

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

На правах рукописи

ОДИНАЕВА Насиба Бекмуродовна

**КОРРОЗИЯ СПЛАВА Zn+0.5% Al
С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ**

**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

доктор химических наук, доцент
Обидов Зиёдулло Рахматович

Душанбе – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)	10
1.1. Коррозионная стойкость цинк-алюминиевых сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах	10
1.2. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинк-алюминиевых сплавов	20
1.3. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования	36
ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Zn+0.5% Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl	78
2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов	78
2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов	83
2.3. Коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием	45
2.4. Коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn+0.5% Al, легированного индием	54
2.5. Коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием	63
2.6. Обсуждение результатов	71
ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА Zn+0.5% Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	78
3.1. Методики исследования высокотемпературного окисления сплавов и продуктов их окисления	78

3.2. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием	83
3.3. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного индием	89
3.4. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием	95
3.5. Обсуждение результатов.....	100
ВЫВОДЫ	108
ЛИТЕРАТУРА	109
ПРИЛОЖЕНИЕ	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Коррозия морских, атмосферных и подземных металлических изделий, сооружений и конструкций наносит огромный материальный ущерб. Поэтому большое внимание уделяется созданию и применению анодной и протекторной защиты, которая является одним из наиболее надежных и эффективных средств борьбы с химической и электрохимической коррозией.

Примерно половина производимого цинка используется в качестве покрытий для защиты от коррозии стальных конструкций и изделий. В настоящее время промышленность располагает современными методами и средствами для нанесения цинковых покрытий. Дальнейшее повышение коррозионной стойкости Zn покрытий достигается легированием. Так, при совместном введении титана, алюминия и меди скорость коррозии покрытия удается уменьшить от 10 до 3-6 мкм/год; добавка одновременно Al и Ti снижает её до 1-2 мкм/год [1-4].

Актуальность широкого применения анодной защиты обусловлена рядом достоинств, присущих только данному методу, это: высокая эффективность, доступность, простота в использовании и экономичность, длительный срок службы (благодаря тому, что она может осуществляться без вывода конструкций из эксплуатации), безопасность для окружающей среды, использование экономно легированных металлов взамен дефицитных и дорогостоящих.

Известно, что для защиты стали от коррозии разработано несколько типов Zn-Al покрытий. Наибольшее распространение получили «гальвалюм», содержащий 55% Al, 1.6% Si, который хорошо зарекомендовал себя для защиты листовой стали от атмосферной коррозии. Кроме того, он может служить эффективным двусторонним протекторным покрытием на трубной стали в условиях холодного и горячего водоснабжения. В результате воздействия горячей воды довольно быстро корродирует преимущественно фаза, обогащенная Zn, что с течением времени приводит к условиям, когда коррозионная стойкость покрытия полностью определяется защитным действием фазы, обогащенной Al.

Коррозионная стойкость этой фазы на порядок выше стойкости Zn или фазы, обогащенной цинком. В этой связи признается целесообразным повышение содержания Al по сравнению с его содержанием в типовом сплаве «гальвалюм». Так, в качестве протекторного материала для защиты стальных конструкций от коррозии применяют сплавы на основе Zn, Al и Mg. Практическое использование протекторных материалов для защиты металлических сооружений от коррозии зависит от особенностей структуры сплавов, состояния поверхности, температуры и свойств самого сплава [2, 5-7]. Отсюда, разработка новых анодных протекторных сплавов путем легирования низкопроцентными компонентами является реальным и эффективным способом повышения коррозионной стойкости материала - изделий.

Для повышения коэффициента полезного действия анодных протекторов из Zn-Al сплавов при защите от коррозии необходимо дополнительное легирование более электроотрицательными металлами. Известно, что металлы подгруппы галлия, отличаясь значительной электроотрицательностью, часто используются как легирующие добавки для смещения коррозионного потенциала металла – основы в область отрицательных потенциалов [8-15]. Учитывая данную особенность рассеянных редких металлов, в качестве легирующего компонента цинк-алюминиевого сплава (мас. %: 0.5 - алюминий, остальное – цинк) был выбран металл из группы галлий, индий и таллий.

Таким образом, решение фундаментальной проблемы целенаправленного подбора наиболее эффективных анодных защитных покрытий и протекторов требует проведения коррозионно-электрохимических исследований анодного поведения синтезированных сплавов в различных средах, приближенных к природным.

Цель работы заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевого сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного галлием, индием и таллием, которые могут использоваться в качестве анодных эффективных протекторов и покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

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

- исследованы закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного галлием, индием и таллием, в электролите $NaCl$;
- изучены микроструктуры и влияния легирующих добавок на структуру и свойства легированных сплавов;
- исследованы закономерности процессов высокотемпературного окисления исследуемых сплавов в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- определен фазовый состав продуктов окисления указанных сплавов и установлен их роль в механизме окисления;
- оптимизирован состав легированного элементами подгруппы галлия сплава ($Zn+0.5\%Al$) по комплексу критерию качеств для использования их как протекторов и покрытий при анодной защите стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Методы исследования и использованная аппаратура

В качестве исходного материала использовали цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и легирующих элементов марок Ga-00(галлий), In-00(индий) и Tl-00(таллий). Исследования проводились микрорентгеноспектральным (сканирующий электронный микроскоп SEM), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1.1), металлографическим (микроскоп SEM серии AIS 2100), рентгенофазовым (ДРОН-2.0) и термогравиметрическим методами.

Научная новизна работы. На основе проведённых исследований потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала $2mV/c$ установлено, что добавки элементов подгруппы галлия до $0.1 \text{ мас.}\%$ в 2-5 раза повышают коррозионную стойкость сплава $Zn+0.5\%Al$ используемый при анодной защите от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений. При этом наблюдается смещение потенциалов

коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область отрицательных значений. При переходе от легированных галлием сплавов к сплавам с индием скорость коррозии сплавов уменьшается, а далее к сплавам с таллием несколько растёт, соответственно в электролите NaCl различной концентрации, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы галлия. Сравнение характеристик сплава Zn+0.5%Al, обработанного элементом из подгруппы галлия показывает, что сплавы с индием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с галлием и таллием. Следовательно, среди легирующих металлов галлий и индий являются более эффективными модификаторами структуры сплава Zn+0.5% Al.

Показано, что высокотемпературное окисление сплавов систем Zn-Al-Ga(In,Tl), в твёрдом состоянии подчиняются гиперболическому закону. С ростом температуры и содержания металла из подгруппы галлия в сплаве Zn+0.5%Al скорость окисления незначительно увеличивается. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления сплавов (в диапазоне изученной концентрации) при переходе от сплавов с галлием к сплавам индием увеличивается, а далее к сплавам с таллием уменьшается.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления сплава Zn+0.5%Al, содержащего элемента из подгруппы галлия, и их роль в формировании механизма процесса высокотемпературного окисления сплавов. Определено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды – ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃.

Практическая значимость работы. На основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации галлия, индия и таллия в цинк-алюминиевом сплаве Zn+0.5%Al, отличающихся коррозионной стойкостью. Сплавы могут использоваться как эффективный анодный протекторов и покрытий для защиты стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных протекторов и покрытий, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры сплавов систем Zn-Al-Ga (In, Tl);
- закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, индием и таллием, в электролите NaCl различной концентрации;
- закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5%Al, легированного элементами подгруппы галлия, в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления сплава Zn+0.5%Al с металлами подгруппы галлия при высоких температурах.

Вклад автора заключается в анализе литературных данных, постановке и решении задач исследований путём проведения экспериментальных исследований, их обработке и анализе, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов, имеющихся в литературе экспериментальным данным и теоретическим представлениям. Сущность материала диссертации обсуждены на: Международной научно-практической конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» - Таджикский национальный университет (ТНУ) (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения» - Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С. Айни (Душанбе,

2014); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» - Таджикский технический университет (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2014); Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» - Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе (Душанбе, 2015); Всероссийской Международной научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону» - Тюменский государственный нефтегазовый университет (ТюмГНГУ) (Тюмень, 2015); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» - Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Республиканской научно-практической конференции «XIII Нумановские чтения» - Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Международной научно-практической конференции «Научные достижения и открытия современной молодёжи» - Пенза (Пенза, 2017).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 13 работ, в том числе 5 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. М.С. Осими»; в 8 материалах международных и республиканских конференций и получен 1 малый патент 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 121 страницах компьютерного набора, включает 29 таблиц, 43 рисунков. Список литературы включает 112 наименований.

ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)

1.1. Коррозионная стойкость цинка и его сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах

Богатые алюминием сплавы в литом состоянии обладают плохой коррозионной стойкостью 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%-ном растворе NaCl (pH=5) мало отличается от электрохимического потенциала чистого цинка. Изменение электрохимического потенциала Zn-Al сплавов в 3%-ном растворе NaCl в зависимости от состава и температуры отжига сплавов приведены в работе [1]. Даже присутствие в алюминии 1% цинк является уже достаточным, чтобы сделать такой сплав анодным по отношению к чистому алюминию. Так если электродный потенциал алюминия в 0.1N каломельной шкале равен -0.85В, то для твердого раствора цинка в алюминии с содержанием 1% Zn он составляет -0.96В, а с содержанием 4% Zn -1.02В. Измерения производились в водном растворе, содержащем 53г NaCl и 3г H₂O₂ на 1л воды [1-4].

Снижение механических свойств сплавов в результате 30-суточный коррозии в морской воде в процентах от соответствующих свойств сплавов до коррозионных испытаний характеризуют цифры, приведенные в таблице 1.1. Испытаниям подвергались образцы холоднокатаных сплавов в отожженном (350⁰, выдержка 1 час, охлаждение с печью), закаленном и естественно состаренном (закалка от 350⁰, старение в течение 42 час при 75⁰) состояниях [1-4].

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 [1-4].

Таблица 1.1

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 [22-27], 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 подвергались 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 коррозии под напряжением и к межкристаллитной коррозии. Эти сплавы были в числе первых легких сплавов, для которых было обнаружено явление коррозии под напряжением. Склонность сплавов к коррозии под напряжением возрастает с повышением содержания цинка. При исследовании склонности литых в кокиль алюминиево-цинковых сплавов к межкристаллитной коррозии во влажном

атмосфере при 95°C было установлено, что сплавы на основе алюминия, имеющие структуру β -фазы, не подвергается 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 [1-7].

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 [1-7].

Коррозионная стойкость алюминиево-цинковых сплавов в 0.8N растворе HCl и в 2N растворе NaOH изучали Ю.А. Клячко и Л.Л. Кунин. Полученные этими исследователями данные об изменении с составом коррозионной стойкости Al-Zn сплавов в указанных средах приведены в виде кривых на рисунке 1.1 [28].

Интенсивность коррозии определялась по количеству выделившегося водорода. Испытаниям подвергались сплавы, отожженные в водороде при 220° в течение 12 часов. Как следует из кривых рисунки 1.10, максимальной коррозионной стойкостью в обеих средах обладают сплавы на основе цинка эвтектического или близкого к эвтектическому состава.

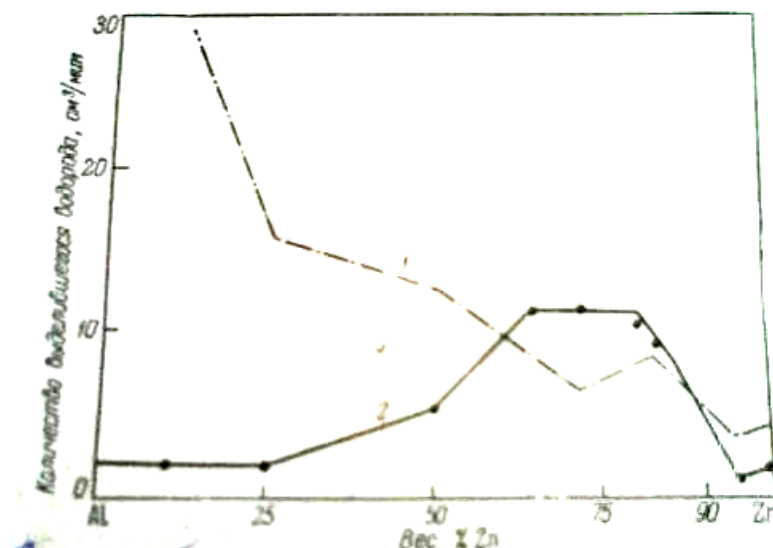


Рисунок 1.1. Коррозионная стойкость цинк-алюминиевых сплавов в 0.8*N* растворе HCl (кривая 1) и в 2*N* растворе NaOH (кривая 2).

Увеличение содержания цинка (до 75%) в сплавах вызывает непрерывное повышение их коррозионной стойкости до максимума при 95% Zn. Несколько иной характер изменения коррозионной стойкости с составом наблюдается при испытании сплавов в 2*N* растворе HCl. Дальнейшее повышение содержания цинка сопровождается некоторым снижением коррозионной стойкости с составом наблюдается при испытании сплавов в 2*N* растворе HCl. В этом случае повышение содержание цинка до 25% не изменяет коррозионной стойкости алюминия. Дальнейшее повышение содержания цинка увеличивает коррозию сплавов. Минимальной коррозионной стойкостью в этой среде обладают сплавы с содержанием 65-80% Zn. Затем коррозионная стойкость сплавов увеличивается и достигает максимума (минимум на кривой 2, рисунок 1.1) при содержании -95% Zn [28].

Автором калориметрическим методом определены энтальпия растворения металлов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием. В результате предварительных опытов были подобраны необходимая масса исходных образцов сплавов ($m=0.02-0,08$ г), объём и концентрация раствора соляной кислоты ($V=150$ мл и $c_{\text{мл}}=1$ молярный). Среднее значение величины теплоты растворения

каждого состава сплавов определялись по результатам не менее пяти опытов. В таблицах 1.2 и 1.3 приведены результаты исследования процесса растворения сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием по данным авторов [29-31].

Результаты проведенных исследований [29-31] позволили установить, что:

- в исходных двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 для Zn5Al для Zn55Al 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 Be в исходном сплаве (таблица 1.2);
- в сплавах системы Zn5Al-Mg, с ростом содержания магния, наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов (таблица 1.3).

Таким образом, установлены значения энтальпии растворения для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием и показано влияние алюминия и легирующих компонентов на его изменения [29-31].

Знание основных закономерностей взаимодействия компонентов в сплавах дают оценить те или иные возможности прогнозировать свойства сплавов и определить области их использования.

Механизм питтинговой коррозии цинк-алюминиевых сплавов заключается в нарушении пассивного состояния при достижении потенциала пробоя и дальнейшей коррозии в отдельных точках, которая автокаталитически поддерживается вследствие изменения состава раствора в вершине питтинга [32-37].

В этом отношении все цинк-алюминиевые сплавы имеют практически одинаковую чувствительность к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в идентичных средах у них мало различаются. Для цинка и алюминия высокой чистоты развитие питтингов преимущественно находится в полной зависимости от ориентации кристаллографических плоскостей [32-37].

Влияние бериллия на энтальпию растворения сплава Zn5Al при T=298K

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

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

Наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрировано нами при сравнении исследованных сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ). Введение в цинк-алюминиевые сплавы ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) приводит к росту граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для каждого из рассмотренных элементов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее сильное влияние на питтингостойкость сплава [38-40].

Сравнительный анализ зависимости скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от содержания бериллия, магния, кальция, стронция и бария, в средах электролита 0.03 и 3%-ного NaCl представлены в таблицах 1.4, 1.5 и на рисунке 1.2. 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 1.4, 1.5) [41-57].

Сравнивая и анализируя данные, полученные в результате потенциодинамического исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием и ЩЗМ, 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, авторы [38-57] отметили следующее:

– зависимость потенциала свободной коррозии во времени цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием, так и для сплавов с ЩЗМ [57], в трех исследуемых средах NaCl, которые фиксировались в течение часа, показывают, что для всех исследованных групп сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что объясняет динамику формирования групп сплавов защитной оксидной плёнки, которая завершается к 30-40 минутам

от начала процесса и мало зависит от химического состава сплавов;

– выполненные авторами [38-57] исследования свидетельствуют, что добавки бериллия, магния и ЦЗМ в незначительных количествах (0.005-0.1 мас.%) сдвигают потенциалы свободной коррозии ($E_{\text{св.корр.}}$) и питтингообразования ($E_{\text{по.}}$) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную сторону. Однако дальнейший рост содержания бериллия и магния в сплавах до 2.0 мас.% сдвигает $E_{\text{св.корр.}}$ в отрицательную сторону. Такая зависимость наблюдается во всех исследованных кислых, нейтральных и щелочных средах [57];

– исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов, легированных кальцием, стронцием, барием (до 0.05 мас.%) и бериллием, магнием (до 0.1 мас.%), выполненные авторами [38-57] показывают, что с увеличением концентрации элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева наблюдается плавное снижение скорости коррозии, а дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, но последнее не превышает скорости коррозии для исходных цинк-алюминиевых сплавов.

Таблица 1.4

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 Zn5Al	Скорость коррозии (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) в среде электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
Be	-	0.46	0.41	0.38	0.39	-	0.54	0.52	0.48	0.64
Mg	-	0.57	0.46	0.39	0.44	-	0.60	0.57	0.57	0.69
Ca	-	0.65	0.60	0.56	0.68	-	0.67	0.64	0.63	0.78
Sr	-	0.56	0.47	0.45	0.52	-	0.58	0.50	0.55	0.67
Ba	-	0.67	0.67	0.58	0.72	-	0.70	0.65	0.65	0.83

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 Zn55Al	Скорость коррозии (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) в среде электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.233	-	-	-	-	0.288	-	-	-	-
Be	-	0.146	0.124	0.088	0.124	-	0.161	0.146	0.132	0.146
Mg	-	0.161	0.146	0.124	0.132	-	0.176	0.168	0.154	0.154
Ca	-	0.168	0.154	0.146	0.176	-	0.190	0.183	0.183	0.220
Sr	-	0.154	0.132	0.095	0.124	-	0.168	0.154	0.124	0.205
Ba	-	0.183	0.176	0.176	0.190	-	0.219	0.205	0.190	0.242

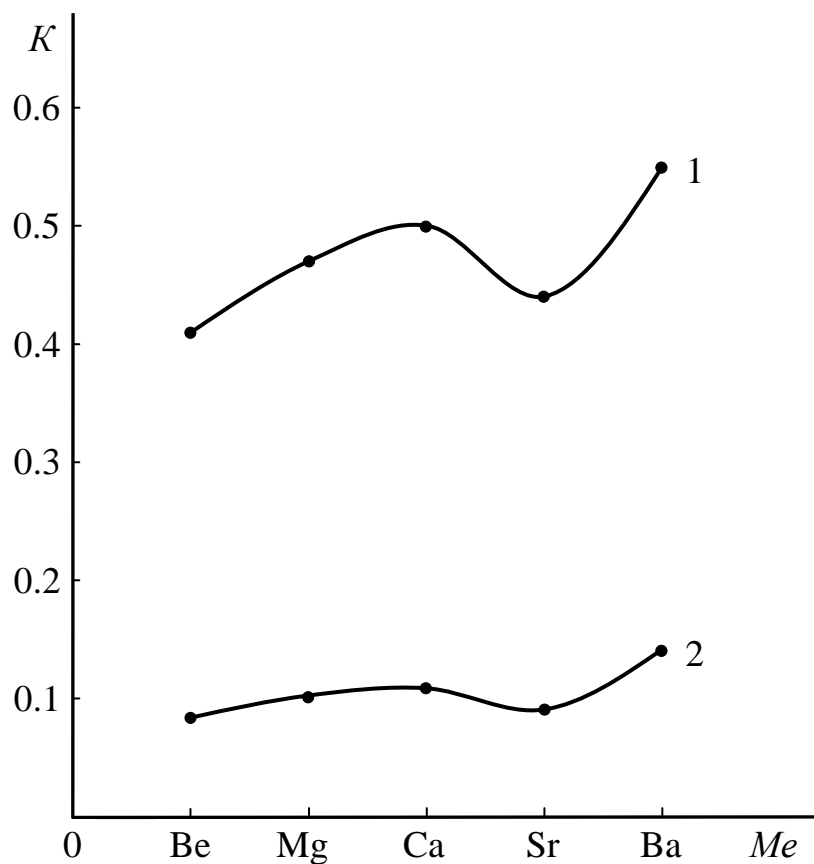


Рисунок 1.2. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих 0.01 мас.% элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы, в среде 0.3%-ного электролита NaCl.

Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием и щелочноземельными металлами, свидетельствует, что с ростом концентрации легирующих элементов питтингоустойчивость исходных цинк-алюминиевых сплавов увеличивается, о чем свидетельствует смещение потенциала питтингообразования в более положительную область значений. Наибольшей устойчивостью к питтинговой коррозии обладают сплавы в среде электролитов 0.03 и 0.3%-ного NaCl [57].

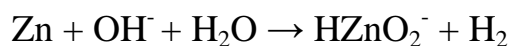
На основании выполненных исследований анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных элементами основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева, в кислой 0.001н (pH=3) HCl, нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и щелочной 0.001н (pH=10) NaOH средах авторами 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 [38-57].

1.2. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинка и его сплавов

Получение цинковых покрытий, как погружением в расплав, так и электроосаждением, является цинкованием. Электроосажденные покрытия несколько более пластичны, чем полученные из расплава; последние образуют на поверхности раздела с основным металлом хрупкие интерметаллические соединения железа с цинком (слой сплава). Скорость коррозии обоих покрытий сопоставимы, и только в горячей или холодной воде, а также в почвах покрытия, полученные из расплава, имеют меньшую склонность к образованию питтингов по сравнению с катаным цинком. Это различие либо обусловлено значениями потенциалов образующихся интерметаллических соединений, которые способствуют протеканию равномерной коррозии, либо свидетельствуют о благотворном влиянии железа, присутствующего в горячих цинковых покрытиях. В связи с этим показано, что сплав цинка с 5 или 8% Fe, менее склонен к

питтингообразованию в воде, чем чистый цинк. Горячая обработка оцинкованной стали, в результате которой в материале покрытия оказывается более 15% Fe, приводит к дальнейшему увеличению срока службы покрытий в промышленной атмосфере. Однако получаемый эффект не оправдывает чрезмерный затрат на проведения подобной обработки. Цинковые покрытия относительно стойки в сельской атмосфере, а также в морском воздухе, за исключением тех случаев, когда брызги морской воды достигают их поверхности. Проведенные в США испытания показали, что срок службы покрытия толщиной 0.03 мм составляет в сельских и пригородных районах- примерно 8 лет. С другой стороны, в промышленной атмосфере средний срок службы составлял только 4 года, что лишний раз указывает на чувствительность цинка к воздействию серной кислоты, содержащейся в загрязненном воздухе [1-4].

При кратковременных испытаниях в водных средах при комнатной температуре наименьшая скорость общей коррозии наблюдается в интервале $\text{pH}=7\div 12$. В кислых или сильнощелочных средах агрессивное воздействие обусловлено в основном выделением водорода. При $\text{pH}=12.5$ цинк быстро реагирует с образованием растворимых цинкатов согласно реакции



Цинковые покрытия достаточно эффективно защищают сталь от ржавления в морской воде, причем за один год службы расходуется слой цинка толщиной примерно 0,03мм. Таким образом, покрытие толщиной 0.13мм будет предохранять сталь от ржавчины в течение 4-5 лет [1-4].

Зачастую в аэрированной горячей воде при 60°C и выше происходит смена полярности находящихся в контакте цинка и железа; при этом цинк приобретает свойства, для коррозионностойкого, а не протекторного покрытия; следовательно, в этом случае цинковое покрытие способствует появлению питтингов на стали.

Пятнадцатилетие 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 [1-4].

Причина изменения полярности, по видимому заключается в образовании непроводящих пористых осадков гидроксида цинка или основных солей цинка в условиях, когда цинк является анодом по отношению к железу, и в образовании оксида цинка, когда цинк является катодом. Последнее соединение является полупроводником с электронной проводимостью. Следовательно, в азрированной воде пленка ZnO может работать как кислородный электрод, чей потенциал, как и в случае окарины на стали, положителен по отношению к цинку и железу [1-4].

Окисление жидкого цинка авторы [58, 59] проводили при температурах 743, 793, и 1003К. Показано, что с увеличением температуры скорость окисления сильно возрастает. Константа скорости окисления цинка при 743К составляет $5.83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычисленное значение кажущейся энергии активации по углу наклона прямых линий в координатах $\lg K - 1/T$ для Zn составляет 65.32 кДж/моль.

Окисление жидкого алюминия также проводилось при температурах 1003, 1053 и 1103. Отмечается, что с увеличением температуры наблюдается рост удельной массы образцы (g/s) в зависимости от времени. Процесс окисления жидкого алюминия интенсивно протекает в первые 20 минут и носит прямолинейный характер. В дальнейшем с формированием защитного оксидного слоя, состоящего в основном из оксида алюминия, процесс окисления затормаживается, и кривые приобретают параболический вид. Дальнейшее окисление до 60 минут не приводит к заметному росту удельной массы. Скорость окисления жидкого алюминия при температурах 1003 и 1103К составляет от $2.78 \cdot 10^{-4}$ до $5.83 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 70.12 кДж/моль [58, 59].

Кинетика окисления алюминиевых сплавов с цинком исследована на сплавах, состав которых приведен в таблице 1.6. Процесс окисления жидкого сплава, содержащего 2.5 мас.% цинка, изучали при температурах 973 и 1073К. В течение 15-20 мин при обоих температурах наблюдается интенсивное окисление,

которое в дальнейшем затормаживается. Скорость окисления изменяется от $2.22 \cdot 10^{-4}$ до $5.82 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации равняется 78.9 кДж/моль [58, 59].

Таблица 1.6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
жидких сплавов системы алюминий-цинк [59]

Состав сплавов, мас.%		Температура окисления	Истинная скорость окисления	Кажущаяся энергия активации окисления
Al	Zn	К	$\text{К} \cdot 10^{-6},$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	кДж/моль
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	

Окисление сплава, содержащего 5.0 мас.% цинка показывает, что процесс протекает по параболическому закону. Наибольший привес удельной массы данного сплава при 1073К составил 22 мг/см^2 , наименьший привес при 973К равняется 13 мг/см^2 . Истинная скорость окисления изменяется от $5.0 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации равняется 84.13 кДж/моль. Жидкий

сплав, содержащий 7.5 мас.% цинка, подвергали окислению при температурах 1023, 1073 и 1173К. Процесс окисления заканчивается к 25 минутам. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, приведенным от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K=g/s \cdot t$ составляет $3.88 \cdot 10^{-4}$, $5.56 \cdot 10^{-4}$ и $12.50 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при температурах 1023, 1073 и 1173К. Кажущаяся энергия активации, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg-1/T$, составляет 86.67 кДж/моль [58, 59].

Кинетические кривые окисления сплава, содержащего 10 мас.% цинка, показывают увеличение скорости окисления и соответственно, уменьшение кажущейся энергии активации по сравнению с сплавами, содержащими до 7.5 мас.% цинка. Если истинная скорость окисления при 973К составляет $4.44 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, то при температурах 1023 и 1073К она равняется $12.50 \cdot 10^{-4}$ и $13.53 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно [58, 59].

По полученным результатам построены изохроны окисления сплавов, соответствующие 10 и 25 минутам процесса окисления сплавов системы Al-Zn, которые показывают, что при содержании цинка в сплавах до 7.5 мас.% при температуре до 1073К окисляемость уменьшается. Дальнейшее увеличение концентрации цинка и рост температуры приводит к увеличению скорости окисления алюминиево-цинковых сплавов [58, 59]. Такой механизм, объясняется испарением цинка в процессе окисления при высоких температурах.

Для расшифровки продуктов окисления жидких сплавов системы алюминий-цинк авторы [58, 59] применяли методы ИКС и РФА. Рентгенофазовый анализ продуктов окисления свидетельствует, что плёнка, образующаяся на поверхности расплава, в основном состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оксида сложного состава $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$. Сложный оксид- $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ образуется и над расплавом, содержащим 2.5 мас.% цинка, хотя основной фазой является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В дальнейшем по мере увеличения содержания цинка в сплаве доля оксида сложного состава незначительно растёт (таблица 1.7).

Фазовый состав продуктов окисления сплавов
системы алюминий-цинк [59]

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

Оксид цинка ZnO (таблица 1.7) в продуктах окисления сплавов не обнаружен. При идентификации продуктов окисления сплавов системы алюминий-цинк методом ИКС, поглощений, относящихся к связям Zn-O, не обнаружено [58, 59].

Главным условием торможения процесса окисления является физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Во-первых, если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма металла или сплава, то следует ожидать получения не сплошной и пористой плёнки. В этом случае кислород может проникать в глубь, и окисление происходит, на канале пор ускоряя её. Если продукт окисления представляет собой твердые нелетучие вещества, они отлагаются на внешней поверхности образца, образуя оксидный слой. При отсутствии пористости диффузия протекает только через твердую фазу. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то

процесс подчиняется временному параболическому закону. Легирующий компонент, входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняет диффузию этого металла, тем самым замедляет общий процесс окисления [60-62].

При образовании слоев оксидов различного состава, чего следует ожидать при окислении цинк-алюминиевых сплавов, на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий. Этот градиент создает возможность диффузии металла и встречной диффузии кислорода через оксид. Из-за наличия вакансий облегчается диффузия ионов металла через оксидный слой к её поверхности, а диффузии кислорода в глубину оксидного слоя осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решётки или по границам зерен.

Наиболее существенное влияние на окисляемость сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$ оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрировано при сравнении исследованных цинк-алюминиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ). Введение в цинк-алюминиевые сплавы ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) приводит к росту скорости окисления. Для каждого из рассмотренных элементов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее сильное влияние на окисляемость исходных сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$ [63-67].

Для сравнения в таблицы 1.8 и 1.9 приведены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, легированных ЩЗМ, бериллием и магнием заимствованные из работ [65, 68-72]. Видно, что значение кажущейся энергии активации уменьшается от бериллия к магнию и от кальция к бария. Данная зависимость подтверждается величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов, которые приведены на рисунке 1.3. Анализируя полученные данные можно отметить, что изменение истинной скорости окисления сплавов находятся в зависимости от электронной структуры легирующих компонентов, кристаллической структуры сплавов, активностью компонентов сплавов, растворимостью 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 1.8

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 1.9

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	-	-

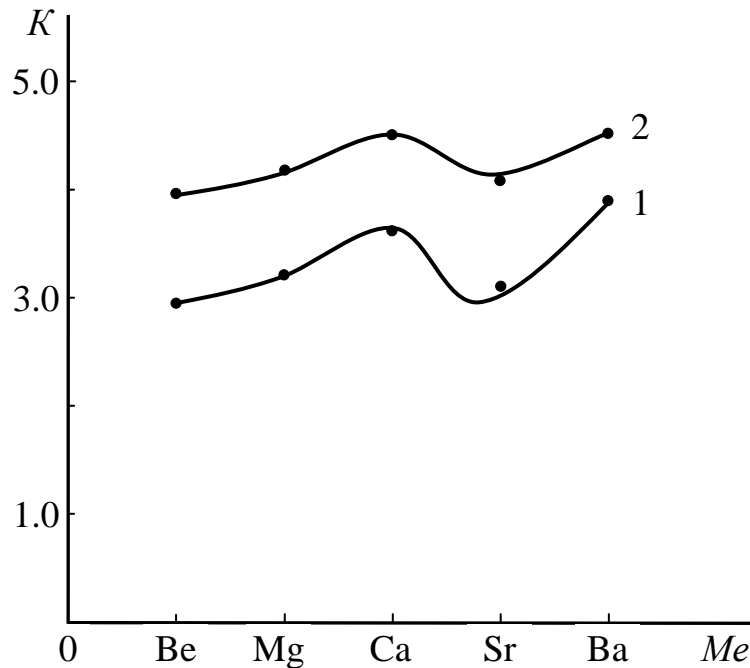


Рисунок 1.3. Зависимости истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих 0.005 мас.% элементов основной подгруппы II группы периодической таблицы.

Анализируя данные, полученные в результате экспериментального исследования процесса высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами основной подгруппы II группы периодической таблицы Д.И. Менделеева, в твердом состоянии и продуктов их окисления, авторами [63-72] 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 1.8, 1.9);
- 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÷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 [53];

– установлено, что продукты окисления сплавов в основном состоят из простых оксидов ZnO, Al₂O₃, BeO, MgO и сложных оксидов Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·BeO и Al₂O₃·MgO [53];

– 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÷0.05 мас.% Be, Sr и Mg), характеризуются низким значением истинной скорости окисления [53, 57].

Как известно, литейные сплавы Al-Zn были одним из первых алюминиевых сплавов, которые заменили сплавы Al-Cu и Al-Si. Электродный потенциал быстро снижается от обычной величины (-0,8%) ÷ (-0,85В) до -1,0 В у сплава Al-Zn (2%) и при дальнейшем увеличении легирования – до -1,1В, соответствующий чистому цинку. Ликвация цинка может привести к разбросу значений потенциала в пределах одного и того же сплава. Добавка цинка до 5÷6% снижает коррозионную стойкость алюминия в кислотах, но увеличивают стойкость в щелочах. Дисперсно твердеющие сплавы очень чувствительны к МКК и коррозии под напряжением [1].

Исследовано коррозионно – электрохимическое поведение сплавов системы Al-Zn (до 7%) в среде 3%-ного раствора NaCl. Установлено, что увеличение концентрации цинка в алюминии приводит к смещению потенциала свободной коррозии в более отрицательную область, аналогично смещаются также $E_{п.о.}$ и $E_{рп.}$. Наиболее стабильными и воспроизводимыми величинами являются $E_{н.п.}$ и $E_{п.п.}$ [58, 59, 73].

Потенциал свободной коррозии находится в пассивной области (между $E_{п.п.}$ и $E_{п.о.}$). Оценку стойкости можно привести применяя одну из характеристик питтингостойкости $\Delta E_{п.о.}$, которая определяется $\Delta E_{п.о.} = E_{п.о.} - E_{св.кор.}$. Уменьшение величины $\Delta E_{п.о.}$ для исследуемых сплавов системы Al-Zn в среде 3%-ного

раствора NaCl от 0,261В для чистого алюминия до 0,055В для сплава Al-Zn (7%) свидетельствует о снижении способности сплавов к самозалечиванию, возникающих в результате питтинговых поражений [58, 59, 73].

Таким образом, добавка цинка ухудшает показатель питтингоустойчивости алюминия и это сопровождается ухудшением устойчивости сплавов к электрохимической коррозии, так как плотность токов начала пассивации и полной пассивации у сплавов несколько больше, чем у нелегированного металла.

Для исследования кинетики формирования оксидной плёнки на сплавах алюминия с цинком в зависимости от содержания цинка авторами [58, 59, 73] были выбраны сплавы, содержащие 0,005; 0,05; 0,1 и 2,5 мас.% легирующего компонента. Изменение потенциала коррозии сплавов в среде 3%-ного раствора хлорида натрия фиксировалось в течение двух часов. Отмечено смещение потенциала в положительную область, что характеризует динамику формирования защитной оксидной плёнки, которая завершается к 30-40 минутам и мало зависит от химического состава сплавов (таблица 1.10) [59].

Таблица 1.10

Изменение потенциала свободной коррозии сплавов системы Al-Zn от времени в среде 3%-ного раствора NaCl [59]

время, мин.	содержание цинка в алюминии, мас.%			
	0,005	0,05	0,10	2,50
0,5	1,100	1,120	1,146	1,200
1,0	1,082	1,097	1,121	1,160
5,0	1,069	1,080	1,102	1,140
10	1,056	1,067	1,086	1,124
20	1,045	1,056	1,072	1,110
30	1,037	1,048	1,060	1,092
40	1,028	1,042	1,056	1,085
50	1,024	1,038	1,050	1,081
60	1,022	1,036	1,048	1,078

Авторами [58, 59, 73] исследован сплав на основе алюминия (99.7%) с добавкой цинка. Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые снимали при скорости смещения потенциала $5 \cdot 10^{-4}$ В/с в деаэрированном и аэрированном растворах 3%-ного NaCl. Деаэрацию раствора осуществляли азотом высокой чистоты в течение 30 минут.

Влияние цинка на анодные поляризационные кривые алюминия в деаэрированном 1М растворе NaCl (рН 3) при $t=40^{\circ}\text{C}$ приведено в работе [1], в виде зависимости потенциала (мВ) от плотности тока ($\text{мкА}/\text{см}^2$). Для кривых алюминиевых сплавов легированных 0,25 и 0,50% Zn характерно наличие двух потенциалов, более положительный из которых соответствует зарождению локального растворения, а более отрицательный – быстро развивающейся равномерной коррозии.

Исследование системы алюминий-цинк [1, 37, 59] выполнено для определения коэффициентов дифференц-эффекта в зависимости от содержания цинка до 85% (таблица 1.11).

Анодная кривая сплава Al-Zn (0,75%) по форме аналогична кривой чистого алюминия, но располагалась в более узкой области потенциалов [59]. При увеличении содержания Zn в Al потери массы образцов после испытаний погружением возрастали и в растворе 1 м NaCl (рН 8) при $t=40^{\circ}\text{C}$ составляли:

Zn, %	0	0,25	0,50	0,70
ΔM , $\text{мг}/\text{см}^2$	0,14	0,16	0,18	0,28

При подкислении раствора до рН 3 потери массы алюминия оставались в тех же пределах, что и при рН 8, и только при содержании 0,7% достигали $0,33 \text{ мг}/\text{см}^2$.

На этой системе отрабатывалась методика исследований и определялась степень точности эксперимента. Полученные данные по трём параллельным опытам, показали, что ошибка опыта не превышает 5% [1, 37, 59].

Поляризационные кривые компонентов сплавов показывают, что в связи с лёгкой катодной поляризуемостью алюминиевых компонентов потенциал сплава устанавливается на уровне потенциала цинка. Наблюдается аналогичная картина

фактически, из поляризационной диаграммы следует, что скорость коррозии сплава определяется площадью поверхности, занятой цинком, что и было подтверждено при анализе зависимости скорости коррозии сплава от объёмной концентрации цинка [1, 37, 59].

Таблица 1.11

КПИ сплавов алюминий-цинк в морской воде при работе пары
протектор-сталь (1:50) за 600 часов

Zn, масс.	кол-во электродо	внешний ток,	потеря массы,	скорость коррозии	скорость коррози	КПИ, %
5,0	792	1,32	0,0987	0,458	1,316	96,0
	942	1,57	0,1246	0,577	1,658	94,7
	870	1,116	0,0904	0,450	1,293	86,3
25,0	680	1,088	0,1240	0,537	1,311	83,0
	604	0,966	0,1314	0,570	1,732	56,1
	971	1,554	0,1597	0,853	2,083	74,6
31,6	850	1,416	0,2023	0,940	2,161	65,5
	954	1,590	0,2066	0,9565	2,199	72,3
	1227	2,045	0,2673	1,2375	2,845	71,9
50,0	768	1,2288	0,2050	0,937	1,781	67,0
	909	1,454	0,1967	1,090	2,071	70,2
	809	1,294	0,2356	1,080	2,052	63,1
70,0	593	0,950	0,2556	1,137	1,669	56,9
	571	1,075	0,2504	1,084	1,591	67,6
	464	0,7435	0,2294	0,920	1,350	55,1
83,0	388	0,622	0,2541	0,994	1,180	52,7
	441	0,7067	0,2524	0,988	1,173	60,2
	427	0,6840	0,2604	1,018	1,208	56,6

Определение коэффициента дифференц - эффекта проводилось как при гальваностатических испытаний, так и при работе гальванопар [1] . Как для чистого алюминия, так и для сплава Al- Zn (5%), КДЭ оказался отрицательным и

составлял 5%, соответствующий КПИ металла находился в пределах 94-99% (таблица 1.12).

Таблица 1.12

Значения КПИ и КДЭ сплавов алюминий-цинк в 3%-ном NaCl

(количество пропущенного электричества $0.144 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{м}^2$)

состав сплава, мас.%	время опыта, ч.	плотность тока, $\text{А}/\text{м}^2$	потеря массы, $\text{г}/\text{м}^2\text{ч}$	I , $\text{а}/\text{м}^2$	i_c , $\text{а}/\text{м}^2$	КПИ, %	КДЭ, %
1	2	3	4	5	6	7	8
Al	96	0	0,0118	-	0,0352	-	-
	96	0	0,0157	-	0,0468	-	-
	96	1,5	0,548	1,634	0,134	91,8	-5,8
	96	1,5	0,545	1,625	0,125	92,3	-5,98
Al	48	3,0	1,081	3,220	0,220	93,2	-6,16
	48	3,0	1,107	3,300	0,300	90,9	-8,44
	24	6,0	2,130	6,350	0,350	94,5	-5,05
	24	6,0	2,109	6,290	0,290	95,4	-4,24
	96	0	0,0055	-	0,0158	-	-
	96	0	0,1017	-	0,2921	-	-
	96	1,5	0,719	2,065	0,565	72,6	-18,20
	96	1,5	0,688	1,976	0,476	75,9	-30,86
Al-5Zn	48	3,0	1,344	3,861	0,861	81,96	-18,96
	48	3,0	1,387	3,697	0,697	81,30	-22,71
	24	6,0	2,325	6,679	0,679	94,78	-11,05
	24	6,0	2,386	6,769	0,769	88,88	-7,95
	96	0	0,3759	-	0,7142	-	-
	96	0	0,4069	-	0,7731	-	-
	96	1,5	1,296	2,462	0,962	60,8	-16,50
	96	1,5	1,486	2,728	1,228	54,9	-30,30
Al-50Zn	48	3,0	2,563	4,872	1,872	61,57	-36,6
	48	3,0	2,560	4,866	1,860	61,65	-38,4
	24	6,0	4,709	8,952	2,950	67,02	-37,3
	24	6,0	4,980	9,460	3,46	63,42	-44,8
	24	6,0	4,709	8,952	2,950	67,02	-37,3
	24	6,0	4,980	9,460	3,46	63,42	-44,8

Также известно, что сплавы на основе цинка и алюминия широко используют как в природе в качестве анодного защитного покрытия стальных изделий и конструкций, так и в производстве коррозионностойких материалов [74-81].

Увеличение концентрации цинка в алюминий приводит к смещению стационарного потенциала в более отрицательные значения. Потенциалы коррозии алюминиево-цинковых сплавов незначительно отличаются друг от друга. С увеличением содержания цинка в алюминии в область отрицательных потенциалов смещаются также потенциалы питтингообразования и репассивации (таблица 1.13) [37, 59].

Таблица 1.13

Анодные характеристики сплавов системы Al-Zn

Содержание Zn в Al, мас%	Электрохимические потенциалы					Плотность тока	
	-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0	0,991	1,750	1,400	0,680	0,730	0,80	0,20
0,005	1,021	1,750	1,300	0,780	0,770	0,88	0,28
0,01	1,025	1,750	1,300	0,720	0,770	0,90	0,30
0,05	1,035	0,750	1,300	0,720	0,770	0,92	0,32
0,1	1,048	0,750	1,300	0,890	0,910	0,94	0,33
0,4	1,068	0,750	1,300	0,900	0,920	0,96	0,33
0,8	1,071	1,750	1,300	0,900	0,930	1,03	0,36
1,0	1,075	1,750	1,300	1,020	1,150	1,11	0,36
2,5	1,078	1,750	1,300	1,030	1,150	1,19	0,36
5	1,082	1,750	1,300	1,030	1,200	1,24	0,38
7	1,085	1,750	1,300	1,030	1,200	1,27	0,38

Для активации цинк-алюминиевых сплавов авторами [37, 59, 73, 82-86] были выбраны такие известные активирующие металлы, как галлий и индий, содержание которых в сплавах составляло 0,005; 0,05 и 0,5 мас.% (таблица 1.14).

Видно, что добавки галлия и индия значительно смещают в отрицательную область потенциал коррозии алюминиево-цинковых сплавов в среде 3% NaCl.

Таблица 1.14

Электрохимические характеристики сплавов систем
Al-Zn-Ga и Al-Zn-In в среде 3% раствора хлорида натрия

Хим. состав сплавов (Al - остальное), мас%			Электрохимические характеристики					
			-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
Zn	Ga	In	В				мА/см ²	
0,05	0,005	-	1,106	1,720	0,800	0,810	0,52	0,10
0,5	0,05	-	1,236	1,720	0,980	0,983	1,35	0,16
1,0	0,5	-	1,319	1,720	0,990	0,996	1,36	0,20
0,05	-	0,005	1,018	1,730	0,980	0,990	0,56	0,16
0,5	-	0,05	1,286	1,750	0,988	0,997	0,78	0,60
1,0	-	0,5	1,323	1,770	0,998	0,999	1,30	0,64
Al			1,274	1,750	0,680	0,730	0,80	0,20
Al+0,05 мас% Zn			1,275	1,750	0,720	0,770	0,92	0,32
Al+1,0 мас% Zn			1,275	1,750	1,020	1,150	1,11	0,36

Так, если стационарный потенциал сплава алюминия с 1 мас.% Zn равен -1,274 В, то при добавке 0,5 мас.% Ga к этому сплаву он составляет -1,319 В, а при добавке 0,5% In равняется -1,323 В. Смещение стационарного потенциала в отрицательную область сопровождается значительным увеличением плотности тока начала пассивации, как при легировании галлием (от 0,52 до 1,36 мА/см²), так и при легировании индием (от 0,56 до 1,30 мА/см²). В обоих случаях не наблюдается значительного увеличения плотности тока полной пассивации [59].

Таким образом, можно заключить, что в опытах анодного растворения алюминиево-цинковых сплавов [37] показано, что коэффициент отрицательного дифференциального эффекта (ОРЭ) составляет 10-15%. Для сплавов с более высоким содержанием цинка (до 50%) наблюдается повышение ОРЭ до 40%. Анализ зависимости скорости коррозии от концентрации компонента для сплавов с заметным отличием удельных весов (для Al-2,7 г/см³, а для Zn-7,14 г/см³) показал, что скорость коррозии прямо пропорциональна объёмному проценту компонента, тогда как процент по массе не позволяет выявить данного влияния компонента.

1.3. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования

Изделия, конструкция и сооружения из металла составляют наиболее значительную и ценную часть основных производственных фондов любой промышленно развитой страны, и их защита от коррозии позволяет снизить экономические потери от коррозии и обеспечивает дальнейший технический прогресс. Знание основных закономерностей взаимодействия компонентов в сплавах дают оценить те или иные возможности прогнозировать свойства сплавов и определить области их использования.

Элементы II и III группы периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева и сплавы с их участием находят широкое применение во многих отраслях промышленности. Сплавы цинка и алюминия являются основой многих коррозионностойких сплавных протекторов и покрытий.

Анализ литературных данных показывают, что различные свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с некоторыми элементами периодической таблицы исследованы, хотя эти сплавы находят применение при разработке защитных покрытий стальных конструкций и изделий из них. Данные о высокотемпературной и электрохимической коррозии сплава Zn+0.5% Al с галлием, индием и таллием в литературе практически отсутствуют.

Расширение областей применения сплавных протекторов и покрытий на основе цинка и алюминия, особенно в агрессивных различных средах, требует систематических исследований коррозионно-электрохимических свойств данных сплавов с участием ряд активных элементов периодической таблицы, с целью повышения коррозионной стойкости стальных материалов и изделий.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что исследование коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, индием и таллием, предназначенного в качестве анодного протектора для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений, является актуальной задачей и имеют как фундаментальный, так и прикладной характер.

ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Zn+0.5% Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов

Основой разработки новых сплавов на основе цинка и алюминия, совершенствования технологии производства и улучшения их свойств является развитие фундаментальных научных металлургических исследований наряду с решением технологических задач. Важным интересом к легированным сплавам, прежде всего, обусловлен возможностью значительного улучшения, а иногда принципиального изменения технологических свойств известных материалов.

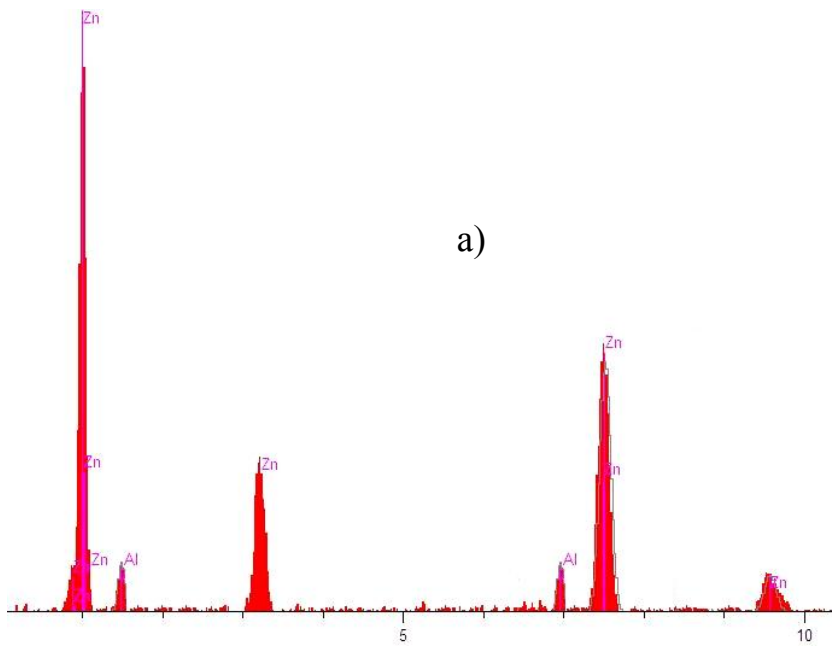
В качестве исходного материала использовали цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и легирующие элементы марок Ga-00 (галлий), In-00 (индий) и Tl-00 (таллий). Из указанных металлов были получены сплавы в корундовых тиглях, в печи электрического сопротивления, в интервале температур 650–750 °С. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. После выдержки до нескольких минут при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Перед исследованием образцы сплава очищали от образующегося оксида. Химический состав указанных сплавов исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея), принцип работы которой описан в работах [5, 87, 88]. Характеристики данного прибора приведены в таблице 2.1.

Выборочно, как пример на рисунках 2.1 и 2.2 представлено интенсивность дифракционных линий компонентов сплава Zn+0.5%Al, легированного элементами подгруппы галлия. Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают соответствия заданных и полученных составы исследуемых сплавов. Точность определения содержания легирующего компонента (Ga, In, Tl) сплава (Zn+0.5%Al) составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины.

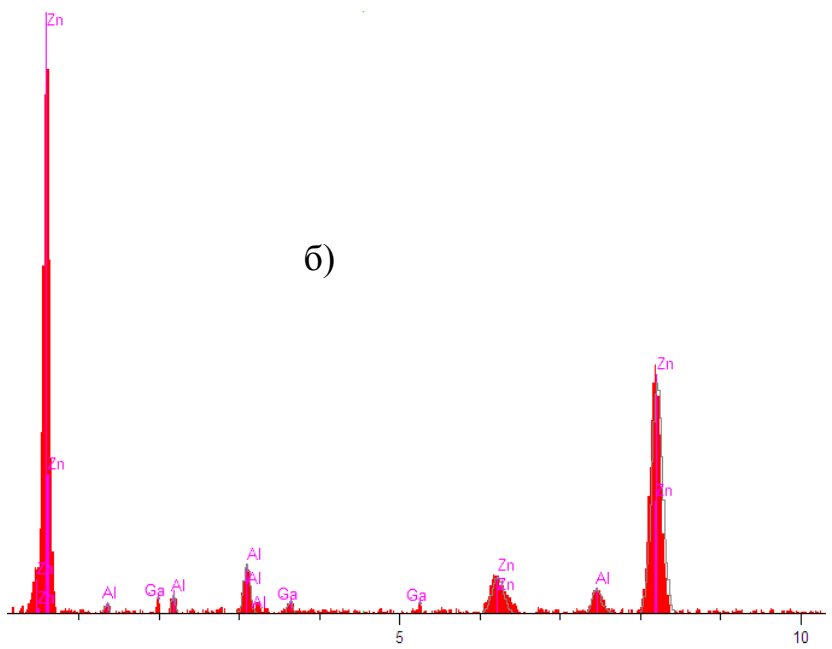
Характеристики сканирующего электронного микроскопа
SEM серии AIS2100

<i>Наименование</i>	<i>Характеристики</i>
Разрешение в режиме высокого вакуума	3.0 нм (30 кВ), 8.0 нм (3 кВ), 15.0 нм (1кВ)
Разрешение в режиме низкого вакуума	4.0 нм (30 кВ)
Увеличение	От x8 до x300 000 (при 11 кВ или выше)
	От x5 до x300 000 (при 10 кВ или ниже)
Предустановленное увеличение	Пятишаговое, настраиваемое
Набор управляющих меню пользователя	Оптика, столик образца, режим изображения, давление LV, стандартный набор
Режим изображения	Во вторичных электронах, «состав», «топография», темное поле
Ускоряющее напряжение	От 0.5 кВ до 30 кВ
Катод	LaB ₆ юстированный в заводских условиях
Электронная пушка	Автоматизированная, с ручной коррекцией
Конденсор	Зум-конденсор
Апертура объектива	3-х стадийная, с тонкой настройкой по XY
Память стигматора	Встроенная
Электрический сдвиг изображения	± 50 мкм, (WD=10 мм)

<i>продолжение таблицы 2.1</i>	
Автоматические функции	Фокус, яркость, контраст, стигматор
Объектив	Сверхконический объектив
Столик для образцов	Эвцентрический, наклон от -10° до 90°
Привод столика	Опционально (2-х, 3-х и 5-ти осевой)
Навигация	Два изображения
Замена образцов	Выдвиганием сбоку
Максимальный размер образца	150 мм в диаметре
Компьютер	IBM PC/AT совместимый
Операционная система	MS Windows XP, 7
Монитор	Жидкокристаллический, 15", 17" 1 или 2
Размер изображения	640x480, 1280x960, 2560x1920 пикселей
Вывод полноразмерного изображения	Встроенный
Реперные изображения	Два
Псевдоокрашивание	Встроенное
Количество выводимых изображений	Два изображения, четыре изображения
Цифровое увеличение	Встроенное
Двойное увеличение	Встроенное
Сетевой интерфейс	Ethernet
Формат изображений	BMP, TIFF, JPEG
Автоматическое архивирование	Встроенное
Программа SMile View	Встроенная
Вакуум система	Полностью автоматизированная
Переключение вакуум систем	Через функции меню, менее 1 минуты
LV давление	От 1 до 270 Pa
JED-2300 EDS	Встроенный



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/	Line	Elt.
	wt%.	0.503	1.433	57.21	Ka	Al
	wt%.	99.497	11.428	324.51	Ka	Zn
Total	wt%.	100.00				



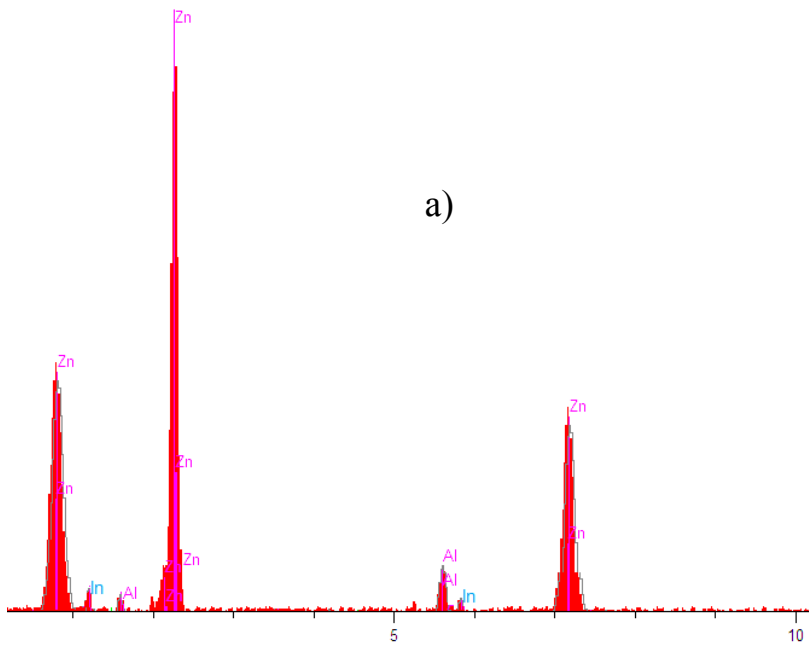
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	0.500	0.001	46.51	Ka	Al
	wt%.	98.502	15.127	431.75	Ka	Zn
	wt%.	0.998	1.832	13.74		Ga
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

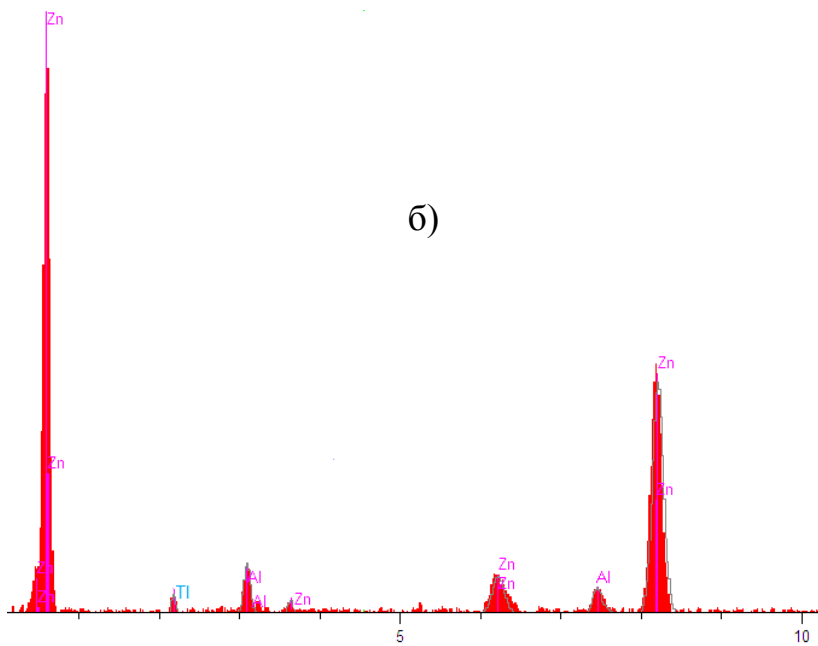
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.1. Дифракционные линии компонентов сплава Zn+0.5%Al (а) и легированного сплава, содержащего 1.0 мас.% галлий (б).



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	0.500	0.001	15.256	K α	Al
	wt%	99.400	8.587	517.76	K α	Zn
	wt%	0.100	0.001	9.78	K α	In
Total	wt%	100.000				



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	0.499	16.806	29.47	K α	Al
	wt%	99.404	19.688	578.98	K α	Zn
	wt%	0.097	3.104	8.65	K α	Tl
Total	wt%	100.000				

kV 20.0

Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.2. Дифракционные линии компонентов сплава Zn+0.5%Al, содержащего по 0.1 мас.% индий (а) и таллий (б).

2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Ускоренные темпы развития большинства отраслей промышленности, разработка современных технологических процессов, протекающее в агрессивных средах, предъявляют к литейным и промышленным материалам на основе цинка и алюминия очень высокие требования. В процессе эксплуатации различных изделий из стали и сплавов, вследствие электрохимического или химического взаимодействия их с окружающей средой происходит, безусловно, коррозия. Следовательно, установление причин коррозионного разрушения позволяет правильно выбрать метод защиты стали и сплавов.

Разнообразие условий среды требует использования массовых средств для определения коррозионной стойкости в случаях, как лабораторного исследования, так и практических испытаний. Результаты коррозионных испытаний должны дать возможность сделать заключение о коррозионном поведении того или иного металла или сплава в эксплуатационных и технологических условиях.

Коррозионно-электрохимические методы, именно потенциостатические, применяют для изучения коррозии металлов и сплавов. При помощи этих методов удалось получить информацию столь большой ценности, что её смело можно отнести к наиболее существенным достижениям коррозионной науки. С применением данных методов стало возможным оценить роль электродного потенциала в поведении исследуемого сплава при пассивации и в пассивном состоянии. Оказалось, что зависимость скорости растворения от потенциала является важнейшей коррозионной характеристикой сплава, которая может быть использована как для предсказания его коррозионной стойкости, так и для выбора способа защиты в заданных условиях [5, 36, 89-93].

Таким образом, потенциостатический метод используют при изучении анодного поведения и пассивации металлов и сплавов, определении энергии активации электрохимических реакций. Электродная реакция, протекающая в стационарных условиях, может контролироваться не только электрохимическими или другими активационными стадиями, но и транспортировкой реагентов. В

последнем случае получить надежные сведения о строении межфазной границы, о механизме и кинетике разряда также удастся с помощью потенциостатических методов исследования. При изучении зависимости электрохимических параметров, например потенциала или тока от времени, либо при измерении сдвига по фазе между перенапряжением и плотностью тока можно найти величины активных и емкостных элементов эквивалентной электрической схемы, характеризующие свойства электрохимической системы, например потенциостатические (задают программу φ и регистрируют зависимость i от t).

Разогревая печь электрического сопротивления до 750°C , расплавляли Zn и Al, затем вводили легирующие элементы (Ga, In, Tl). Из каждой плавки отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм, нижняя часть, которых покрывалась коррозионностойким лаком, что позволяло во всех образцах исследовать одинаковую, подготовленную площадь поверхности сплава. Поскольку исходное состояние поверхности электрода во многих случаях сказывается на его коррозионно-электрохимическом поведении не менее сильно, чем составы сплава и электролита и другие основные условия эксперимента, что соответственно выбор способа предварительной подготовки поверхности исследуемого электрода является одним из решающих и отнюдь не простых факторов при потенциостатических и других электрохимических измерениях. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимического поведения цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, индием и таллием, проводилось в среде электролита 0.03, 0.3, 3%-ного NaCl со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1 по методике, описанной в работах [5, 36, 94]. Схематическое изображение последовательности операций по снятию полной поляризационной кривой на примере сплава Zn+0.5%Al, легированного 0.05 мас.% галлием представлено на рисунке 2.3.

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала, установившегося при погружении до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (кривая I). Затем образцы

поляризовали в обратном направлении до потенциала – 1400 В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава (кривые II, III). Наконец, образцы поляризовали в положительном направлении (кривые IV), получив потенциодинамические поляризационные кривые вышеуказанных сплавов (рисунок 2.3), далее по кривым определяли электрохимические потенциалы исследуемых сплавов. Экстраполяция катодных кривых проводилась до потенциала $-1.400 \div -1.600$ В. Плотности тока коррозии сплавов определяли по катодной кривой с учётом наклона тафелевской прямой (b_k) [5, 36, 94]. Расчёт плотности тока коррозии (i , A/m^2) проводили по следующим уравнениям:

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

где: S – рабочая поверхность круглых образцов, m^2 ; I – сила тока коррозии, А.

Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, находимой по формуле: $K = i_{корр.} \cdot k$, где k – электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка равно 1.22, г/А·час.

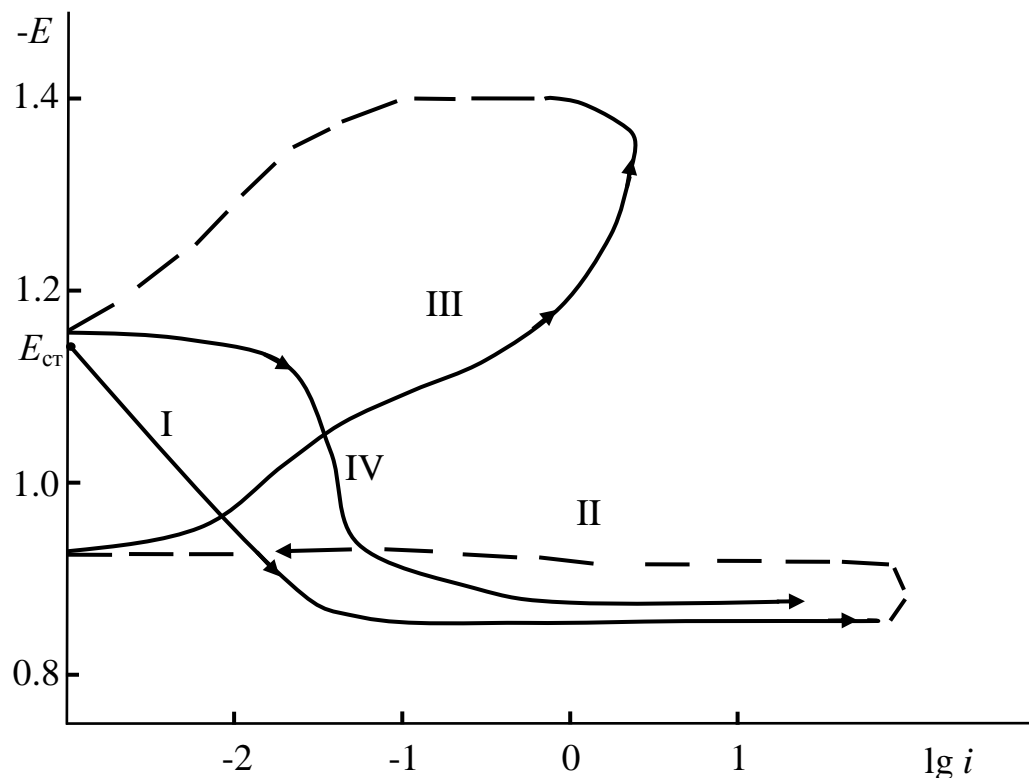


Рисунок 2.3. Потенциодинамическая поляризационная кривая сплава Zn+0.5%Al, содержащего 0.05 мас.% галлия, в среде электролита 0.3%-ного NaCl.

E – потенциал (В), i – плотности тока ($A \cdot m^{-2}$).

2.3. Коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием

Механизм действия легирующих элементов на анодные свойства цинка и его сплавов различен, и не всегда возможно без экспериментальных данных определить, какой из механизмов является преобладающим. Известно, что на поверхности цинка и его сплавах фазовый защитный слой достигает значительной толщины, который и становится электродный потенциал определяющей электрохимической системой по отношению к компонентам электролита, участвующим в электродных процессах.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn+0.5%Al с галлием различной концентрации проводилось в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) в электролите 3; 0.3 и 0.03%-ном NaCl. Результаты исследования показывают, что бестоковый ($-E_{св.корр.}$, В) потенциал коррозии, как для цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, так и для легированных галлием сплавов, во времени смещается в положительную область по мере выдержки в электролите NaCl различной концентрации. Зафиксировано, что формирование защитного оксидного слоя завершается к 35 минут от начала погружения образцы сплавов в электролит, и мало зависит от их химического состава (таблица 2.2).

Анодные ветви поляризационных кривых легированных цинк-алюминиевых сплавов галлием в электролите NaCl различной концентрации (рисунки 2.4-2.6) показывают, что потенциодинамические кривые, относящиеся к легированным сплавам галлием располагаются правее кривой сплава Zn+0.5%Al, то есть скорость анодной коррозии сплавов несколько больше, чем у базового сплава в начальном этапе растворения, во всех исследованных средах. Положительное действие галлия на анодные свойства сплава Zn+0.5%Al не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами коррозии. Стойкость данного сплава также зависит от изменения и модифицирования его структуры при легировании третьим компонентом, то есть от величины кристаллов сплавов.

Изменения потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, во времени в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание галлия в сплаве, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.005	1.070	1.068	1.067	1.065	1.062	1.061	1.061	1.061
	0.01	1.115	1.114	1.110	1.102	1.098	1.085	1.085	1.085
	0.05	1.130	1.122	1.118	1.108	1.100	1.097	1.097	1.097
	0.1	1.145	1.143	1.134	1.126	1.112	1.105	1.105	1.105
	0.5	1.062	1.060	1.054	1.050	1.047	1.045	1.045	1.045
	1.0	1.044	1.043	1.040	1.037	1.033	1.031	1.031	1.031
0.3	-	1.019	1.016	1.011	1.010	1.008	1.007	1.007	1.007
	0.005	1.123	1.121	1.118	1.118	1.116	1.115	1.115	1.115
	0.01	1.153	1.152	1.150	1.147	1.142	1.133	1.133	1.133
	0.05	1.167	1.165	1.160	1.150	1.148	1.145	1.145	1.145
	0.1	1.112	1.110	1.108	1.105	1.100	1.098	1.098	1.098
	0.5	1.098	1.095	1.092	1.089	1.086	1.080	1.080	1.080
	1.0	1.088	1.088	1.086	1.082	1.079	1.075	1.075	1.075
3	-	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.005	1.191	1.190	1.187	1.181	1.177	1.173	1.173	1.173
	0.01	1.197	1.196	1.194	1.190	1.190	1.188	1.188	1.188
	0.05	1.214	1.212	1.212	1.207	1.203	1.200	1.200	1.200
	0.1	1.208	1.207	1.200	1.198	1.197	1.195	1.195	1.195
	0.5	1.174	1.172	1.170	1.168	1.162	1.160	1.160	1.160
	1.0	1.168	1.167	1.161	1.157	1.151	1.145	1.145	1.145

Легирование сплава Zn+0.5%Al галлием в пределах изученной концентрации (0.01-1.0 мас.%) способствует смещению потенциалов коррозии,

питтингообразования и репассивации сплавов в отрицательную область. Потенциалы коррозии сплавов незначительно отличаются друг от друга. Характер изменения потенциала от состава компонентов тройных сплавов соответствует установленным значениям, то есть с ростом содержания легирующего компонента в исходном сплаве в область отрицательных потенциалов смещаются все исследуемые электрохимические потенциалы (таблица 2.3).

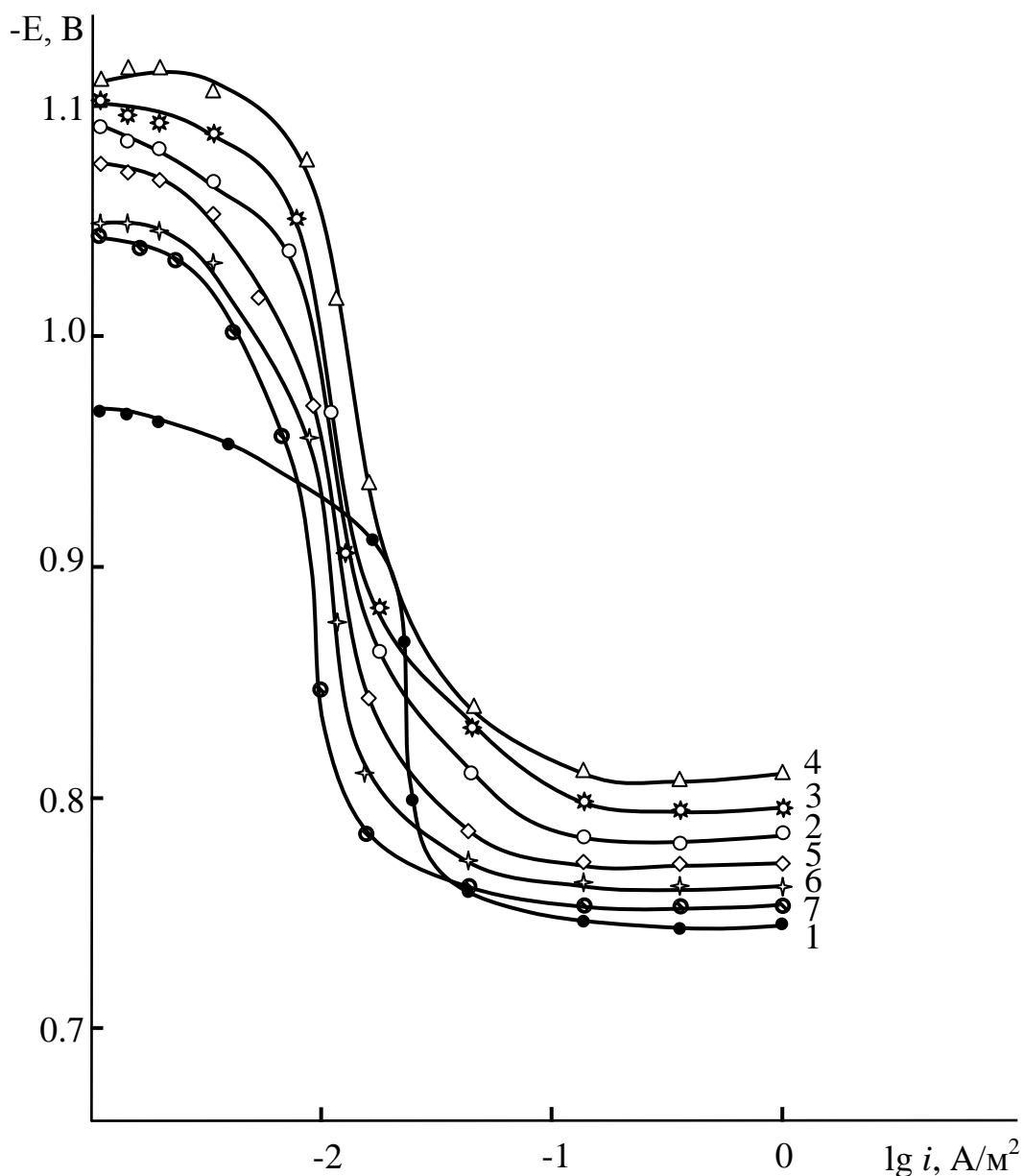


Рисунок 2.4. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего галлий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 0.03%-ного NaCl.

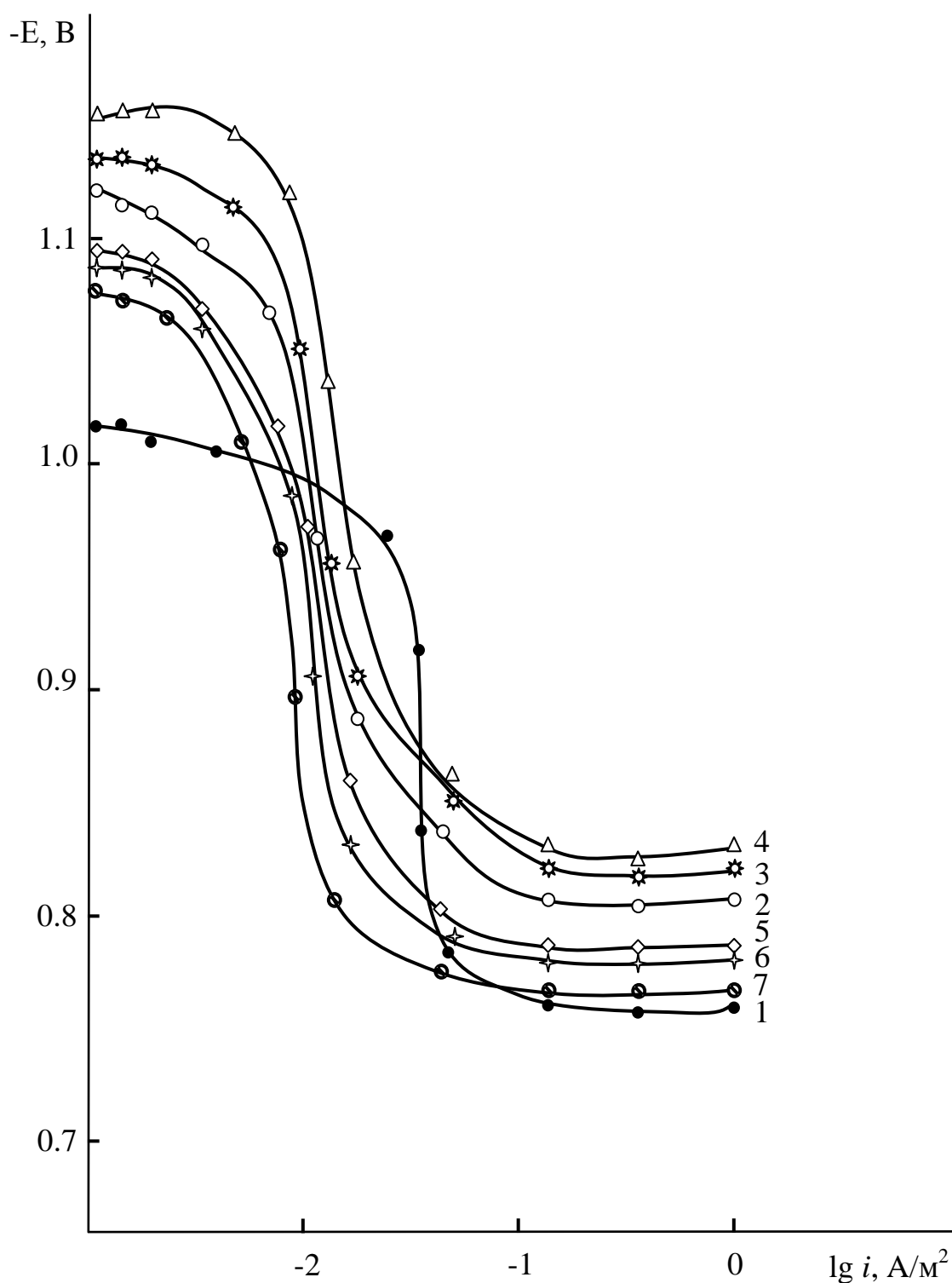


Рисунок 2.5. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего галлий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 0.3%-ного NaCl.

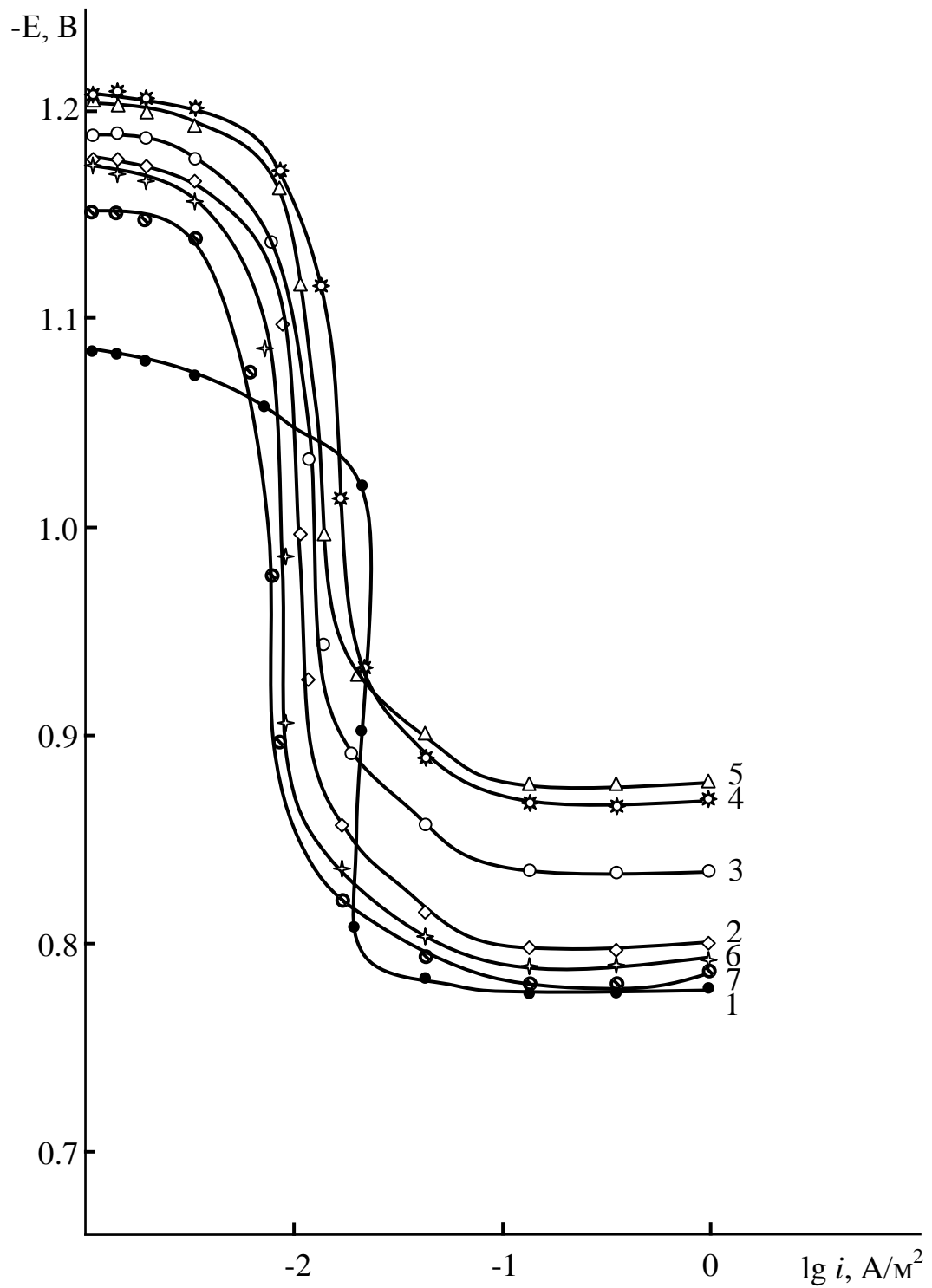


Рисунок 2.6. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего галлий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание галлия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						A/м ²	г/м ² · ч
0.03	-	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.005	1.061	1.075	0.785	0.783	0.013	0.16
	0.01	1.085	1.091	0.795	0.785	0.008	0.10
	0.05	1.097	1.110	0.810	0.827	0.007	0.09
	0.1	1.105	1.103	0.771	0.811	0.010	0.12
	0.5	1.045	1.045	0.760	0.773	0.015	0.18
	1.0	1.031	1.048	0.753	0.760	0.017	0.21
0.3	-	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.005	1.115	1.123	0.808	0.804	0.019	0.23
	0.01	1.133	1.135	0.824	0.818	0.015	0.18
	0.05	1.145	1.155	0.902	0.925	0.011	0.13
	0.1	1.098	1.095	0.785	0.831	0.017	0.21
	0.5	1.080	1.088	0.780	0.800	0.021	0.25
	1.0	1.075	1.077	0.765	0.787	0.023	0.28
3	-	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.005	1.173	1.176	0.800	0.841	0.021	0.25
	0.01	1.188	1.188	0.835	0.863	0.016	0.20
	0.05	1.200	1.207	0.875	0.870	0.014	0.17
	0.1	1.195	1.203	0.870	0.887	0.018	0.22
	0.5	1.160	1.173	0.795	0.835	0.024	0.29
	1.0	1.145	1.153	0.790	0.820	0.027	0.33

Оценка стойкости сплавов цинка с алюминием и галлием к питтинговой коррозии может быть осуществлена путём сопоставления значений стационарных потенциалов свободной коррозии и питтингообразования в одних и тех же условиях исследований (рисунки 2.7 и 2.8). Оценку стойкости можно провести применяя одну характеристик питтингостойкости $\Delta E_{п.о.}$, то есть $\Delta E_{п.о.} = E_{п.о.} - E_{св.корр.}$. Например, в данном случае увеличение величины питтингостойкости для исследованных сплавов системы Zn-Al-Ga в среде 0.3%-ного электролита NaCl от 0.247 В для исходного сплава Zn+0.5%Al до 0.315 В для легированного сплава с 0.05 мас.% галлием свидетельствует об улучшении коррозионной стойкости, то есть способности сплавов к самозалечиванию возникающих в результате коррозии питтинговых поражений. Следовательно, можно констатировать, что добавки галлия в диапазоне изученной концентрации улучшают показатель анодной устойчивости сплава Zn+0.5%Al (таблица 2.3).

Стационарные потенциалы легированных цинк-алюминиевых сплавов находятся в области между потенциалами полной пассивации и потенциалами питтингообразования, то есть в пассивной области. По мере увеличения легирующего компонента в сплаве Zn+0.5%Al потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов смещаются в отрицательную область, и данная закономерность сохраняется для всех исследованных составов сплавов по сравнению с данными для исходного цинк-алюминиевого сплава. Величины потенциалов питтингообразования и свободной коррозии исследуемых сплавов по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите смещаются в более отрицательную область, особенно в среде 3%-ного NaCl (рисунки 2.7 и 2.8).

Из рисунка 2.9 видно, что во всех исследованных средах с ростом концентрации легирующей добавки (Ga) наблюдается снижение скорости коррозии базового сплава (Zn+0.5%Al), то есть легированные сплавы по коррозионной устойчивости превосходят исходного сплава почти в 2-4 раза. Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов, так как видно, что наименьшее скорости коррозии соответствует сплаву содержащего 0.05 мас.% в электролите 0.03%-ного NaCl (рисунок 2.9).

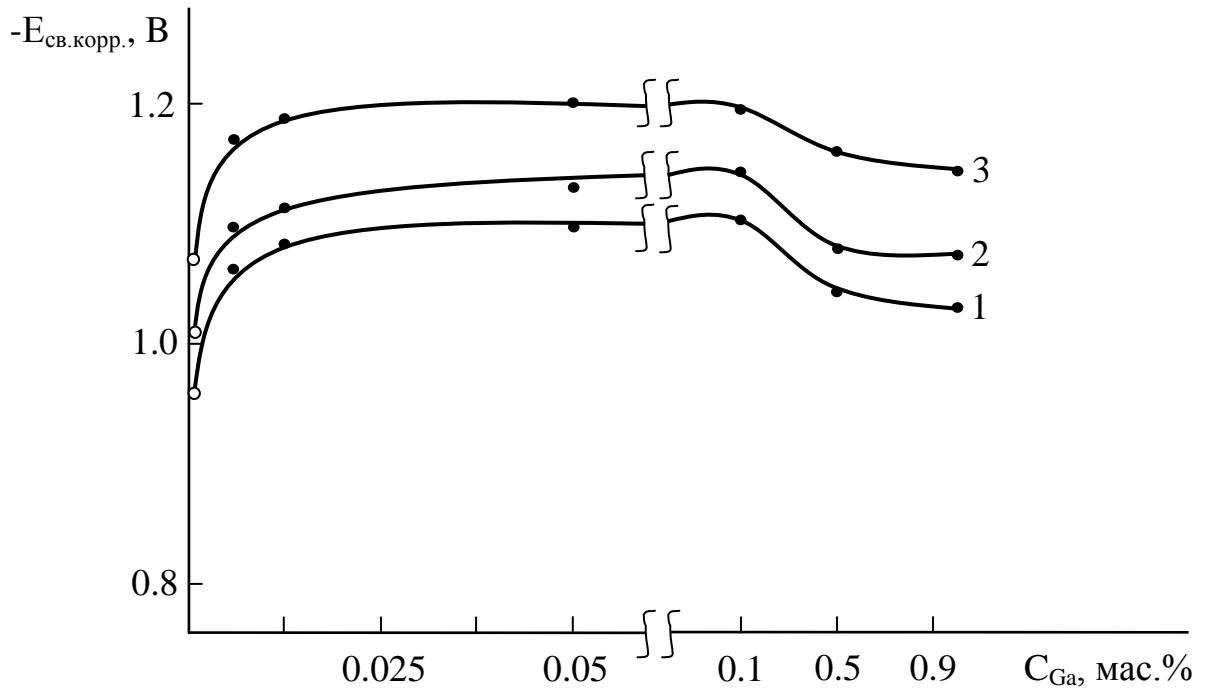


Рисунок 2.7. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn+0.5%Al от концентрации галлия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

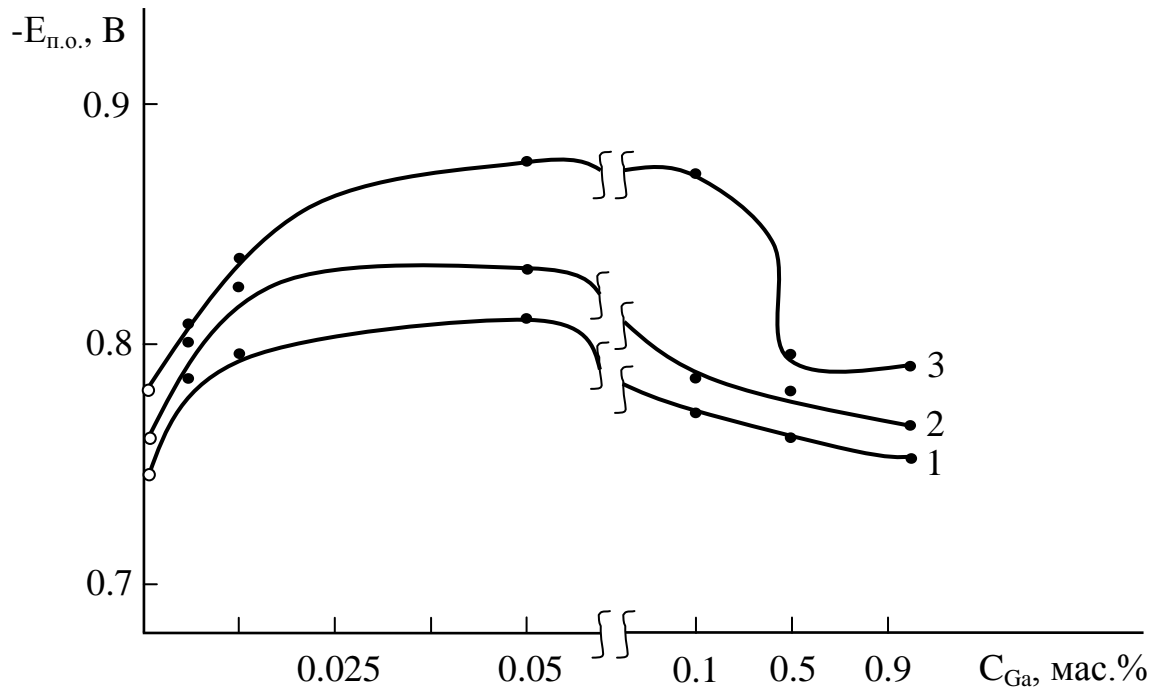


Рисунок 2.8. Зависимость потенциала (х.с.э.) питтингообразования сплава Zn+0.5%Al от концентрации галлия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

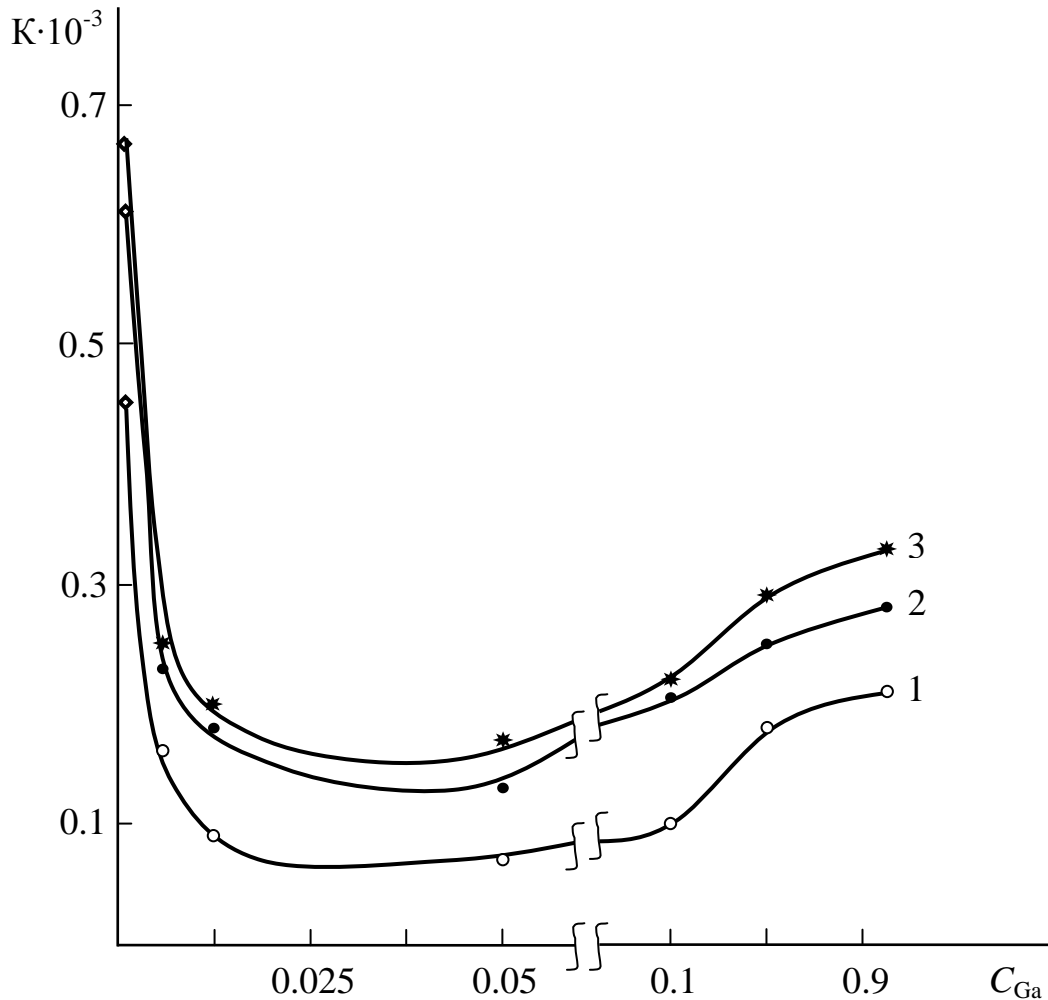


Рисунок 2.9. Влияние содержания галлия C_{Ga} (мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

В общем, на основе проведённых исследований показано эффективное влияние добавок галлия на анодные характеристики базового сплава Zn+0.5% Al и установлена перспективность легирования его галлием в пределах концентрации 0.01-0.05 мас.%, так как в процессе электрохимической коррозии данных составы легированных тройных сплавов, в нейтральной среде наблюдаются заметное уменьшение скорости коррозии базового сплава в 2-4 раза. Отсюда можно выявить, что разработанные составы новых сплавов, безусловно, могут использоваться в качестве растворимых анодов-протекторов для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений, соответственно работающих при высоких температурах.

2.4. Коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn+0.5% Al, легированного индием

Сильное влияние на коррозионно-электрохимическое поведение базового сплава Zn+0.5%Al как в условиях анодной поляризации, так и в её отсутствие оказывают p – элементы, в данном случае рассеянные редкие металлы, которые имеют близкие к цинку и алюминию параметры решётки, а также образуют в сплавы с ним твёрдые растворы и промежуточные фазы. В отсутствие внешней поляризации коррозия сплавов определяется химическими и электрохимическими свойствами компонентов, их продуктами взаимодействия с раствором и структурой сплавов. По отношению к железу и стали легированных цинк-алюминиевых сплавов рассеянными редкими металлами являются анодной составляющей, так как элементами подгруппы галлия имеют более электроотрицательнее электродные потенциалы, чем у сплава с цинком и алюминием. Именно, поэтому с целью разработки анодных протекторов на основе цинка в качестве легирующего компонента для улучшения коррозионной стойкости анодных протекторов в настоящей работы использованы из активных металлов, в частности металлический индий.

Зависимость потенциала свободной коррозии сплавов системы Zn-Al-In во времени в среде электролита NaCl представлены в таблице 2.4. Видно, что как для исходного сплава Zn+0.5%Al, так и для легированных сплавов с различным содержанием индия наблюдается смещение потенциала $E_{св.корр.}$ в положительную область значений по мере выдержки в электролите NaCl различной концентрации. Наибольший сдвиг величины указанного потенциала происходит в первые 5-15 минут от начала погружения образцы сплавов в электролите, что свидетельствует о динамике формирования защитного оксидного слоя на поверхности образцов, которые завершается к 35 минут после погружения электрода (исследуемых образцы сплавов) в электролит. Потенциал свободной коррозии смещается в отрицательную область, то есть при увеличении содержания легирующего компонента наблюдается монотонное снижение величины потенциала свободной коррозии сплавов во всех исследованных средах (таблица 2.4).

Изменения потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, во времени в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание индия в сплаве, мас. %	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.005	1.014	1.013	1.010	1.007	1.002	1.000	1.000	1.000
	0.01	1.072	1.070	1.063	1.059	1.056	1.055	1.055	1.055
	0.05	1.133	1.133	1.130	1.127	1.115	1.105	1.105	1.105
	0.1	0.997	0.996	0.993	0.990	0.988	0.985	0.985	0.985
	0.5	0.993	0.991	0.987	0.981	0.974	0.971	0.971	0.971
	1.0	0.984	0.984	0.980	0.973	0.967	0.963	0.963	0.963
0.3	-	1.019	1.016	1.011	1.010	1.008	1.007	1.007	1.007
	0.005	1.051	1.050	1.044	1.038	1.036	1.035	1.035	1.035
	0.01	1.065	1.065	1.061	1.058	1.057	1.055	1.055	1.055
	0.05	1.091	1.090	1.083	1.079	1.076	1.073	1.073	1.073
	0.1	1.043	1.041	1.038	1.031	1.026	1.020	1.020	1.020
	0.5	1.023	1.020	1.019	1.017	1.017	1.015	1.015	1.015
	1.0	1.029	1.027	1.020	1.016	1.011	1.010	1.010	1.010
3	-	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.005	1.096	1.095	1.093	1.090	1.090	1.088	1.088	1.088
	0.01	1.152	1.151	1.148	1.141	1.137	1.135	1.135	1.135
	0.05	1.162	1.160	1.157	1.155	1.151	1.148	1.148	1.148
	0.1	1.104	1.103	1.100	1.098	1.096	1.095	1.095	1.095
	0.5	1.100	1.097	1.093	1.090	1.090	1.087	1.087	1.087
	1.0	1.094	1.093	1.090	1.084	1.080	1.075	1.075	1.075

Анодные ветви потенциодинамических кривых исследуемых легированных сплавов имеют как активную область растворения, так и пассивное состояние на поляризационной кривой, что в целом характеризует их коррозионной стойкости

в среде поваренной соли. При легировании сплава Zn+0.5%Al индием различной концентрации потенциал репассивации сплавов не всегда определима, но заметен незначительный сдвиг в отрицательную область. Плотность тока растворения из пассивного состояния сплава легированного галлием ниже, чем у исходного сплава. Из анодных поляризационных кривых определялись электрохимические потенциалы исследованных сплавов (рисунки 2.10-2.12, таблица 2.5).

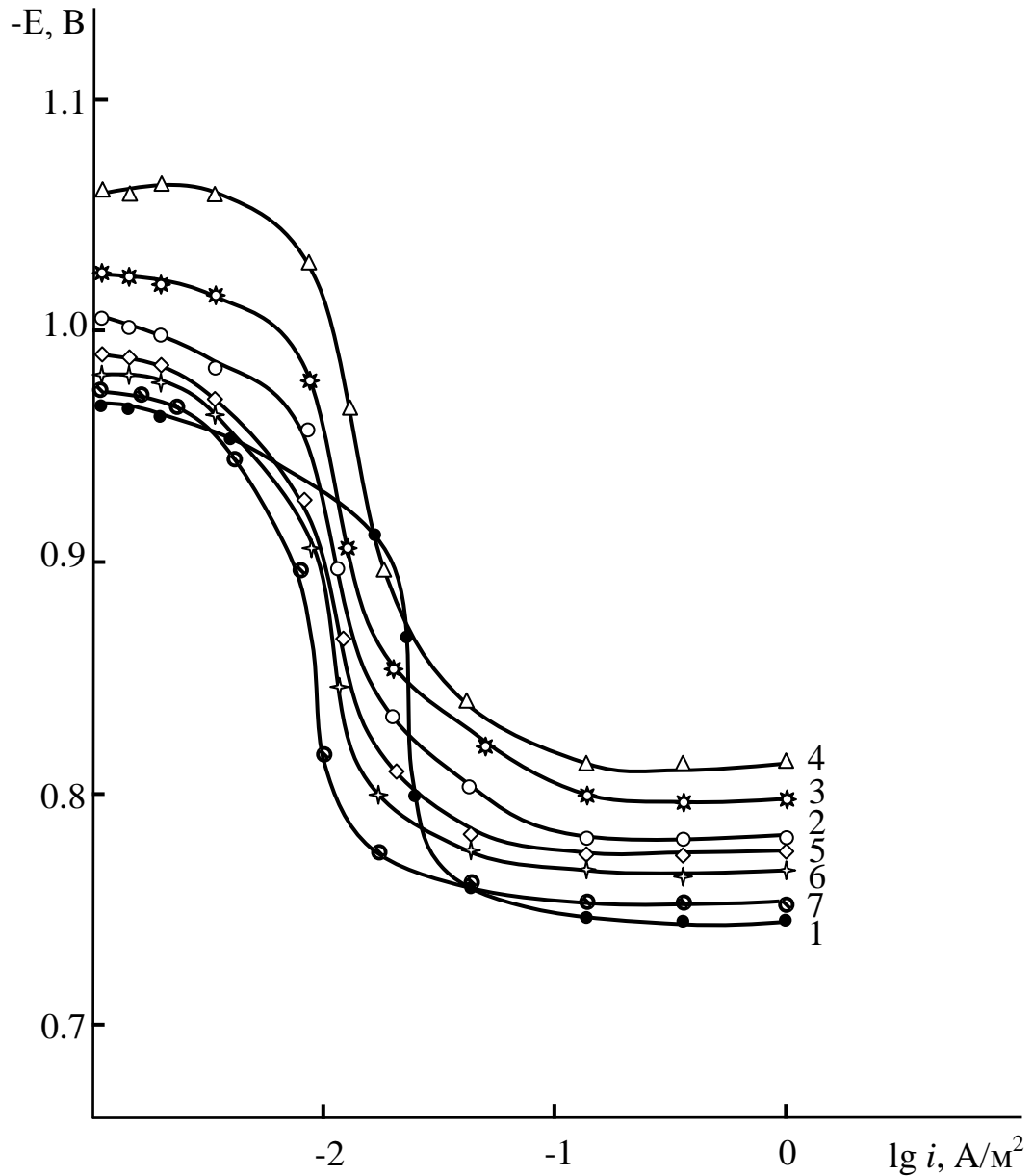


Рисунок 2.10. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего индий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 0.03%-ного NaCl.

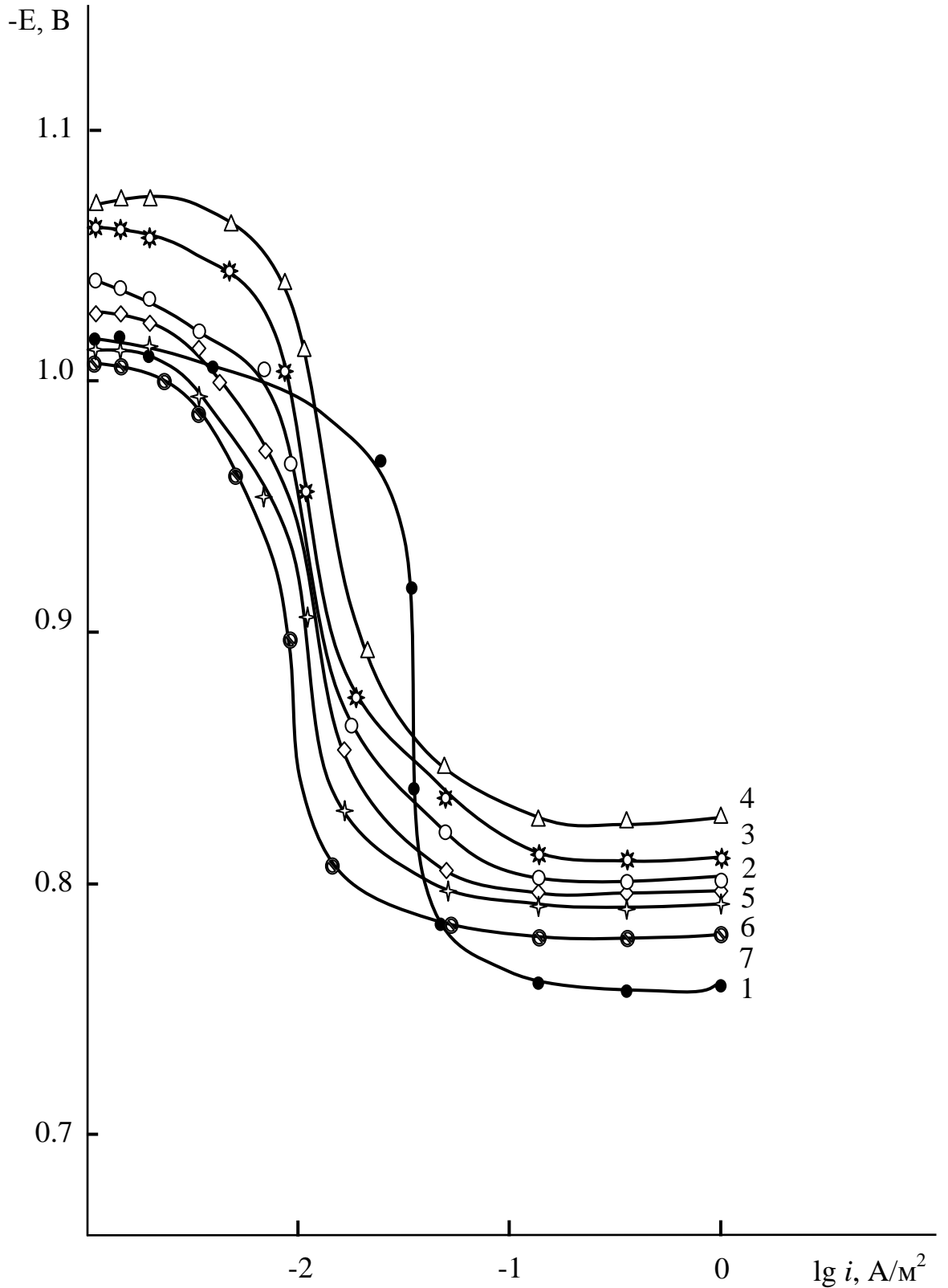


Рисунок 2.11. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего индий, мас.‰: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 0.3%-ного NaCl.

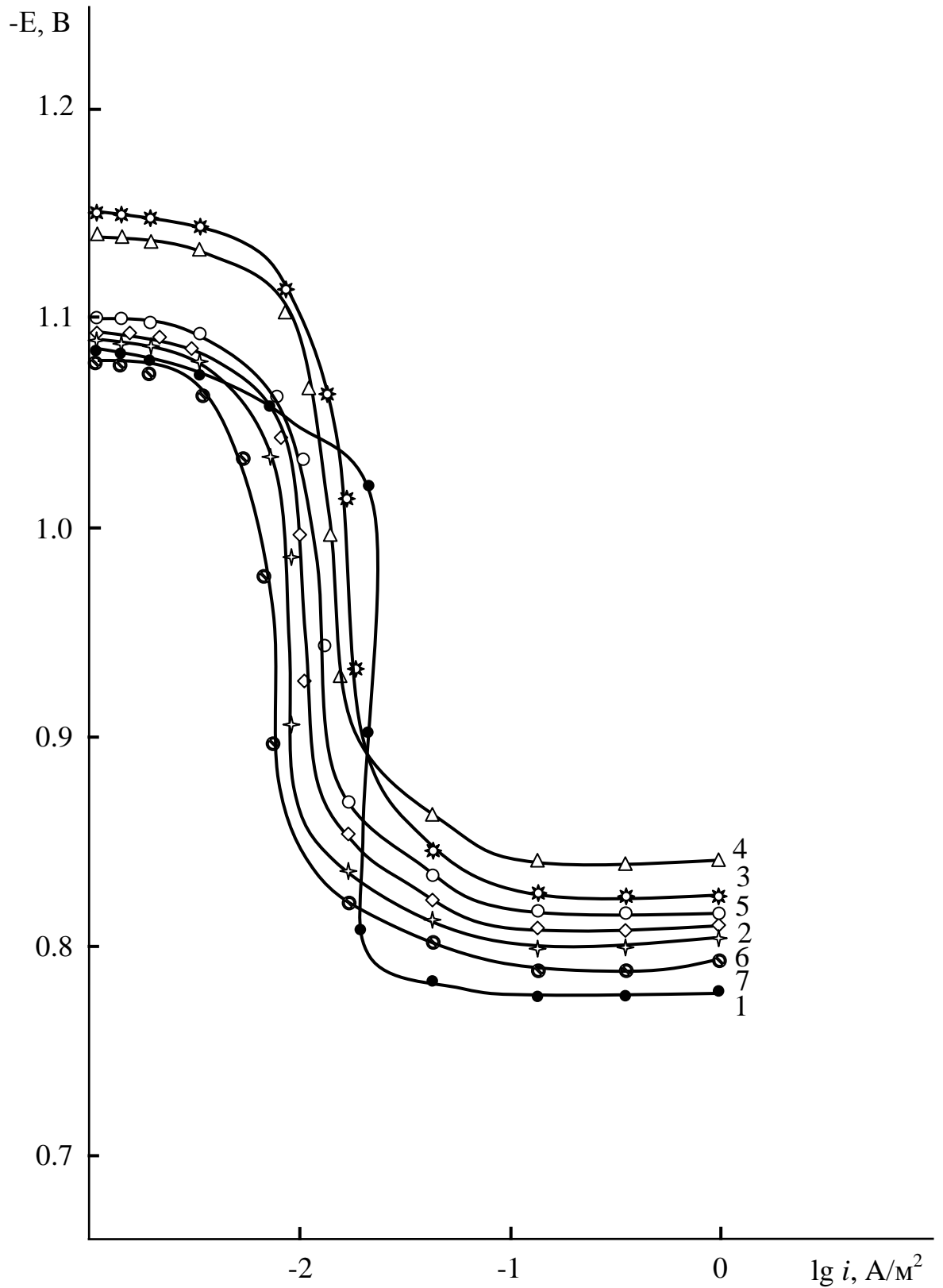


Рисунок 2.12. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего индий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации сплава $Zn+0.5\%Al$ с ростом концентрации легирующего компонента в изученном диапазоне, особенно при легировании исходного сплава 0.01-0.05 мас.% индием смещаются в отрицательную область. Добавки более 0.1 мас.% In в сплаве $Zn+0.5\%Al$ несколько смещают указанные электрохимические потенциалы в положительную сторону, но последнее не уменьшает значение этих величин по сравнению с установленным значением потенциалов базового сплава в электролите NaCl различной концентрации (таблица 2.5). Вышеописанное также подтверждается характером расположения анодных потенциодинамических кривых исследованных сплавов в области расчёта плотности тока коррозии. Данная зависимость имеет место во всех исследованных средах 0,03; 0,3 и 3,0%-го NaCl (рисунки 2.10-2.12).

Приведенные данные по стабилизации значений потенциал свободной коррозии при изменении внешних условий позволяют выявить о его более высокой воспроизводимости по сравнению с $E_{п.о.}$ и о возможности использования $E_{реп.}$ самостоятельно в качестве критерия защитных свойств оксидных плёнок. Потенциал репассивации более стабилен и в меньшей степени, чем потенциала питтингообразования будет зависеть от состава раствора и состояния поверхности электрода. Оба значения потенциалов $E_{св.корр.}$ и $E_{п.о.}$ являются важными критериями в оценке устойчивости исследуемого сплава к питтинговой коррозии. Следует отметить, что определение $E_{реп.}$ более важно для практических целей, так как определяет область значений потенциалов, в рамках которой питтинг не образуется. Тогда видно, что чем ниже концентрация хлорид-иона в электролите NaCl, тем меньшее содержание индия необходимо затратить для достижения высокой коррозионной стойкости базового сплава $Zn+0.5\%Al$ против питтинговой коррозии (рисунки 2.13 и 2.14).

Из рисунка 2.15 видно, что во всех исследованных средах с ростом концентрации легирующей добавки (индия) наблюдается снижение скорости коррозии сплава $Zn+0.5\%Al$, то есть легированные сплавы по коррозионной устойчивости превосходят исходного сплава почти в 2-5 раза. Увеличение

концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии независимо от химического состава исследуемых сплавов (рисунок 2.15).

Таблица 2.5

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Zn+0.5% Al,
легированного индием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание индия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св. корр.}}$	$-E_{\text{корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/М^2	$\text{г/М}^2 \cdot \text{ч}$
0.03	-	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.005	1.000	1.005	0.780	0.793	0.011	0.13
	0.01	1.055	1.025	0.798	0.807	0.007	0.09
	0.05	1.020	1.063	0.817	0.822	0.006	0.07
	0.1	0.985	0.990	0.775	0.787	0.009	0.10
	0.5	0.971	0.984	0.770	0.787	0.012	0.15
	1.0	0.963	0.975	0.750	0.766	0.014	0.17
0.3	-	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.005	1.035	1.041	0.800	0.811	0.016	0.20
	0.01	1.055	1.064	0.810	0.837	0.011	0.13
	0.05	1.073	1.070	0.828	0.855	0.009	0.10
	0.1	1.020	1.028	0.796	0.805	0.014	0.17
	0.5	1.015	1.015	0.795	0.811	0.017	0.21
	1.0	1.010	1.008	0.780	0.795	0.019	0.23
3.0	-	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.005	1.088	1.092	0.813	0.822	0.018	0.22
	0.01	1.135	1.140	0.823	0.835	0.014	0.17
	0.05	1.148	1.150	0.843	0.855	0.011	0.13
	0.1	1.095	1.100	0.815	0.820	0.016	0.20
	0.5	1.087	1.090	0.807	0.824	0.020	0.24
	1.0	1.075	1.080	0.793	0.811	0.022	0.27

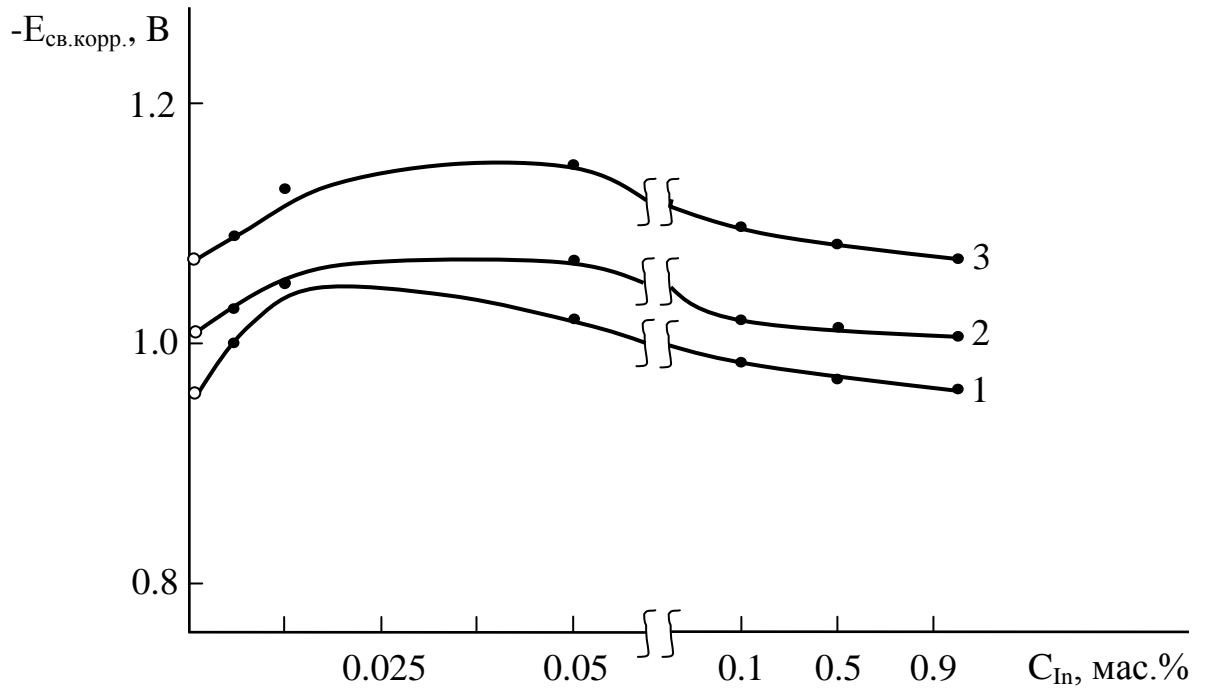


Рисунок 2.13. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn+0.5%Al от концентрации индия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

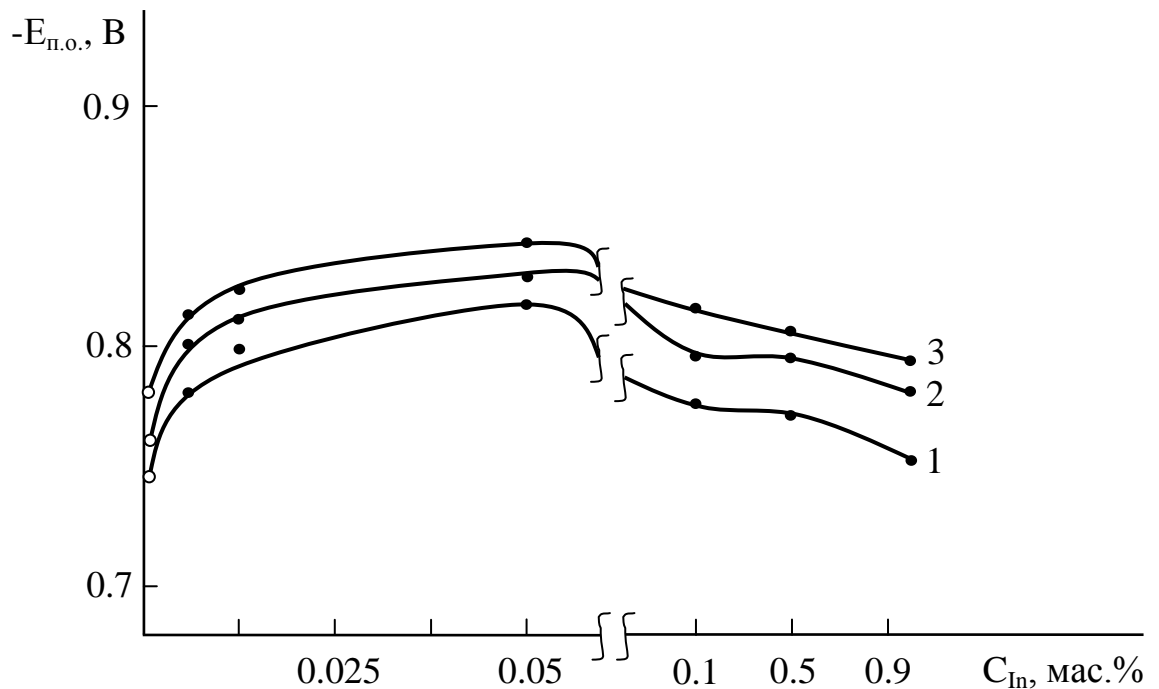


Рисунок 2.14. Зависимость потенциала (х.с.э.) питтингообразования сплава Zn+0.5%Al от концентрации индия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

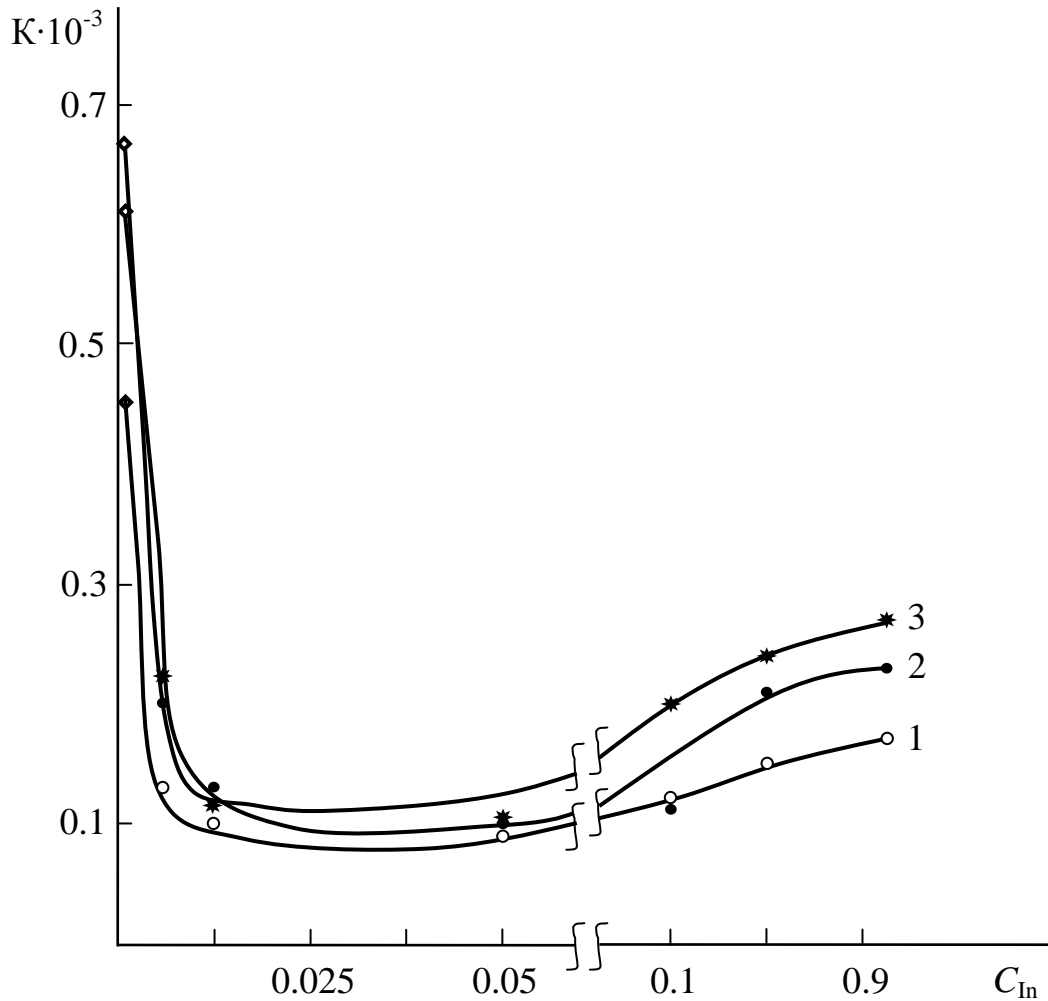


Рисунок 2.15. Влияние содержания индия C_{In} (мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ (г/м²·ч) сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

В целом, легирование цинк-алюминиевого сплава индием показало, что их взаимное влияние проявляется не однозначно. Легирующий эффект индия (в диапазоне 0.005-0.1) к сплаву Zn+0.5%Al отмечается при низкой скорости саморастворения исследуемого электрода с минимальным значением плотности тока (таблица 2.5) и скорости коррозии (рисунок 2.15) равным 2-5 раза, что соответственно разработанные сплавы могут быть рекомендованы в качестве протекторов и покрытий при анодной защите от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений в хлоридсодержащей среде.

2.5. Коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием

В условиях динамического равновесия процессов роста фазового слоя и его разрушения при анодной поляризации цинкового сплава создается постоянного действующий источник ионов данного элемента при электродном слое. Следует различать два возможных пути проявления свойств ионизированной составляющей сплава. В одном случае на электродной поверхности происходит перераспределение процессов: выделение кислорода облегчается, а ионизация цинкового сплава и рост фазового слоя замедляются. В другом, введение в цинке некоторых легирующих металлов способствует не только образованию мелкозернистой структуры сплавов, но и уплотнению фазового защитного слоя за счет отложения малорастворимых солей в его объёме.

Потенциал (х.с.э.) свободной коррозии сплавов независимо от содержания таллия и коррозионной среды смещается в положительную область по мере выдержки сплавов в течение 1 часа и стабилизируется в течение 35 мин. С ростом концентрации легирующего компонента (до 0.05 мас.%) $E_{\text{св.кorr}}$ смещается в отрицательную сторону и далее (при свыше 0.1 мас.%) становится положительным и данная закономерность сохраняется для всех исследованных составов сплавов, в различных средах электролита (таблица 2.6). Данный факт свидетельствует о том, что предельная растворимость таллия в исходном сплаве может превышать, так как при переходе границы растворимости обычно наблюдается скачкообразное изменение свойств исследуемых сплавов.

Анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых легированных цинк-алюминиевых сплавов таллием представлены на рисунках 2.16-2.18. Кривые, относящиеся к сплавам, содержащим таллием (0.005-0.05 мас.%) располагаются правее кривым исходного сплава Zn+0.5%Al, а анодные кривые легированные сплавы с более 0.1 мас.% таллия находятся левее исходного сплава, соответственно во всех исследованных средах, что свидетельствует о повышении и снижении скорости анодной коррозии при легировании базового сплава таллием (рисунки 2.16-2.18).

Изменения потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, во времени, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание таллия в сплаве, мас. %	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.005	0.999	0.997	0.990	0.984	0.978	0.971	0.971	0.971
	0.01	0.996	0.996	0.990	0.988	0.983	0.980	0.980	0.980
	0.05	1.019	1.017	1.010	1.004	0.995	0.993	0.993	0.993
	0.1	0.974	0.973	0.968	0.960	0.960	0.957	0.957	0.957
	0.5	0.959	0.958	0.956	0.954	0.950	0.948	0.948	0.948
	1.0	0.958	0.957	0.950	0.944	0.937	0.933	0.933	0.933
0.3	-	1.019	1.016	1.011	1.010	1.008	1.007	1.007	1.007
	0.005	1.033	1.030	1.024	1.016	1.012	1.011	1.011	1.011
	0.01	1.047	1.046	1.037	1.031	1.028	1.024	1.024	1.024
	0.05	1.061	1.060	1.057	1.051	1.046	1.041	1.041	1.041
	0.1	1.019	1.017	1.013	1.010	1.004	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.998	0.997	0.990	0.988	0.987	0.985	0.985	0.985
	1.0	0.988	0.988	0.981	0.978	0.975	0.973	0.973	0.973
3	-	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.005	1.096	1.093	1.090	1.087	1.084	1.088	1.088	1.088
	0.01	1.109	1.107	1.100	1.098	1.097	1.096	1.096	1.096
	0.05	1.118	1.116	1.110	1.110	1.107	1.106	1.106	1.106
	0.1	1.074	1.071	1.068	1.066	1.063	1.061	1.061	1.061
	0.5	1.059	1.058	1.051	1.048	1.046	1.045	1.045	1.045
	1.0	1.052	1.050	1.044	1.040	1.036	1.031	1.031	1.031

Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов системы Zn-Al-Tl в среде электролита NaCl представлены в таблице 2.7. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации базового сплава Zn+0.5%Al с ростом

концентрации таллия в диапазоне 0.005-0.05 мас.% смещаются в отрицательную область значений, а при легировании базового сплава таллием в пределах изученной концентрации (0.1-1.0 мас.%) в положительную область, то есть проявляет неоднотипный характер. Добавки таллия почти в два-четыре раза монотонно снижают скорость коррозии исходного сплава в различных средах. Данная закономерность имеет место во всех исследованных средах 0.03; 0.3 и 3.0% NaCl (таблица 2.7).

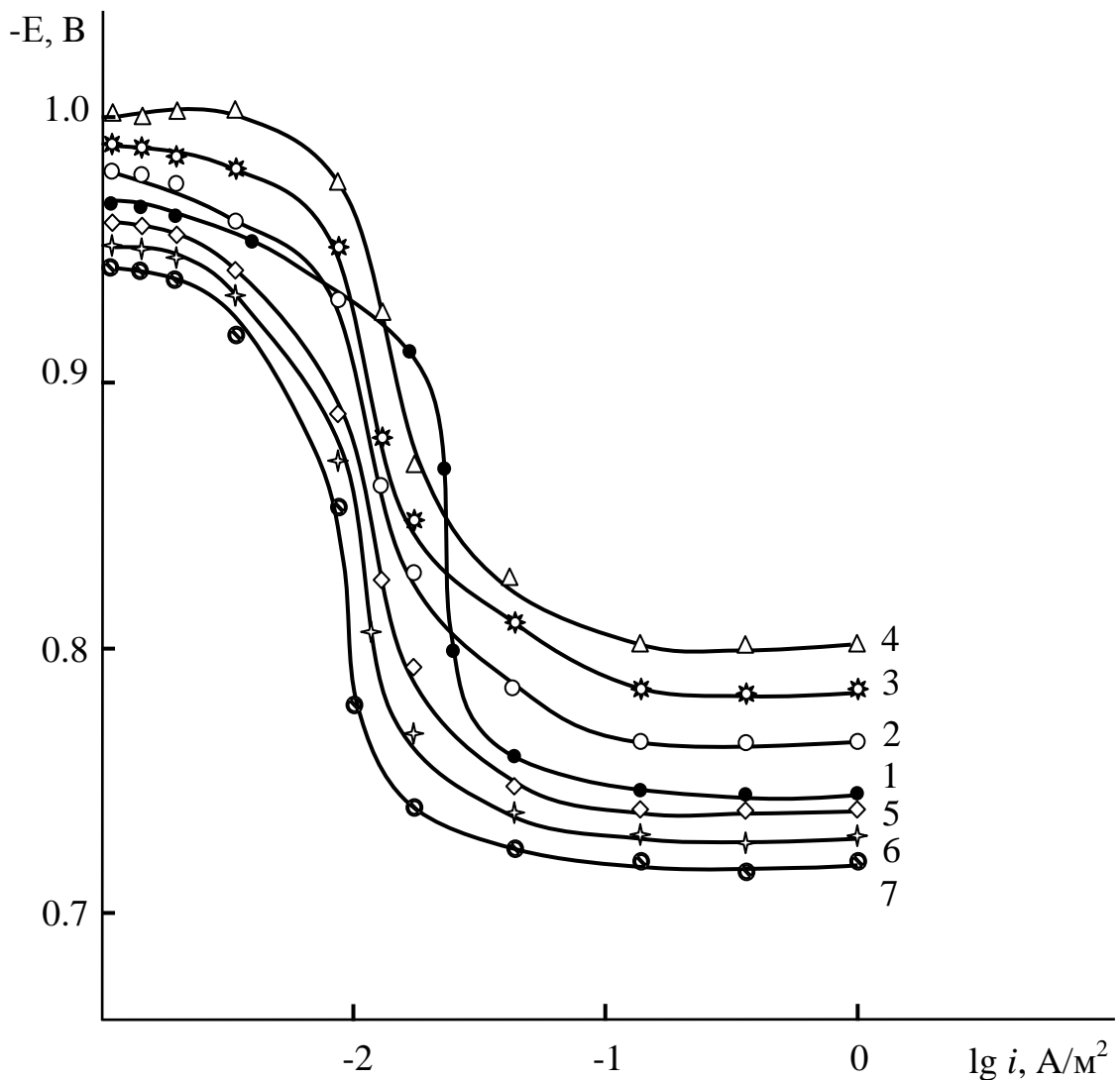


Рисунок 2.16. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего таллий, мас.‰: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 0.03%-ного NaCl.

Стабилизация скорости анодной коррозии в ходе поляризации достигается для низколегированных сплавов. На сплавах с большим содержанием таллия в начальный период поляризации формируются значительные по толщине отложения из продуктов окисления компонентов, о чём свидетельствует характер изменения веса образцов от малых отрицательных до высоких положительных величин (в зависимости от количества Tl в сплаве Zn+0.5% Al).

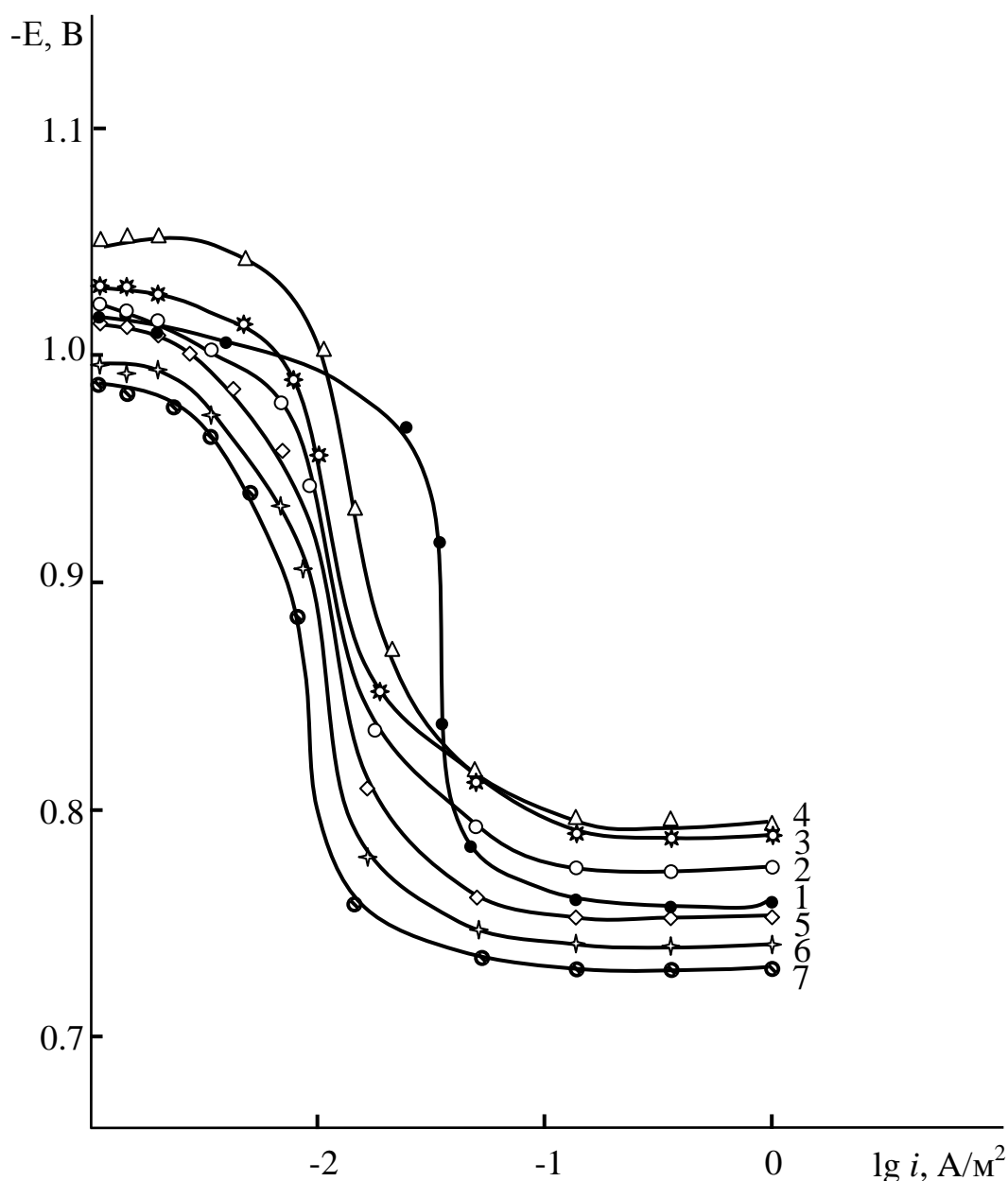


Рисунок 2.17. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего таллий, мас.‰: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 0.3%-ного NaCl.

С ростом концентрации электролита NaCl в 10 (0.3% NaCl) и в 100 раз (3% NaCl) потенциал коррозии и репассивации исследованных сплавов уменьшается, что косвенно свидетельствует о снижении коррозионной стойкости по мере роста агрессивности коррозионной среды. Положительная динамика изменения потенциалов свободной коррозии и питтингообразования эффективно влияет на изменения коррозионной стойкости сплавов в целом (рисунки 2.19 и 2.20).

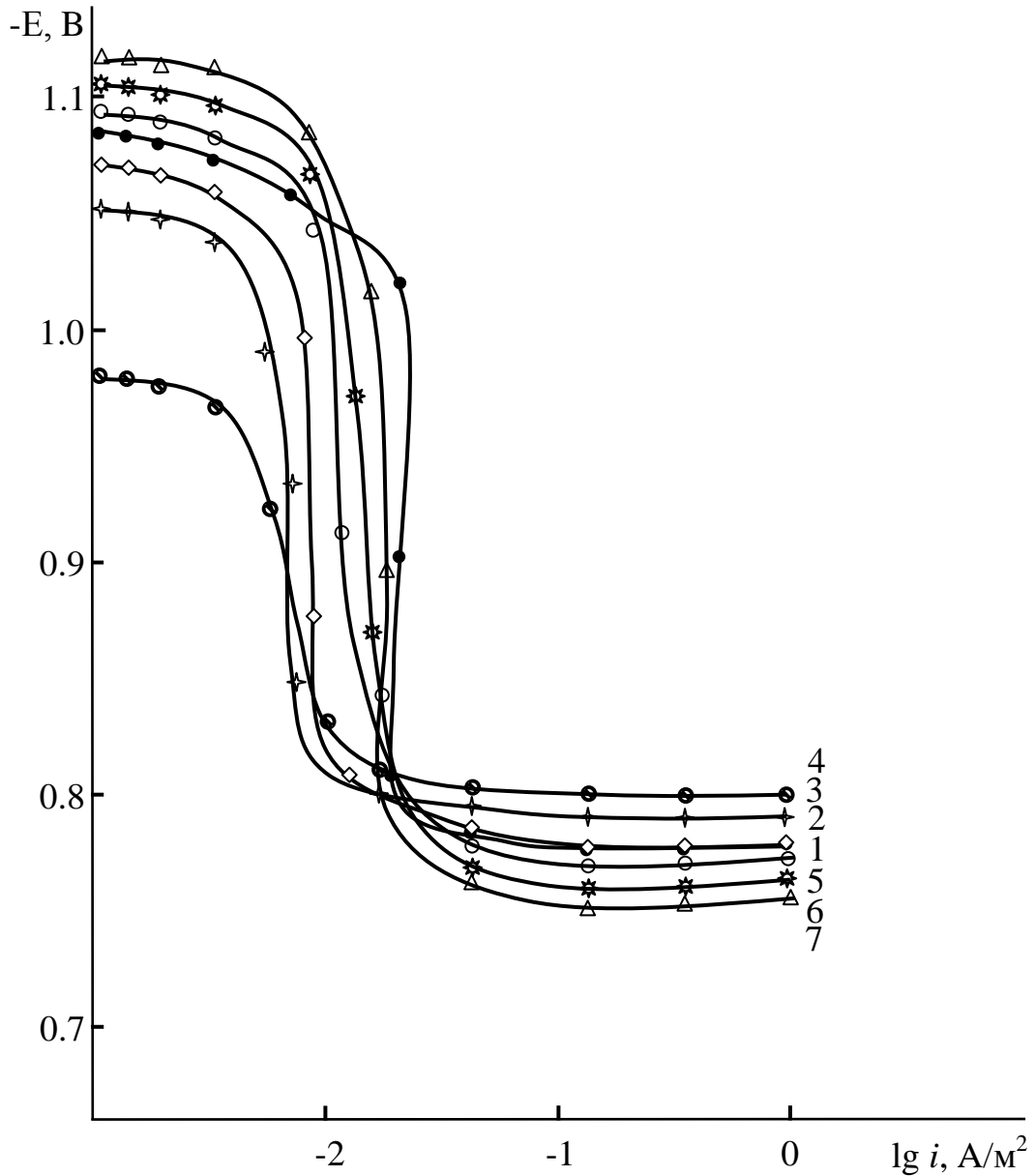


Рисунок 2.18. Анодные ветви поляризационных кривых (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего таллий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Zn+0.5% Al,
легированного таллием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание таллия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.03	-	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.005	0.971	0.982	0.767	0.790	0.015	0.18
	0.01	0.980	0.991	0.786	0.768	0.011	0.13
	0.05	0.993	1.002	0.803	0.752	0.009	0.11
	0.1	0.957	0.963	0.740	0.740	0.016	0.19
	0.5	0.948	0.955	0.732	0.738	0.024	0.29
	1.0	0.933	0.944	0.721	0.725	0.029	0.35
0.3	-	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.005	1.011	1.023	0.777	0.705	0.022	0.27
	0.01	1.024	1.031	0.789	0.788	0.020	0.24
	0.05	1.041	1.052	0.793	0.792	0.013	0.16
	0.1	1.000	1.013	0.755	0.759	0.025	0.31
	0.5	0.985	0.998	0.742	0.751	0.026	0.32
	1.0	0.973	0.987	0.729	0.733	0.039	0.47
3	-	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.005	1.088	1.095	0.790	0.797	0.027	0.33
	0.01	1.096	1.106	0.803	0.810	0.024	0.29
	0.05	1.106	1.118	0.816	0.823	0.020	0.24
	0.1	1.061	1.072	0.771	0.782	0.033	0.40
	0.5	1.045	1.053	0.764	0.773	0.041	0.50
	1.0	1.031	1.048	0.757	0.761	0.043	0.52

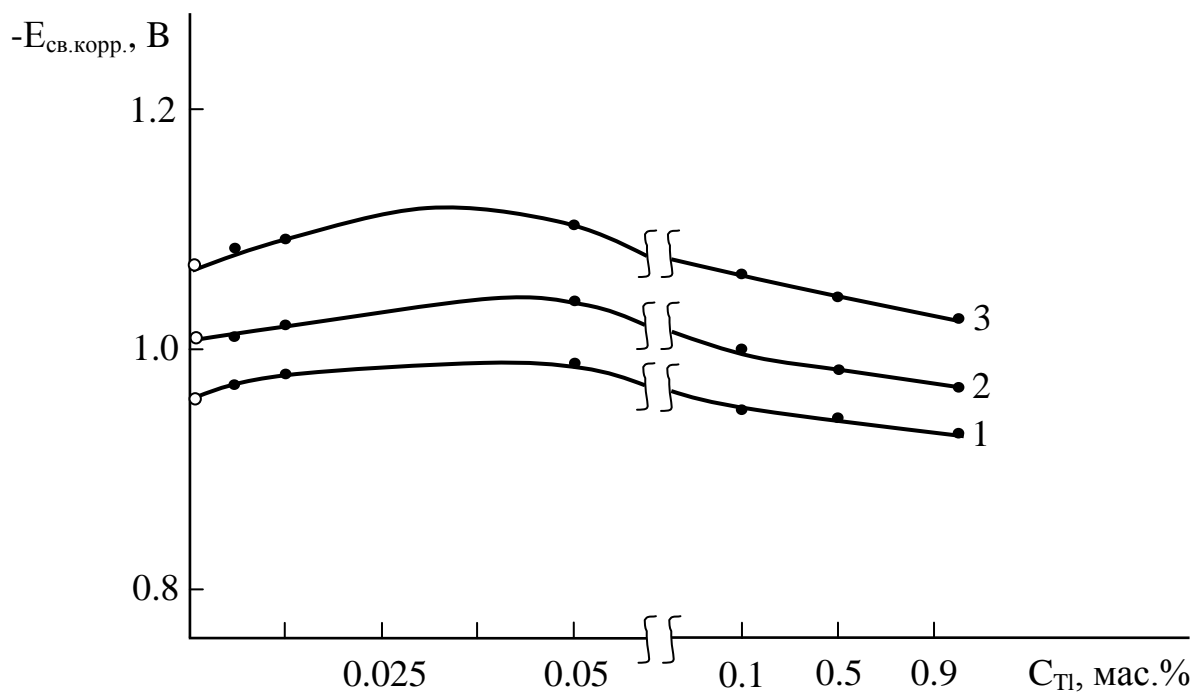


Рисунок 2.19. Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn+0.5%Al от концентрации таллия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

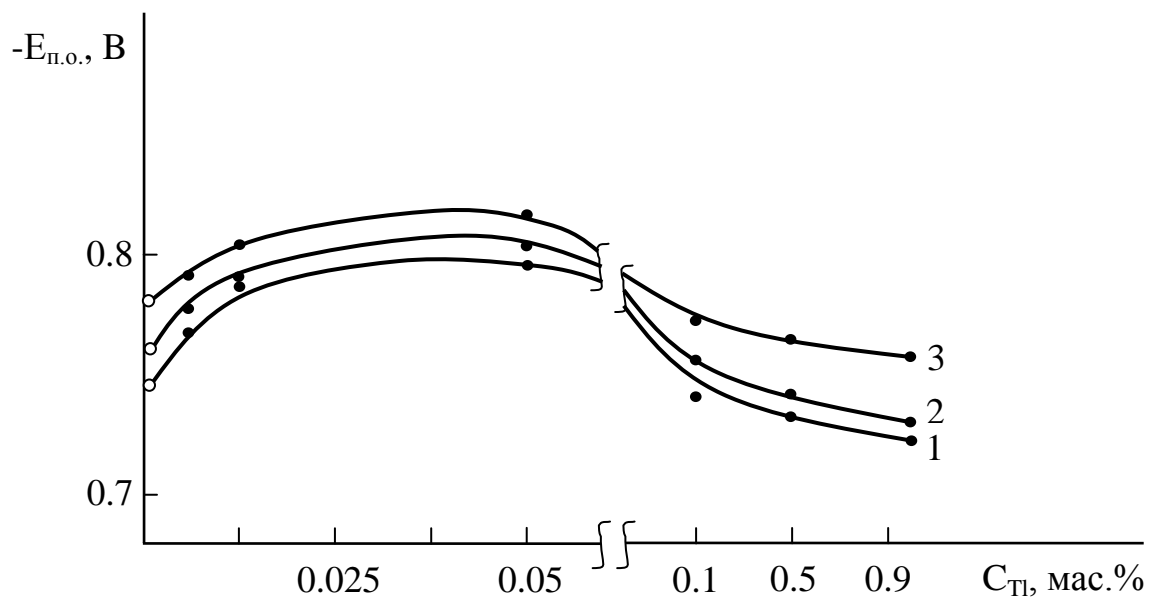


Рисунок 2.20. Зависимость потенциала (х.с.э.) питтингообразования сплава Zn+0.5%Al от концентрации таллия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

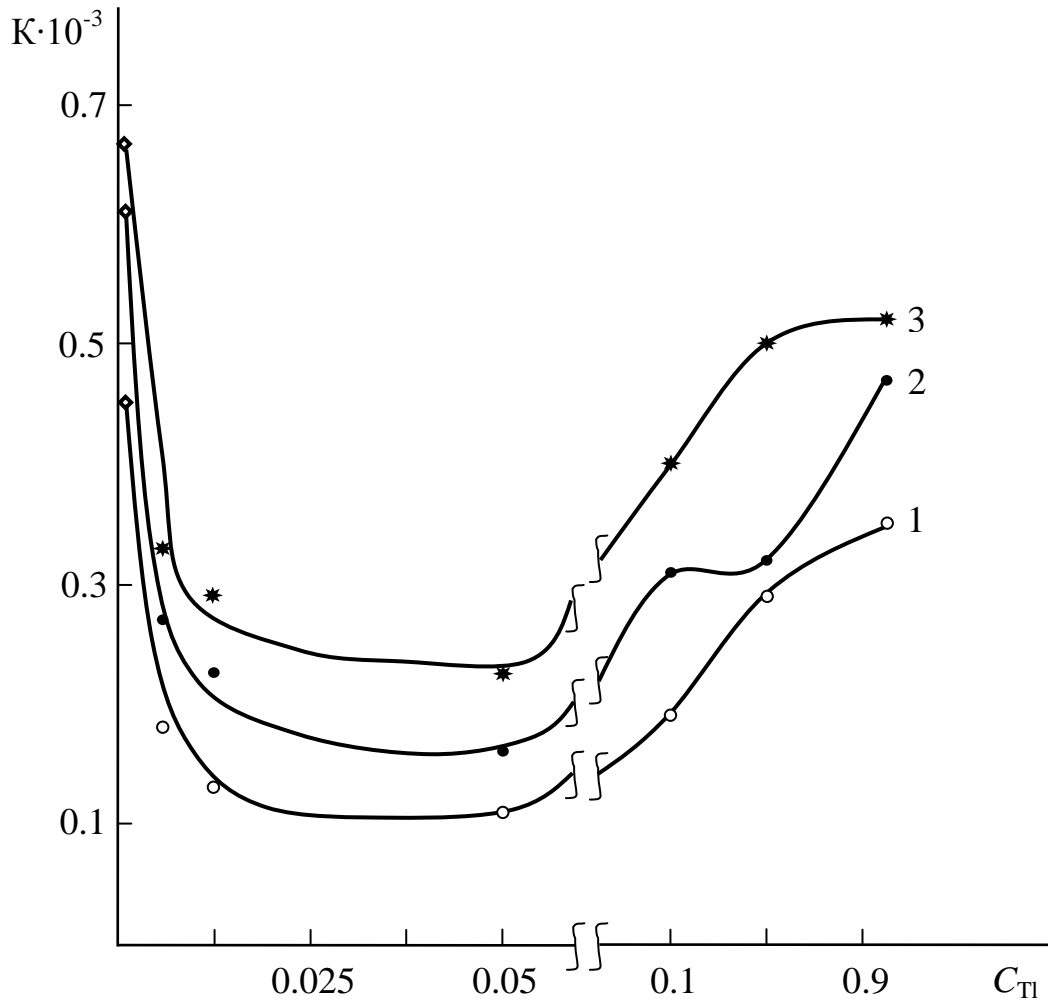


Рисунок 2.21. Влияние содержания таллия C_{Tl} (мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($г/м^2 \cdot ч$) сплава $Zn+0.5\% Al$, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) $NaCl$.

Скорость коррозии сплавов, легированных таллием, в 2-4 раза меньше, чем у исходного сплава $Zn+0.5\% Al$. Особенно положительно влияют добавки таллия в пределах 0.005-0.1 мас.%, то есть повышает анодную устойчивость исходного сплава $Zn+0.5\% Al$ в различных средах. Дальнейший рост концентрации таллия несколько увеличивает скорость коррозии исходного сплава, однако по абсолютной величине меньше, чем сплава $Zn+0.5\% Al$. Такая зависимость наблюдается во всех исследованных средах (рисунок 2.21).

В общем, разработанные составы указанных сплавов могут использоваться как покрытий и протекторов при анодной защите стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозии в нейтральной среде.

2.6. Обсуждение результатов

Сплавы цинка с алюминием широко применяются как анодных защитных покрытий, так и для литья протекторов, предназначенных для систем электрохимической (анодной) защиты металлических изделий, конструкций и сооружений, эксплуатирующихся в агрессивных природных средах-морской, пластовой и подтоварной воде. Отсюда сущность электрохимической защиты заключается в том, что при изменении потенциала металла процесс его коррозии замедляется или прекращается. Разновидностью такого метода является протекторная защита, осуществляемая катодной поляризацией металла путём подключения к нему другого металла, имеющего более отрицательный потенциал. Эффективность и практическую применимость протекторных материалов определяется следующим критериями и предъявляемыми к этим материалам техническими требованиями: невысокой анодной поляризуемостью, стабильным во времени и малоизменяющимся при широких режимах анодной поляризации отрицательным потенциалом, высокими и стабильными величинами токоотдачи выхода полезного тока и коэффициента полезного действия.

Многообразие и сложность взаимодействия факторов, влияющих на технико-экономические характеристики элементов-компонентов сплавов, определяет очень широкий диапазон их колебания. С этой точки зрения в рамках данной работы компонент-основа сплавов является цинк, что входит в группу дешёвые металлы. Алюминий как основной легирующий элемент протекторного сплава $Zn+0.5\%Al$ также входит в этой группе дешёвых металлов. Для активации и повышения коррозионной стойкости данный протекторный сплав подвергается низколегированием галлием, индием и таллием в пределах концентрации 0.005-0.1 мас.%. Указанные легирующие элементы входят в группе дорогие и дорогостоящие металлы, отсюда можно выявить, что мизерные добавки легирующего компонента очень эффективны и рентабельны, в плане повышения коэффициента полезного действия протекторов и разработке нового анодного протектора на основе цинка. С другой стороны сплавы цинка с алюминием используются как анодные материалы для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений, то есть авторами [5, 36, 37] разработано несколько

типов Zn-Al покрытий. Поэтому изучение окисляемости растворимых анодных сплавов как покрытия и протекторного материала, работающих при высоких температурах представляет огромный научно-практический интерес.

Потенциалы свободной коррозии и питтингообразования исследованных сплавов по мере роста концентрации легирующей добавки (Ga, In, Tl) в сплаве (Zn+0.5%Al) смещаются в отрицательную область, а в случае с таллием наблюдается и противоположная картина, то есть при легировании исходного сплава таллием (0.1-1.0 мас.%) указанные электрохимические потенциалы смещаются в положительную область значений. С ростом концентрации хлорид-иона наблюдается повышение и снижение указанных электрохимических потенциалов. При переходе от галлия к индию и таллия потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов уменьшается, соответственно в электролите поваренной соли (таблица 2.8).

Плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов систем Zn-Al-Ga(In, Tl) с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов не зависимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от исходного сплава Zn+0.5%Al к легированным сплавам с индием, далее с галлием и таллием сплавов наблюдается уменьшение скорости коррозии исследованных сплавов, что коррелируется со свойствами элементов подгруппы галлия. С ростом концентрации хлорид-иона наблюдается некоторый рост скорости коррозии цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al и легированных галлием, индием и таллием сплавов (рисунок 2.22). Ускоряющее действие добавки ионов хлора на коррозию сплавов связывают с их адсорбцией, что может привести к образованию на поверхности и в порах внешнего слоя фазовых окислов адсорбированных цинкатных комплексов. При росте концентрации хлорид-иона, по-видимому, большую роль начинают играть процессы диффузии и полимеризации комплексных ионов. При легировании цинкового сплава различными элементами увеличивается электрохимическая неоднородность, и его коррозионная стойкость определяется природой и количеством легирующих элементов.

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl

Электролит	Содержание Ga в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание In в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Tl в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}
		В			В			В	
0.03% NaCl	-	0.960	0.745	-	0.960	0.745	-	0.960	0.745
	0.005	1.061	0.785	0.005	1.000	0.780	0.005	0.971	0.767
	0.01	1.085	0.795	0.01	1.055	0.798	0.01	0.980	0.786
	0.05	1.097	0.810	0.05	1.020	0.817	0.05	0.993	0.803
	0.1	1.105	0.771	0.1	0.985	0.775	0.1	0.957	0.740
	0.5	1.045	0.760	0.5	0.971	0.770	0.5	0.948	0.732
	1.0	1.031	0.753	1.0	0.963	0.750	1.0	0.933	0.721
0.3% NaCl	-	1.007	0.760	-	1.007	0.760	-	1.007	0.760
	0.005	1.115	0.808	0.005	1.035	0.800	0.005	1.011	0.777
	0.01	1.133	0.824	0.01	1.055	0.810	0.01	1.024	0.789
	0.05	1.145	0.830	0.05	1.073	0.828	0.05	1.041	0.793
	0.1	1.098	0.785	0.1	1.020	0.796	0.1	1.000	0.755
	0.5	1.080	0.780	0.5	1.015	0.795	0.5	0.985	0.742
	1.0	1.075	0.765	1.0	1.010	0.780	1.0	0.973	0.729
3% NaCl	-	1.070	0.779	-	1.070	0.779	-	1.070	0.779
	0.005	1.173	0.800	0.005	1.088	0.813	0.005	1.088	0.790
	0.01	1.188	0.835	0.01	1.135	0.823	0.01	1.096	0.803
	0.05	1.200	0.875	0.05	1.148	0.843	0.05	1.106	0.816
	0.1	1.195	0.870	0.1	1.095	0.815	0.1	1.061	0.771
	0.5	1.160	0.795	0.5	1.087	0.807	0.5	1.045	0.764
	1.0	1.145	0.790	1.0	1.075	0.793	1.0	1.031	0.757

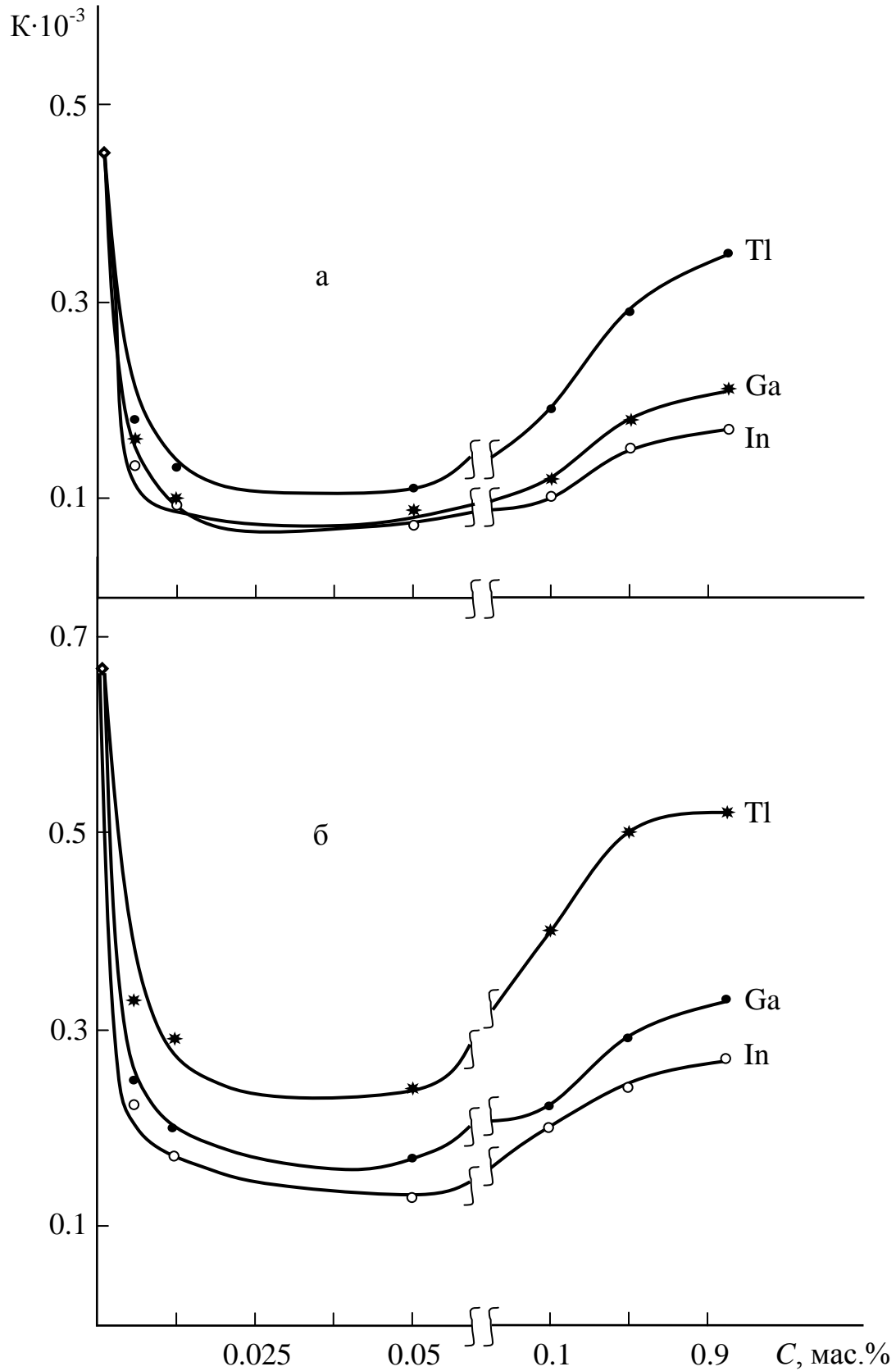


Рисунок 2.22. Влияние содержания галлия, индия и таллия (C , мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ (г/м²·ч) сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита 0.03 (а) и 3%-ного (б) NaCl.

В качестве примера на рисунке 2.23 представлены микрофотографии сплавов $\times 500$, снятые на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Микроструктуры легированных сплавов с элементами подгруппы галлия (по 0.01 и 0.1 мас.%) характеризуется мелкозернистую структуру по сравнению с микроструктурой базового сплава $Zn+0.5\%Al$. Тогда коррозионное поведение сплавов, определяется их химическим и фазовым составом. Фазовый состав, в свой очередь, зависит от характера физико-химического взаимодействия компонентов сплава, то есть структурообразования (эвтектика, твердый раствор, интерметаллическое соединение и т.д.). Легирующий элемент сплава может выступить либо в роли модификатора, либо структурообразователя. Модификатор воздействует на размеры фазовых включений независимо от числа фаз в сплаве. В данном случае элементов подгруппы галлия, в частности индий и галлий играют роли модификатора структуры базового цинк-алюминиевого сплава. Механизм влияния модификаторов заключаются в том, что, распределяясь по границам зарождающихся при затвердевании сплава зёрен, они затрудняют собирательную рекристаллизацию (или коагуляцию фазовых составляющих) при кристаллизации сплава. Модификатор препятствует также росту зёрен, укрепляет их границы и затрудняет процесс рекристаллизации в твёрдом состоянии.

В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Считается, что таким действием также обладают элементы подгруппы галлия. Таким образом, существует параллелизм между увеличением коррозионно стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующее представление о модифицирующей роли легирующих компонентов в коррозии сплавов (рисунки 2.22 и 2.23).

Адсорбированные комплексы, устраняя пассивирующее действие кислорода, могут легко терять связь с основной электролита и переходить в при электродный слой. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав.

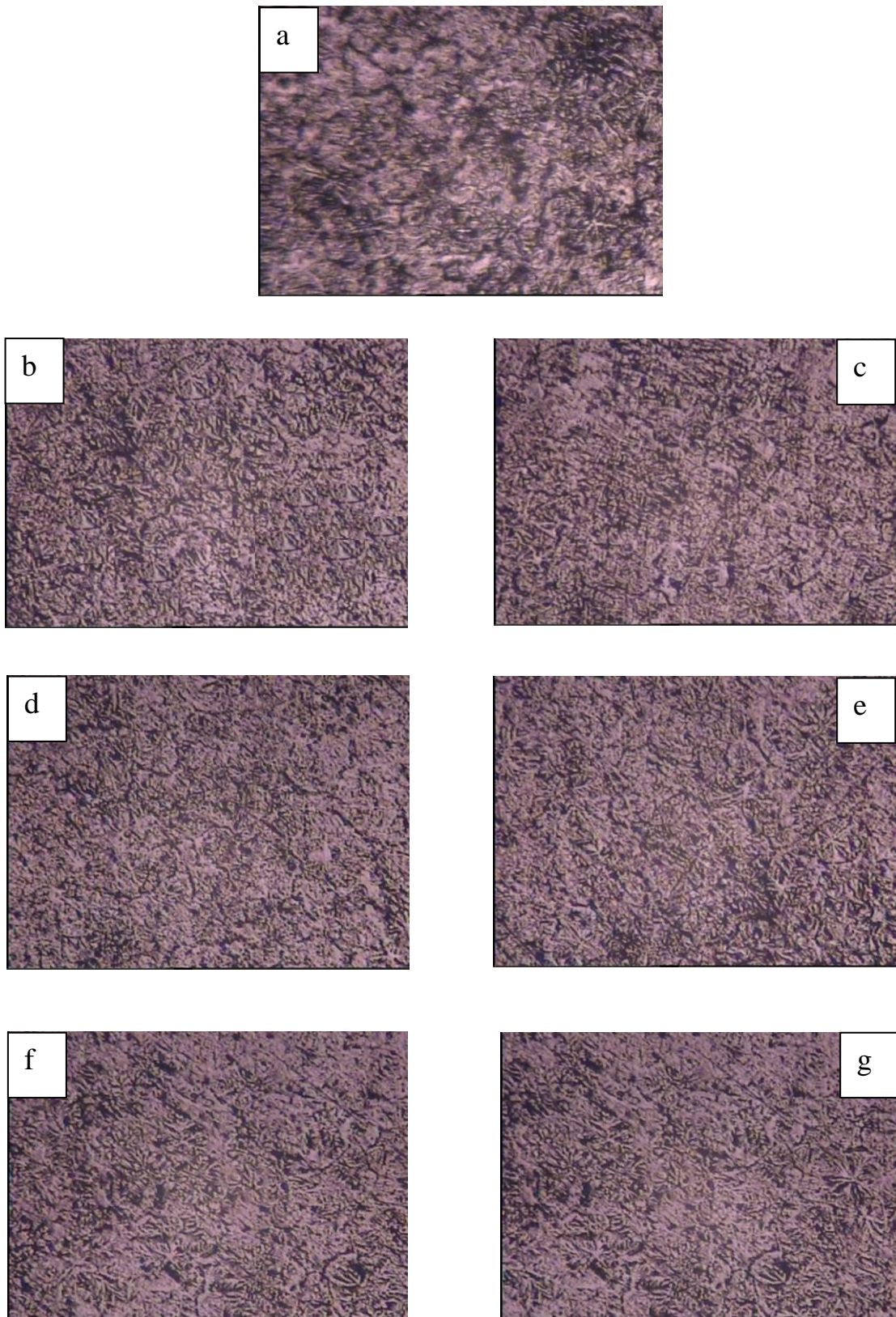


Рисунок 2.23 - Микроструктуры (x500) сплава Zn+0.5% Al (a), содержащего по 0.01 (b, d, f) и 0.1 (c, e, g) мас.% галлий (b, c), индий (d, e) и таллий (f, g).

Цинк-алюминиевый сплавный анод-протектор имеет существенное отличие от других анодных материалов, заключающееся в образовании на его поверхности фазового слоя из оксидов значительной толщины. Этот слой определяет анодные свойства электрода, который следует характеризовать, прежде всего, как металлооксидную систему с электронной проводимостью основы и фазового слоя и с необычно высокой величиной потенциала нулевого заряда защитного слоя. Эти свойства в значительной степени затрагивают процессы адсорбции ионов и радикалов, а также обуславливают изменение природы их связи с поверхностью. Некоторые ионы рассеянных редких металлов, входящие в состав цинк-алюминиевых сплавов, могут менять активность поверхности по отношению к электродным реакциям, в результате чего перераспределяются их скорости.

Наиболее характерные изменения в свойствах соответствуют преимущественно промежуточным сплавам по составу, примыкающим к границе перехода от области растворимости легирующего металла в базовом сплаве ближе к эвтектики из твёрдого раствора и интерметаллического соединения. Тогда коррозионное поведение сплавов, также, определяется растворимостью продуктов коррозии второго или третьего компонента. Данный фактор играет определённую роль в условиях анодной поляризации. Добавки рассеянные редкие металлы к исходному сплаву более эффективны, особенно индий, среди элементов подгруппы галлия.

Таким образом, улучшение коррозионной стойкости цинк-алюминиевого сплава $Zn+0.5\% Al$ при легировании галлием, индием и таллием объясняется его модифицирующим действием на структуру твёрдого раствора на основе цинка, также увеличением истинной поверхности анода или же уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления.

В целом, проведённые исследования показывают, что добавки галлия, индия и таллия в количествах 0.005–0.1 мас.% повышают анодную устойчивость исходного сплава $Zn+0.5\% Al$, в нейтральной среде. Разработанные составы указанных сплавов могут использоваться в качестве протекторов и покрытий при анодной защите от коррозии металлических материалов, особенно стальных изделий, конструкций и сооружений в агрессивных средах [95-105].

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА Zn+0.5% Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методики исследования высокотемпературного окисления сплавов и продуктов их окисления

Исследование высокотемпературное окисление металлов и сплавов, в твёрдом состоянии, в воздушной среде представляет научный и практический интерес. Высокотемпературное окисление – основа газовой коррозии – является в свою очередь достаточно сложным процессом, определяющим законы роста оксидных слоев. Окисляющим газом помимо кислорода могут быть серо- и углеродсодержащие газы и др. Разрушение оксидные плёнки, изменяя законы роста, ускоряет высокотемпературное окисление металлов и сплавов [60-62].

Для изучения окисления сплавов использовался метод непрерывного взвешивания образцов, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии металлов [60-62]. Этот метод позволяет определить кинетические параметры окисления металлов и сплавов. К достоинствам данного метода следует отнести относительную простоту аппаратного оформления и возможности его использования при высоких температурах.

Установка для исследования окисления сплавов состоит из печи угольного сопротивления (1) с чехлом из Al_2O_3 (2), принцип работы описан в работе [62]. 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.

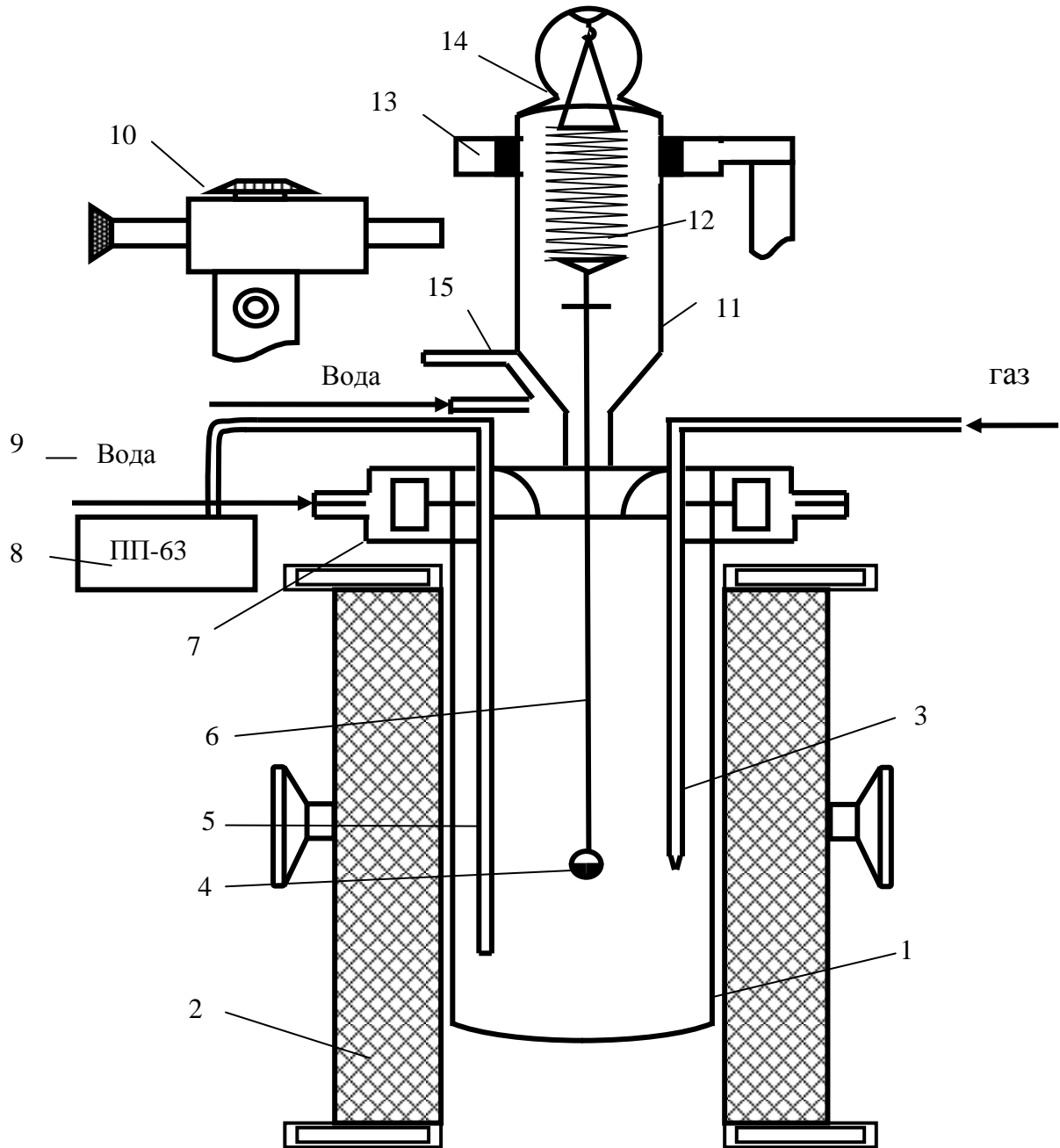


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения высокотемпературного окисления металлов и сплавов в твёрдом и жидком состояниях:

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 фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200⁰С в окислительной среде до постоянного веса. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой (5), горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого сплава. Термопара помещалась в чехол из оксида алюминия. Нагрузку печи регулировали теристорами, что позволяло поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 2^0$ С. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа. Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (K):

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

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

Относительная ошибка в оценке будет складываться из суммы относительных ошибок:

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

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

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

Величина 0.0001_{TB} – числитель второго и третьего слагаемого представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах. Δg – точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента или их чувствительность, определяемая путём калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одновременно весы проверяли на

постоянство модуля упругости пружин. Используемые в работе весы имели следующие параметры: $D = 3.8 \cdot 10^2$ м, $W = 20$ витков, $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м.

Схема калибровки:

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

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

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

где: m – вес всей системы; k – постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); Δh – увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0.010 \cdot 10^{-3}$ м.

Таким образом, величина погрешности ($\Delta g/g$), рассчитанная по уравнению (3.3), составила 2.9%. Температура замерялась платино-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находится на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной ± 2 °С. Ошибка в измерениях составила при этом:

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

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления. Для получения информации о составе фаз в продуктах окисления использовали метод рентгеновского исследования порошка [106]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-1.5. Дифрактограммы снимали с использованием медного K_{α} - излучения. Каждая фаза имеет свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами и ей соответствует на дифрактограмме своя система пиков. Определение линий дифрактограммы и расчёт позволяет получать точные данные о качественном фазовом составе исследуемого образца. На дифрактограммах интенсивность линий различных фаз зависит от многих факторов, в том числе и от количества той или иной фазы. С увеличением

содержания фазы в смеси, интенсивность принадлежавших ей линий возрастает.

Фазовый состав исследуемых оксидов в зависимости от информации, полученной, на дифрактограммах осуществляли следующим образом [106-108]. Расчётом теоретических дифрактограмм определяли межплоскостное расстояние (d) и интенсивность (J) для фаз, о которых имеются только данные о типе и размерах ячейки, полученные при расчёте экспериментальной дифрактограммы. Если при сравнении экспериментально полученных d и J с теоретическими будет наблюдаться совпадение в пределах фазы, то можно судить о существовании фазы, в противном случае фаза отсутствует. Полученные d и J при расчёте экспериментальной дифрактограммы, сравнивали со справочными материалами. Заключение о присутствии искомой фазы получали на основании результатов сравнения [108].

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 [106-108].

Расчёт рентгенограмм проводился по известной методике [106] с использованием формулы Вульфа-Брэгга. Изготовление порошка сплавов для рентгенофазового анализа проводили с помощью напильника. Перед подготовкой каждого образца напильник очищали металлической щеткой, после чего очищали ацетоном и спиртом по два раза. Во избежание попадания микрочастиц материала напильника порошок очищали магнитом. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта. Затем после испарения спирта каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счётчика аппарата.

3.2. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием

Различные внешние условия атмосферы требует применение различных методов и средств изучения и испытания для определения химической и коррозионной стойкости сплавов в частности высокотемпературное окисление. Используемый метод должен дать возможность раскрывать механизм окисления сплавов, определит влияния состава сплава, состояния его поверхности, состава агрессивной среды, температуры, определит кинетику процесса и выбора наиболее стойкого в коррозионном отношении состава, и конечно в проведение сравнительного анализа агрессивных сред, особенно при высоких температурах.

Исследование влияния температуры и химического состава на кинетику высокотемпературного окисления цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием различной концентрации, в твёрдом состоянии, проводили методом термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов в атмосфере воздуха при температурах 473, 523 и 623 К.

Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего 0.01; 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% галлия при указанных температурах представлены на рисунках 3.2 и 3.3. Общее наблюдение для кривых протекания процесса окисления сплавов, содержащих галлий, является быстрое наращивание удельного веса в первые 5-10 минут окисления и только затем происходит плавное торможение процесса высокотемпературного окисления исследуемых образцы сплавов, то есть кривые имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10 минут и с последующих замедлением процесса. С ростом температуры в определённом интервале наблюдается плавное увеличение скорости окисления изученных сплавов. Микролегированные сплавы галлием обладают незначительное значение скорости окисляемости сплавов по сравнению с макролегированные сплавы (0.5-1.0 мас.%) (таблица 3.1). Замедление скорости окисление сплавов начинается при значительно больших её толщинах оксидной плёнки, так как имеют более растянутый характер в начальном периоде окисления.

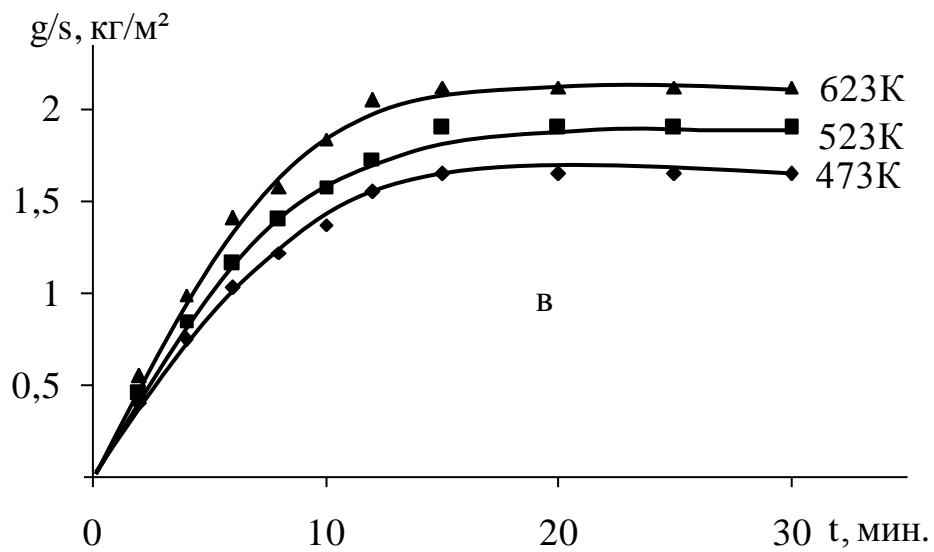
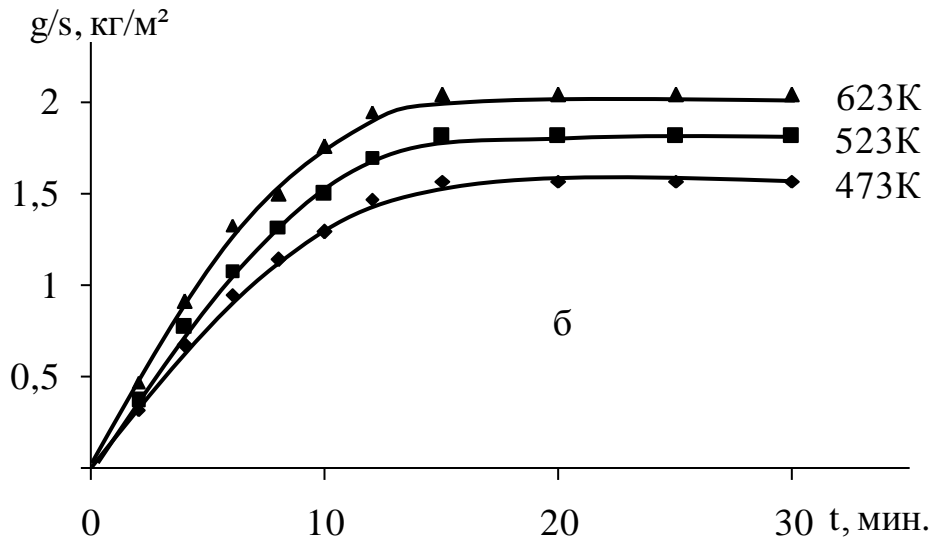
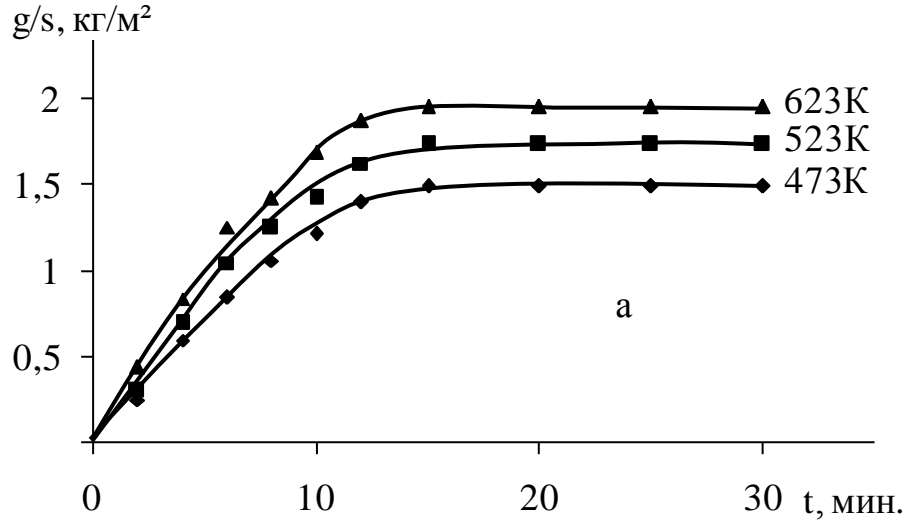


Рисунок 3.2. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al (а), содержащего галлий, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в).

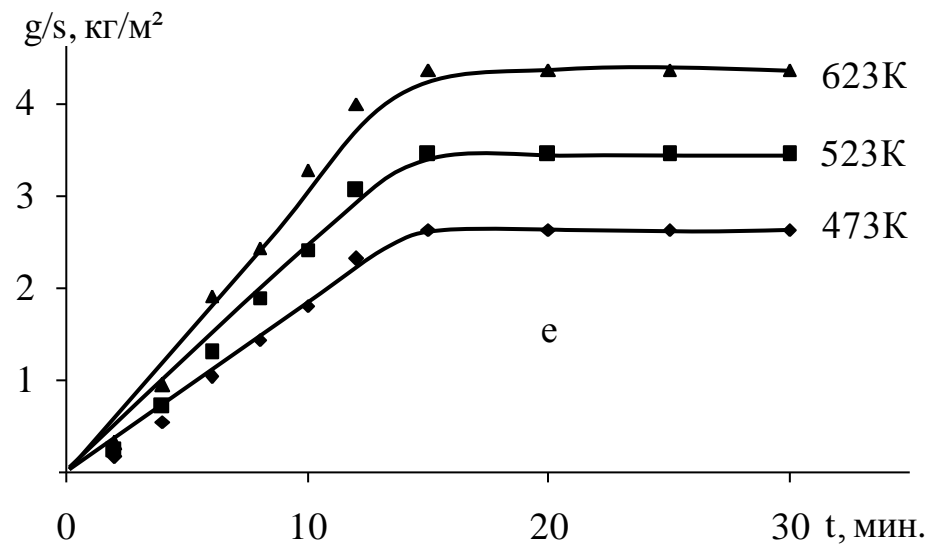
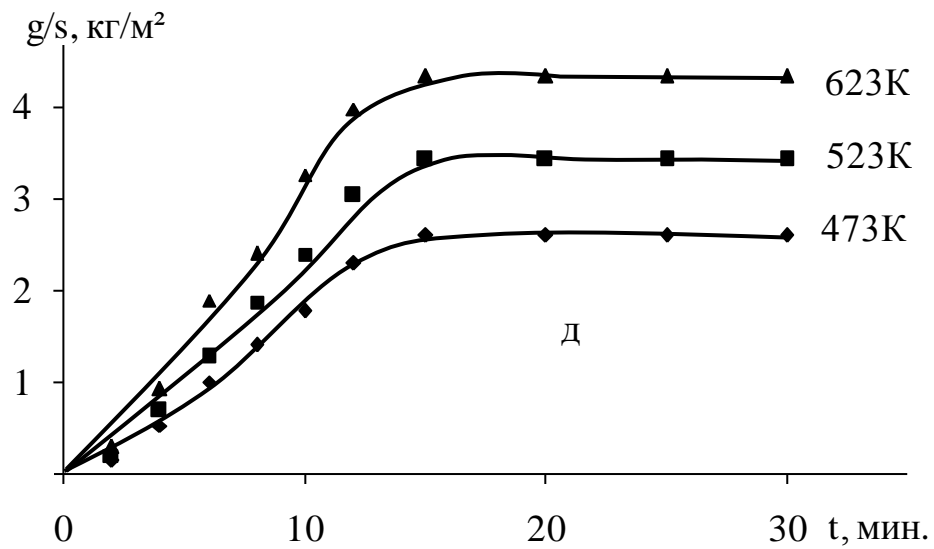
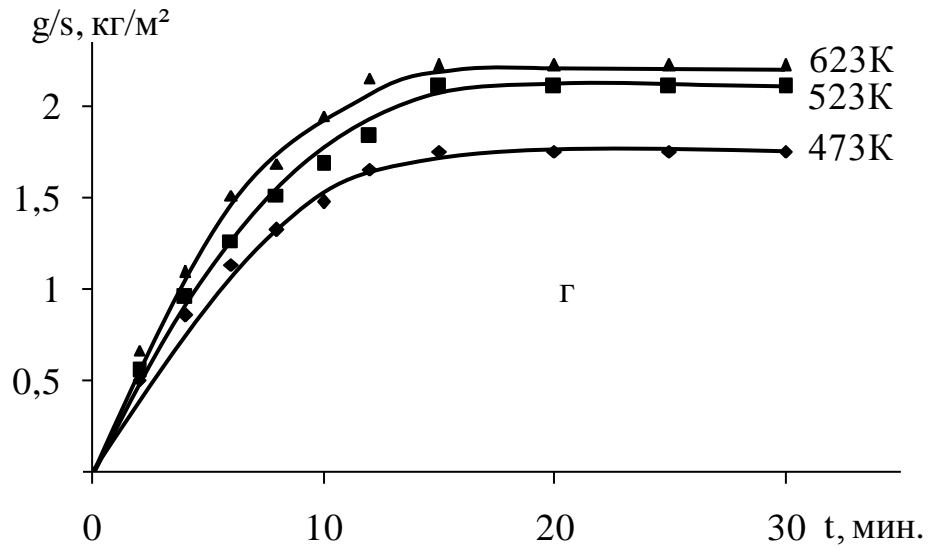


Рисунок 3.3. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, мас. %: 0.1 (Г); 0.5 (Д); 1.0 (е).

Кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	473	3.30	168.4
	523	3.68	
	623	4.11	
0.01	473	3.42	143.6
	523	3.91	
	623	4.31	
0.05	473	3.46	140.5
	523	3.93	
	623	4.34	
0.1	473	3.52	135.2
	523	3.98	
	623	4.41	
0.5	473	3.61	126.8
	523	4.09	
	623	4.53	
1.0	473	3.71	120.0
	523	4.16	
	623	4.64	

На рисунке 3.4 приведены изохроны окисления цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием при температуре 523К. Следует отметить, что легирование исходного сплава галлием приводит к некоторому росту скорости окисления. При содержании легирующего компонента (0.01-0.05 мас.% Ga) в сплаве Zn+0.5% Al наблюдается незначительное скорости окисления сплавов при

изотермических условиях. Дальнейшее увеличение количество галлия в исходном сплаве до 1.0 мас.% приводит к значительному увеличению окисляемости сплавов. Тогда чем больше содержания галлия в сплаве, тем растянуты начальные этапы высокотемпературного окисления. В итоге наблюдается плавное повышение и снижение величины скорости окисляемости и энергией активации процесса высокотемпературного окисления. Значение истинной скорости окисления исследуемых сплавов находится в пределах $4,41 \div 4,64 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычисленные значения эффективной энергии активации сплавов составляют $135,2 \div 120,0 \text{ кДж/моль}$, следовательно окисление данных сплавов происходит с большими энергетическими затратами (таблица 3.1).

Методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-1.5 исследованы продукты окисления, образующиеся при окислении указанных сплавов. Штрихдифрактограммы продуктов окисления на примере сплава Zn+0.5% Al (рисунок 3.5а) и легированного галлием сплава (рисунок 3.5б) показывает, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃ и Ga₂O₃.

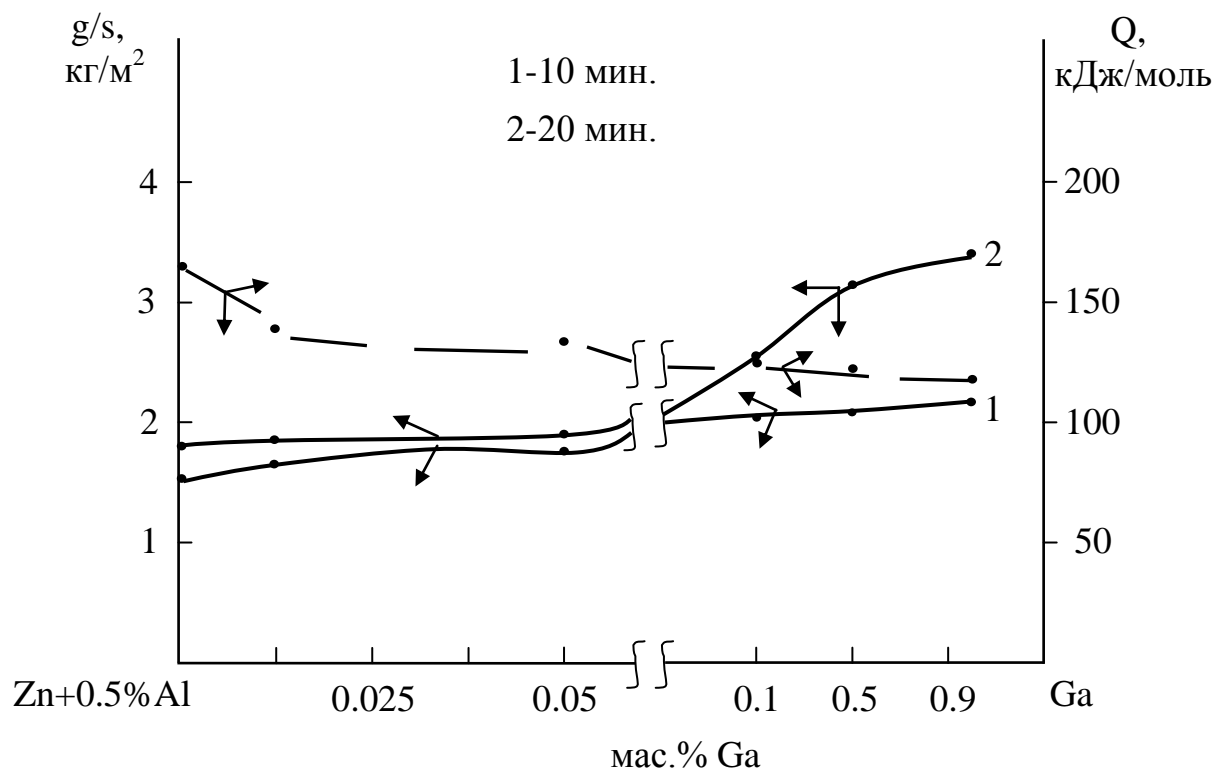


Рисунок 3.4. Изохроны окисления (523К) цинк-алюминиевого сплава (0.5 мас.% Al), легированного галлием.

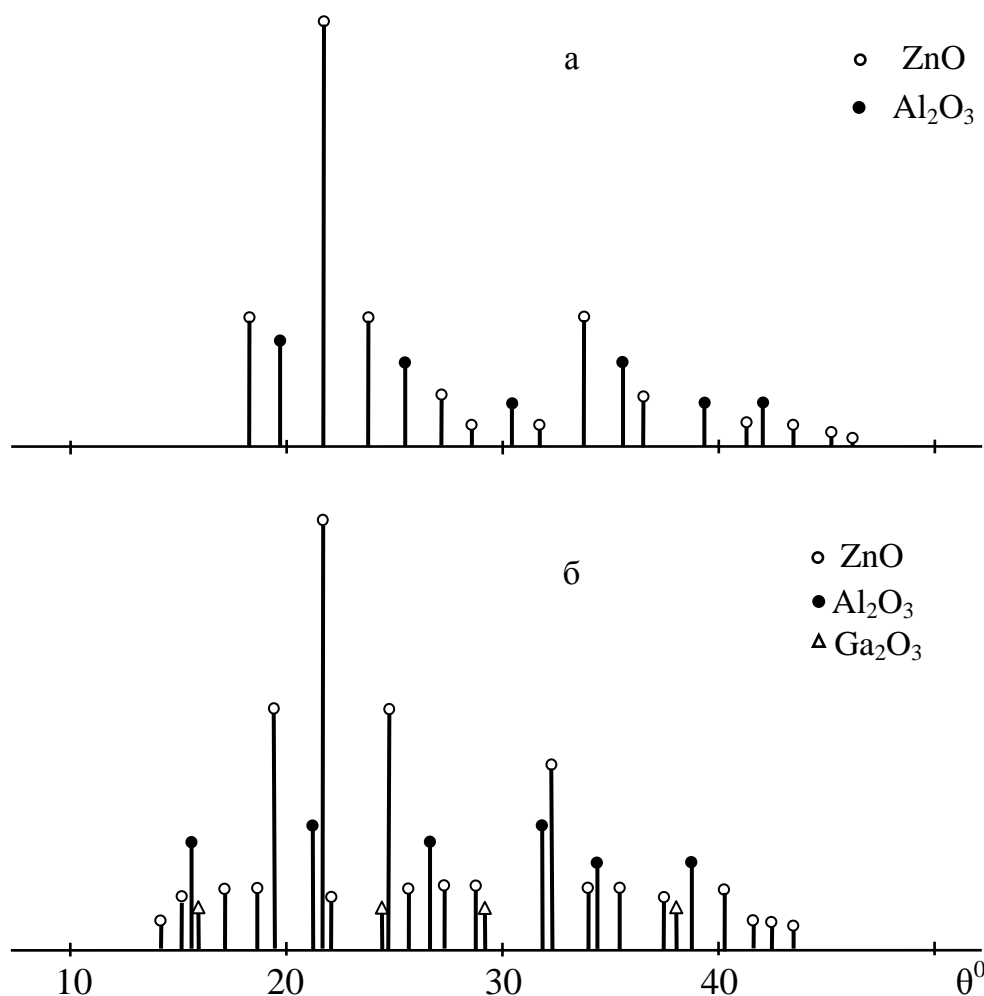


Рисунок 3.5. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn+0.5% Al (а), содержащего 0.05 мас.% галлий (б).

Результаты экспериментальных исследований высокотемпературного окисления сплавов системы Zn-Al-Ga в твёрдом состоянии, в интервале температур 473-623 К, показало, что образцы сплавов в пределах изученной концентрации не подчиняются параболическому закону, о чём обсуждается далее в параграфе 3.5. Во всех случаях отмечается повышение скорости окисления с температурой, особенно при высоких температурах. Эффективная энергия активации сплавов, вычисленная по углу наклона прямых $\lg K-1/T$, изменяется от 168.4 до 120 кДж/моль и отмечается тенденция к её уменьшению с повышением концентрации галлия больше 0.5 мас.%. В плане работы анодного протектора при высоких температурах рекомендуется низколегированные цинк-алюминиевые сплавы галлием в пределах содержания (0.01-0.05 мас.% Ga) в сплаве Zn+0.5% Al.

3.3. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного индием

Сплавы цинка с алюминием используются как анодные материалы для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений. В этой связи, актуальность исследования определяется необходимостью изучению процессов взаимодействия металлических сплавов как анодного протектора с различными газообразными и агрессивными средами при высоких температурах. Сплав Zn+0.5%Al относится к классу наиболее часто используемый в электрохимической промышленности. Легирование данного сплава активными металлами, в частности элементами подгруппы галлия, даёт возможность разработать новые протекторные материалы на основе цинка.

На рисунках 3.6-3.8 приведены кинетические кривые изменения удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени взаимодействия (t) с кислородом газовой фазы и от температуры. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления (рисунок 3.6а). Значение скорости окисления сплава Zn+0.5% Al при температурах 473, 523 и 623 К составляет 3.30, 3.68 и $4.11 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, соответственно (таблица 3.2).

Взаимодействие легированного сплава индием различной концентрации с кислородом газовой фазой при исследованных температурах значительно отличается от окисления исходного сплава Zn+0.5%Al. Линейная зависимость сохраняется в течение 12-15 мин, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30 мин (рисунки 3.6 и 3.7). Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов изменяется от 168.4 до 128.1 кДж/моль (таблица 3.2).

Высокотемпературное окисление сплавов кислородом газовой фазы подчиняется гиперболическому закону, что видно из кривых зависимостей $(g/s)^2-t$ (рисунок 3.8), которые не укладываются на прямые линии, а также из аналитических зависимостей $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 5$ (таблица 3.3).

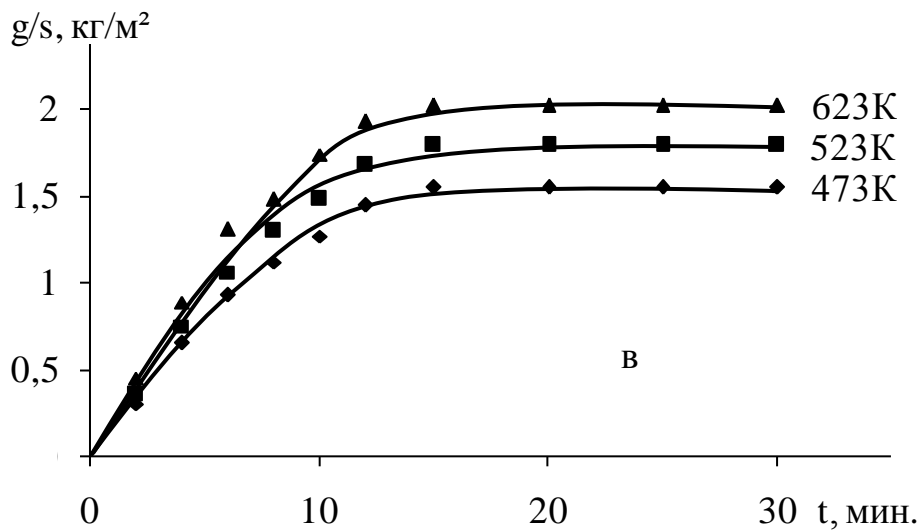
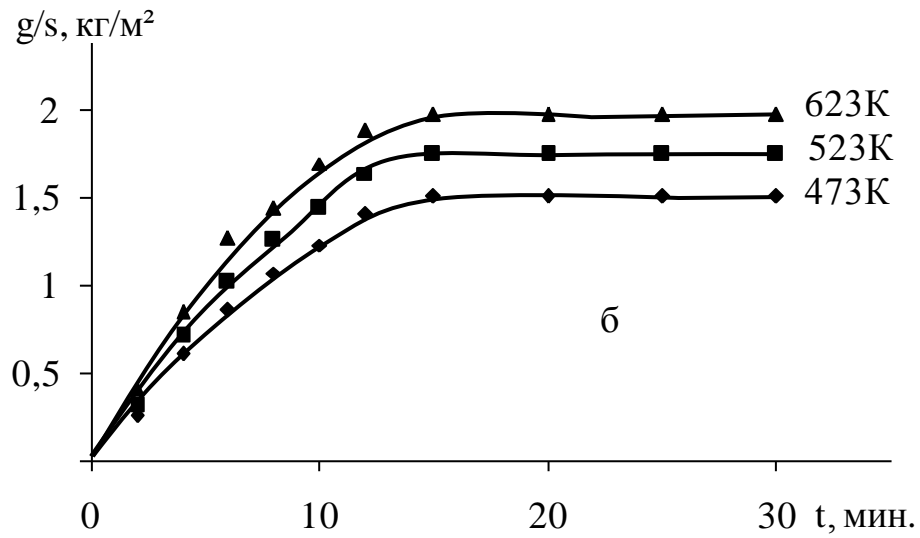
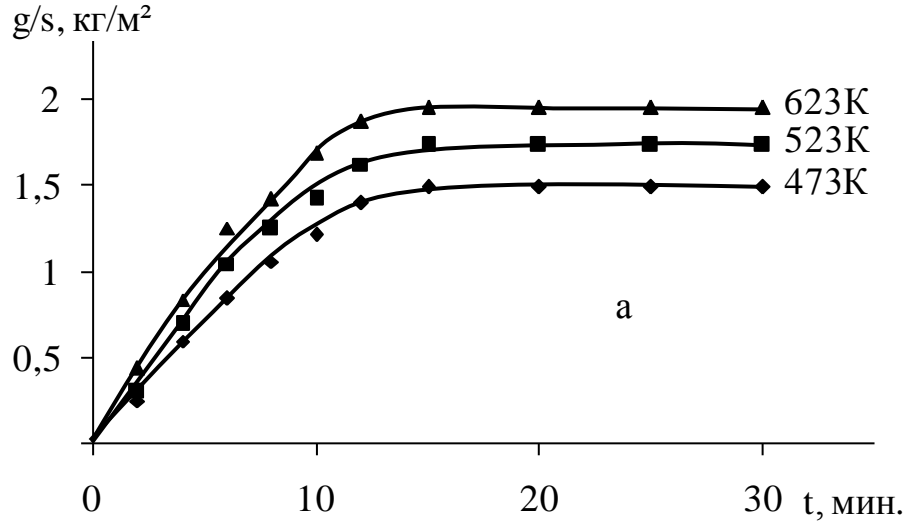


Рисунок 3.6. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al (а), содержащего индий, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в).

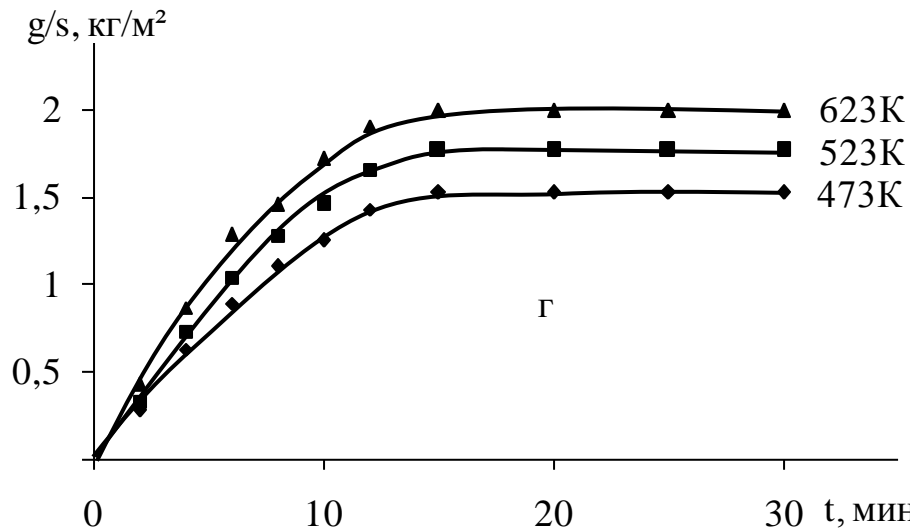


Рисунок 3.7. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего 0.1 мас.% индий.

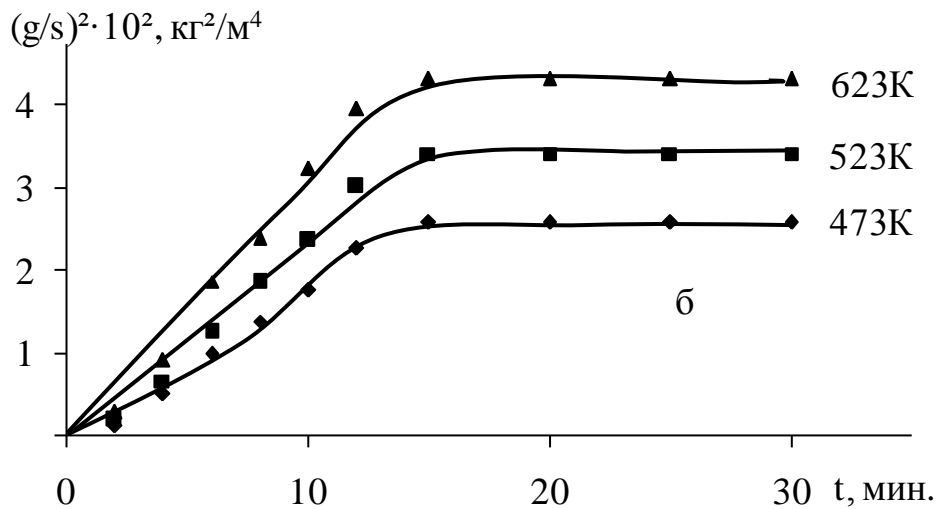
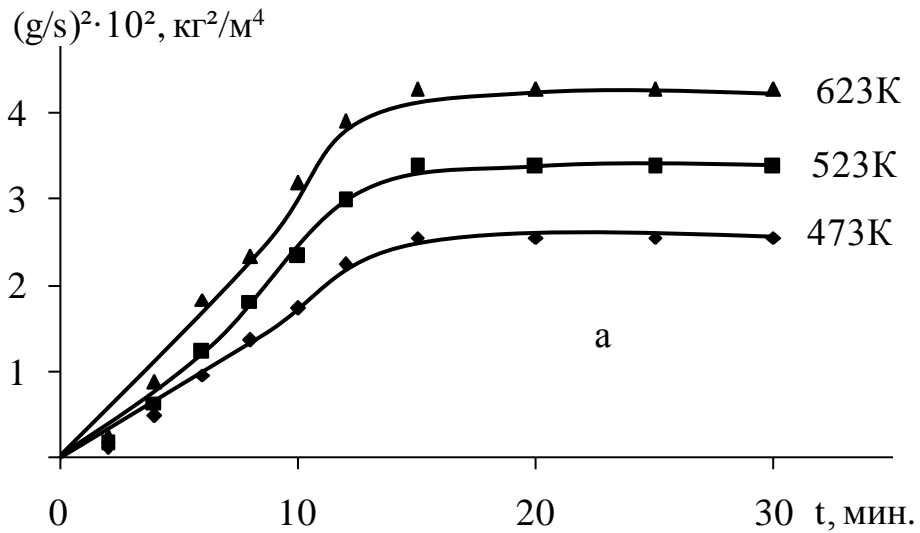


Рисунок 3.8. Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего индий, мас. %: 0.5 (а); 1.0 (б).

Кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твёрдом состоянии

Содержание индия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	473	3.30	168.4
	523	3.68	
	623	4.11	
0.01	473	3.32	156.6
	523	3.71	
	623	4.16	
0.05	473	3.34	152.0
	523	3.73	
	623	4.18	
0.1	473	3.38	144.3
	523	3.83	
	623	4.24	
0.5	473	3.40	133.7
	523	3.95	
	623	4.37	
1.0	473	3.49	128.1
	523	4.05	
	623	4.48	

В координатах $\lg K - 1/T$ кривые процесса высокотемпературного окисления представляются прямыми линиями (рисунок 3.9), по углу наклона которых рассчитана эффективная энергия активации сплавов (таблица 3.2). Среди легированных сплавов максимальной скоростью окисления обладает сплав Zn+0.5%Al с 1.0 мас.% индия, что соответствует энергии активации 128.1 кДж/моль, в то время как значение последнего для базового сплава равно 168.4 кДж/моль (таблица 3.2).

Результаты обработки кривых процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твёрдом состоянии

Содержание индия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициенты регрессии, R ²
-	473	$y = -1E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,009x^2 + 0,224x - 0,164$	0,997
	523	$y = -2E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,011x^2 + 0,266x - 0,185$	0,998
	623	$y = -3E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,013x^2 + 0,294x - 0,108$	0,996
0.5	473	$y = -1E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,058x^2 - 0,079x + 0,096$	0,996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,090x^2 - 0,168x + 0,211$	0,997
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,110x^2 - 0,136x + 0,172$	0,996
1.0	473	$y = -1E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,057x^2 - 0,065x + 0,083$	0,996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,091x^2 - 0,167x + 0,238$	0,998
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,111x^2 - 0,142x + 0,218$	0,996

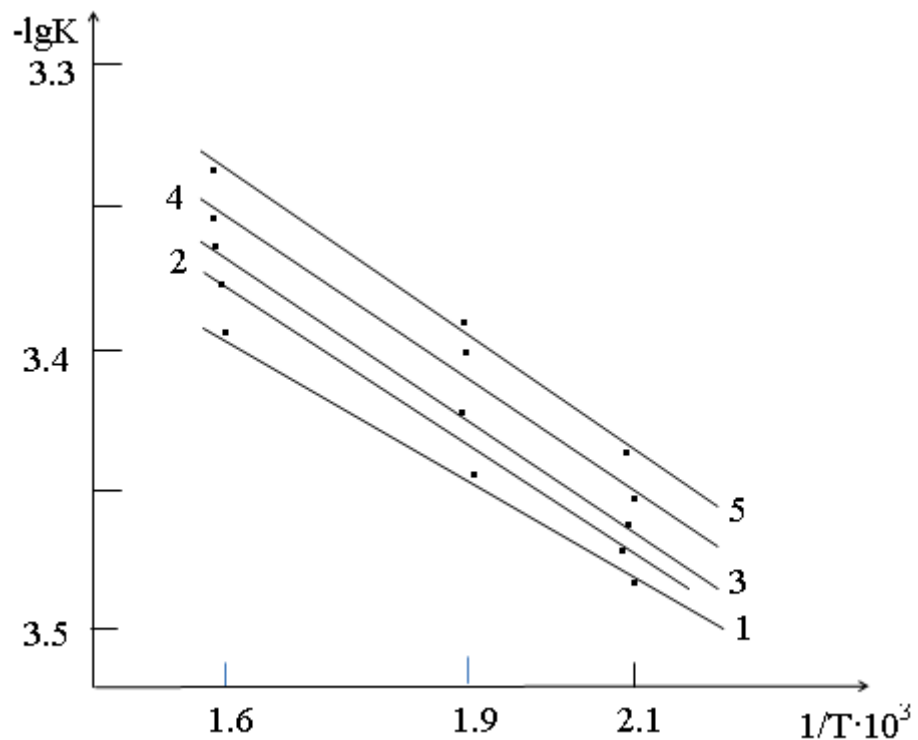


Рисунок 3.9. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn+0.5% Al (1), легированного индием, мас. %: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5).

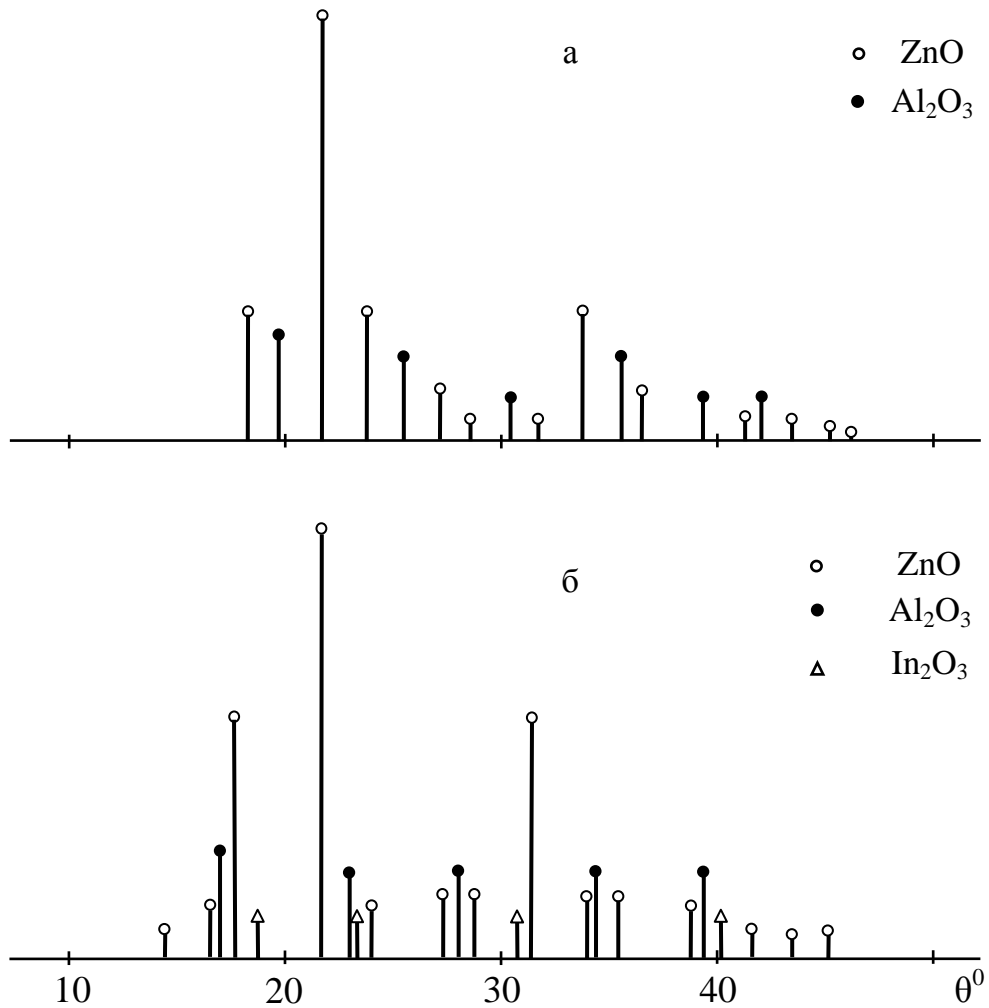


Рисунок 3.10. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn+0.5% Al (а), содержащего 0.1 мас.% индия (б).

Результаты исследования кинетики высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твёрдом состоянии, в воздушной среде, показало, что сплавы, 0.5 и 1.0 мас.% индия, по сравнению с низколегированными индием сплавами (0.01-0.1 мас.%) обладают наибольшим значением истинной скорости окисления и наименьшей величиной эффективной энергии активации (таблица 3.2). Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃ и In₂O₃ (рисунок 3.10). Выявлено, что легирующий компонент (в пределах 0.01-0.05 мас.% In) благоприятно влияет на окисляемость протекторного сплава Zn+0.5% Al, в плане его работы при высоких температурах и различных агрессивных средах.

3.4. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием

Окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в атмосфере воздуха проводилось при температурах 473, 523 и 623 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследуемых сплавов представлены на рисунках 3.11-3.13. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t). Процесс окисления сплавов интенсивно протекает в первые 10-12 минут и носит прямолинейный характер, то есть защитные свойства образующегося тонкой оксидной плёнки на поверхности исследуемых образцы сплавов проявляется в ранних стадиях процесса высокотемпературного окисления. Истинная скорость процесса окисления исследованных сплавов изменяется от 3.68 до $4.22 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, а величины эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне 168.4÷116.5 кДж/моль, соответственно при изученной температуре 523 К (таблица 3.4). Далее в связи с формированием плотного защитного оксидного слоя, состоящего из оксидов цинка, алюминия и таллия, процесс окисления затормаживается и кривые приобретают гиперболический вид, о чём свидетельствуют непрямолинейности квадратичные кривых зависимостей (g/s)²-t (рисунок 3.13) и аналитические зависимостей $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 5$ (таблица 3.5), которые указывают, что процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов не подчиняются параболическим законом роста оксидной плёнки, в выбранном температурном интервале исследования. Дальнейшее окисление наблюдаемого до 1 часа (в данном случае на кривых процесса окисления показано только 30 минут) не приводит к росту удельной массы. Минимальное значение скорости окисления и максимальное энергии активации процесса соответствуют сплавам, содержащего 0.01 и 0.05 мас.% легирующего компонента, которые характеризуются высокой энергией взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии (таблица 3.4).

Оксидные плёнки, образующиеся при окислении изученных сплавов по данным рентгенофазового анализа, на примере легированного сплава 1.0 мас.% таллием состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃ и Tl₂O₃ (рисунок 3.14).

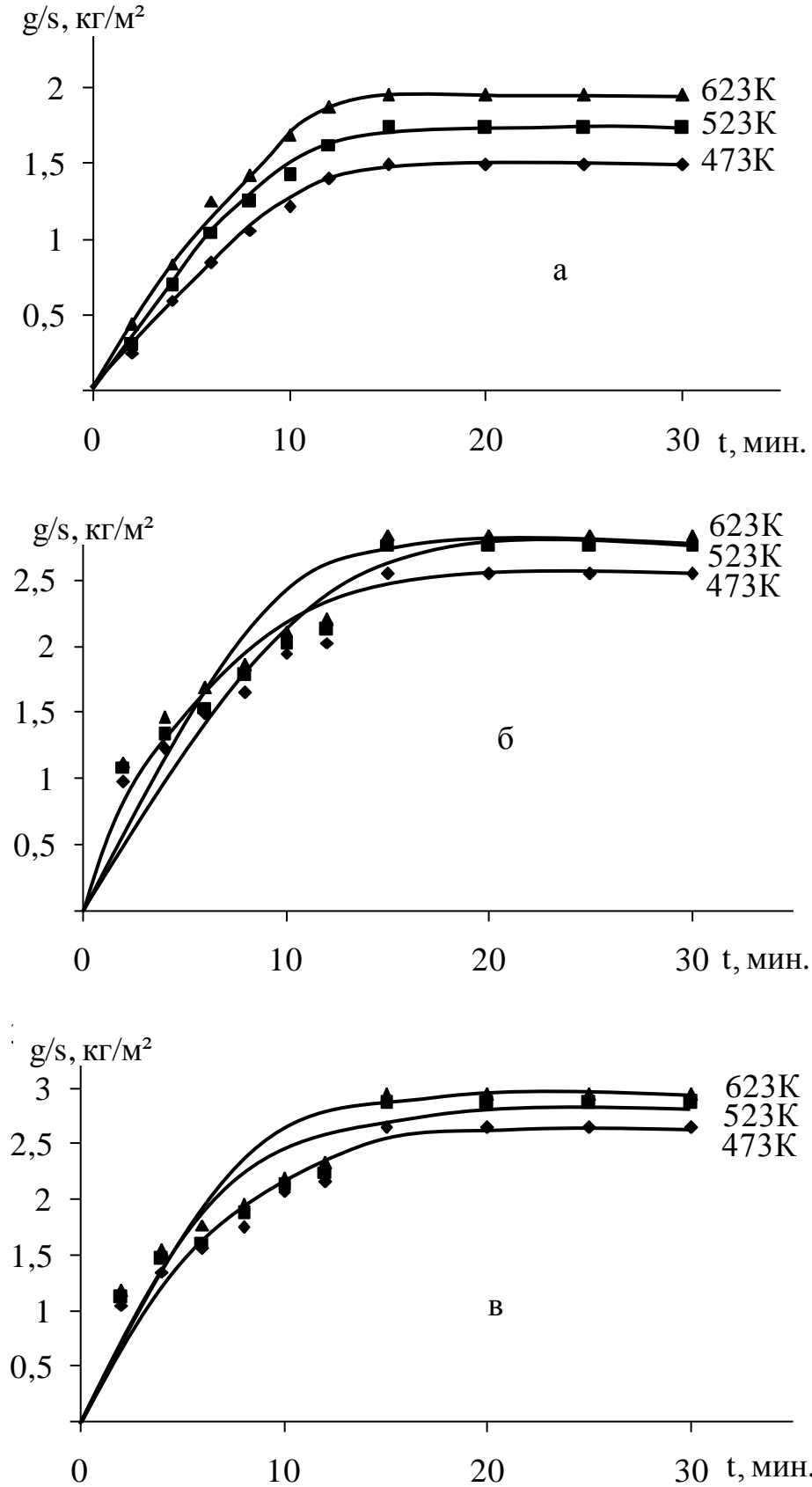


Рисунок 3.11. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al (а), содержащего таллий, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в).

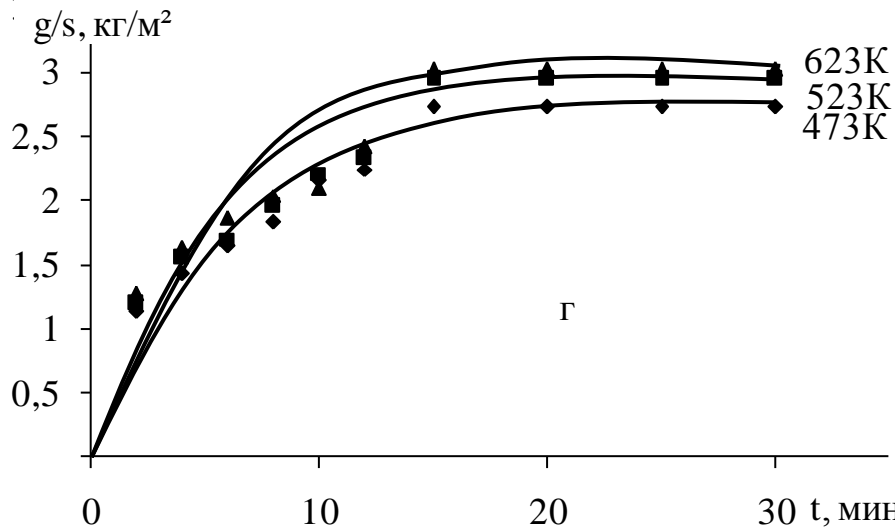


Рисунок 3.12. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего 0.1 мас.% таллий (г).

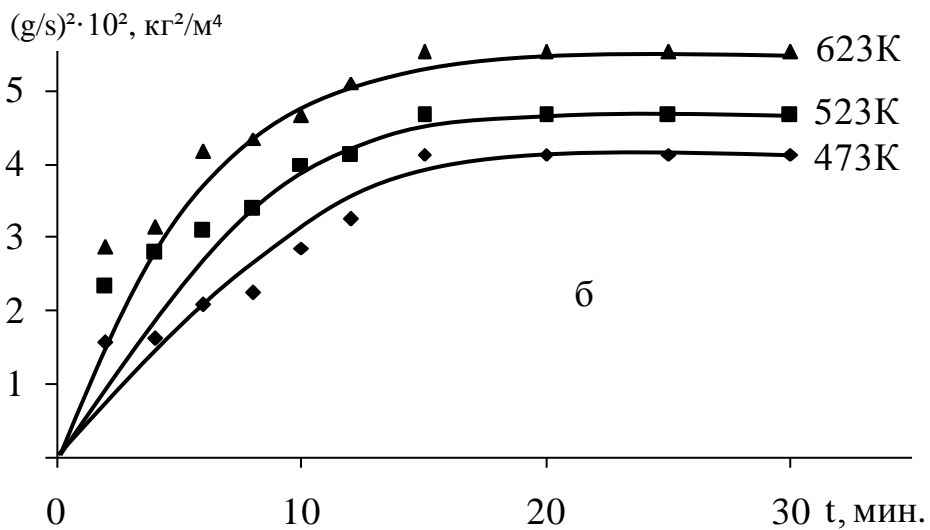
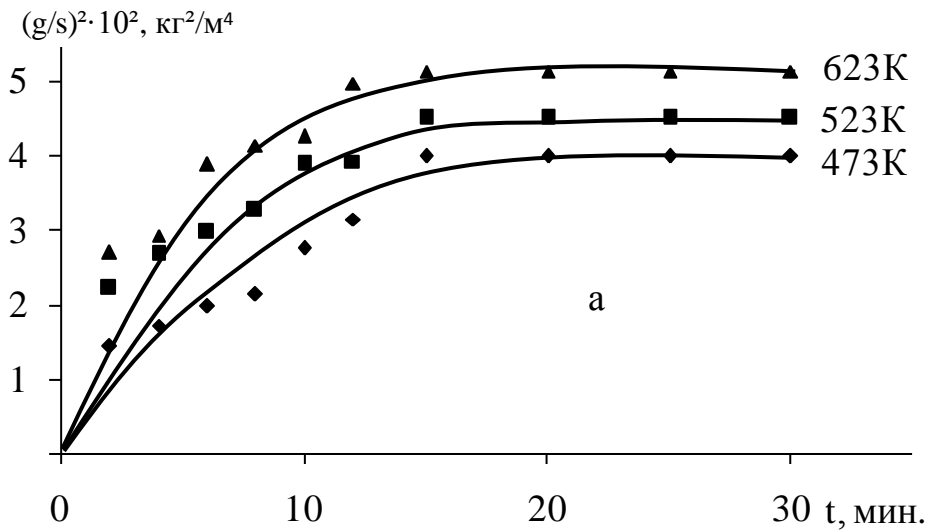


Рисунок 3.13. Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, мас. %: 0.5 (а); 1.0 (б).

Кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твёрдом состоянии

Содержание таллия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	473	3.30	168.4
	523	3.68	
	623	4.11	
0.01	473	3.49	137.7
	523	3.95	
	623	4.37	
0.05	473	3.51	134.8
	523	3.97	
	623	4.38	
0.1	473	3.54	130.4
	523	4.00	
	623	4.40	
0.5	473	3.63	122.0
	523	4.11	
	623	4.52	
1.0	473	3.72	116.5
	523	4.22	
	623	4.64	

Результаты исследования показывают, что легирование сплава Zn+0.5%Al таллием (в диапазоне 0.01-0.05 мас.%) способствует незначительному повышению скорости окисления. С ростом температуры и по мере увеличения содержания легирующей добавки отмечается увеличение окисляемости сплавов, а процесс протекает с диффузионными затруднениями в оксидной плёнке (таблица 3.4).

Результаты обработки кривых процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твёрдом состоянии

Содержание таллия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициенты регрессии, R ²
-	623	$y = -1E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,009x^2 + 0,224x - 0164$	0,996
	523	$y = -2E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,011x^2 + 0,266x - 0,185$	0,998
	473	$y = -3E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,013x^2 + 0,294x - 0,108$	0,997
0.5	623	$y = -1E - 07x^5 + 0,001x^4 - 0,004x^3 + 0,041x^2 - 0,078x + 2,367$	0,975
	523	$y = -2E - 07x^5 + 0,002x^4 - 0,022x^3 + 0,078x^2 - 0,156x + 2,017$	0,988
	473	$y = -3E - 07x^5 + 0,001x^4 - 0,035x^3 + 0,121x^2 - 0,134x + 1,614$	0,986
1.0	623	$y = -1E - 07x^5 + 0,002x^4 - 0,022x^3 + 0,185x^2 - 0,288x + 2,375$	0,983
	523	$y = -2E - 07x^5 + 0,002x^4 - 0,029x^3 + 0,042x^2 - 0,092x + 2,173$	0,991
	473	$y = -3E - 08x^5 + 0,003x^4 - 0,065x^3 + 0,278x^2 - 0,424x + 1,888$	0,988

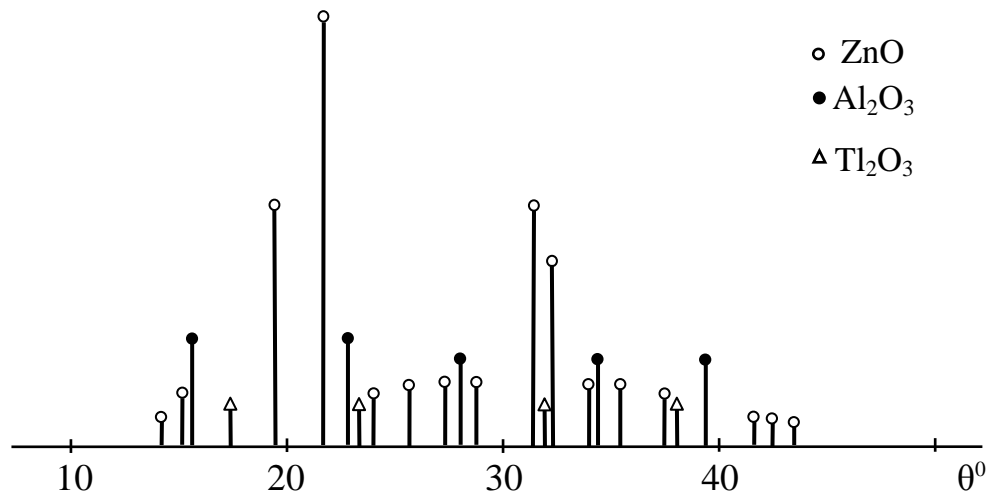


Рисунок 3.14. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего 1.0 мас.% таллий.

В общем, дальнейшее легирование сплава > 0.1 мас.% таллием нецелесообразно, так как приводит к некоторому увеличению скорости окисления и соответственно, уменьшению эффективной энергии активации анодного сплава Zn+0.5% Al.

3.5. Обсуждение результатов

Как следует из анализа литературы [60-62] на поверхности чистого цинка при высоких температурах образуется среднечная оксидная плёнка, которая характеризуется значительно меньшим значением коэффициента линейного расширения. Следующий аргумент за счёт внутренних напряжений и ряд факторов может привести к разрыву плёнки и созданию условия для дальнейшего протекания реакции окисления. Другим влияющим фактором является чистота компонентов по составу, так как в случае многокомпонентных сплавов механизм процесса окисления протекает более сложно. Здесь в первую очередь нужно анализировать синтез сплавов при образовании твёрдого раствора, эвтектики или интерметаллических соединений. Определяющую важную роль, конечно, играют продукты, образующиеся при окислении сплавов, концентрация металлов в сплаве, их природа и сродство к кислороду и т.п.

Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии различной концентрации исследовали в воздушной среде при высоких температурах 473, 523 и 623 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10-12 минут и с последующим замедлением процесса. Замедление скорости окисления сплавов начинается при значительно больших её толщинах оксидов на поверхности реагирования. Анализ кривых процесса окисления показывает, что добавки галлия и индия до 0.05 мас.% незначительно снижают окисляемость исходного цинк-алюминиевого сплава. Дальнейшее увеличение концентрации более 0.1 мас.% таллия заметно увеличивает скорости окисления сплава $Zn+0.5\%Al$ во всех исследуемых температурах (рисунки 3.2-3.11). Установленные закономерности подтверждаются значениями кинетических и энергетических параметров процесса окисления исследованных сплавов в твёрдом состоянии, то есть с увеличением температуры наблюдается рост скорости окисления сплавов, а введение мизерных добавок легирующего элемента незначительно снижает окисляемость сплавов по сравнению с большими добавками (таблицы 3.1-3.5).

Известно, что окисление металлических сплавов усложняется из-за различия скоростей диффузии разных компонентов сплава через оксиды. С этим связано обогащение внутренних слоев оксиды медленно диффундирующим компонентом. Оксиды легирующих компонентов входя в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют диффузию этого металла, тем самым замедляют общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс подчиняется временному параболическому закону. С другой стороны, на окисление сплавов влияет концентрация легирующего компонента в исходном сплаве основа, соответственно при этом процесс характеризуется низкими и повышенными скоростями окисления, что в данном случае процесс окисления подчиняется гиперболическому закону, лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленки. Эту закономерность можно отслеживать и по изменению величины кажущейся энергии активации, так как она обратно пропорциональна скорости окисления сплавов.

Динамику изменения привеса массы образца сплавов во времени при всех исследованных температур можно проследит по зависимости изменения состава легирующего компонента в пределах изученной концентрации. Все сплавы в начале процесса характеризуются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха. Сплавам, содержащих 0.5 и 1.0 мас.% легирующего компонента, свойственно более растянутый характер, чем сплавам, содержащим меньшее количество галлия, индия и таллия. Цинк-алюминиевый сплав $Zn+0.5\%Al$, содержащий 0.01-0.05 мас.% легирующего компонента имеют высокое сопротивление к окислению. Процесс взаимодействия сплавов с кислородом заканчивается приблизительно к 12-15 минутам. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов, на примере квадратичные кривые окисления легированного 0.5 мас.% галлием сплава не укладываются на прямые линии в координатах $(g/s)^2 \cdot 10^2 - t$, что свидетельствуют о гиперболическом характере механизма окисления исследуемых сплавов (рисунок 3.15, таблица 3.6).

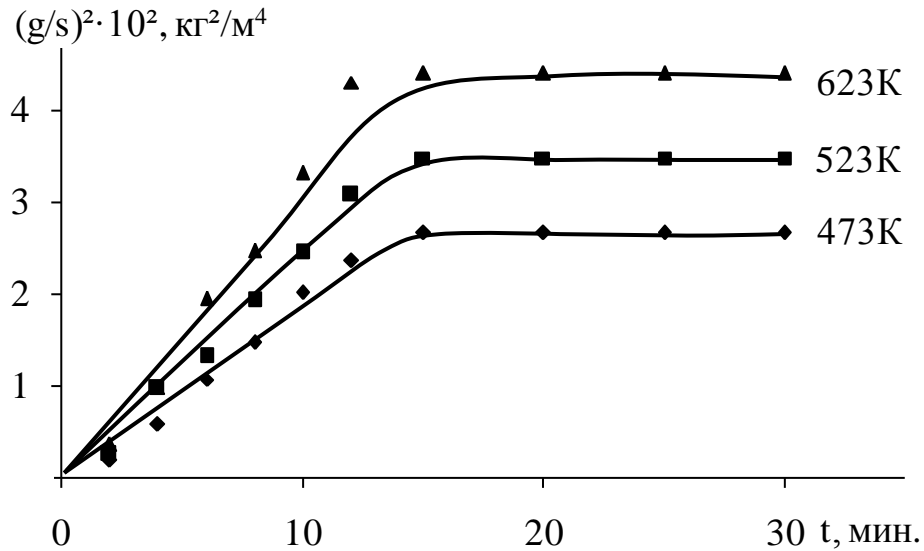


Рисунок 3.15. Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего 0.5 мас.% галлий.

Таблица 3.6

Результаты обработки кинетических кривых процесса окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного элементами подгруппы галлия, в твёрдом состоянии

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	Температура окисления, K	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициенты корреляции, R ²
-	473	$y = -1E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,009x^2 + 0,224x - 0,164$	0,997
	523	$y = -2E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,011x^2 + 0,266x - 0,185$	0,998
	623	$y = -3E - 06x^4 + 0,000x^3 - 0,013x^2 + 0,294x - 0,108$	0,996
0.5Ga	473	$y = -1E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,057x^2 - 0,065x + 0,093$	0,996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,091x^2 - 0,167x + 0,248$	0,998
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,111x^2 - 0,142x + 0,228$	0,996
0.5In	473	$y = -1E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,004x^3 + 0,058x^2 - 0,079x + 0,096$	0,996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,090x^2 - 0,168x + 0,211$	0,997
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,110x^2 - 0,136x + 0,172$	0,996
0.5Tl	473	$y = -1E - 07x^5 + 0,001x^4 - 0,004x^3 + 0,041x^2 - 0,078x + 1,614$	0,986
	523	$y = -2E - 07x^5 + 0,001x^4 - 0,022x^3 + 0,078x^2 - 0,156x + 2,017$	0,988
	623	$y = -3E - 07x^5 + 0,002x^4 - 0,035x^3 + 0,121x^2 - 0,134x + 2,367$	0,985

Для сравнительного анализа в обобщенном виде на рисунке 3.16 и таблице 3.7 приведены результаты исследования влияния различных добавок галлия, индия и таллия на кинетику процесса высокотемпературного окисления сплава $Zn+0.5\%Al$. Видно, что при переходе от легированных галлием сплавов к сплавам с индием наблюдается уменьшение истинной скорости окисления исследованных сплавов (рисунок 3.16), что сопровождается ростом эффективной энергии активации процесса окисления (таблица 3.7). Далее при переходе от индия к таллию окисляемость сплавов несколько растёт и при этом снижается энергии взаимодействия исследованных сплавов в пределах изученной концентрации. Показано, что добавки легирующего компонента незначительно увеличивают окисляемость сплава $Zn+0.5\%Al$ в диапазоне 0.01-0.05 мас.%, а истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} . Установлено, что окисление сплавов подчиняется формально-кинетическому закону – гиперболически (таблицы 3.1-3.7)

Анализируя полученные данные, можно выявить, что изменение истинной скорости окисления сплавов находится в зависимости от электронной структуры рассеянных редких металлов, кристаллической структуры сплавов, активности компонентов сплава и других факторов. Среди использованных рассеянных редких металлов наиболее подвержены к окислению являются таллий. На начальном этапе процесс высокотемпературного окисления определяется химическими процессами на поверхности раздела фаз, то есть скорость процесса невелика. Дальнейшее взаимодействие приводит к росту отдельной оксидной фазы на поверхности исследуемых сплавов. С повышением температуры лимитирующими стадиями являются: диффузия реагента к внешней поверхности зерна, диффузия в порах, адсорбция на поверхности, химическая реакция на поверхности. Последующее повышение температуры приводит к резкому увеличению скорости окисления, что связано с растрескиванием и снижением защитных свойств оксидного слоя. Сплав начинает быстро окисляться и удельная поверхность продуктов окисления возрастает. Причиной процесса снижения защитных свойств оксидной плёнки при нагревании образцов является разница в коэффициентах объёмного расширения частиц сплавов и оксидной оболочки.

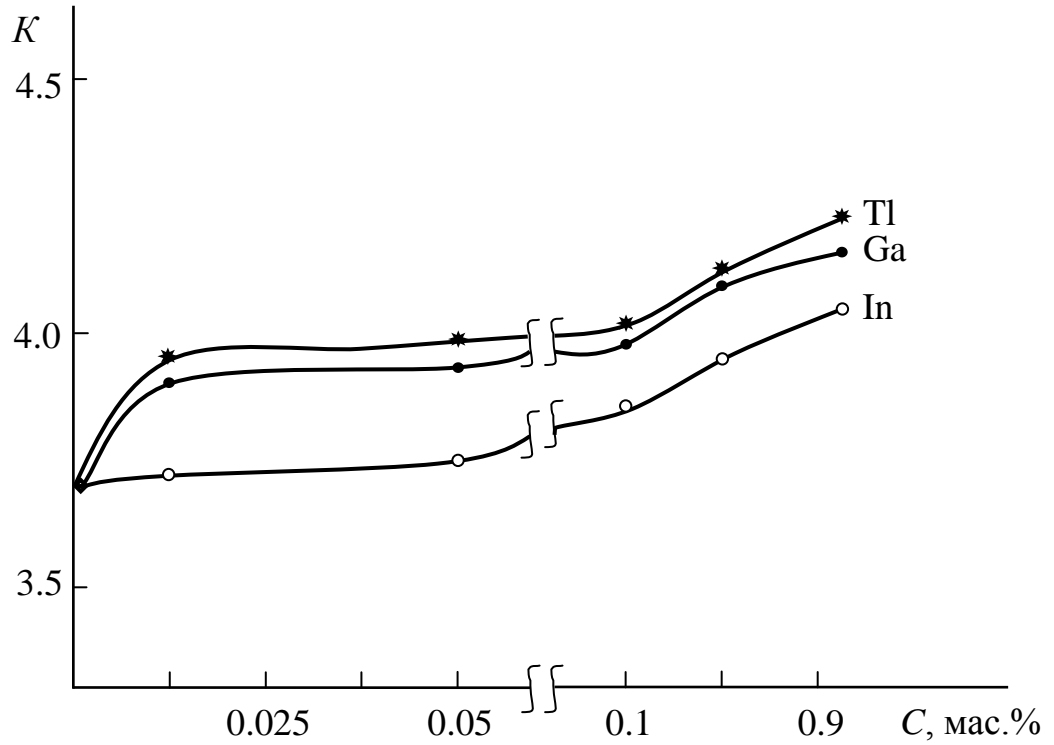


Рисунок 3.16. Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплава Zn+0.5% Al от содержания легирующих элементов подгруппы галлия.

Таблица 3.7

Сравнительная зависимость эффективной энергии активации процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al от содержания легирующих элементов подгруппы галлия

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплава Zn+0.5% Al	Эффективная энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
473 523 623	-	168.4	-	-	-	-	-
	Ga	-	143.6	140.5	135.2	126.8	120.0
	In	-	156.6	152.0	144.3	133.7	128.1
	Tl	-	137.7	134.8	130.4	122.0	116.5

Оксидные плёнки имеют кристаллическую структуру, обладающую ионной и электронной проводимостью, и можно ожидать движения при диффузии через плёнку не атомов металла, а непосредственно ионов металла и электронов. Появляется возможность диффузии ионов кислорода в противоположном направлении. Радиус ионов металлов меньше, чем радиус кислородного иона. Это обеспечивает металлическим ионам большую подвижность при диффузии и может служить обоснованием преимущественного роста плёнки на внешней поверхности. Если атом кислорода имеет больший радиус, чем атом металла, то можно предполагать, что от металла сквозь плёнку двигаются ионы металла и электроны, а с поверхности плёнки вглубь атом кислорода. При образовании слоев оксидов различного состава, чего следует ожидать при окислении исследованных составов, на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий. Этот градиент создает возможность диффузии металла и встречной диффузии кислорода через оксид. Из-за наличия вакансий облегчается диффузия ионов металла через оксидный слой к её поверхности, а диффузии кислорода в глубину оксидного слоя осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решетки или по границам зёрен.

Цинк-алюминиевый сплав, легированный 1.0 мас.% легирующего компонента, тоже в начальной стадии окисляется интенсивно вследствие отсутствия оксидной плёнки. Реакция протекает по всей поверхности реагирования. Со временем скорость процесса высокотемпературного окисления замедляется, так как уменьшается площадь реагирования за счет образования оксидной плёнки. В зависимости от свойства оксидной плёнки реакция может полностью останавливаться или в случае растрескивание плёнки, меньшего объёма и других дефектов протекать дальше. Все же начальной скоростью она не будет обладать (рисунки 3.2-3.16, таблицы 3.1-3.7).

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об их механизме окисления, в соответствии с теорией В.И. Архарова [109].

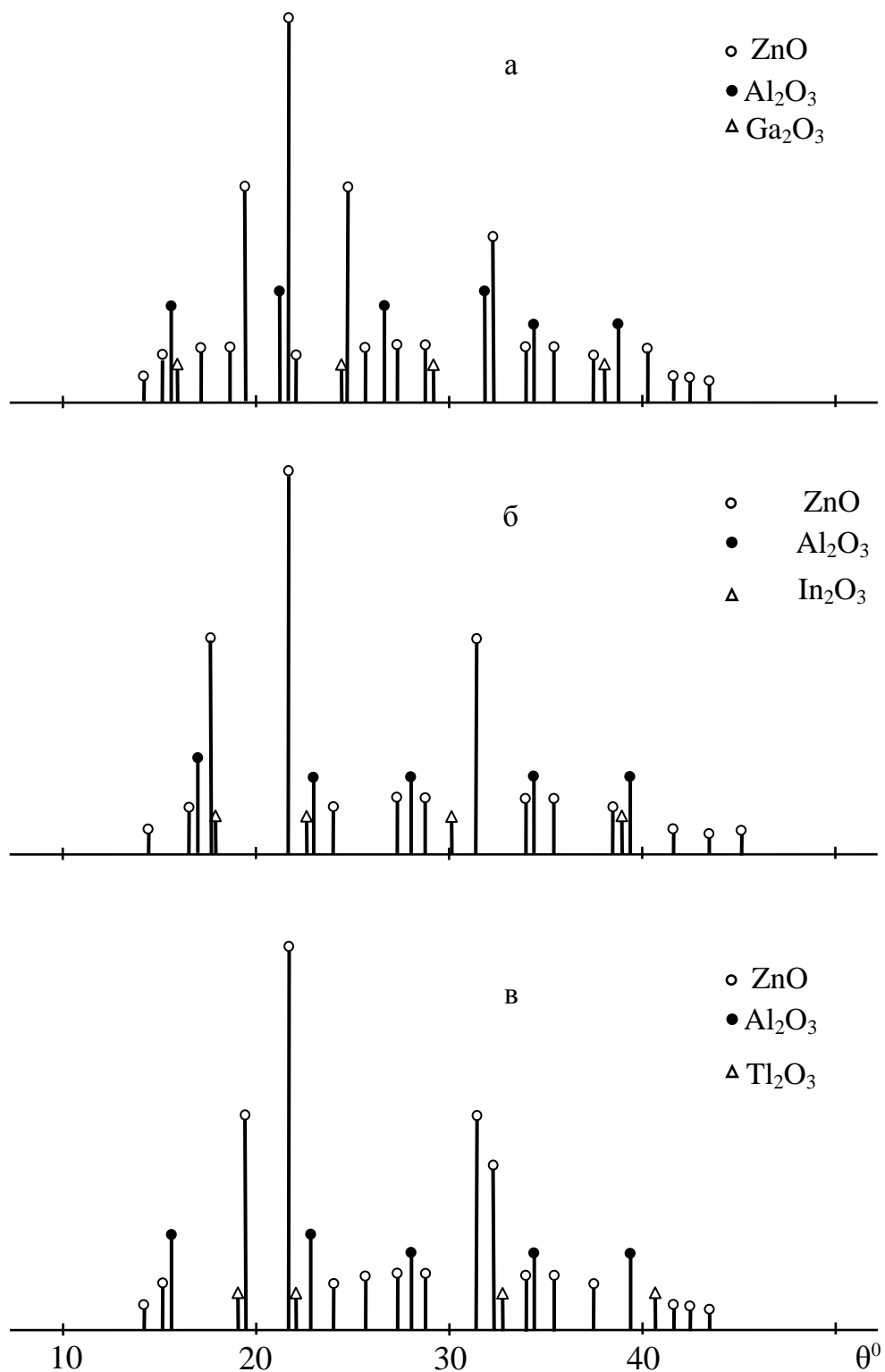


Рисунок 3.17. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава $\text{Zn}+0.5\% \text{Al}$, содержащего по 0.05 мас.% галлий (а), индий (б) и таллий (в).

Таким образом, степень участия второго и третьего компонента в формировании оксидной плёнки зависит от активности металла. Такие компоненты, как алюминий и рассеянных редких металлов (Ga, In, Tl), относятся к подобным металлам и образуют при малых концентрациях их в сплаве гетерогенные по структуре плёнки, а после определённого предела их концентрации они играют основную роль в образования оксидной плёнки.

Исследование продуктов окисления цинк-алюминиевого сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного рассеянными редкими металлами (Ga, In, Tl) методом рентгенофазового анализа показало, что при окисления сплавов образуются следующие оксиды ZnO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 (рисунок 3.17). Образование данных оксидов и взаимодействие между ними связано с многими факторами, в том числе с температурой, активностью компонентов сплава, свободной энергии и т.д. Также, если объём образующего оксида меньше, чем объём металла, то можно ожидать получения пористой плёнки. В данном случае процесс окисления протекает в диффузионном режиме. При диффузии атомов металла сквозь оксидную плёнку наружу зоной роста плёнки будет внешняя поверхность плёнки и, наоборот, если сквозь плёнку диффундирует, главным образом, кислород, то зоной роста плёнки будет граница между плёнкой и металлом.

В целом, термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного элементами подгруппы галлия с кислородом воздуха, в интервале температуры 473, 523 и 623 К, в твёрдом состоянии. Определены кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплавов. Выявлено, что изменения истинной скорости окисления исследованных сплавов находятся в зависимости от электронной и кристаллической структуры, активности, растворимости и других свойств легирующего компонента в исходном сплаве. Показано, что добавки элементов подгруппы галлия, особенно индий, незначительно увеличивают окисляемость сплава $Zn+0.5\%Al$ в диапазоне 0.01-0.05 мас.%, что соответственно рекомендуется для разработки анодного протектора для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений [110-112].

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (скорости развёртки потенциала 2 мВ/с), в электролите NaCl различной концентрации показано, что скорость коррозии сплава Zn+0.5%Al уменьшается в 2-5 раза при легировании его галлием, индием и таллием (0.005-0.1 мас.%). Установлены закономерности изменения основных электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от содержания легирующих компонентов и хлорид-иона.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5%Al с галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Выявлено, что сплав Zn+0.5%Al с таллием имеет минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные индием - максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления. Сплав Zn+0.5%Al с галлием занимает промежуточное положение. Определено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходного сплава.

3. Фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, содержащего элементов подгруппы галлия и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления изученных двойных и тройных сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃.

4. Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы (Ga, In, Tl), особенно индий значительно измельчают структуру сплава Zn+0.5%Al. Сплав с таллием имеет наиболее крупную структуру, чем сплавы с галлием. Составы, разработанных новых коррозионностойких сплавов в качестве анодных протекторов и покрытий, защищены малым патентом Республики Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
2. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков. – М.: Цветметинформация, 1977. – 51 с.
3. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл. – М.: Металлургия, 1971. – 494 с.
4. Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий / И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.
5. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 288 с.
6. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 604 с.
7. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литер. – 3-х том 1, 1976. – 755 с.
8. Obidov, Z.R. Corrosion-electrochemical and physicochemical properties of Al+2.18% Fe alloy alloyed with indium / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, B.B. Eshov, I.T. Amonov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – No. 2. – P. 263-266.
9. Обидов, З.Р. Коррозия сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.И. Ганиева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2011. – Т. 47. – № 5. – С. 541-544.
10. Обидов, З.Р. Теплопроводность алюминиево-железовых сплавов, легированных индием и таллием / З.Р. Обидов, М.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т. 51. – № 10. – С. 742-745.
11. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплава Al+2.18% Fe,

- легированного таллием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – № 11. – С. 1781-1784.
12. Обидов, З.Р. Теплоемкость алюминиево-железовых сплавов с индием и таллием / З.Р. Обидов, М.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2007. – Т. 50. – № 1. – С. 37-40.
 13. Обидов, З.Р. Коррозионно-электрохимические и физико-химические свойства сплава Al+2.18% Fe, легированного индием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, И.Т. Амонов // Журнал прикладной химии, – 2010. – Т. 83. – № 2. – С. 264-267.
 14. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of the thallium alloyed Al+2.18% Fe alloy / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85. – No. 11. – P. 1691-1694.
 15. Амонов, И.Т. Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия: монография / И.Т. Амонов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 256 с.
 16. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова. – М.: Metallurgia, 1973. – 232 с.
 17. Огинский, М.Н. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем.– под. ред. М.Н. Огинского. – М.: Metallurgia, 1975. – 376 с.
 18. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ. – под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Metallurgia, 1976. – 200 с.
 19. Шиврин, Г.Н. Metallurgia свинца и цинка / Г.Н. Шиврин. – М.: Metallurgia, 1982. – 352 с.
 20. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова. – Тула: Приокск. кн. изд., 1981. – 88 с.
 21. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов. – М.: Metallurgia, 1972.– 247 с.
 22. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников.– М.: Машиностроение, 1979.– 296 с.
 23. Ройх, И.Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И.Л. Ройх,

- Л.Н. Колтунова. – М.: Машиностроение, 1971. – 280 с.
24. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. – М.: Машиностроение, 1976. – 367 с.
25. Строкана, Б.В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств / Б.В. Строкана, А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 280 с.
26. Ворошнин, Л.Г. Антиккоррозионные диффузионные покрытия / Л.Г. Ворошнин. – Минск: Наука и техника, 1981. – 296 с.
27. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. – М.: Машиностроение, 1975. – 312 с.
28. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин. – М.: Машгаз., 1983. – 260 с.
29. Амини, Р.Н. Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Сбор. матер. Межд. конф. «Перспективные разработки науки и техники». – Прага, 2011. – Т.54. – С. 26-28.
30. Обидов, З.Р. Энтальпия растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М.Б. Разози и др. // Сб. матер. Межд. конф. «Достижения высшей школы». – Белгород, 2011. – Т.30. – С. 10-13.
31. Amini, R.N. Influence of beryllium and magnesium on enthalpy of dissolution of Zn-55Al and Zn-5Al alloys / R.N. Amini, A.V. Badalov, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Materials International conference on «Calorimetry and thermal effects in catalysis». – Montpellier. France. – 2012. – P. 128.
32. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия. – 1975. – 816 с.
33. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов. – М.: Metallurgia, 1982. – 352 с.
34. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. – М.: Metallurgia, 1976. – 301 с.
35. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин. – М.: Metallurgia, 1986. – 640 с.
36. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными

- металлами: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. – 334 с.
37. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 208 с.
38. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия Zn5Al в среде NaCl / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т.51. – № 9. – С. 691-695.
39. Алиев, Д.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 1(134). – С. 55-58.
40. Алиев, Д.Н. О влиянии щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых покрытий / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник Таджикского технического университета. – 2011. – № 2(14). – С. 14-17.
41. Амини, Р.Н. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 4 (137). – С. 78-82.
42. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2010. – С. 138-140.
43. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Mat. 17th Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements. – Annecy. France. – 2010. – P. 78.
44. Obidov, Z.R. Anodic behavior of Zn5Al and Zn55Al alloys alloyed with calcium in NaCl solutions / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, D.N. Aliev, N.I. Ganieva // Russian

- Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – No. 6. – P. 1015-1018.
45. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т.53. – № 2. – С. 131-134.
46. Обидов, З.Р. 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.
47. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука». – Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан. – 2011. – С. 376-379.
48. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлург. институт им. Ж. Абишева. – Караганда. Казахстан. – 2011. – С. 168-171.
49. Обидов, З.Р. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. мат. IV Межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». – Днепропетровск. Украина. – 2011. – С. 171-177.
50. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Mg и Zn55Al-Mg, в нейтральной среде NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сбор. матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Восточное партнерство». Прага. – 2011. – Т. 6. – С. 12-17.
51. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additives beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // Mater. Intern. Conf. on «Euromat-2011». – Montpellier. France. – 2011. – P. 823.

52. 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.
53. Амини, Р.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием: монография / Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 178 с.
54. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of strontium-doped Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2012. – Vol. 48. – No. 3. – P. 352-355.
55. Amini, R.N. Potentiodynamical research of Zn-Al-Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 110-114.
56. Amini, R.N. Anodic behavior of Zn-Al-Be alloys in the NaCl solution and the influence of Be on structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 127-131.
57. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 156 с.
58. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с некоторыми элементами второй группы периодической системы Д.И. Менделеева / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Б.Б. Эшов // Известия РАН. Мет. – 1995. – № 2. – С. 38-42.
59. Эшов, Б.Б. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Эшов Бахтиёр Бадалович. – Душанбе, 1998. – 25 с.
60. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
61. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский,

- Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1975. – 365 с.
62. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Китаев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 116 с.
63. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, легированных барием / З.Р. Обидов // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2015. – № 31 (57). – С. 51-54.
64. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn_5Al , легированного стронцием / Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – 2011. – С. 160-162.
65. Ганиев, И.Н. 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.
66. 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.
67. Алиев, Д.Н. Окисление сплава $Zn_{55}Al$, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник технологический университет Таджикистана. – 2014. – Т. 1 (22). – С. 8-11.
68. 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.
69. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn_5Al , легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.Бердиев // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 131-133.
70. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава $Zn_{55}Al$, легированного магнием, кислородом газовой фазы / Р.Н.Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической

- технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 133-135.
71. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного бериллием, кислородом газовой фазы /Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.Бердиев, // Мат. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». – ТТУ им. М.Осими. – 2011. – С. 48-50.
72. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного магнием, кислородом газовой фазы /Р.Н.Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Мат. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства».– ТТУ им. М.Осими.– 2011.– С. 52-53.
73. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, Эшов Б.Б. // Журнал прикладной химии, 1993. – Т. 66. – № 7. – С. 1636-1638.
74. Амонова, А.В. Влияние добавок скандия на анодное поведение сплава Zn5Al в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета. – 2010. – № 1 (9). – С. 40-43.
75. Амонова, А.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного эрбием / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, А.Б. Бадалов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т. 53. – № 6. – С. 486-489.
76. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, др. // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т. 53. – № 7. – С. 557-560.
77. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010. – № 3 (140). – С. 91-95.
78. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, в среде электролита // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан. – 2010. – № 3 (140). – С. 96-100.
79. Балыбин, Ю.Ф. Протекторные свойства сплавов системы Al-Mg /



- Ю.Ф. Балыбин, С.Ш. Сергазина // Межд. сб. науч. тр. «Коррозия металлов и сплавов. – Алмата. – 1985. – С. 108.
80. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013. – № 2. – С. 247-254.
81. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. мат. Всеросс. межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону». – ТюмГНГУ. – 2015. – Т. 3. – С. 65-68.
82. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного индием / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посв. 70-летию образования Института химии. – 2016. – С. 158-160.
83. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного галлием / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев // Сб. мат. межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Тюмень. – Т. 2. – 2016. – С. 226-228.
84. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, З.Р. Обидов // Сб. статей победителей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – в 2-х частях. – Ч.1. – Пенза. – 2017. – С. 249-251.
85. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного индием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.Б. Бободжонов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. – № 1-2. – С. 86-89.
86. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев,

- З.Р. Обидов // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. – ТГУ. – 2016. – Т. 1. – № 1 (33). – С. 21-25.
87. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; в 2 кн.– пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.
88. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
89. 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.
90. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Metallurgy, 1976. – 472 с.
91. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со шведск. – под ред. Я.М. Колотыркина.– М.: Metallurgy, 1991.– 158 с.
92. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. – М.: Metallurgy, 1984. – 400 с.
93. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
94. Колотыркина, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина. – М.: Metallurgy, 1985. – 88 с.
95. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 793. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов, Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева / № 1601022; заявл. 31.03.16, опубл. 12.10.16, бюл. 63, 2016. – 2 с.
96. Одинаева, Н.Б. Влияние индия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – ТНУ. – 2013. – С. 30-32.
97. Одинаева, Н.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для

- машиностроения». – ТГПУ им. С. Айни. – 2014. – С. 35-36.
98. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия и таллия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ. – 2014. – С. 192-193.
99. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. тез. докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки». – Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе. – 2015. – С. 30.
100. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, М.К. Эшбоева // Сб. матер. Всеросс. междунар. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону ТюмГНГУ». – Тюмень. – 2015. – Т. 4. – С. 60-62.
101. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 77-79.
102. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 144-146.
103. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного индием и таллием, в нейтральной среде / Н.Б. Одинаева, У.Ш. Якубов, З.Р. Обидов // Межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – Сб. статей победителей. – Ч. 1. – Пенза. – 2017. – С. 30-32.

104. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета.- 2014. – № 4 (28). – Душанбе: ЧДММ «Шинос». – 2014. – С. 73-76.
105. Одинаева, Н.Б. Потенциодинамическое исследование сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.Н. Амини // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57. – № 8. – С. 686-689.
106. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986. – 200 с.
107. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литер., 1979. – 863 с.
108. Ушанский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Ушанский и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
109. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
110. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф. Азиззода // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. – ТТУ им. М.С. Осими. – 2018. – С.
111. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – С.
112. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, И. Латипов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2018. – С.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ГУВОҲНОМА		
Шаҳрванд	Одинаева Н.Б.	
муаллифи ихтирои	<i>ХУДАИ РҶҲ БО АЛЮМИНИЙ</i>	
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ ТҶ 793	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Обидов З.Р., Рахимов Ф.А., Сафарова Ф.Р., Одинаева Н.Б.	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Обидов З.Р., Рахимов Ф.А., Сафарова Ф.Р.	
Аввалияти ихтироъ	31.03.2016	
Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза	31.03.2016	
Аризаи №	1601022	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	12 октябри с. 2016 ба қайд гирифта шуд	
Нахустпатент этибор дорад аз	31 март	с. 2016 то 31 март с. 2026
Ин гувоҳнома хангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқи имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироъ ба ҳаққи муҳофизатии ҳуқуқи муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		 Ч. Чумъахонзода