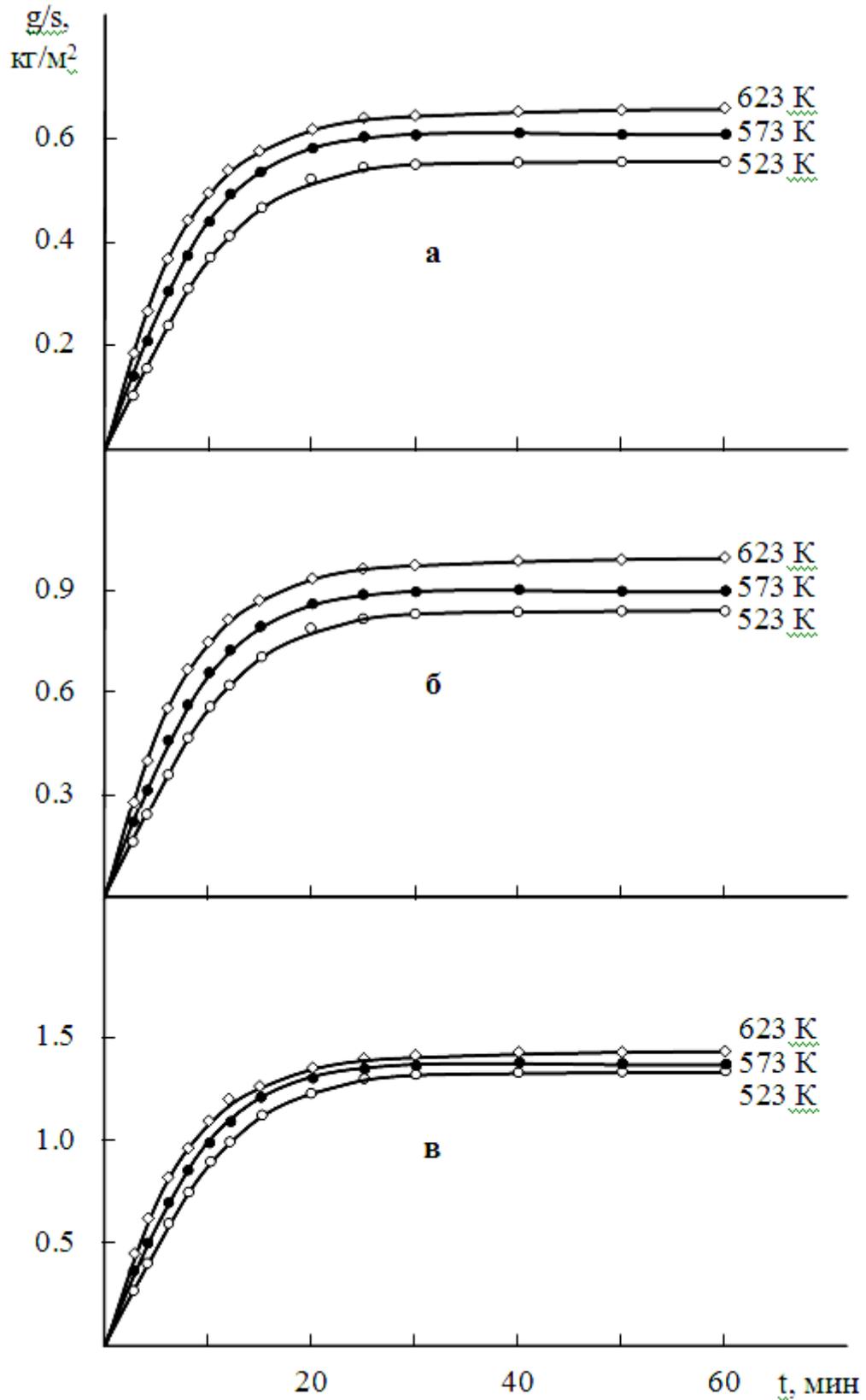


Рисунок 3.11 - Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего празеодим, мас%: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Таблица 3.3 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn5Al, легированного празеодимом в твердом состоянии

Содержание празеодима в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	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
	573	3.55	
	623	3.91	
0.005	523	2.43	150.1
	573	2.97	
	623	3.33	
0.01	523	2.37	160.2
	573	2.91	
	623	3.31	
0.05	523	2.28	162.6
	573	2.76	
	623	3.10	
0.1	523	2.64	144.1
	573	3.13	
	623	3.47	
0.5	523	2.80	138.9
	573	3.30	
	623	3.57	

В исследованном температурном интервале минимальной 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 (таблицы 3.3 и 3.4).

Таблица 3.4 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn55Al, легированного празеодимом в твердом состоянии

Содержание празеодима в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.005	523	1.80	176.2
	573	2.20	
	623	2.47	
0.01	523	1.67	180.9
	573	2.08	
	623	2.34	
0.05	523	1.56	190.9
	573	1.90	
	623	2.14	
0.1	523	1.91	170.0
	573	2.36	
	623	2.71	
0.5	523	2.15	164.5
	573	2.65	
	623	2.97	

Добавки празеодима в количестве 0.1 и 0.5 мас% к цинк-алюминиевым сплавам незначительно повышают истинную скорость окисления исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблицы 3.3 и 3.4).

В качестве примера на рисунке 3.17 представлена зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn5Al, легированного празеодимом. Видно, что процесс окисления в

зависимости от температуры исследования и состава сплавов характеризуется гиперболическим законом.

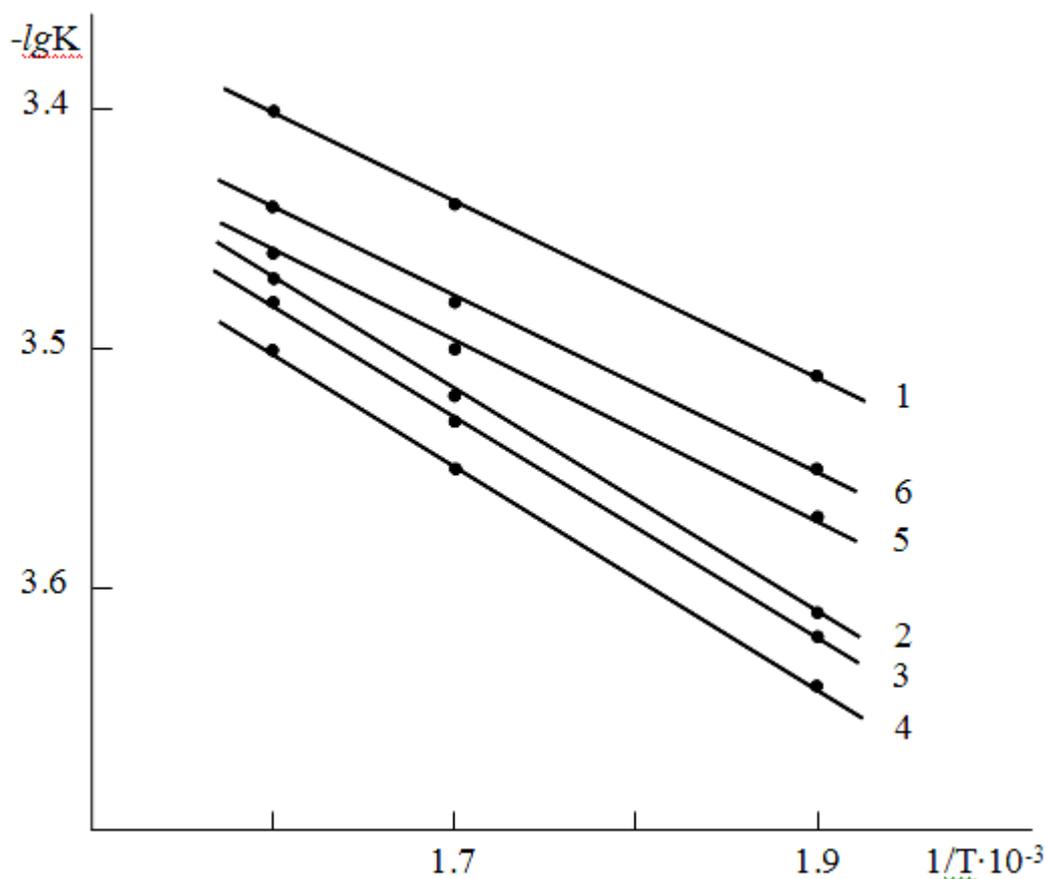


Рисунок 3.12 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn5Al (1), содержащего празеодим, мас%: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

Динамику изменения кажущейся энергии активации и истинной скорости окисления процесса твердых цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом, можно наблюдать по изохрону окисления сплава Zn55Al, содержащего празеодим различной концентрации, который построен при температуре 573 К, соответствующим 10 и 20 минутам процесса окисления (рисунок 3.13). 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. 3.13).

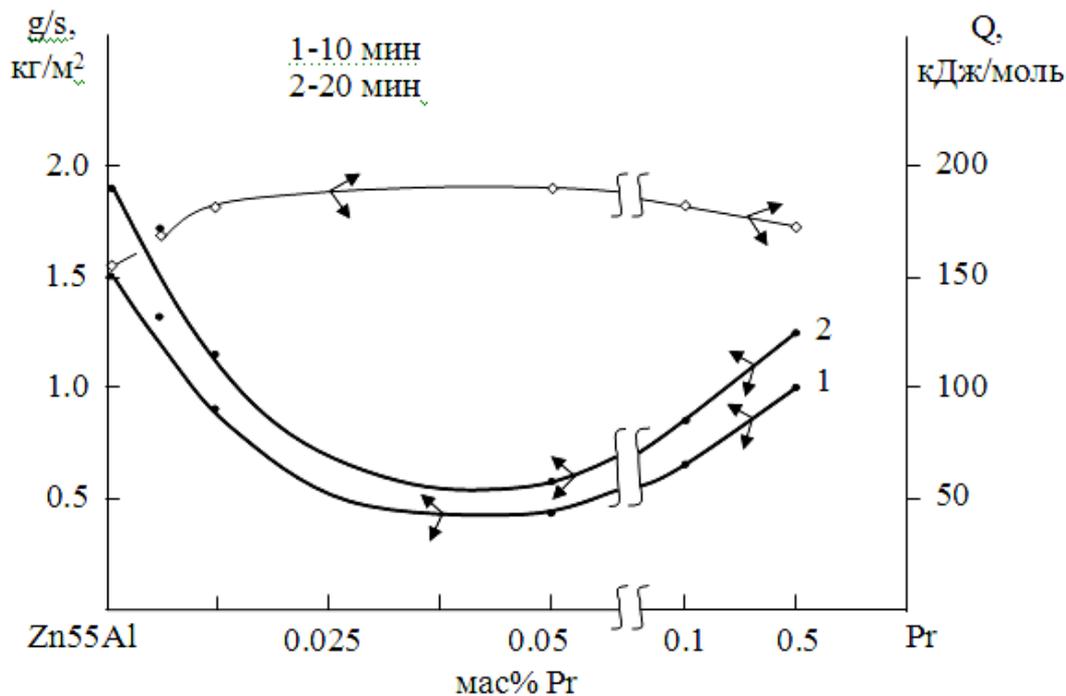


Рисунок 3.13 - Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, легированного празеодимом.

В целом, цинк-алюминиевые сплавы Zn5Al и Zn55Al, содержащие 0.005-0.05 мас% празеодима, обладают наименьшей скоростью окисления и наибольшей величиной кажущейся энергии активации. Отсюда, данные сплавы могут быть рекомендованы в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкций и изделий.

3.4. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных неодимом, в твердом состоянии

Для изучения кинетики окисления твердых сплавов Zn5Al-Nd и Zn55Al-Nd, были синтезированы серии цинк-алюминиевых сплавов с содержанием неодима от 0.005 до 0.5 мас%.

На рисунках 3.14 и 3.15 приведены кинетические кривые окисления сплава Zn5Al с содержанием неодима от 0.005 до 0.5 мас%, которые характеризуются в начале процесса резким увеличением удельного веса образца с последующим замедлением. Примерно к 25-30 минутам окисление заканчивается, и до 60 минут не отмечается изменение веса образца.

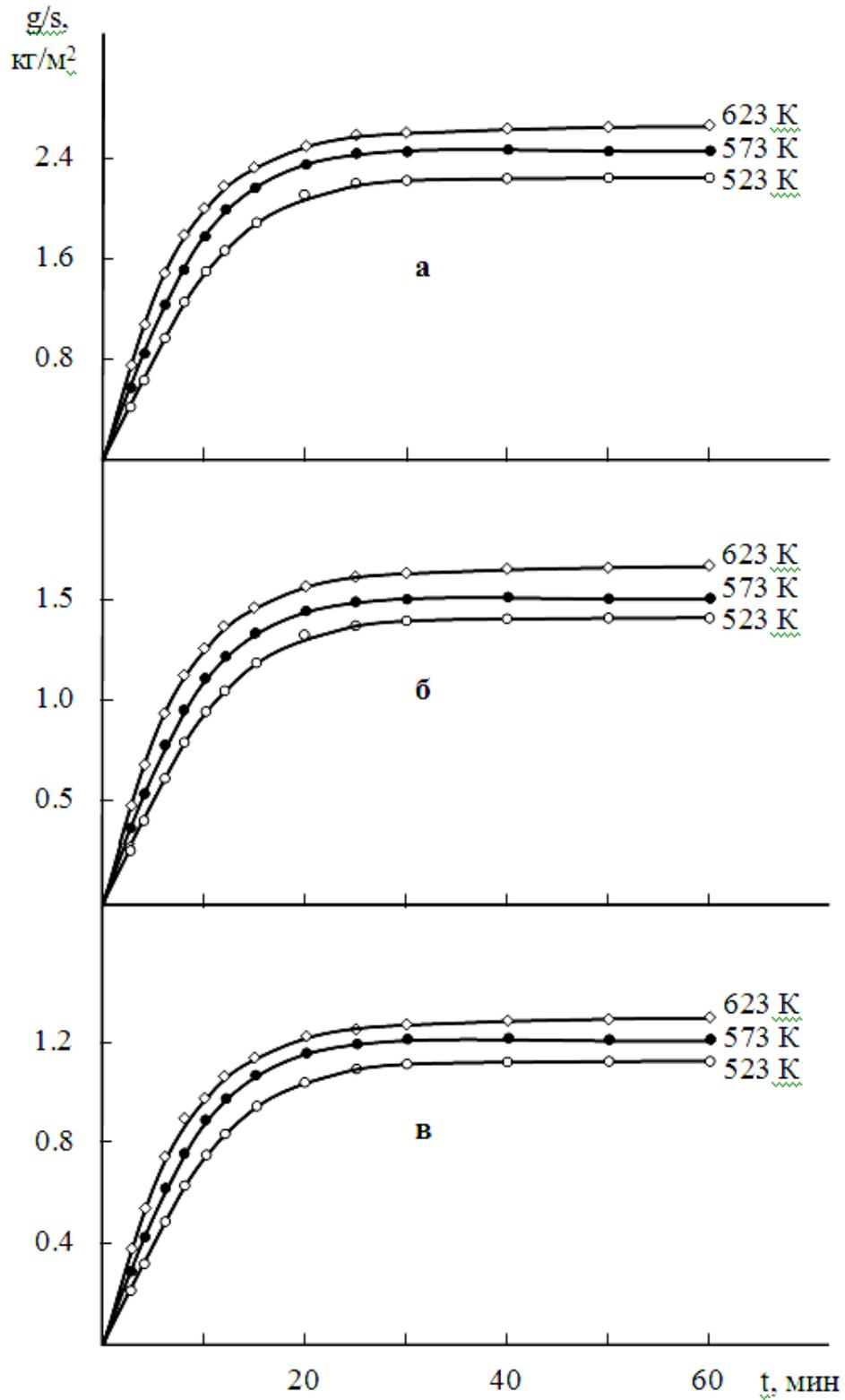


Рисунок 3.14 - Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего неодима, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

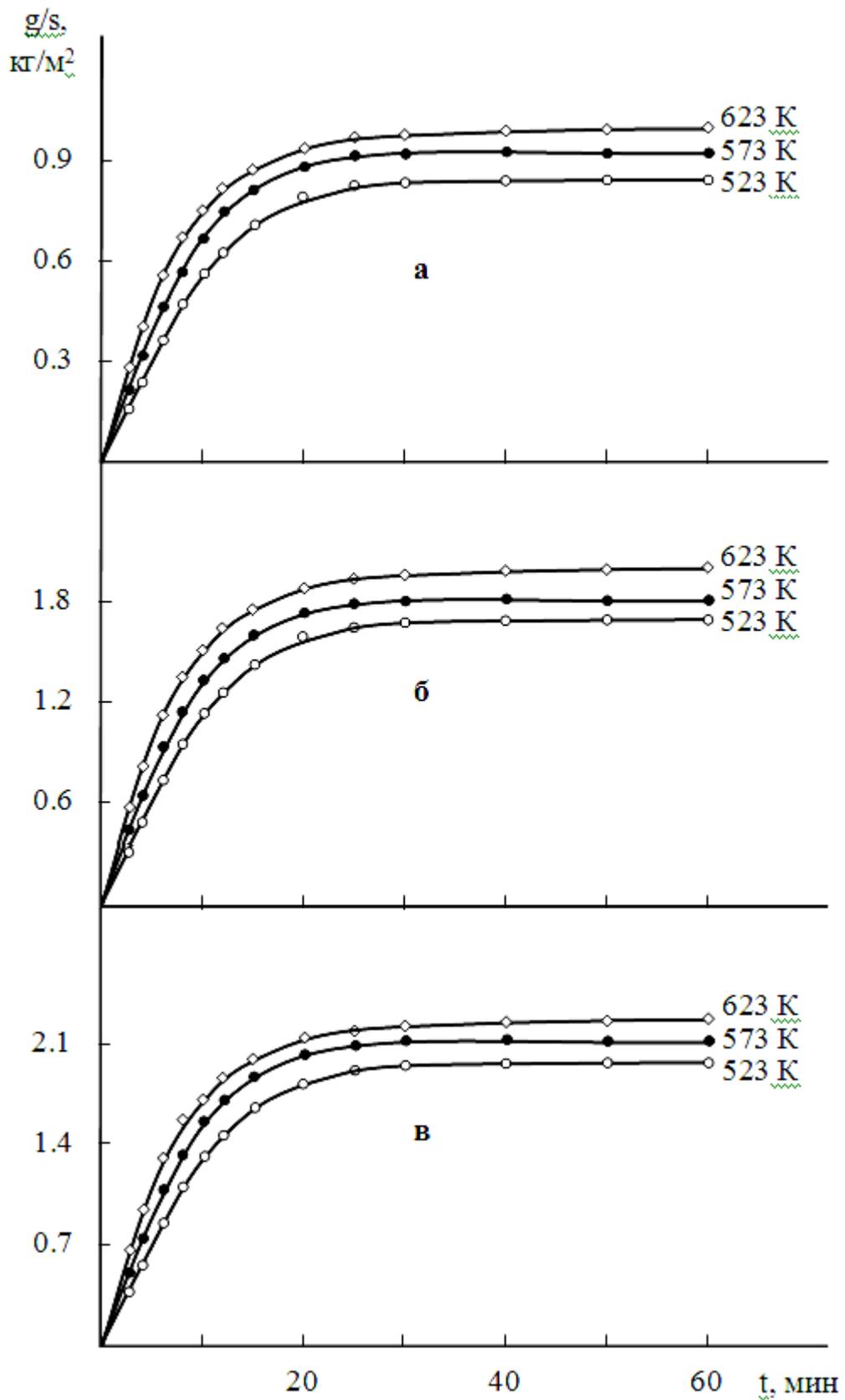


Рисунок 3.15. Кинетические кривые окисления сплава Zn₅Al, содержащего неодима, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Направление кинетических кривых и их обработка в координатах $(g/s)^2$ - t подчеркивает гиперболический закон окисления сплавов (рисунки 3.14 и 3.15). Судя по значениям кажущейся энергии активации и истинной скорости окисления, малые добавки неодима 0.005-0.05 мас% уменьшают скорость окисления исходного сплава Zn5Al, и образующаяся оксидная плёнка играет защитную роль. Для сплава Zn5Al, содержащего 0.05 мас% легирующего компонента, характерна максимальная кажущаяся энергия активации и минимальная истинная скорость окисления (таблица 3.5).

Таблица 3.5

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn5Al, легированного неодимом в твердом состоянии

Содержание неодима в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	3.07	128.4
	573	3.55	
	623	3.91	
0.005	523	2.89	147.3
	573	3.39	
	623	3.61	
0.01	523	2.75	156.0
	573	3.30	
	623	3.61	
0.05	523	2.46	159.3
	573	3.00	
	623	3.30	
0.1	523	2.97	136.0
	573	3.43	
	623	3.80	
0.5	523	3.02	133.9
	573	3.50	
	623	3.81	

Цинк-алюминиевый сплав Zn5Al, содержащий 0.5 мас% неодима характеризуется повышенной окисляемостью по сравнению с исходным сплавом (таблица 3.5). 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.

На рисунках 3.16 и 3.17 представлены кинетические кривые окисления сплава Zn55Al с различным содержанием неодима.

На рисунке 3.16б приведены кинетические кривые окисления сплава Zn55Al с добавкой неодима 0.005 мас% неодима при температурах 573, 598 и 623 К, из которых видно, что рост оксидной плёнки в течение 15 минут происходит линейно, а затем переходит в гиперболу. По-видимому, сначала образуется не сплошная плёнка, затем плотная пленка и процесс диффузии затрудняется.

В начале процесса из-за отсутствия защитной оксидной плёнки сплав Zn55Al с добавками неодима 0.01 и 0.05 мас% окисляется интенсивно по всей поверхности реагирования. Далее процесс тормозится за счет образования защитной плёнки и уменьшения площади реагирования. В данном случае образуется плотная пленка, не дающая доступа кислорода к поверхности реагирования. Добавки к сплаву Zn55Al неодима 0.005-0.05 мас% снижают скорость окисления, что подтверждается рассчитанными по кинетическим кривым окисления величин кажущейся энергии активации и истинной скорости окисления, которые представлены в таблице 3.6.

На рисунке 3.17б,в приведены кинетические кривые окисления сплава Zn55Al с содержанием неодима 0.1 и 0.5 мас%. В начальный период отмечается высокий уровень окисления сплава. В течение первых 15 минут отмечается линейный характер роста пленки, затем по мере образования оксидной плёнки - гиперболический. К 25÷30 минутам на поверхности сплава заканчивается формирование защитной оксидной пленки. При температуре 623 К у сплава с содержанием неодима 0.5 мас% отмечается максимальная величина g/s , составляющая 1.79 кг/м^2 , а минимальная отмечена у сплава, легированного 0.1 мас% неодима – 1.47 кг/м^2 (рисунок 3.17б,в). Данным сплавам характерны наибольшие истинные скорости окисления и наименьшие величины кажущейся энергии

активации по сравнению с низколегированными алюминий-цинковыми сплавами неодимом (таблица 3.6).

Таблица 3.6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn55Al, легированного неодимом в твердом состоянии

Содержание неодима в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.005	523	1.81	171.9
	573	2.21	
	623	2.48	
0.01	523	1.79	177.5
	573	2.20	
	623	2.46	
0.05	523	1.70	188.0
	573	2.10	
	623	2.37	
0.1	523	1.97	162.0
	573	2.47	
	623	2.77	
0.5	523	2.20	160.0
	573	2.70	
	623	3.06	

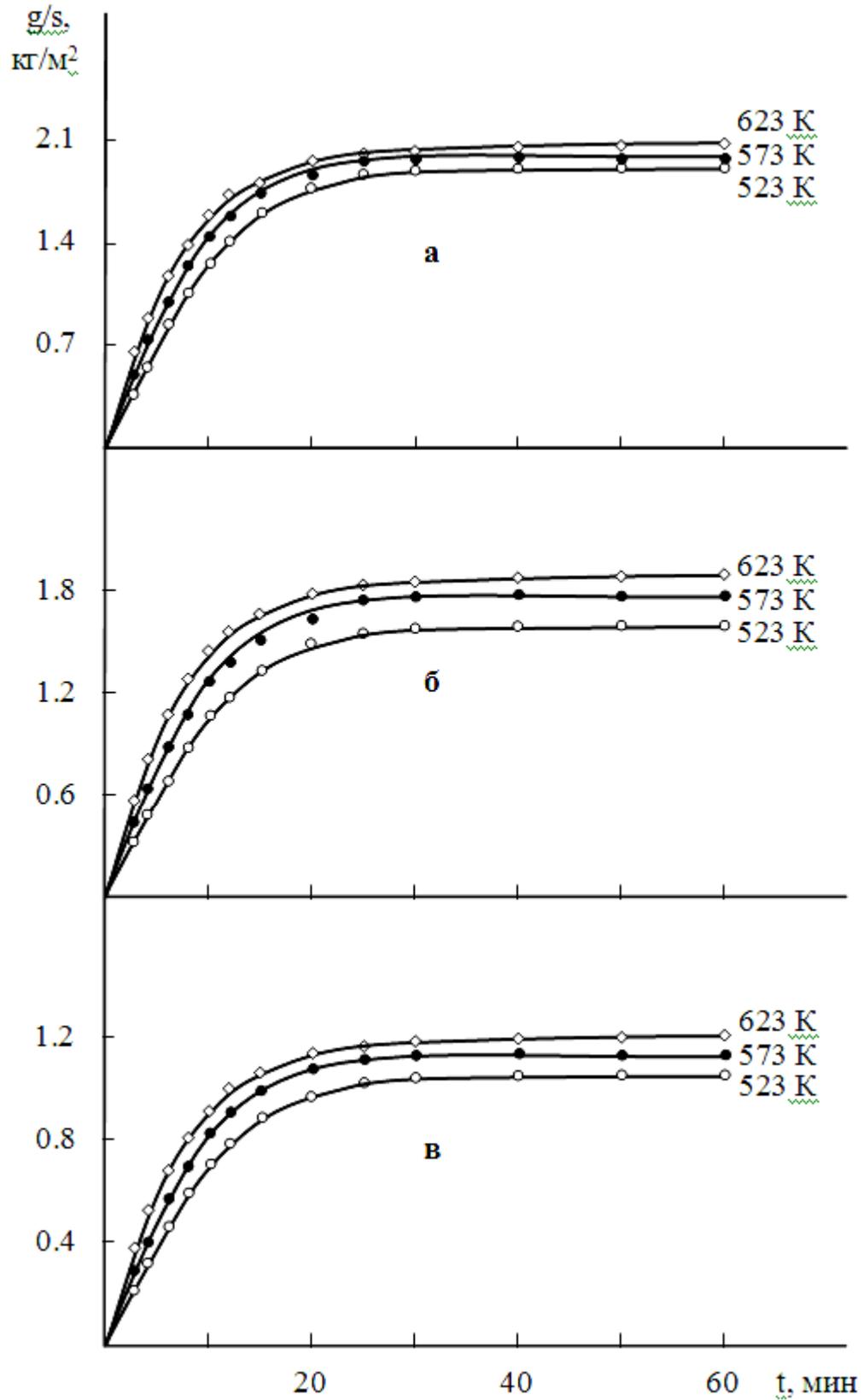


Рисунок 3.16 - Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего неодим, мас%: 0.005 (б); 0.01 (в).

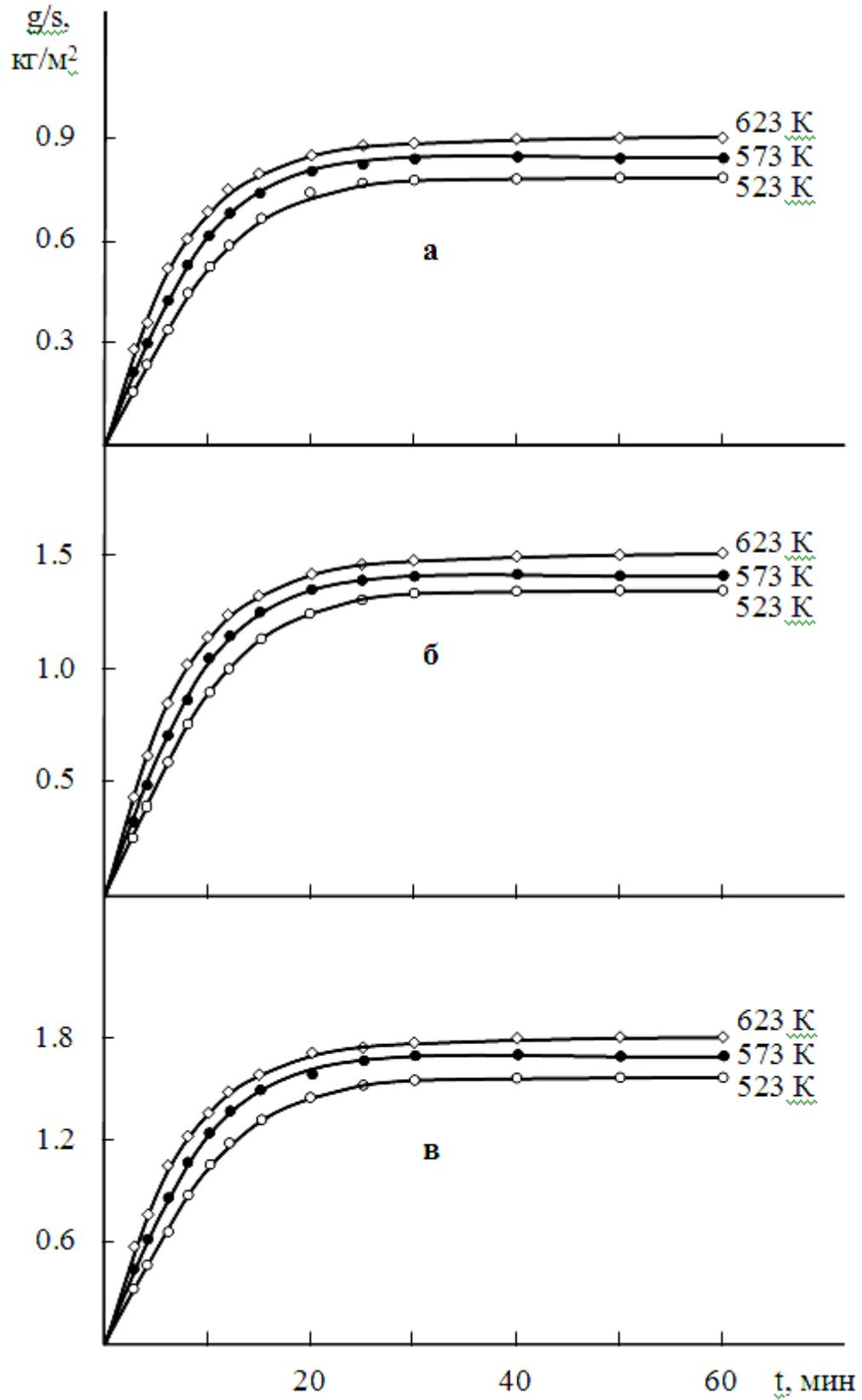


Рисунок 3.17 - Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего неодим, мас%: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

На рисунке 3.18 приведена зависимость $\lg K - 1/T$ легированного неодимом сплава Zn55Al, из которого видно, что кривые окисления исходного сплава расположены выше легированных сплавов.

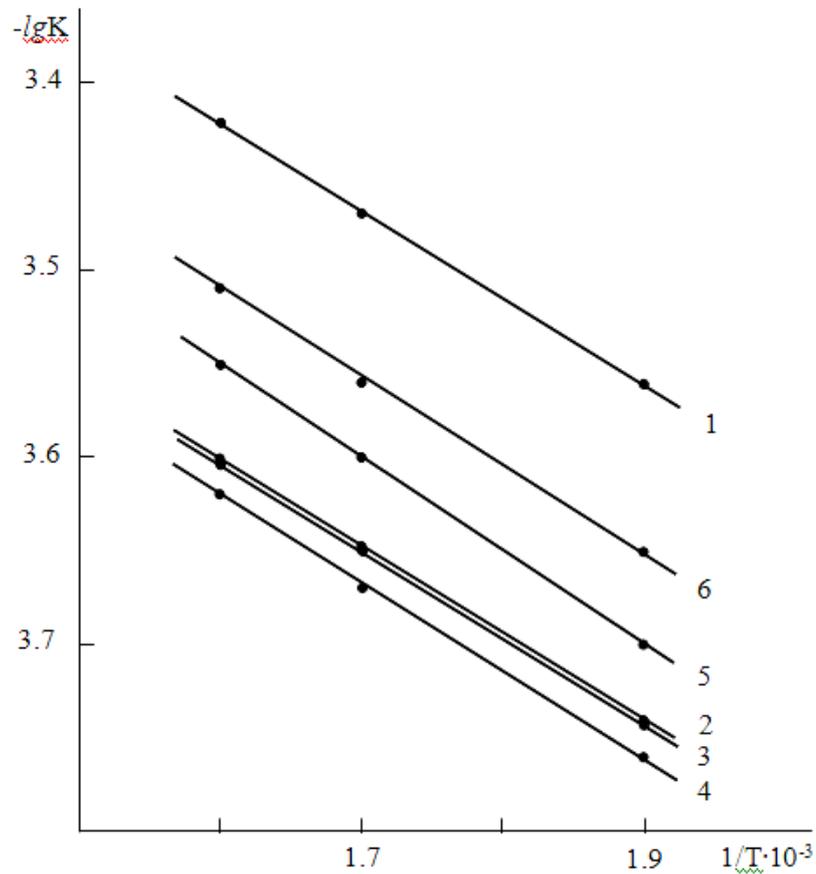


Рисунок 3.18 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn55Al (1), содержащего неодим, мас%: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

Для сплава Zn5Al с различным содержанием неодима на основании проведенного исследования построены изохроны окисления, из которых видно, что при 10 минутной выдержке на кривых отмечается с увеличением температуры и содержания неодима рост скорости окисления в окислительной атмосфере (кривая 1). Данная картина наблюдается и при 20 минутной выдержке, когда с ростом концентрации неодима снижается величина кажущейся энергии активации процесса (рисунок 3.19).

Исследуя оксидную плёнку, можно получить ценную информацию о кинетике окисления сплавов при нагреве, где необходимо также учитывать влияние внутренних и внешних факторов [84].

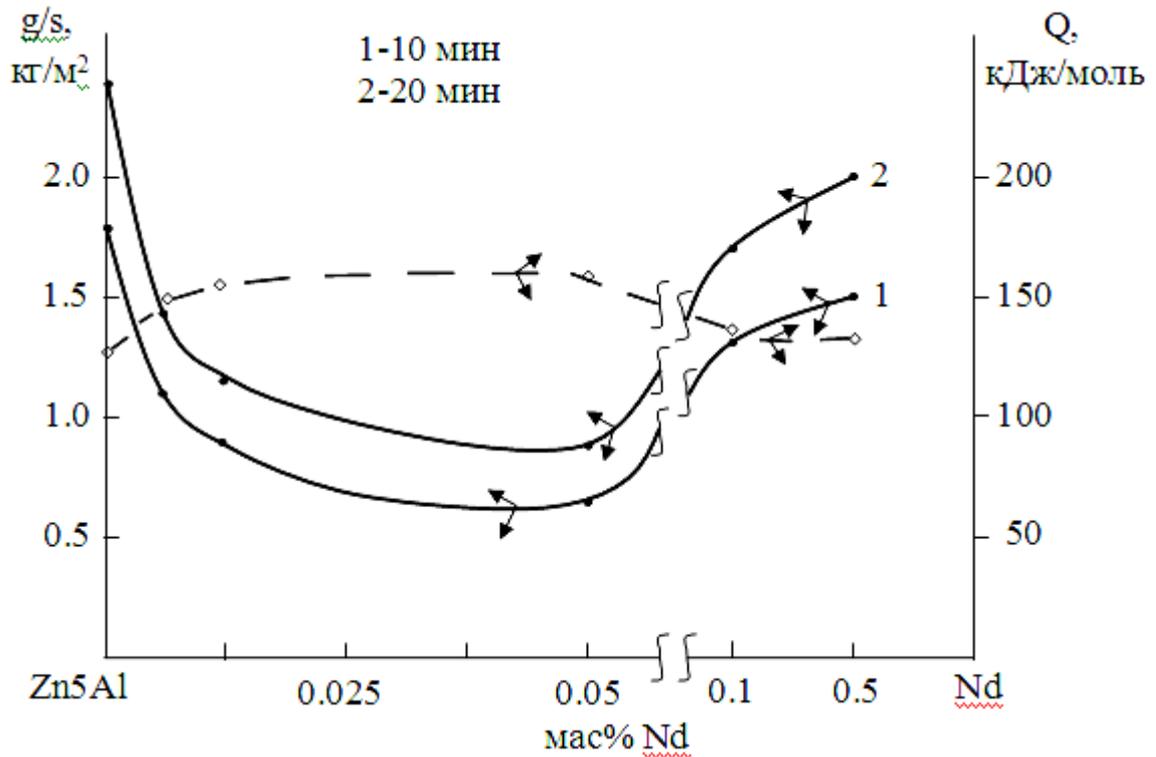


Рисунок 3.19. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn5Al, легированного неодимом.

В соответствии с теорией В.И. Архарова, у оксидов типа шпинели $Me'O \cdot Me''_2O_3$ ($Me'Me''_2O_4$) отмечается повышенная защитная способность в сравнении с оксидами каждого отдельного металла [84].

Таким образом, выявлен механизм влияния легирующих компонентов (Ce, Pr и Nd) на исходные сплавы Zn5Al и Zn55Al и их окисляемость. Продукты, образующиеся при окислении цинк-алюминиевых сплавов с добавками церия, празеодима и неодима, исследованы методом рентгенофазового анализа. В качестве примера на рисунках 3.20-3.22 приведены некоторые штрихдифрактограммы продуктов окисления сплавов систем Zn-Al, Zn-Al-Ce (Pr, Nd). Видно, что продукты окисления сплавов в основном состоят из простых оксидов - Al_2O_3 , ZnO, $ZnAl_2O_4$, Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и сложных оксидов - $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ и $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$.

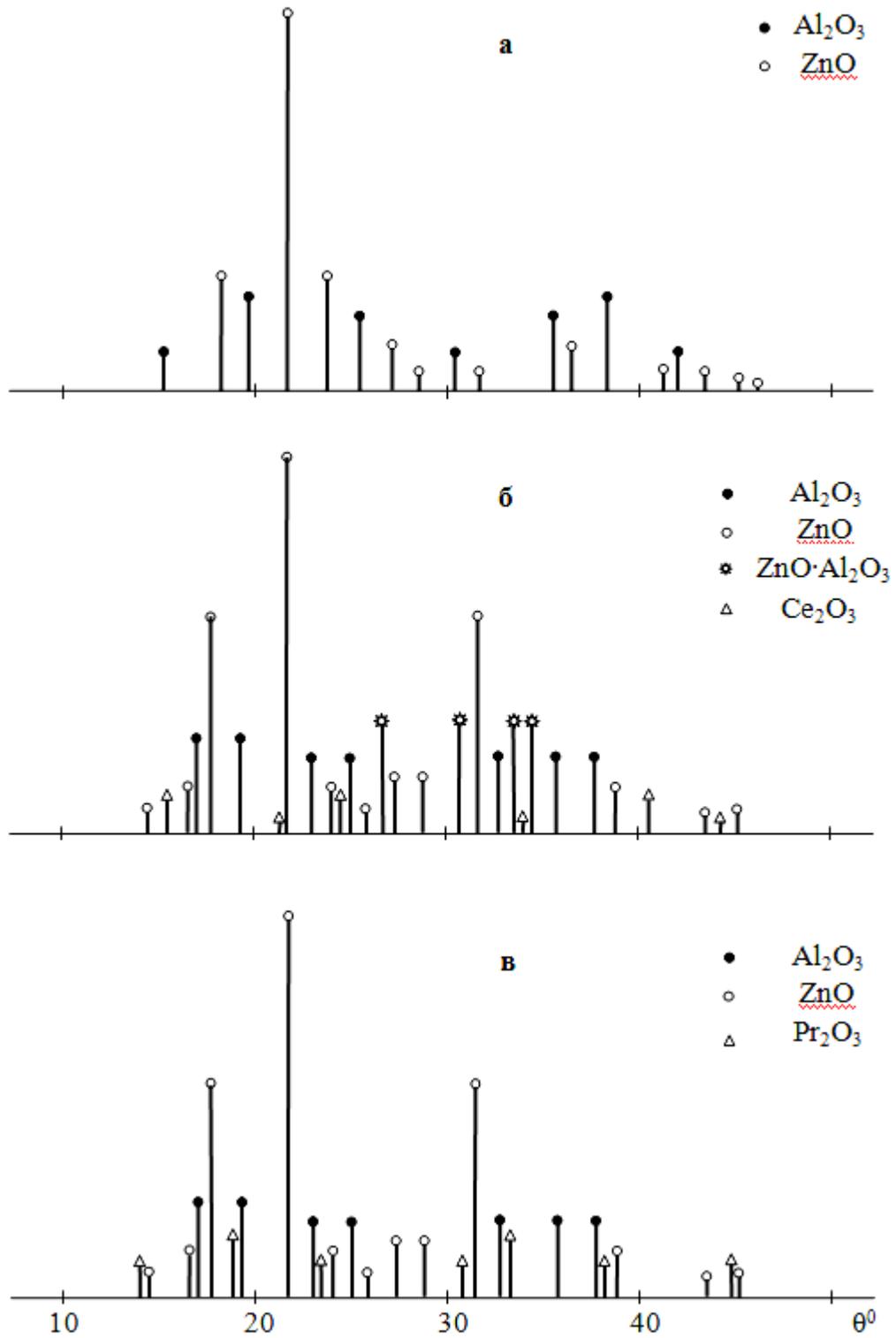


Рисунок 3.20 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_5Al (а), содержащего по 0.1 мас.% церия (б) и празеодима (в).

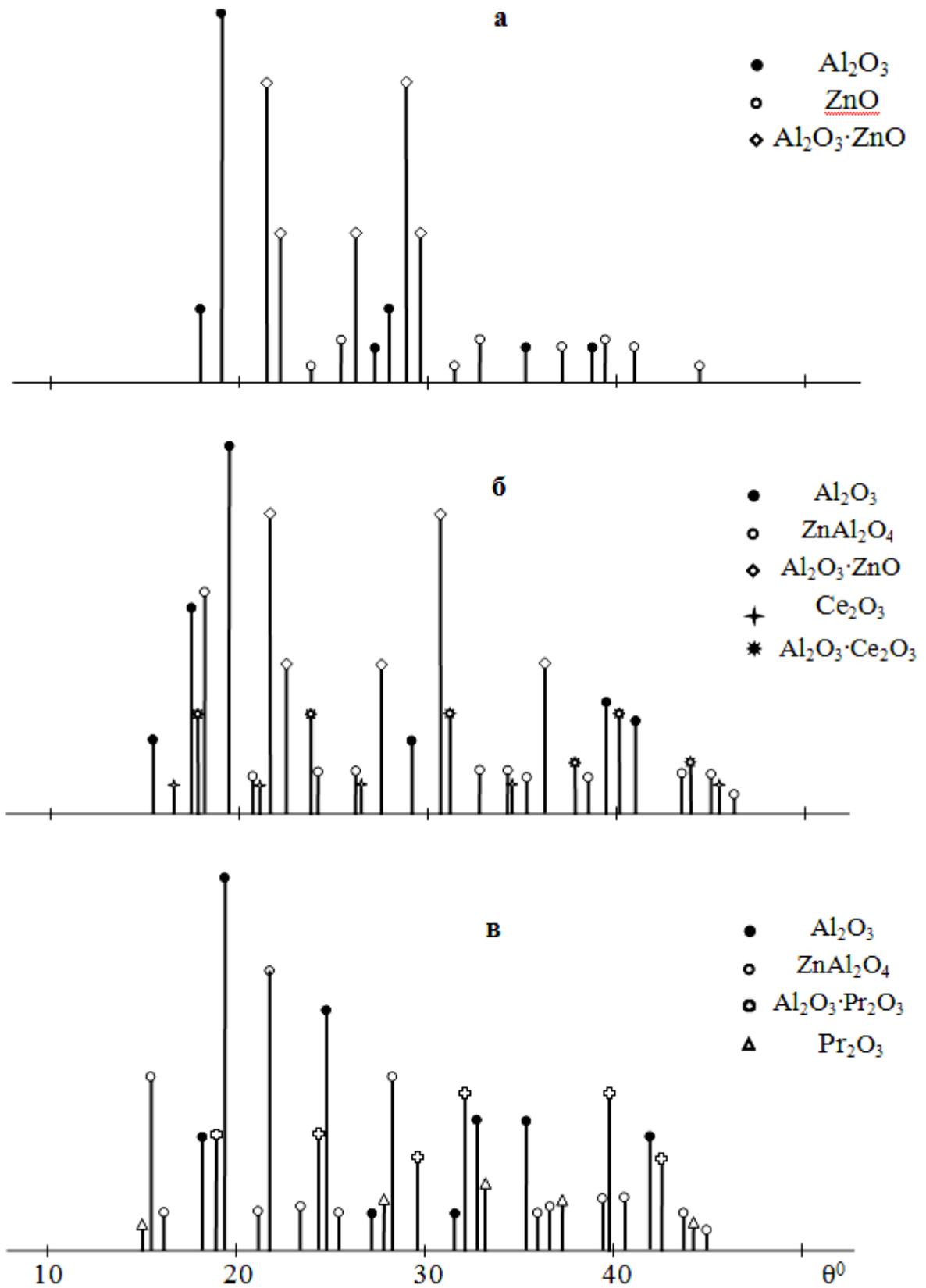


Рисунок 3.21 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_{55}Al (а), содержащего по 0.05 мас.% церия (б) и празеодима (в).

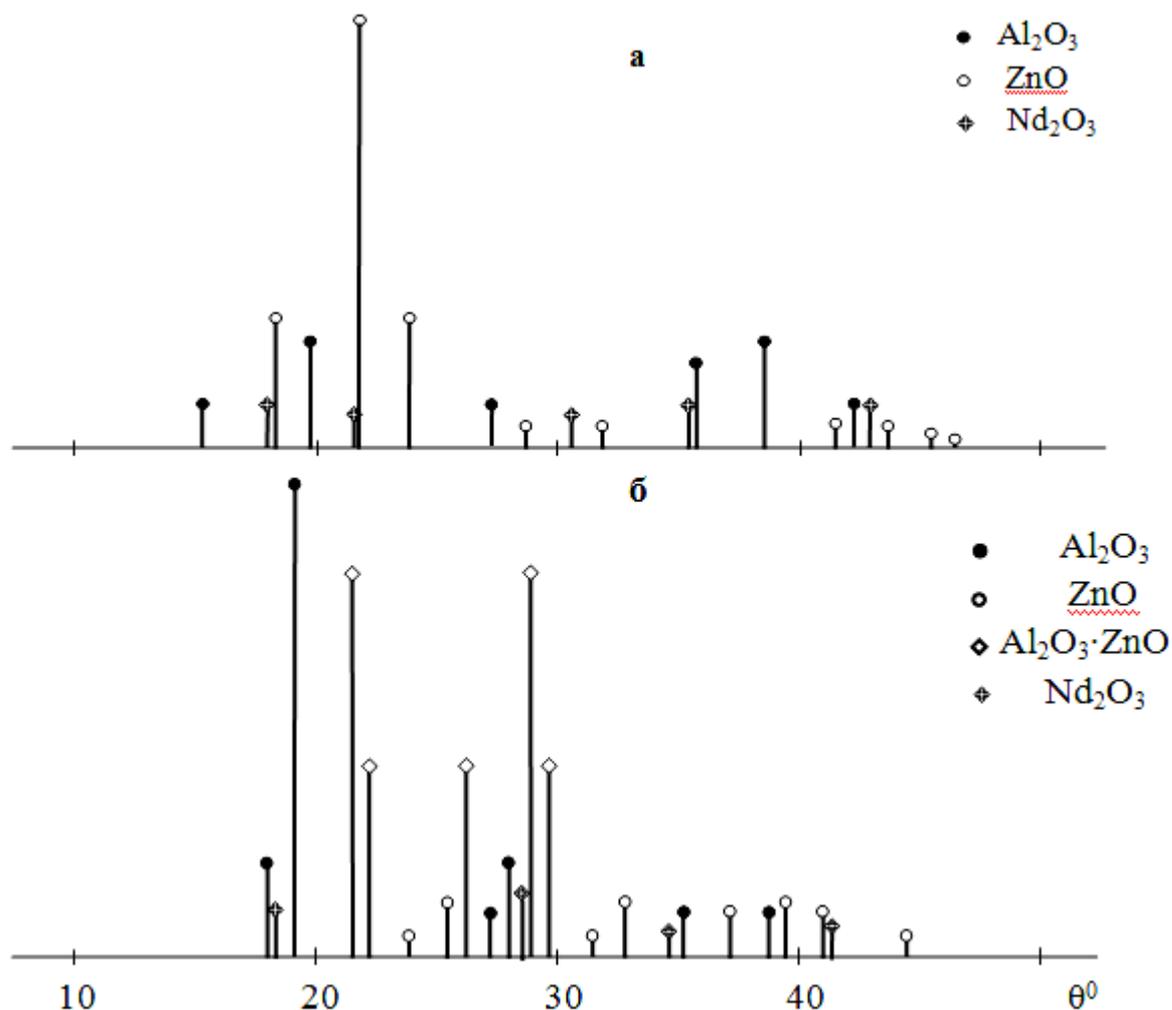


Рисунок 3.22 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих 0.5 мас.% неодимом.

Исходя из результатов экспериментальных исследований кинетики окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавками церия, празеодима и неодима, установлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют цинк-алюминиевые сплавы с церием, а максимальные – относятся к легированным неодимом сплавам. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с добавками празеодима занимают промежуточное положение. Отмечается, что легирующие компоненты в концентрациях 0.005-0.05 мас% Ce, Pr, Nd, снижают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, то есть являются перспективными в качестве анодных защитных покрытий стальных конструкций, изделий и сооружений при высоких температурах [85-87].

3.5. Обсуждение результатов

Для сравнения в таблицах 3.7 и 3.8 представлены значения кажущейся энергии активации окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавками элементов подгруппы церия и ЩЗМ, а также бериллия и магния. Видно, что кажущаяся энергия активации снижается от церия к неодиму, а при легировании элементами подгруппы бериллия - имеет не однотипный характер, что подтверждается вычисленными зависимостями значений истинной скорости окисления исследуемых сплавов, представленными на рисунке 3.23.

Таблица 3.7 - Сравнительная зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твёрдого сплава Zn5Al от содержания бериллия, магния, элементов подгруппы церия и ЩЗМ

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплава Zn5Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
		содержание добавки, мас%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523	-	128.4	-	-	-	-	-
573	Ce	-	166.0	170.3	173.4	163.6	142.9
623	Pr	-	150.1	160.2	162.6	144.1	138.9
	Nd	-	147.3	156.0	159.3	136.0	133.9
	-	140.2	-	-	-	-	-
	Be	-	100.6	78.8	67.5	43.1	35.3
573	Mg	-	98.1	76.6	66.7	41.8	32.4
598	Ca	-	96.6	72.2	63.2	36.5	29.0
623	Sr	-	97.2	74.6	64.8	39.8	31.5
	Ba	-	91.9	70.6	61.2	34.8	28.2

На истинную скорость окисления сплавов оказывают влияние различные факторы: активностью компонентов сплавов и кристаллическая структура сплавов, растворимость легирующего компонента в исходном сплаве, электронная структура легирующих компонентов и др. Кинетические кривые

процесса окисления и их обработка в координатах $(g/s)^2$ - τ подчиняются гиперболическому уравнению $y=kt^n$, в котором n меняется от 2 до 4, в зависимости от состава сплавов (рисунки 3.24, 3.7-3.17, таблица 3.9) [27-31, 87].

Таблица 3.8 - Сравнительная зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твёрдого сплава Zn55Al от содержания бериллия, магния, элементов подгруппы церия и ЦЗМ

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплава Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
		содержание добавки, мас%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523 573 623	-	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
573 598 623	-	165.3	-	-	-	-	-
	Be	-	149.4	123.6	104.3	87.6	68.9
	Mg	-	143.3	115.1	96.6	81.8	64.7
	Ca	-	139.4	112.3	92.3	77.8	60.2
	Sr	-	145.3	118.4	102.5	82.9	65.5
	Ba	-	138.3	108.4	91.2	76.0	59.4

Таблица 3.9 - Результаты обработки квадратичных кривых окисления сплава Zn55Al, легированного церием, в твердом состоянии

Содержание скандия в сплаве, мас.%	Температура	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии r^2
Zn55Al	523	$y = 8E - 04x^3 - 0.006x^2 + 0.1723x$	0.990
	573	$y = 6E - 05x^4 - 0.0001x^3 - 0.002x^2 + 0.180x$	0.995
	623	$y = 4E - 03x^3 - 0.0065x^2 + 0.259x$	0.996
Zn55Al+0.5Ce	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0029x^3 + 0.0567x^2 - 0.0249x$	0.996
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0042x^3 + 0.0641x^2 - 0.0367x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0062x^3 + 0.0784x^2 - 0.0185x$	0.996

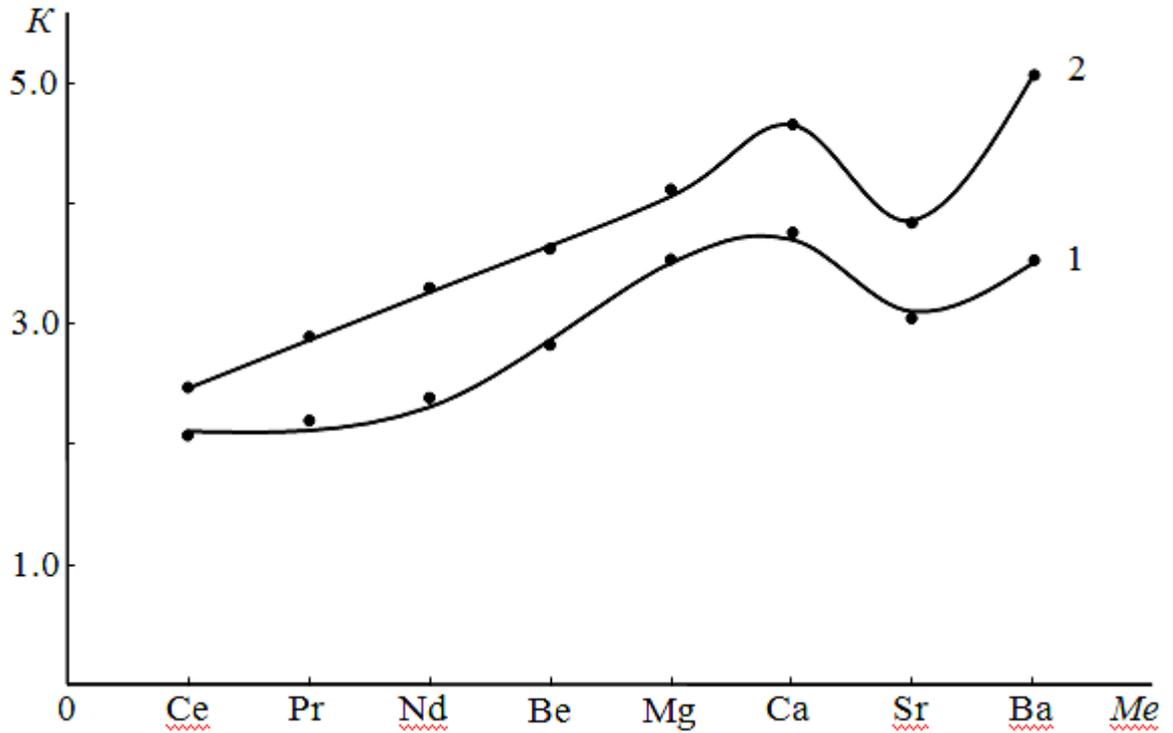


Рисунок 3.23 - Сравнительная зависимость изменения среднее истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.01 мас.% бериллий, магний, элементов подгруппы церия и ЦЗМ от порядкового номера легирующих компонентов.

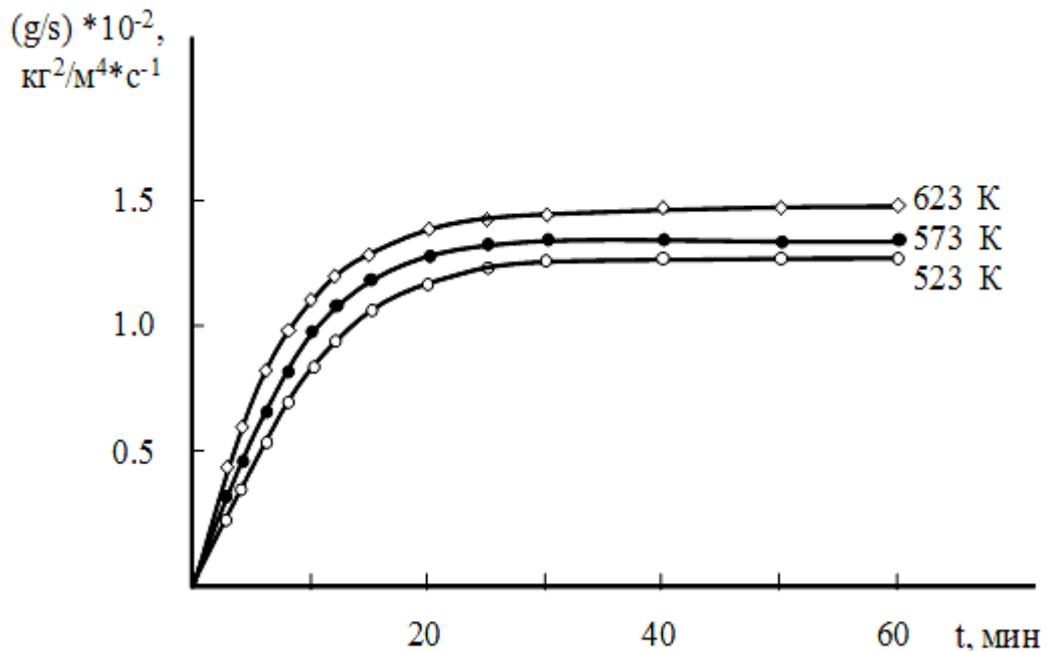


Рисунок 3.24 - Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.5 мас.% церий.

Обсуждая результаты экспериментального исследования окисления цинк-алюминиевых сплавов с добавками церия, празеодима, неодима, а также элементов подгруппы бериллия, в твёрдом состоянии и продуктов их окисления, выявлено:

- при окислении сплавов Zn5Al и Zn55Al отмечается плавный и значительный рост скорости окисления во времени. На начальных стадиях у образующихся оксидных плёнок Al_2O_3 и ZnO отмечаются слабые защитные свойства. При дальнейшем росте толщины оксидной плёнки происходит замедление процесса окисления, процесс характеризуется гиперболическим характером. Наблюдается зависимость истинной скорости окисления этих сплавов от состава и температуры (рисунки 3.2а, 3.4а и таблицы 3.1-3.6);
- легирование исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al церием, празеодимом и неодимом уменьшает окисляемость исходных сплавов, а добавки элементов подгруппы бериллия увеличивают их окисляемость (рисунок 3.23) [27-31];
- продукты окисления сплавов в основном состоят из простых оксидов - Al_2O_3 , ZnO, $ZnAl_2O_4$, Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и двойных оксидов - $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ и $Al_2O_3 \cdot Pr_2O_3$ (рисунки 3.20-3.22);
- минимальную истинную скорость окисления имеют сплавы Zn5Al и Zn55Al с добавками церия, а максимальную – сплавы, легированные неодимом. Сплавы Zn5Al и Zn55Al, легированные празеодимом, занимают промежуточное положение (таблицы 3.1-3.6). Среди элементов подгруппы бериллия наиболее эффективными легирующими компонентами являются бериллий и стронций (таблицы 3.7 и 3.8) [27-31].

Таким образом, можно заключить, что сплавы Zn5Al и Zn55Al, содержащие 0.005-0.05 мас% церия, празеодима и неодима, могут быть использованы в качестве анодных защитных покрытий стальных конструкций и сооружений при высоких температурах [100-102].

ВЫВОДЫ

1. Потенциодинамическим методом в кислых (0.001н HCl (pH=3)), нейтральных (0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7)) и щелочных (0.001н (pH=10) NaOH) средах установлено, что скорость коррозии сплавов уменьшается в 2-3 раза при легировании их церием, празеодимом и неодимом до 0.05 мас%. Установлены закономерности изменения основных электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от содержания легирующих компонентов и хлорид-ионов.

2. Кинетика высокотемпературного окисления твердых сплавов систем Zn5Al-Ce (Pr, Nd) и Zn55Al-Ce (Pr, Nd) исследована методом термогравиметрии в кислороде воздуха. Установлен гиперболический характер окисления данных сплавов. Выявлено, что сплавы Zn5Al и Zn55Al с церием имеют минимальные величины энергии активации и скорости окисления, а сплавы, легированные неодимом - максимальные значения данных величин. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с празеодимом занимают промежуточное положение. Выявлено, что легирующие компоненты в пределах 0.005-0.05 мас% значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов.

3. Фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов, содержащих РЗМ цериевой подгруппы и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления изученных сплавов представлены одинарными оксидами - Al_2O_3 , ZnO, Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и двойными оксидами - $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ и $Al_2O_3 \cdot Pr_2O_3$.

4. Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы значительно измельчают структуру сплавов Zn5Al и Zn55Al. Сплавы с празеодимом и неодимом имеют более крупную структуру, чем сплавы с церием. Составы, разработанные в качестве анодных защитных покрытий сплавов, защищены двумя малыми патентами Республики Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986.– 247 с.
2. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова.– М.: Металлургия, 1973.– 232 с.
3. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков.– М.: Цветметинформация, 1977.– 51 с.
4. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем.– под. ред. М.Н. Огинского. – М.: Металлургия, 1975.– 376 с.
5. 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.
6. Шиврин, Г.Н. Металлургия свинца и цинка / Г.Н. Шиврин.– М.: Металлургия, 1982.– 352 с.
7. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова.– Тула: Приокск. кн. изд., 1981.– 88 с.
8. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов.– М.: Металлургия, 1972.– 247 с.
9. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников.– М.: Машиностроение, 1979.– 296 с.
10. Ройх, И.Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. – М.: Машиностроение, 1971. – 280 с.
11. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов.– М.: Машиностроение, 1976.– 367 с.
12. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев.– М.: Химия, 1979.– 351 с.
13. Строкана, Б.В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств / Б.В. Строкана, А.М. Сухотина.– Л.: Химия, 1987.– 280 с.
14. Ворошнин, Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия /

- Л.Г. Ворошнин. – Минск: Наука и техника, 1981. – 296 с.
15. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. – М.: Машиностроение, 1975. – 312 с.
 16. Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов [и др.] // Международная конференция «Перспективные разработки науки и техники»: Сборник материалов. – Прага, 2011. – С. 26-28.
 17. Энтальпия растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М.Б. Разози [и др.] // Международная конференция «Достижения высшей школы»: Сборник материалов. – Белгород, 2011. – С.10-13.
 18. 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.
 19. 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, 1995. – № 2. – С.38-42.
 20. Эшов, Б.Б. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием: автор. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Эшов Бахтиёр Бадалович. – Душанбе, 1998. – 25 с.
 21. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, Б.Б. Эшов // Журнал прикладной химии. - 1993. – Т.66. – № 7. – С. 1636-1638.
 22. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Metallurgia, 1975. – 365 с.
 23. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 116 с.
 24. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn5Al, легированного стронцием / Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Международная

- научно-практическая конференция «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – 2011. – С. 160-162.
25. Окисление сплава Zn_5Al , 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.
 26. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, легированных бериллием / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т.54. – № 6. – С. 489-492.
 27. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn_5Al -ЩЗМ и $Zn_{55}Al$ -ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 156 с.
 28. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов Zn_5Al , $Zn_{55}Al$, легированных стронцием / З.Р. Обидов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48. – № 3. – С. 305-308.
 29. Окисление сплава $Zn_{55}Al$, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Вестник технологического университета Таджикистана. – 2014. – Т.1(22). – С. 8-11.
 30. Кинетика окисления сплава Zn_5Al , легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.Бердиев // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011. – С. 131-133.
 31. Кинетика окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного магнием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011. – С. 133-135.
 32. Кинетика окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.

- Бердиев // Республиканская научно-техническая конференция «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». – Душанбе, ТТУ им. М.Осими, 2011. – С. 48-50.
33. Кинетика окисления сплава $Zn_{5}Al$, легированного магнием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Республиканская научно-техническая конференция «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». – Душанбе, ТТУ им. М.Осими, 2011. – С. 52-53.
34. 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.
35. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия, 1975. – 816 с.
36. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1982. - 352 с.
37. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. – М.: Металлургия, 1976. – 301 с.
38. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин. – М.: Машгаз., 1983. – 260 с.
39. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 640 с.
40. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия $Zn_{5}Al$ в среде $NaCl$ / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. – Т.51. – № 9. – С. 691-695.
41. 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.
42. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, 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.
43. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования». – Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2010. – С. 138-140.
44. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // 17th International Conf. on Solid Compounds of Transition Elements. – Annecy, France, 2010. – P. 78.
45. 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. – №6. – P. 1015-1018.
46. 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.
47. Анодное поведение сплавов Zn5Al, Zn55Al, 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.
48. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Республиканская научная конференция «Молодежь и современная наука». – Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при правительстве Республики Таджикистан, 2011. – С. 376-379.
49. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов // Международная научно-практическая конференция «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – Караганда, Казахстан, 2011. – С. 168-171.

50. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // IV Международная научно-практическая конференция «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники»: Сборник материалов. – Днепропетровск, Украина, 2011. – С. 171-177.
51. 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 // VII Международная научно-практическая конференция «Восточное партнерство»: Сб. материалов. - Прага, 2011. –Т.6. –С.12-17.
52. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additive beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // International conf. on «Euromat-2011». – Montpellier, France, 2011. – P. 823.
53. 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.
54. 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.
55. 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.
56. 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. – №3. – P. 352-355.
57. 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. – № 2. – P. 110-114.

58. 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. – №2. – P. 127-131.
59. 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.
60. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев.– М.: Metallurgiya, 1989. – 384 с.
61. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
62. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица.– М.: Metallurgiya, 1985. – 671 с.
63. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушкова. – М.: Наука, 1982. – 559 с.
64. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 291 с.
65. Теплопроводность твердых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотника. – М: Энергоатомиздат, 1984. – 321 с.
66. Таблица физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикорина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
67. Кожевников, И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах / И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий.– М.: Машиностроение, 1982. –328 с.
68. 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.
69. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. –М.: Metallurgiya, 1976. – 472 с.
70. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со шведск. – под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Metallurgiya, 1991. – 158 с.

71. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
72. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
73. 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.
74. Колотыркина, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.
75. 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.
76. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава $Zn_{55}Al_1$, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т.53. – №7. – С.557-560.
77. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al_1$, легированного церием, в среде электролита $NaCl$ // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010. – № 3(140). – С. 96-100.
78. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Международная научно-практическая конференция «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. – Караганда, Казахстан, 2011. – С. 178-180.
79. Обидов, З.Р. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных цериевым мишметаллом, в среде электролита $NaCl$ / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев // VI Международная научно-практическая конференция «Нумановские чтения». – Душанбе, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, 2009. – С. 152-154.

80. Обидов, З.Р. Коррозия цинк-алюминиевых сплавов, легирование празеодимом, как защитные покрытия / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2009. – С. 125-127.
81. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова // Республиканская научно-теоретическая конференция «Молодежь и современная наука». – Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при правительстве Республики Таджикистан, 2010. – С. 189-192.
82. Обидов, З.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn55Al, легированного церием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». – Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2010. – С. 136-138.
83. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием / З.Р. Обидов, С.Д.Алиханова, Н.М.Муллоева, И. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция «Инновационные технологии в науке и технике». – Душанбе, Технологический университет Таджикистана, 2010.– С. 125-128.
84. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных неодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция «Академик М. Осими и развитие образования». – Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011. – С. 237-241.
85. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, М. Джураева // Республиканская научная конференция «Проблемы современной координационной химии». -Душанбе, ТНУ, 2011. - С. 56-57.
86. Алиханова, С.Д. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое

- поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных церием / С.Д. Алиханова, А.В. Амонова, З.Р. Обидов // Республиканская научная конференция «Молодежь и современная наука». -Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при правительстве Республики Таджикистан, 2011. – С. 376-379.
87. Алиханова, С.Д. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных празеодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Душанбе, ТТУ им. М. Осими, 2011.– С. 130-131.
88. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев // Республиканская научно-техническая конференция «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства». –Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011.– С. 46-48.
89. 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.
90. 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.
91. 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.
92. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
93. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др. –

- М.: Металлургия, 1974. – 472 с.
94. 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.
 95. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
 96. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986. – 200 с.
 97. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1979. – 863 с.
 98. Ушанский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Ушанский и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
 99. 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.
 100. Алиханова, С.Д. Влияние церия на кинетику окисления сплавов $Zn_{5}Al$ и $Zn_{55}Al$ / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Республиканская научно-теоретическая конференция «Молодежь и современная наука». - Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при правительстве Республики Таджикистан, 2011. - С. 380-385.
 101. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов $Zn_{5}Al$ и $Zn_{55}Al$, легированных неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. – № 3(48). –С. 92-97.
 102. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава $Zn_{55}Al$ / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Международная научно-практическая конференция, посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн З. Рази: Сборник материалов. - Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2015. – С. 64-66.

ПРИЛОЖЕНИЕ

<p>ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН</p>		<p>ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТИ</p>
<h2>ГУВОҲНОМА</h2>		
Шахриванд	Обидов З.Р.	
муаллифи ихтирои	<i>Худан руҳ бо алюминий</i>	
		мебошад
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ ТҶ 199	лода шудааст.
Дораидан нахустпатент	Ғаниев И.И., Алиев Ҷ.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Алихонова С.Ҷ.	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Ғаниев И.И., Алиев Ҷ.Н., Амонова А.В., Алихонова С.Ҷ.	
Аввалияти ихтироъ	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
<p>Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад</p>		
	<p>ДИРЕКТОР </p>	Ш. Наҷмудинов
		



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **199**(51)) **МПК(2006) C22C 18/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 0800256

(22) 11.11. 2008

(46) Бюл.53 (1), 2009

(71) Ганиев И.Н. (ТJ); Алиев Дж.Н. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Алиханова С.Дж. (ТJ).

(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Алиев Дж.Н. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Алиханова С.Дж. (ТJ).

(73) Ганиев И.Н. (ТJ); Алиев Дж.Н. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Алиханова С.Дж. (ТJ).

(54) **ЦИНК-АЛЮМИННЕВЫЙ СПЛАВ**

(56) 1. Патент РФ № 1452159

2

2. Патент РФ №1678880

3. Патент РФ №4836579

4. "Nisichin 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

Шахрванд Обидов З.Р.

муаллифи ихтирои *Хулаи руҳ-алюминий*

Ба ихтироъ мебошад
нахустпатенти № ТҶ 317 дода шудааст.

Дорандаи
нахустпатент Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Алихонова С.Ч., Ганиева Н.И.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Алихонова С.Ч., Ганиева Н.И.

Аввалияти ихтироъ 09.03.2010

Таърихи рӯзи 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 амали гардоидаи ҳукуку
имтиёзҳос, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ш. Назмудинов





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **317**(51)) **МПК(2006) C22C**
18/00; 18/04ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1000427
 (22) 09.03.2010
 (46) Бюл.58 (2), 2010
 (71) Ганиев И.Н. (ТД); Обидов З.Р. (ТД); Алихонова С.Ч. (ТД); Ганиева Н.И. (ТД).
 (72) Ганиев И.Н. (ТД); Обидов З.Р. (ТД); Алихонова С.Ч. (ТД); Ганиева Н.И. (ТД).
 (73) Ганиев И.Н. (ТД); Обидов З.Р. (ТД); Алихонова С.Ч. (ТД); Ганиева Н.И. (ТД).
 (54) **ЦИНК-АЛЮМИНIEВЫЙ СПЛАВ**
 (56) 1. Патент РФ. Сплав на основе цинка. 1986
 2. «Nischin Steel Techn Repts», 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; празеодим или неодим - 0,005-0,5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава - 0,10-0,20 г/м²·ч.