НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

АБДУХОЛИКОВА Парвина Носировна

СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

2.6.17 – Материаловедение

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Бердиев Асадкул Эгамович
Научный консультант:
доктор химических наук, академик
Национальной академии наук
Таджикистана, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ…… 3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ …..…….... 5

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА И ЕГО СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ (обзор литературы**)** …… 10

1.1. Области использования цинка и его сплавов …….. 10

1.2. Теплоемкость цинка, алюминия, меди, свинца и элементов подгруппы галлия ……..……...… 13

1.3. Особенности кинетики окисления цинка и его сплавов ……. 26

1.4. Анодное поведение цинка и покрытий на его основе ……. 29

1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи ……... 34

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ ……...……..…. 39

2.1. Теория метода и схема установки для измерения теплоемкости твердых тел …… 39

2.2. Теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием …… 43

2.3. Влияние добавок индия на теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 … 48

2.4. Влияние добавок таллия на теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 …. 53

2.5. Обсуждение результатов главы 2 …….. 58

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ ……..…….. 61

3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления …… 61

3.2. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в твердом состоянии ……...……... 65

3.3. Кинетика высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в твердом состоянии ……. 72

3.4. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в твердом состоянии …….. 81

3.5. Обсуждение результатов главы 3 …….. 90

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТЕ NaCl …….. 92

4.1. Материалы и методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов ……...…… 92

4.2. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в среде электролита NaCl 95

4.3. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в среде электролита NaCl …… 101

4.4. Электрохимическая коррозия цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в среде электролита NaCl ……. 105

4.5. Обсуждение результатов главы 4 …… 111

ВЫВОДЫ……. ……... 115

ЛИТЕРАТУРА ……..… 117

ПРИЛОЖЕНИЕ…… 130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Наряду с известными областями и масштабами использования нелегированного цинка сплавы на основе цинка также находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве как конструкционного материала, так и не конструкционного. В качестве конструкционного материала цинковые сплавы главным образом применяются: в полиграфической промышленности, приборостроении, авиационной промышленности, автомобильной промышленности, для изготовления предметов домашнего обихода. В качестве не конструкционного материала цинковые сплавы применяются: для литья анодов-протекторов, для изготовления припоев в производстве подшипников и гальванических элементов, как покрытия стальных листов [1-3].

Изделия из цинковых сплавов полученные различными способами литья и деформации, широко применяются в судостроении, приборостроении, авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности. Успешное использование цинковых сплавов для конструкционных и не конструкционных целей обусловлено их технологическими, физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Так, низкая температура плавления и высокие литейные свойства цинковых сплавов позволяют при литье под давлением и в кокиль получать отливки высокой прочности с поверхностью хорошего качества, которые практически не требуют дополнительной обработки. Благодаря указанным свойствам доля отливок из цинковых сплавов в общем объеме отливок, получаемых литьем под давлением, достаточно высока. Например, в автомобилестроении литейные цинковые сплавы применяют для отливок корпусов карбюраторов, рам спидометров, насосов, решеток радиаторов, различных декоративных деталей и т.п. [4-9].

Особое место занимают цинковые протекторные сплавы. В настоящее время они являются незаменимыми для целого ряда сложных и

дорогостоящих конструкций практически во всех развитых странах. Благодаря своим отличительным свойствам, которых не имеют другие протекторные материалы (сплавы на основе магния, алюминия, марганца), цинковые протекторные сплавы применяются в качестве протекторов для защиты от коррозии в морской, пластовой, подтоварной и других природных средах внутренней поверхности взрывопожароопасных помещений - танкеров и цистерн нефтеналивных судов, топливно-балластных цистерн судов всех назначений, нефтерезервуаров, судовых трубопроводов и систем, магистральных подземных нефтяных и газовых трубопроводов, ограниченных объемов и полостей, различных герметичных объемов, где не допускается накопление водорода, и других конструкций [10, 11].

Цинк-алюминиевые сплавы серии ЦАМ отличаются хорошей сопротивляемостью к коррозии. Хотя обязательным условием при этом должно быть предварительное нанесение на их поверхность гальванических покрытий. Эти сплавы активно взаимодействуют с большинством кислот и щелочей [6, 7].

Цинковый литейный сплав ЦАМ4-1 имеет хорошие механические свойства: предел прочности при растяжении составляет 300 МПа, а относительное удлинение при разрыве - 1 %. Температура плавления - 419,4 0С. Сплав тягуч и устойчив к коррозии применяется для производства ответственных деталей. Все перечисление характеристики позволили ЦАМ4-1 получить широкое применение в разного рода производства.

Согласно ГОСТ 19424-97 содержание свинца в цинке марки Ц3 достигает 2,0%, кадмия 0,2% и железа 0,1%. Металл такой марки, как известно, является не кондиционным, не находит потребителей и отсюда разработка состава новых сплавов на его основе является актуальной задачей. Содержание свинца в цинке и соответственно в сплаве по данным спектрального анализа составляло 2,5мас.%.

В связи с этим новому сплаву нами присвоено аббревиатура как ЦАМСв4-1-2,5 (4%Al; 1%Cu; 2,5%Pb). В литературе нами не выявлены

сведения о влиянии добавок галлия, индия и таллия как легирующего компонента на физико-химические свойства сплавов серии ЦАМ. Имеются сведения о температурной зависимости термодинамических функций, легированных ЩЗМ сплавов Zn5Al и Zn55Al [9-12].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы является установление температурных зависимостей термодинамических, кинетических и анодных свойств цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием и разработка состава новых композиций, которые может использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений, конструкций и изделий.

В соответсвии с целью диссертационной работе поставлены следующие ***задачи:***

- исследование теплоёмкости от температуры и изменений термодинамических характеристик цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием;

- изучение кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии, с галлием, индием, таллием и определение механизма окисления сплавов;

- На основании экспериментальных исследований определение влиянии галлия, индия и таллия на анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в электролита NaCl;

- определение физико-химических характеристик сплавов для усовершенствования их химического состава с целью дальнейшего использования в различных отраслях промышленности.

Научная новизна исследований. Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 установлена зависимость изменений термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и теплоемкости от изменения температуры и содержания легирующих элементов галлия, индия и таллия. Выявлены зависимости теплоемкости и температуры и определено, что с

увеличением температурного режима теплоемкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием увеличивается, а значение энергии Гиббса сплавов уменьшается. С увеличением доли галлия, индия и таллия в цинковом сплаве ЦАМСв4-1-2,5 энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса снижается.

Выявлена зависимость скорости окисления от температуры для исследуемых сплавов. Определено, что при увеличении температурного режима скорость окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием, в твердом состоянии, имеют тенденцию к увеличению. Определена константа скорости окисления сплава, составившая 10^{-4} кг/м^2·с$^{-1}$. Также показано, что цинковый сплав ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием окисляется согласно гиперболической закономерности.

Потенциостатическим и потенциодинамическим методами исследования установлено, что в условиях скорости развертки потенциала, равной 2 мВ/с, коррозионностойкость исходного цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 возрастает от 10 до 20% при легировании его добавками галлия, индия и таллия в не более 1,0 мас.%. Потенциал коррозии исходного сплава ЦАМСв4-1-2,5 в этом случае сдвигается в область положительных значений, а потенциалы питтингообразования и репассивации – сдвигаются в область отрицательных значений. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием наблюдается уменьшение скорости коррозии сплавов (для сплавов с 1,0 мас% добавки).

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные концентрации легирующих добавок (галлия, индия и таллия) для повышения коррозионной стойкости исходного цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5.

В целом на основе проведённых исследований отдельные составы цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием защищены малыми патентами Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектами исследования является цинковый сплав серии ЦАМСв4-1-2,5, а также металлические галлий, индий и таллий. Сплав синтезировалась на основе низкосортного цинка марки Ц3.

Предметом исследования является синтез цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 состава Zn+4Al+1Cu+2,5Pb (мас%), легированного галлием, индием и таллием, определение их состава и физико-химических характеристик, установление закономерностей изменения свойств сплавов в зависимости от природы легирующих элементов.

Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, рентгенофазовым (ДРОН-3.0), потенциостатическим, методами на потенциостат (ПИ-50.1.1). Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel и Sigma Plot 10.

Основные положения, выносимые на защиту:

- полученные в результате исследования зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций от температурного режима для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием;

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием, определённые для полученных сплавов механизмы окисления;

- зависимости анодных характеристик цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием и скорости коррозии от концентраций легирующих компонентов, в электролитической среде NaCl;

- составы сплавов с оптимальными добавками легирующих компонентов галлия, индия и таллия, проявляющие максимальную коррозионностойкость, которые являются ценными материалами в производстве конструкционный материал.

Личный вклад автора включает анализ литературных данных, постановку и решение исследовательских задач, подготовку и проведение лабораторных экспериментов, анализ полученных результатов, формулировку основных положений и выводов диссертационной работы.

Степень достоверности и аппробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: Респ. научн-прак. конф. «Подготовка специалистов технического профиля в условиях индустриализации страны», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в области науки и образования, ТГПУ им. С. Айни (г.Душанбе, 27-28 апреля, 2020г.); VII Межд. конф. «Совриенные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ (г.Душанбе, 9-10 октября, 2020г.); Респ. научн-прак. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук, РТСУ (г.Душанбе, 28-октября, 2020г.); Респ. научно-прак. конф. «Инновационные развитие науки» с участием межд организации, Центр исследований инновационных технологий при Национальной академии наук Таджикистана (г.Душанбе, 10 декабря, 2020г.); Межд. научно-прак. конф. «Развитие энергетики и возможности» ИЭТ (р. Кушониён, Хатлонская область, 22 декабря, 2020г.); Межд. научно-прак. конф. «Роль Российско-Таджикского (славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан», посвящ. 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ (г.Душанбе, 15-16 октября, 2021г.); XVI-Нумановские чтения, «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвященной 75-летию Института химии имени В.И.Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионостойкие материалы» (г. Душанбе, 27 октября, 2021г.); Респ. научно-практ. конф. «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими (г. Душанбе, 22 декабря, 2021г.); Межд. научно-прак. конф. «XII Ломоносовские чтения»,

посвященной Дню таджикской науки и 30-летию установления дипломатических отношений между Республикой Таджикистан и Российской Федерацией, (г. Душанбе, 29-30 апреля, 2022г.); Межд. научно-прак. конф. «Роль преподавания общетехнических дисциплин в развитии индустриализации республики», посвященные 25-летию Национального собрания, 30-летию 16-й сессии Верховного Совета Республики Таджикистан и 75-летию преподавателя кафедры методики преподавания технологий и предпринимательства Сайфудинов (г. Душанбе, 30 апреля 2022г.); Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвя. двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук (Душанбе, 27 мая 2022 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и 11 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа включает введение, четыре главы и приложения, изложена на 140 страницах компьютерного набора, включает 53 рисунков, 41 таблиц, 113 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА И ЕГО СПЛАВОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ПОДГРУППЫ ГАЛЛИЯ

(обзор литературы)

1.1. Области использования цинка и его сплавов

В работе [13] отмечается, что благодаря археологическим раскопкам было обнаружено, что изделия из цинка стали применять примерно с 7 века нашей эры. Этот металл был очень распространен за счет ряда полезных свойств. Цинковый сплав может изготавливаться из различных веществ, от чего зависят его характеристики. Такой материал применяется в различных отраслях, в том числе и в бижутерии.

Цинковые сплавы получили широкое применение. Примерно половина производимого цинка используется в качестве покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций и изделий. В настоящее время промышленности располагают современными методами и средствами для нанесения цинковых покрытий. Кроме того цинковые сплавы используют в автомобилестроении. Из цинковых сплавов изготавливают дверные ручки, зеркала, создают детали для декора салона автомобиля. Используются при создании ювелирных украшений. Цинк сплавляют с золотом, за счет чего повышается его пластичность и ковкость. Это позволяет легко соединить мелкие детали друг с другом. В медицине, цинковые сплавы используются для изготовления медицинской мебели и приборов [14].

По назначению сплавы цинка могут быть нескольких видов: деформируемые; 15% - алюминий, 5% - медь, более 1% - магний. Изготавливается в виде листов или прутьев. По свойствам схожи с латунью.

Литейные. Их изготавливают путем добавления в цинк 3-4% меди и алюминия, а также 0,05% магния. Имеют хорошую текучесть. Поэтому их изготавливают посредством литья под давлением или литья в формы.

Антифрикционные. В их состав входит 10% алюминия, 5% меди и 0,1% магния. Изготавливаются посредством литья под давлением. Имеют низкий коэффициент трения и используются в автомобилестроении.

Припои. Их используют для пайки алюминиевых деталей. Обычно включают в себя примеси – металлы. От этого повышается их прочность.

Типографические. В их состав входит 7,5% алюминия, 2% магния и примерно 4% меди. Такие сплавы очень прочные, отлично льются в формы.

Протекторные. В их состав входит не более 1% алюминия и мизерное количество кремния и магния. Устойчивы к коррозии даже во влажной среде. Поэтому такие сплавы применяются в качестве защитных материалов [15].

Сплавы, состоящие из цинка как преобладающего компонента (70-93%) с добавкой других металлов, чаще всего Cu, Al, Sn, Ni и др. нашли большое распространение, главным образом в отливке под давлением, благодаря хорошей способности к заполнению литейных форм, возможности получить отливку сложных очертаний с тонкими стенками, а также благодаря прекрасной способности к воспринятию различных гальванических покрытий, например, никелем, хромом, кадмием и пр. К недостаткам цинковых сплавов относится их способность к коррозии в растворе щелочей, кислот и солей, а также то обстоятельство, что с течением времени в некоторых сплавах происходят превращения (явления старения), приводящие к некоторому изменению размеров, что нередко приводит к короблению отливки и появлению трещин [16, 17].

Сплавы эти обладают хорошими литейными качествами и дают отливки с хорошей чистой поверхностью. Удлинение этих сплавов небольшое, что делает отливки хрупкими. Добавка алюминия преследует цель главным образом раскисления. Сплавы второй группы получили распространение для сложных и ответственных деталей. В таблице 1.1 приведены состав и механические свойства различных цинковых сплавов [18-20].

Большой интерес представляет новый цинковый сплав под названием «замак» следующего состава: Al 3,5-4,5%, Cu 2,5-3,5%, Mg 0,05-0,12%, Zn - остальное; сопротивление разрыву у этого сплава 32,6 кг/мм^2, НВ - 83. Сплав этот имеет целый ряд преимуществ перед остальными цинковыми сплавами: высокие механические свойства, антикоррозийность, хорошие литейные качества и, что практически важно, с течением времени не подвергается старению.

Таблица 1.1 – Состав и механические свойства различных цинковых сплавов

Марка сплава	Массовая доля (остальное цинк), %				Предел прочности при растяжении 10^7 Па	Отн-ное удлинение. %	Твердость НВ 10^7 Па
	Al	Cu	Mg	Пр-си	Не менее		
ЦА4	3,9-4,3	-	0,03-006	0,142	25	2,5	75
ЦАМ4-1	3,9-4,3	0,75-1,25	0,03-0,06	0,112	30	1,0	90
ЦАМ10-5Л	9,0-12,4	4,0-5,5	0,03-0,06	0,35	25	0,4	100
ЦАМ9-1,5	9,0-11,0	1,0-2,0	0,03-0,06	0,35	25	1,0	90

Высокие качества сплава получаются вследствие применения при его изготовлении чистых металлов, а также введением магния; примеси даже в самом незначительном количестве (особенно Pb и Cd) сильно снижают механические свойства и низводят его на степень обычного цинкового сплава. Железо является весьма нежелательной примесью цинковых сплавов, т. к. уменьшает их жидкоплавкость, способствует набуханию, короблению и

появлению трещин в отливках, поэтому предельное содержание железа не должно превышать 0,005% [19].

Применение цинковых отливок в настоящее время самое разнообразное: для частей счетных и пишущих машин, фонографов, табачных, сахарных, клеевых машин, частей магнето и карбюраторов, различных приборов в автомобильной промышленности и пр. Очень часто для увеличения наружной твердости цинковых деталей, в особенности там, где они работают на трение, их покрывают хромом, что придает им очень красивый блестящий с фиолетовым оттенком цвет и значительно увеличивает их поверхностную твердость [19, 20].

1.2. Теплоёмкость цинка, алюминия, меди, свинца и элементов подгруппы галлия

Цинк. При нормальном давлении вплоть до Тпл = 692,73К цинк имеет г.п.у. структуру решетки с периодами при 298 К: a = 0,26649 нм и c = 0,49468 нм (отношение c/a = 1,856 заметно выше идеального для г.п.у. решетки значения, равного 1,633) [22]. Более поздняя работа [21] дает значения: a = 0,26635 нм и c = 0,36351 нм при 273 К.

Цинк обладает существенной анизотропией линейного теплового расширения, температурная зависимость плотности и удельной теплоемкости цинка, полученная расчетным путем, приведена в таблице 1.2. Зависимость удельной теплоемкости цинка от температуры (рисунок 1.1) является типичной для простых металлов. Выше температуры Дебая теплоемкость слабо зависит от температур, несколько возрастая в основном из-за ангармонических вкладов, а в жидком состоянии цинка $C_P/3R=1,26$. Коэффициент электронной теплоемкости цинка $\gamma_e=0,633$ мДж/(моль·К^2) [23]. Среди г.п.у. металлов цинк отличается удивительно малой анизотропией электросопротивления выше 100К (рисунок 1.2) [24]. Отношение $\rho_{\parallel}/\rho_{\perp}$ имеет максимум вблизи 50К. Дебаевская температура цинка близка к комнатной температуре, и выше этих температур его анизотропия определяется главным

образом анизотропией поверхности Ферми. Малые значения анизотропии сопротивления, по-видимому, связанны с примерным равенством площадей проекции поверхностей Ферми на соответствующие направления [23, 24].

Таблица 1.2 – Теплофизические свойства цинка [23, 25-27]

T, K	d, г/см^3	c_ρ, Дж/(кг·К)	$a \cdot 10^6$, м^2/с	λ, Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
50	-	-	-	-	-
100	7,26	-	55,0	-	0,25
200	7,19	-	44,8	-	4,0
300	7,13	389,0	41,6	115	6,0
400	7,06	402,6	38,9	110	8,0
500	7,00	417,6	36,5	108	10,5
600	6,94	436,1	34,1	103	13,0
$692,73_s$	6,92	452,7	32,0	100	16,0
$692,73_l$	-	480,3	-	-	-
800	-	480,3	15,8	55	37,5
1000	6,57	480,3	-	67	-

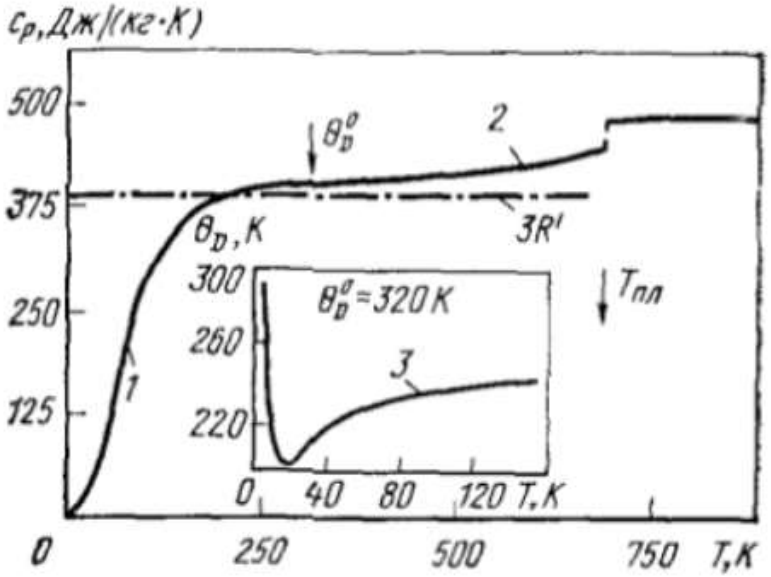

Рисунок 1.1 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (Cρ) цинка: 1-[28]; 2-[27]; 3-даные о температуры Дебая (θD).

В целом температурная зависимость удельного электросопротивления цинка близка к линейной ρ=AT, хотя и наблюдается некоторый рост температурного коэффициента с повышением температуры. Теплопроводность цинка, в твердом состоянии также имеет отрицательный температурный коэффициент, положительный - в жидком и носит электронный характер. При этом, электронная компонента в пределах 10-15% совпадает с общей уже в рамках стандартного закона В-Ф-Л. Погрешность приведенных на рисунке 1.2 значений оценивается в 3% при комнатных температурах и возрастает до 10-15% при повышении температур. Отсутствие сведения об анизотропии теплопроводности указывает на предварительный характер имеющихся данных [29].

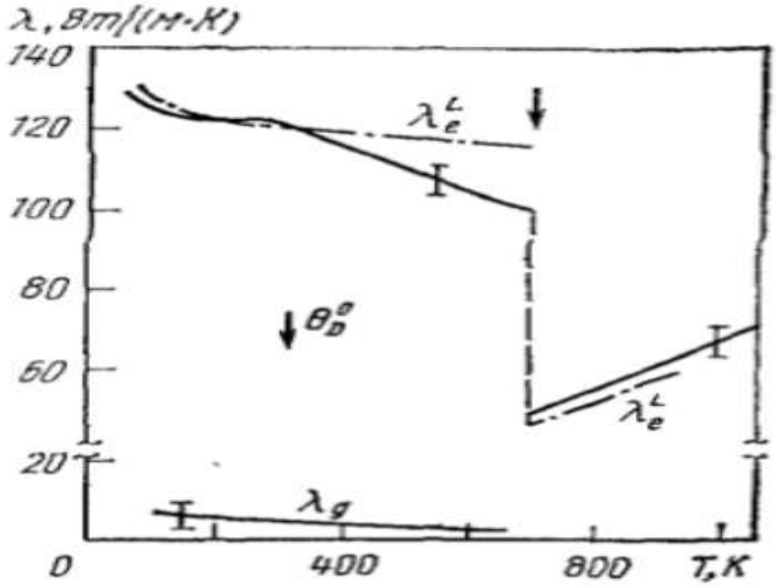

Рисунок 1.2 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) цинка[29]; λ_g –растет [27].

Алюминий. При нормальном давлении до Тпл = 933,61К [30] алюминий имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом а=0,40496 нм при 298К [22]. Температурная зависимость ТКЛР алюминия носит обычный для металлов характер с сильной нелинейностью θD и более слабым ростом

выше нее. При приближении к температуре плавления вновь наблюдается небольшое возрастание α [22, 30].

Приведенные в таблице 1.3 данные [32] относятся к алюминию чистотой 99,999% и характеризуются погрешностью в 1% ниже 400К, 2% в интервале 400К÷$T_{пл}$ и 3%-в жидком состоянии металла.

Таблица 1.3 – Теплофизические свойства алюминия [27, 30-33]

Т, К	d, г/см^3	c_ρ, Дж/(кг·К)	$a\cdot10^6$, м^2/с	λ, Вт/(м·К)	$\rho\cdot10^8$, Ом·м	L/L_0
50	-	-	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2,725	483,6	228	300,4/302	0,442/0,440	-
200	2,715	800,2	109	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	903,7	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,675	951,3	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	991,8	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1036,7	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1090,2	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,595	1153,8	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,560	1228,2	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99
$933,61_s$	2,550	1255,8	68,0	217,7/208	10,74/10,565	1,0
$933,61_l$	2,368	1176,7	35,2	98,1-	-24,77	1,06
1000	2,350	1176,7	36,4	100,6-	-25,88	1,06
1200	2,290	1176,7	39,5	106,4-	-28,95	1,04
1400	-	1176,7	42,4	-	-31,77	-
1600	-	1176,7	44,8	-	-34,40	-
1800	-	1176,7	46,8	-	-36,93	-

Сведения о теплоемкости алюминия [26, 30] приведены на рисунке 1.3 и в таблице 1.3. Пересекая в области $\theta_D{}^0$ классическое значение 3R, теплоёмкость несколько сильнее, чем у предыдущих подгрупп, растет при

приближении температуры к точке плавления, далее имеет небольшой скачок и $C_P/3R$ =1,23. Коэффициент электронной теплоемкости алюминия γ_e=1,35 мДж/(моль·К^2) [22].

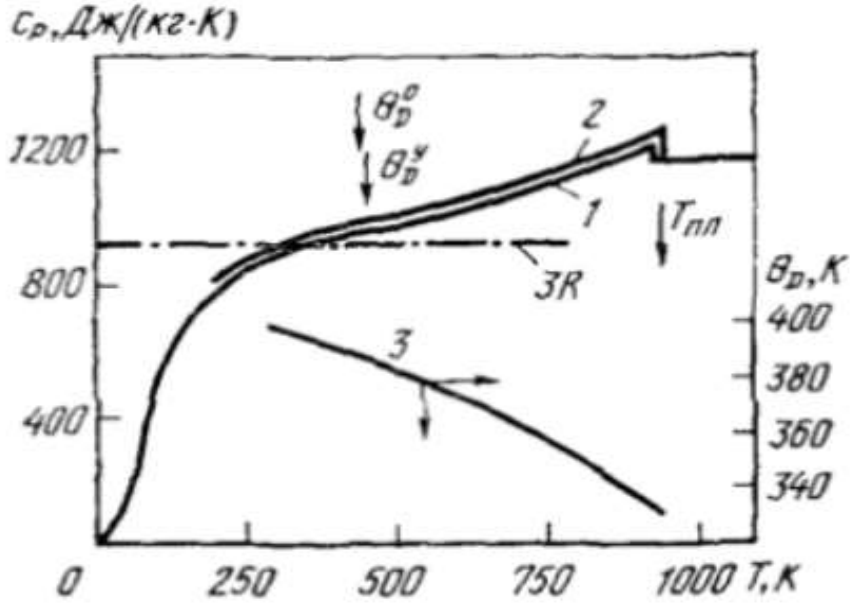

Рисунок 1.3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (c_ρ) алюминия: 1-[26]; 2-[30]; 3-данные [29] о температуре Дебая (θ_D).

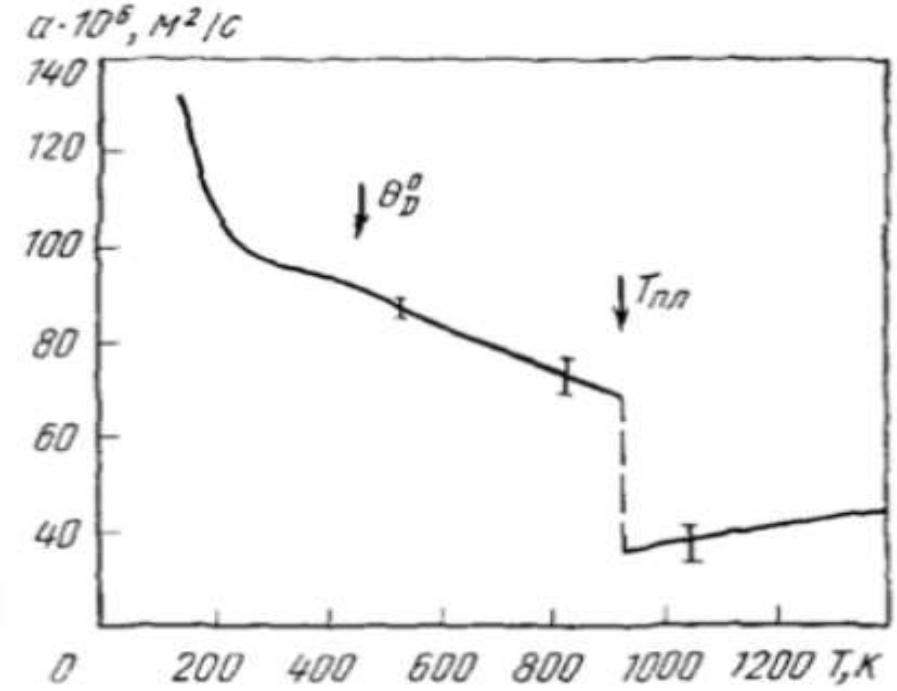

Рисунок 1.4 – Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (а) алюминия [31].

Коэффициент температуропроводности алюминия имеет высокие абсолютные значения и характеризуется отрицательным температурным коэффициентом для твердого состояния выше 150К и положительным-в жидкой фазе. Приведенные на рисунке 1.4 данные относятся к металлу с относительным остаточным сопротивлением r=1600 и характеризуются погрешностью 4% в интервале температур 700-900 К и 8% - за его пределами [31].

Медь. Медь при атмосферном давлении имеет г.ц.к. структуру до $T_{пл}$=1357,6 К с периодом а=0,36147 нм при 293 К. Высокотемпературные значения плотности меди были получены авторами [29] расчетными путем. За начальное значение плотности при 300К были взяты d_0 = 8,933 (табица 1.4). На рисунке 1.5 и в таблице 1.4 представлены сведения о теплоемкости меди, исследованной достаточно хорошо и обобщенной в справочниках [26, 30, 35]. Отметим, что новые данные [35] отличаются от приведенных в таблице 14 результатов [26] не более, чем на 0,01%. Как следует из рисунка 1.5, зависимость Cρ (T) насыщается выше θ_D^0, небольшой (~30%) рост Cρ выше $3\theta_D^0$ обусловлен в основном ангармонизмом (C_P-C_V) (согласно расчетам [35] C_P/C_V вблизи точки плавления достигает 20%). При плавлении теплоемкость меди уменьшается скачком примерно на 2% и в жидком состоянии не зависит от температуры. В целом погрешность приводимых значений теплоемкости меди при температурах выше 300К составляет не более 2%, а в интервале 50-300К- не более 1%. Коэффициент электронной теплоемкости меди γ_e = 0,688 мДж/(моль·$К^2$) [23].

Сведения о коэффициенте температуропроводности меди приведены в таблице 1.4. Температуропроводность быстро уменьшается с повышением температуры (в 1,5 раза от 300К до 1300К) и далее скачком в 75% при плавлении. В жидкой фазе, возможно, имеет некоторый рост a(T), что требует дополнительных исследований. Поскольку данные в таблицы 1.4, связаны термодинамическим равенством λ=acPd, то погрешность

приведенных значений а близка к таковой для λ и не превышает 3% ниже 100К, а в интервале 1000-1300 К ~5%.

Таблица 1.4 – Теплофизические свойства меди [25-27, 34, 35]

Т, К	d, г/см^3	c_ρ, Дж/(кг·К)	а·10^6, м^2/с	λ, Вт/(м·К)		ρ·10^8, Ом·м	$L/L_0=\lambda/\lambda_e^L$	C_ρ/C_v
50	-	-	-	1250	-	0,0518	-	1,001
100	-	-	-	482	-	0,348	-	1,005
200	-	-	130	413	-	1,048	-	1,01
300	8,933	385,0	117	101,9	401	1,725	0,945	1,02
400	8,870	397,7	111	391,5	393	2,402	0,961	1,04
500	8,628	408,0	107	385,4	386	3,090	0,976	1,05
600	8,779	416,9	103	376,9	379	3,792	0,976	1,06
700	8,728	425,1	99,7	369,7	373	4,514	0,976	1,08
800	8,656	432,9	96,3	360,8	366	5,262	0,973	1,09
900	8,622	441,7	93,3	355,3	359	6,041	0,979	1,11
1000	8,567	451,4	90,3	349,2	352	6,858	0,979	1,13
1100	8,509	464,3	85,5	337,6	346	7,717	0,972	1,15
1200	8,451	480,8	80,6	327,5	339	8,626	0,970	1,18
1300	8,394	506,5	75,8	322,1	332	9,592	0,972	1,20
1357,6$_s$	8,361	525,2	72,3	317	-	10,171	0,972	-
1357,6$_l$	8,00	513,9	41,2	175	-	21,01	1,08	-
1400	7,98	513,9	42,7	175	-	21,43	1,08	-
1600	7,96	513,9	15,2	184	-	23,42	1,1	-

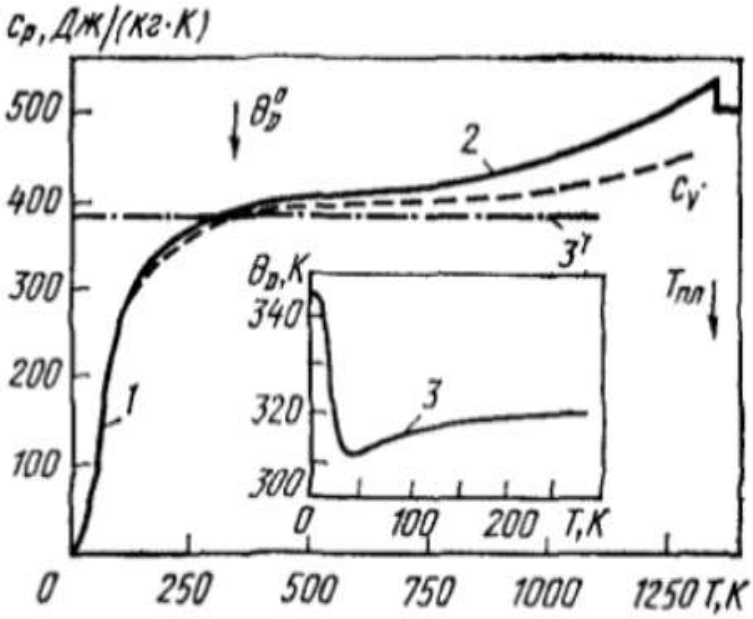

Рисунок 1.5 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (c_P) меди: 1-[28]; 2-[36]; c_V- расчет [35]; 3-температура Дебая [37].

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности меди приведена на рисунке 1.6. Погрешность приведенных значений 3-5% [29]. На том же рисунке показана фононная составляющая меди, рассчитанная в работе [38].

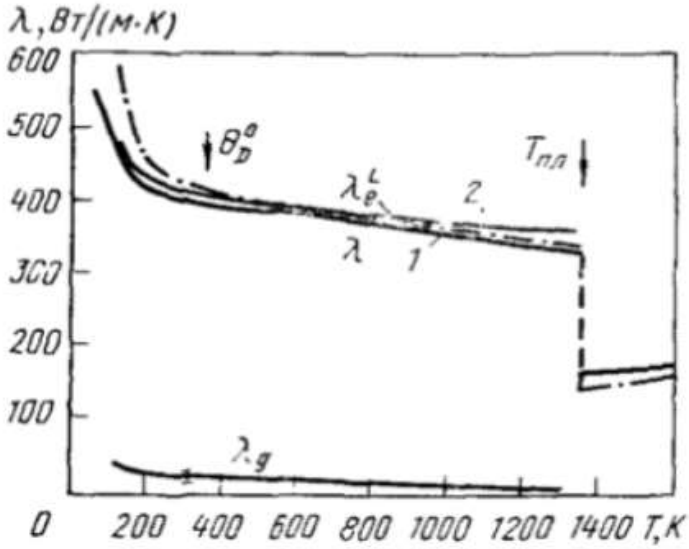

Рисунок 1.6 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) меди:1-[29]; 2-[33]; λ_g-расчеты [38].

Свинец. Свинец при нормальном давлении вплоть до $T_{пл}$=600,652 К имеет г. ц. к. структуру решетки с периодом при 298 К а=0,49502 нм [22]. Температурный коэффициент линейного расширения свинца насыщается выше Θ^0_D, и выше $2\Theta^0_D$ = 900 К уже слабо зависит от температуры, что свойственно нормальным металлам. Плотность свинца, рассчитанная по данным [23] и [27], приведена в таблице 1.5.

Теплоемкость свинца, имея обычную для простых металлов температурную зависимость (рисунок 1.7), пересекает классическое значение 3R в области Θ^0_D. Она с повышением температуры вследствие влияния ангармонического и электронного вкладов лишь слабо и приблизительно линейно возрастает, а вблизи точки плавления достигает значения 1.21·3R. При плавлении теплоемкость может увеличиваться скачком еще на 3%, но с повышением температуры при жидком состоянии свинца она уменьшается. Коэффициент электронной теплоемкости свинца γ_e=3,13 мДж/(моль·$К^2$) [29].

Таблица 1.5 – Теплофизические свойства свинца [29, 39]

Т, К	d, г/см^3	C_p Дж/(кг·К)	$\alpha\cdot10^8$, м^2/с	λ, Вт/(м·К)			$\rho\cdot10^8$, Ом·м	L/L_0	$S\cdot10^6$, В/К
				1	2	3			
50	-	103	35,7	-	43,6	-	2,88	-	-
100	11,531	116,8	29,1	39,2	39,7	38,70	6,349	1,09	-0,583
200	11,435	123,2	24,3	36,5	36,7	36,22	13,639	1,04	-0,834
300	11,340	127,5	24,3	35,1	35,3	34,54	21,350	1,02	-1,047
400	11,245	132,8	22,8	34,1	34,0	33,00	29,842	1,03	-
500	11,152	137,6	21,5	32,9	32,8		38,33	1,03	-
600	11,059	142,1	20,1	31,6	31,4		47,93	1,03	-
$600,652_s$	11,058	142,2	20,1	31,6	31,4		47,95	1,03	-
$600,652_l$	10,686	146,4	9,90	15,5	-		93,6	0,99	-
800	10,430	143,3	12,7	19,0	-		102,9	0,99	-
1000	10,198	140,1	15,0	21,4	-		112,2	1,0	-

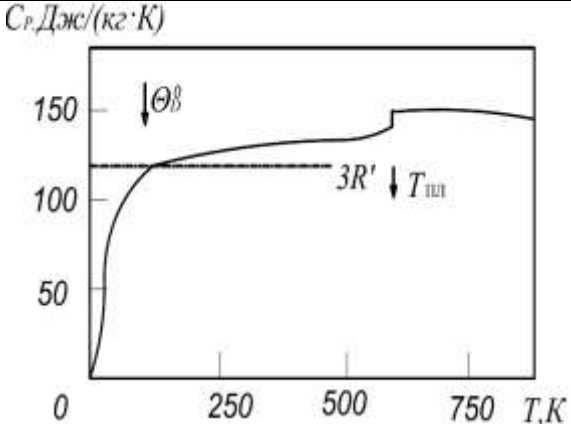

Рисунок 1.7 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_P) свинца [27].

Значение погрешности измерения 0,4%; в жидком состоянии у свинца погрешноть ~5%. Температуропроводность свинца в твёрдой фазе имеет отрицательный температурный коэффицент, а в жидкой положительный. Погрешность приведенных в работе [40] данных 5% при средних температурах, около 8%- вблизи точки плавления в твёрдом состоянии и около 15%-в жидком. Эти данные характерны высокочистому (99,99%) металлу [40].

Галлий. При атмосферном давлении галлий имеет орторомбическую структуру с периодами при 297 К: α - 0,45197 нм; b = 0,45260 нм; c = 0,76633 нм. Галлий - легкоплавкий металл (Тпл = 302,94 К) [41], причем температура Дебая, определенная из калориметрических измерений при низких температурах (θ_D^0 = 317 К), выше точки плавления, так что область конденсированного состояния для него является «низкотемпературной». Существуют многочисленные нестабильные модификации галлия [23]. Для монокристаллического галлия $\alpha_\alpha = 11{,}5\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$; $\alpha_b = 31{,}5\cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$; α_c - $16{,}5\cdot10^{-6}$ $К^{-1}$ вдоль осей α, b и c в интервале 223-293 К.

Таблица 1.6 – Теплофизические свойства галлия [23, 26, 27, 32, 41, 42]

Т, К	d, г/см^3	C_P, Дж/(кг·К)	$\alpha\cdot10^6$, м^2/с	λ, Вт/(м·К)^2	$\rho\cdot10^8$, Ом·м
50	-	-	72	63,4	-
100	5,96	265,9	29,1	47,4	5,5
200	5,935	341,6	20,9	42,4	11,0
300	5,9032	384,4	18,6	40,6	17,9
302,92*s*	5,9037	411,3	-	-	-
302,92*l*	6,0947	409,9	-	28,9	19,53
400	6,027	393,9	-	39,7	24,64
500	5,933	386,2	-	46,3	29,76
600	5,840	381,9	-	54,7	31,61
700	5,747	379,5	-	-	33,45
800	-	377,9	-	-	35,06
1000	-	376,4	-	-	38,54

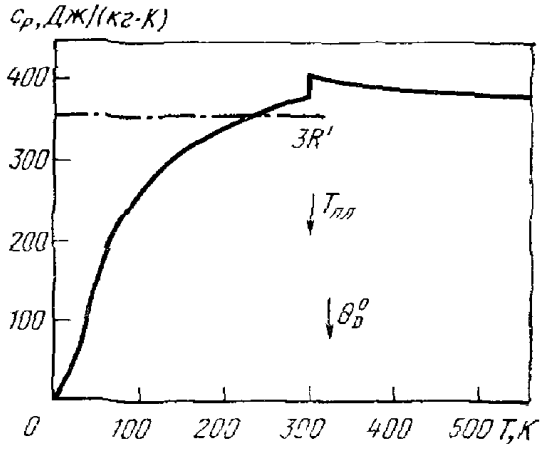

Рисунок 1.8 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (Ср) галлия [26, 43]

Температурная зависимость удельной теплоемкости галлия (таблици 1.6, рисунок 1.8) показывает, что из-за низкой температуры плавления по отношению к температуре Дебая в твердом состоянии отсутствует участок с выраженным насыщением Ср но в жидкой фазе $C_P^{Ж}/3R = 1{,}10$ и наблюдается некоторое уменьшение этого отношения с повышением температуры [43].

Индий. При нормальном давлении индий имеет о. ц. т. структуру решетки с периодами при 293 К; а = 0,32512 нм, с = 0,49467 нм [22]. Эта решетка представляет собой вытянутую вдоль оси с г. ц. к. [22]. Индий обладает существенно анизотропными и аномальными температурными зависимостями температурных коэффициентов линейного расширения. Температурная зависимость среднего температурного коэффициента линейного расширения α в общем соответствует нормальной для простых металлов. Сведения о теплоемкости индия приведены в таблице 1.7 и на рисунке 1.9 из работы [22].

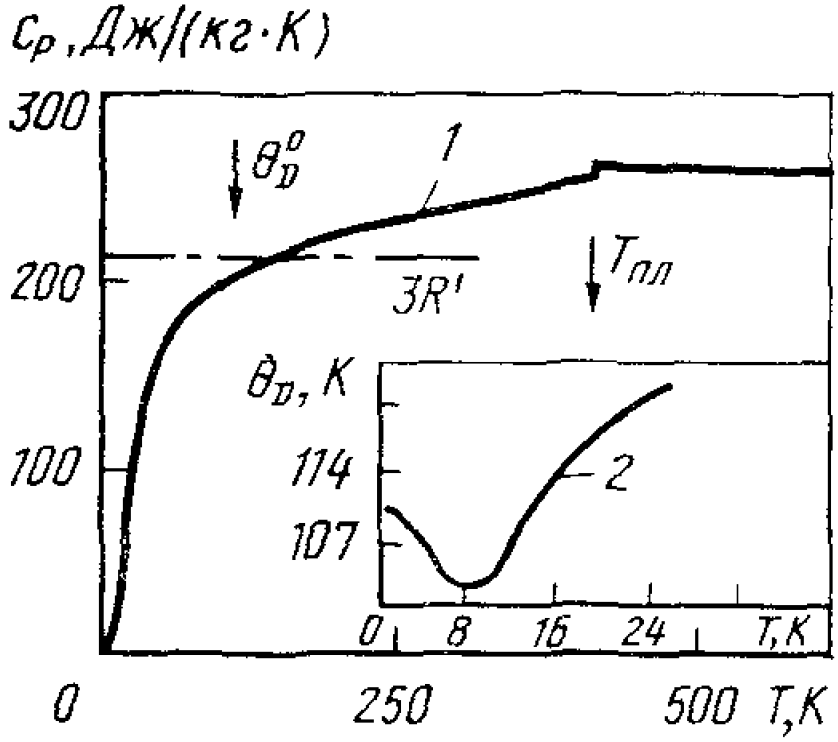

Рисунок 1.9 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (Ср) индия: 1 - [23]; 2 - данные [37] о температуре Дебая

Таблица 1.7 – Теплофизические свойства индия [25-27, 41]

Т, К	d, г/см^3	C_P, Дж/(кгК)	а·10^6, м^2/с	λ, Вт/(м·К)^2	р·10^8, Ом·м
50		162,0	86,2	-/104	
100	7,45	203,0	64,6	97,7/97,6	2,78
200	7,38	224,5	54,0	89,5/89,7	6,01
300	7,31	234,5	47,9	81,4/81,6	9,24
400	7,23	250,3	40,8	73,8/74,5	15,0
429,78*s*	7,21	255,7	38,3	70,6/72,9	16
429,78*l*	7,00	255,8	21,1	37,8/-	32,3
500	6,95	250,2	22,2	38,6/-	33,2
600	6,88	245,2	24,1	40,7/-	36,2
800	6,74	240,1	28,2	45,6/-	40,8
1000	6,67	237,1	-	-	45,4

Как и большинство других простых металлов, зависимость Ср (*T*) пересекает классическое значение Дюлонга - Пти 3R’ в районе θ_D^0 и далее несколько возрастает с температурой вследствие ангармонических эффектов и электронного вклада. Коэффициент электронной теплоемкости γ_e = 1,672 кДж/Дмоль·К^2). Отношение $C_P^{Ж}/3R = 1{,}2$ вблизи точки плавления и уменьшается с повышением температуры [23].

Таллий. Таллий при нормальном давлении имеет две полиморфные модификации: при низких температурах стабильна кристаллическая г. п. у. с периодами при 291 К: α = 0,34566 нм и с = 0,55248 нм, а от 507 К до точки плавления (Тпл = 577 К [22]; 576,2 К [44]) - о. ц. к. с периодом α = 0,3882 нм.

Зависимость температурного коэффициента линейного расширения таллия от температуры существенно анизотропна и изменяет температурную производную dα/dT выше θ_D^0. Сведения о плотности таллия в зависимости от температуры, полученные расчетным путем, заматованы из справочника [29] приведены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Теплофизические свойства таллия [23, 25, 29, 32, 43-45]

T, K	d, г/см^3	C_P, Дж/(кг·К)	a·10^6, м^2/с	λ, Вт/(м·К)	ρ·10^8, Ом·м
50	-	-	-	-/62,6	-
100	16,06	119,78	50,1	72,4/55,6	4,2
200	11,96	126,04	38,7	58,3/49,4	11,1
300	11,85	128,89	30,1	45,9/46,1	19,2
400	11,74	134,4	27,6	43,6/43,8	27,1
500	11,64	138,9	25,2	-/42,1	37,0
508α	11,54	139,2	-	-	37,5
508β	11,54	149,5	-	-	33,0
576,2*s*	11,53	160,7	-	-	38,5
576,2*l*	11,28	149,2	-	-	75,5
600	11,25	148,0	-	-	76,0
800	10,88	142,4	-	-	82
1000	10,50	140,6	-	-	88

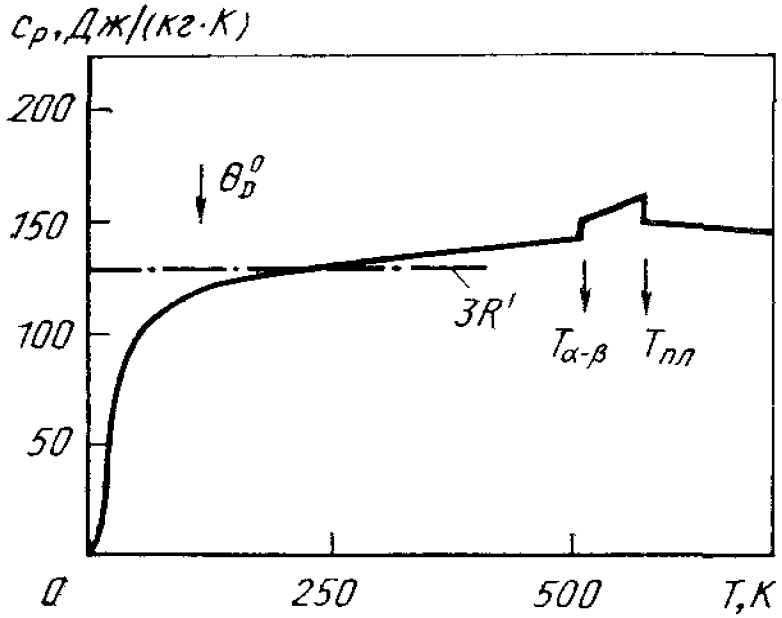

Рисунок 1.10 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_P) таллия [41, 43]

Зависимость удельной теплоемкости таллия от температуры, согласно работе [43], приведенная на рисунке 1.10, является обычной для нормальных металлов, хотя пересечение кривой C_P (T) классических значений с $3R$ происходит несколько выше θ_D^0. При этом отношение $C_P^{Ж}/3R = 1{,}2$ вблизи точки плавления и далее несколько убывает с повышением температуры; γ_e = 1,47 мДж/(моль-К^2) [23].

1.3. Особенности кинетики окисления цинка и его сплавов

Сплавы цинка с алюминием находят применения в различных сферах как конструкционный материал, в частности в авиации, автомобилестроении, товарах народного потребления [13, 46, 47].

Окисления сплавов представляет более сложный механизм по сравнению с чистыми металлами. Здесь возможно образования как простых, так и сложных по составу оксидов. Для сплавов системы алюминий-цинк механизм и кинетику окисления определяют физико-химические свойства как цинка, так алюминия, то есть природой этих элементов, их сродство к кислороду и концентрация в сплаве, давлением пара и значением энергии образования оксида и температурой. В частности для цинка характерна высокое давление пара и низкое значение энергии образования оксида по сравнению с алюминием. Это означает, что при окислении сплавов данной системы в зависимости от концентрации цинка возможно улетучивание цинка и образования оксидной пленки за пределами расплава, хотя при этом все же наблюдается повышение скорости окисления [17].

Этот факт говорит об образовании оксидной пленки с низкой защитной способностью, хотя известно, что оксид алюминия обладает высокими защитными характеристиками (таблица 1.9). Согласно некоторым исследованиям цинк при низких температурах увеличивает жаростойкость алюминия [17].

Таблица 1.9 – Основные характеристики алюминия, цинка и их оксидов [17]

Металлы	$t_{пл.}$, °C	$t_{кип.}$, °C	P_o при $t_{пл.}$, кг/м^3	P, Па при 1000 К	δ_o, мК/м при $t_{пл.}$	φ^o, В при 25°C
Al	660	2500	2365	$9 \cdot 10^{-4}$	870	-1.66
Zn	419.5	911	6575	$1.2 \cdot 10^{-4}$	782	-0.76

Оксиды	ΔH_{298}, кДж/моль	ΔS_{298}, Дж/(моль·К)	ΔG_{1000}, кДж/моль	$V_{ок.}/V_{Me}$
Al_2O_3	-1674	51.1	-1360.5	1.31
ZnO	-348.3	43.5	-254.0	1.58

По видимому, оксид цинка взаимодействуя с оксидом алюминия, образует сложные по составу комплексы типа шпинели, которые не обладают достаточными защитными свойствами. Последнее позволяет свободному доступу кислорода к поверхности реагирования и тем самым увеличивает скорость окисления сплавов. При этом скорость окисления имеет линейный характер, но она зависит от концентрации цинка и температуры [17].

Авторами [48-59] исследована кинетика высокотемпературного окисления легированных редкоземельными и щелочноземельными металлами твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al. Некоторые результаты исследования авторов [60, 61] представлены в таблицах 1.10 и 1.11.

Как видно, значения энергии активации от скандия к эрбию и от кальция к барию снижаются. Такая зависимость подтверждена величинами скорости окисления исследуемых сплавов, представленными на рисунке 1.11. При добавке ЩЗМ и РЗМ <0.5 мас.% отмечается рост удельной массы оксида и более низкие энергетические затраты. Процесс взаимодействия окислительных компонентов со сплавом завершается примерно от начала процесса окисления к 25-30 минутам. Все кинетические кривые имеют гиперболический вид [60, 61].

Таблица 1.10 – Зависимость энергии активации процесса окисления твёрдого сплава Zn5Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция [60, 61]

Температура, К	Компоненты сплава Zn5Al	Энергия активации, кДж/моль					
		Добавки, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523 573 623	-	128.40	-	-	-	-	-
	Sc	-	169.80	172.10	175.60	167.60	144.60
	Y	-	144.60	166.00	168.50	139.80	137.70
	Er	-	141.90	148.00	155.30	135.20	120.70
573 598 623	-	140.20	-	-	-	-	-
	Ca	-	96.60	72.20	63.20	36.50	29.00
	Sr	-	97.20	74.60	64.80	39.80	31.50
	Ba	-	91.90	70.60	61.20	34.80	28.20

Таблица 1.11 – Зависимость энергии активации процесса окисления цинкового сплава Zn55Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция, в твердом состоянии [60, 61]

Температура, К	Компоненты сплава Zn55Al	Энергия активации, кДж/моль					
		Добавки, мас.%					
		-			-		
523 573 623	-	154.40	-	-	-	-	-
	Sc	-	183.80	186.30	194.40	182.80	174.40
	Y	-	177.10	185.30	191.50	174.40	165.60
	Er	-	163.90	170.00	172.80	158.20	155.90
573 598 623	-	165.30	-	-	-	-	-
	Ca	-	139.40	112.30	92.30	77.80	60.20
	Sr	-	145.30	118.40	102.50	82.90	65.50
	Ba	-	138.30	108.40	91.20	76.00	59.40

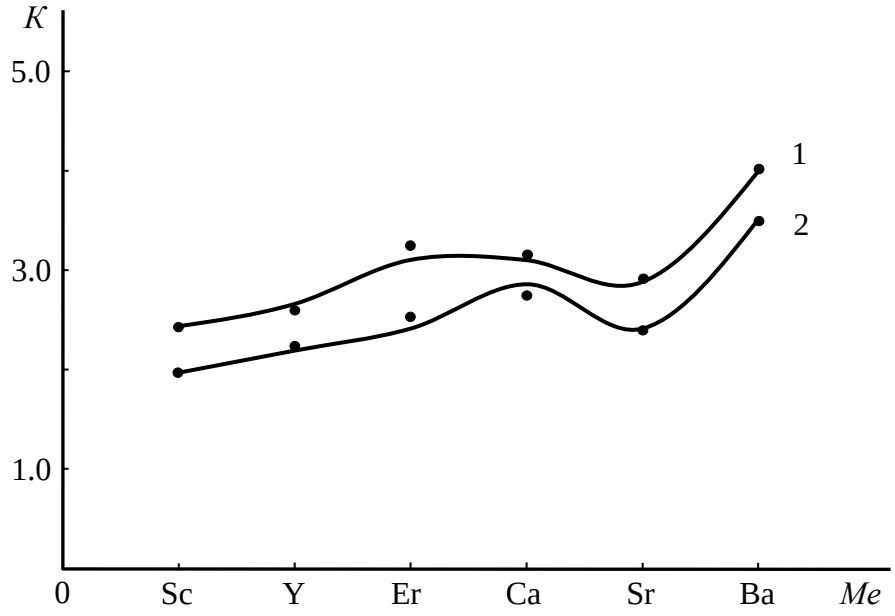

Рисунок 1.11 – Сравнение зависимости изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ (кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$) цинковых сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.01 мас.% скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция от порядкового номера легирующего компонента [60, 61]

1.4. Анодное поведение цинка и покрытий на его основе

Механизмом питтинговой коррозии цинк-алюминиевых сплавов является нарушение при достижении потенциала пробоя пассивного состояния и дальнейшая коррозия в отдельно взятых точках, которая поддерживается автокаталически в ходе изменения в вершине питтинга состава раствора [62].

Все цинк-алюминиевые сплавы в этом отношении к питтинговой коррозии имеют практически одинаковую чувствительность, так как в идентичных средах у них мало различаются значения потенциалов пробоя [62]. Скорость питтинговой коррозии зависит от времени, чем больше время, тем ниже скорость коррозии. Данная зависимость обусловлена образованием вторичных малорастворимых продуктов коррозии, препятствующих взаимодействию агрессивной среды материала, подвергнутого коррозии [14].

В настоящее время для защиты от коррозии изделий из стали и чугуна применяются металлические цинковые-алюминиевые покрытия типа гальфан

и гальвалюм с высокими защитными свойствами, которыми можно наносить горячим методом путем погружения стальных конструкций в расплав покрываемого металла. С целью повышения коррозионной стойкости гальфановых покрытий, авторами [63-67] разработаны новых защитных цинк-алюминиевых покрытий с бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами. Исследованы анодное поведение указанных сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах. Показана эффективность их легирования третьими компонентами, скорость коррозии гальфановых сплавов уменьшаются в 2-5 раза [67].

Химический состав оказывает наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов, что подтверждено результатами проведёнными авторами [67] исследования при сравнении легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ) сплавов Zn5Al и Zn55Al. При введении ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) в цинк-алюминиевые сплавы отмечается рост граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для всех рассмотренных легирующих элементов имеется конкретная область концентраций, в рамках которой на питтингостойкость сплава наиболее сильное влияние оказывает легирование [67].

В таблицах 1.12, 1.13 представлены результаты сравнительного анализа зависимостей скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от содержания РЗМ [44] и ЩЗМ [62], в средах электролита 0.03; 0.3 и 3% NaCl. Видно, что для исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al при увеличении концентрации легирующих элементов в их составе скорость коррозии снижается во всех исследованных средах электролита NaCl. Скорость электрохимической коррозии исходных и легированных сплавов с ростом доли ионов хлора в растворе электролита NaCl увеличивается. Добавки в незначительных количествах (от 0.005 до 0.05 мас.%) скандия, иттрия, эрбия и ЩЗМ сдвигают в положительную сторону потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и свободной коррозии ($E_{св.кор.}$) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблица 1.12, 1.13) [67, 68].

Таблица 1.12 – Зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция, в средах NaCl

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии (K, г/м^2 · ч), в средах электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
Sc	-	0.45	0.43	0.40	0.50	-	0.51	0.48	0.47	0.62
Y	-	0.48	0.45	0.43	0.52	-	0.57	0.55	0.51	0.65
Er	-	0.58	0.56	0.52	0.69	-	0.64	0.60	0.58	0.78
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

Далее наблюдается, что дальнейшее увеличение до 0.5 мас.% содержания легирующих элементов в цинк-алюминиевых сплавах сдвигает электрохимические потенциалы в отрицательную сторону. Данная зависимость отмечена во всех исследованных щелочных, нейтральных и кислых средах (таблица 1.12, 1.13) [67, 68].

Потенциодинамические поляризационные анодные кривые исследованных сплавов характеризуют тем, что кривые 2-4 сплавов с добавлением легирующих компонентов 0.005-0.05 мас.% смещаются в область потенциалов, имеющих более положительные значения, по сравнению с кривой 1 для исходных цинк-алюминиевых сплавов [67, 68].

Исследованием анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами показано, что скорость коррозии сплавов с ростом концентрации легирующих элементов плавно понижается. Для исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al наблюдается несколько увеличение их скорость коррозии при дальнейшем увеличении концентрации легирующих компонентов, но все, же легирующие компоненты по своей

величине не превышают скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов (таблица 1.12, 1.13 и рисунки 1.12-1.14) [67, 68].

Таблица 1.13 – Зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция, в средах NaCl

Легир-щий компонент сплава Zn55Al	Скорость коррозии (K, г/м^2 · ч), в средах электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.220	-	-	-	-	0.271	-	-	-	-
Sc	-	0.132	0.088	0.073	0.139	-	0.146	0.103	0.088	0.161
Y	-	0.139	0.117	0.095	0.146	-	0.154	0.132	0.109	0.168
Er	-	0.168	0.146	0.125	0.176	-	0.183	0.161	0.139	0.205
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

Изучением влияния элементов подгруппы кальция на электрохимические потенциалы сплава Zn5Al показано снижение значений данных потенциалов по сравнению с данными электрохимическими потенциалами репассивации, питтингообразования и свободной коррозии сплава Zn55Al, во всех исследованных средах [67, 68].

Исследованием анодного поведения сплавов в мало агрессивной нейтральной среде показано повышение питтингоустойчивость сплавов Zn5Al и Zn55Al с ростом добавки легирующего элемента, поскольку происходит смещение потенциала питтингообразования в область положительных значений. К питтинговой коррозии наиболее устойчивые сплавы являются в среде 0.03 и 0.3% NaCl.

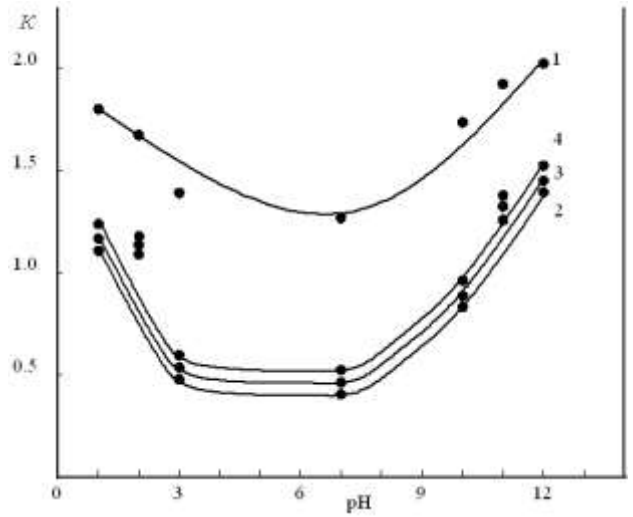

Рисунок 1.12 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$(г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05 мас.% скандия (2), иттрия (3) и эрбия (4) от pH среды

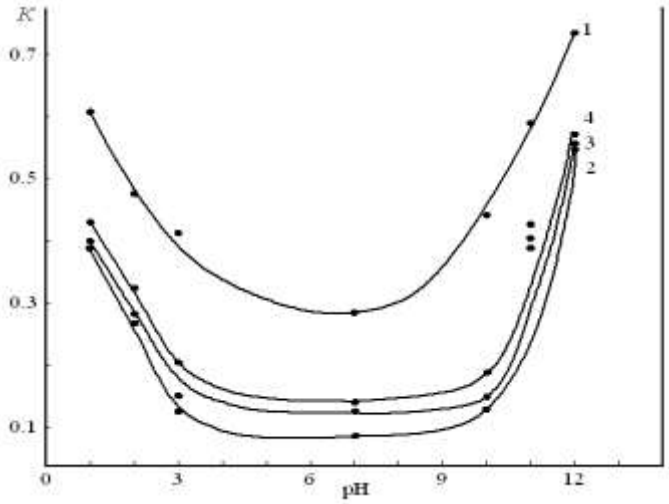

Рисунок 1.13 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$(г·м$^{-2}$·ч$^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего по 0.05 мас.% скандия (2), иттрия (3) и эрбия (4) от pH среды

Выявлено, что среди легирующих компонентов сплавов Zn5Al и Zn55Al наиболее эффективными добавками согласно значением скорости коррозии являются скандий и стронций (таблица 1.12, 1.13 и рисунки 1.2-1.14) [67, 68].

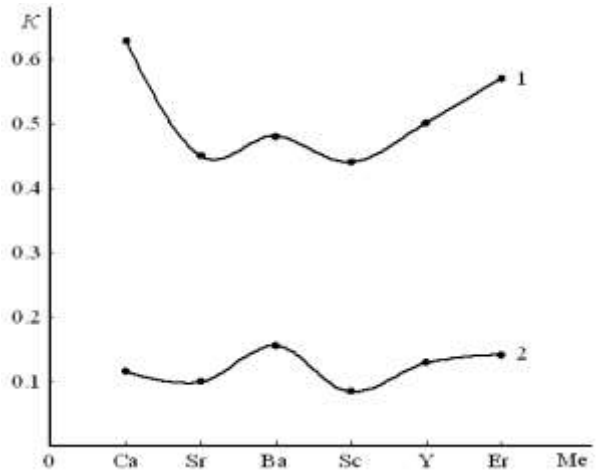

Рисунок 1.14 – Сравнительная зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($г \cdot м^{-2} \cdot ч^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.01 мас.% скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.3% NaCl [67, 68]

1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи

Таким образом, цинк наиболее часто используется в электрохимических производствах металлопокрытий. До 40% от мировых запасов цинка расходуется для защиты металлоконструкций от коррозии. Цинковые покрытия относятся к анодным и защищают стальные поверхности электрохимически. В атмосферных условиях поверхность цинка тускнеет вследствие образования тонкого слоя окиси, защищающего металл от дальнейшего окисления [20, 68, 69].

В работе [70] сообщаются об особенностях получения и преимуществах использования электрохимических покрытий сплавами цинка с молибденом и оловом. Исследованы особенности нанесения покрытий Zn-Mo и Zn-Sn сплавами и сплавами на основе каждого из этих металлов. Выявлено, что такие покрытия обладают преимуществами по сравнению с покрытиями, образованными только одним из металлов. Показана эффективность их использования в атмосферных условиях повышенной жесткости (морские среды, приморские зоны, тропики и другие факторы внешней среды).

Известно, что введение небольшого количества молибдена в состав цинкового покрытия в процессе электролиза даёт возможность получать покрытия Zn-Mo сплавами, которые отличаются более высокой защитной способностью, чем цинковые покрытия [71].

Защитные покрытия на основе цинка являются наиболее распространенными. Для увеличения коррозионной стойкости покрытий, улучшения их внешнего вида, усиления технологических и механических свойств покрытий из цинка наиболее часто используется алюминий. Стойкость покрытия повышает кадмий (< 0.2%). Для улучшения внешнего вида покрытия вводят олово (< 1%); как кадмий, оно играет такую же роль. Блестящие покрытия получаются при одновременном введении в расплав алюминия и олова. При использовании тройной композиции (Zn+Al+Sn) проявляется высокая анодная активность, что позволяет применять данную композицию в природных средах для эффективного протекторного действия [15, 19, 72].

Цинковые покрытия, легированные редкими элементами получают в настоящее время все более широкое применение [18]. Их незначительное содержание (0.001-0.01%) позволяет существенно повысить коррозионную стойкость цинковых покрытий и улучшить их механические свойства. Добавки теллура, рения, церия усиливают пластичность покрытий - уменьшают скорость коррозии при 20-80°С в 1.5-2.0 раза цинкового покрытия в потоке морской воды (1.5-3.0 м/с), а также снижают растрескиваемость оцинкованных изделий при растяжении и сжатии в процессе изгиба (рисунок 1.15). Такое же, влияние оказывают добавки 0.1 % Ce и 0.001% B. Коррозионная стойкость покрытия с увеличением температуры от 20 до 80°С снижается примерно в 1.5 раза. Коррозионная стойкость легированных редкоземельными элементами цинковых покрытий сохраняется высокой при увеличении скорости потока среды [18].

При добавлении в цинковый сплав 0.001% Te, 0.01% Re или 0.1% Ce отмечаются высокие значения коррозионной стойкости сплавов. Также

коррозионную стойкость эффективно повышают добавки рения, несколько меньше - церия и бора [18].

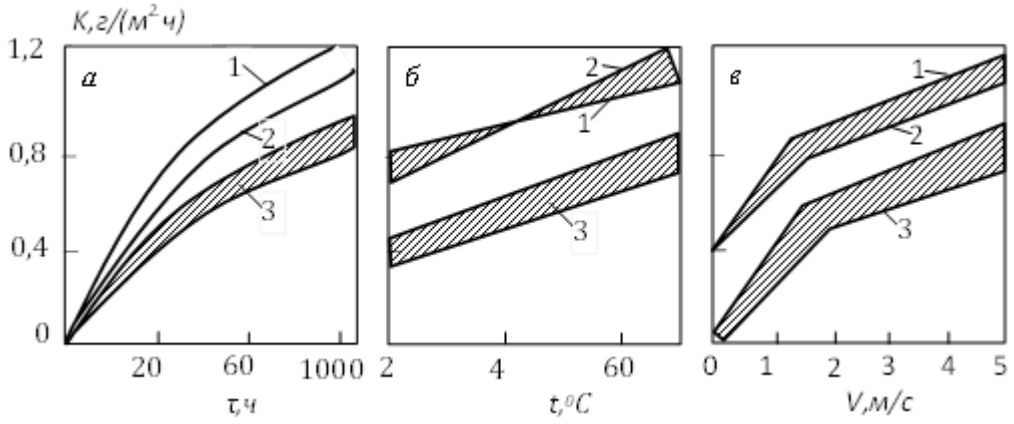

Рисунок 1.15 – Влияние длительности испытаний (а), температуры (б) и скорости потока морской воды (в) на скорость коррозии покрытия (к), полученного в расплавах: 1-цинк неотожженный; 2-цинк отожженный; 3 - цинк с редкими элементами (0,001-0,01 % Te, Ce, Re и B) [18]

Легирование редкими элементами сдвигает потенциал покрытия в целом в отрицательную сторону (рисунок 1.16а). В данном случае разница в потенциалах фазовых составляющих уравновешена, при котором покрытие проявляет протекторные (анодные) свойства. В условиях анодной поляризации (рисунок 1.16б) тестируемость легированных редкоземельными элементами покрытий, выше, чем у обычного цинка, что приводит к обнажению стальной подложки. Отмечается, что скорость разрушения нелегированного цинка примерно в два раза выше, чем покрытий из рассмотренных сплавов [18].

Покрытия, стойкие к любым атмосферным явлениям, создаются на основе сплавов цинка и алюминия (Zn/Al15, Zn/Al5), что можно объяснить быстрым заполнением пор изделий продуктами коррозии цинка. Контакт цинка и алюминия безопасен, следовательно, цинк при растворении защищает алюминий электрохимически. Также широкое применение находят покрытия из алюминия для защиты от газовой коррозии стали и железа (рисунок 1.17) [73].

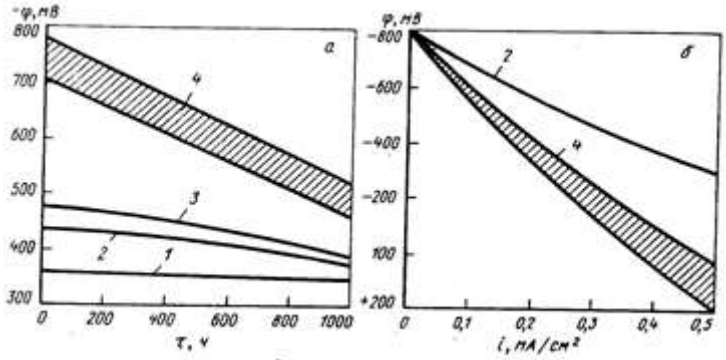

Рисунок 1.16 – Влияние длительности испытания (а) и анодной плотности тока (б) на потенциалы: 1- стали 10; 2 - цинкового покрытия, полученного в расплаве цинка неотожженного; 3 - то же, отожженного; 4 - цинка с редкоземельными элементами [18]

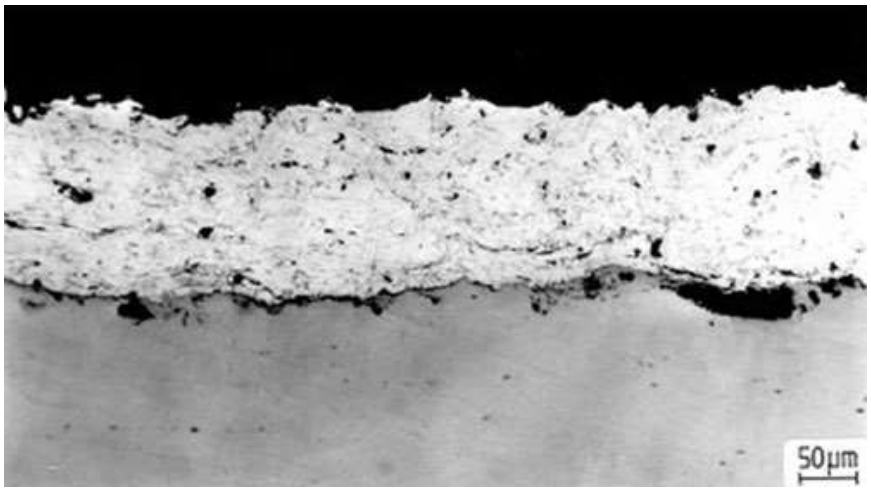

Рисунок 1.17 – Цинк-алюминиевое покрытие [73].

Таким образом, алюминий и цинк создают уплотненный слой продуктов коррозии, значительно больше по объему, чем металл, из которого они образовались. Покрытия из цинка, находящиеся в воде длительное время, снаружи покрывается слоем гидроокиси цинка, карбонатов или их оксидов, поры, которых закупориваются продуктами коррозии. Коррозионная стойкость таких покрытий со временем значительно увеличивается.

Таким образом, в современном мире при разработке новых защитных покрытий и конструкционных материалов, предназначенных для работы в особо жёстких условиях, встаёт задача повышение их анодной устойчивости и придания им коррозионной стойкости, практическое решение, которой связано с уровнем знаний в области физической химии. Так как, вследствие

физико-химического взаимодействия защитных покрытий и металлических материалов с кислой, нейтральной и щелочной средах изменяются их свойства. Это взаимодействие ведёт к частичному или полному разрушению защитного слоя металлических покрытий, изделий, конструкций и сооружений. Поэтому, цинк-алюминиевые сплавы являются основой многих защитных покрытий и коррозионностойких сплавов.

Обзор литературы по данному вопросу показывает, что подобные физико-химические исследования проведены с участием сплавов Zn5Al и Zn55Al с редкоземельными и щелочноземельными металлами. Однако, анализ литературы и поиск в сети интернета свидетельствует об отсутствии экспериментальных данных по физико-химическим исследованиям сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием.

Широкое применение сплавов на основе цинка в различных областях промышленности требует проведение систематических исследований физико-химических свойств легированного галлием, индием и таллием сплава ЦАМСв4-1-2,5. Поскольку обзор литературы свидетельствует, что тепловые, термодинамические, кинетические и анодные свойства сплава ЦАМСв4-1-2,5 с указанными переходными металлами практически не изучены.

Из вышеизложенного следует, что исследование удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций, кинетики окисления и анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием, которое применяется в качестве анодных покрытий металлических изделий и конструкций, с установлением закономерностей их изменения, является актуальной задачей и имеет фундаментальной и прикладной характер.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

2.1. Теория метода и схема установка для измерения теплоемкости твердых тел

Цинковый сплав ЦАМСв4-1-2,5 (4%Al; 1%Cu; 2,5Pb) является литейным и в основном используется для производства отливок, получаемых литьём под давлением, реже – в кокиле и песчаные формы. Из этих сплавов можно получить очень точные по размерам со сложными очертаниями контуров отливки со стенкой толщиной порядка 0,6 мм.

Цинковый сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) при температуре 650-700 ^{0}C. Состав полученных сплавов, которые содержали 0,05-1,0 мас.% галлий, индий и таллий контролировалось в также взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1-2%отн. синтез сплавов проводился заново. Из полученных таким образом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм для исследования теплоемкости.

В данной работе для определения теплоемкости используется метод сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образца. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. Скорость охлаждения зависит от теплоемкости материала образца. Сравнивая кривые охлаждения – термограммы (зависимости температуры от времени) двух образцов, один из которых служит эталоном с известной теплоемкостью, можно определить теплоемкость другого [74-78].

Физические основы предлагаемого метода измерения состоят в следующем. Охлаждение образцов обусловлено тремя механизмами

теплопередачи – теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов с хорошей точностью можно считать, что тепловой поток от нагретого тела (J) пропорционален разности между температурой поверхности образца T и температурой окружающей среды T_0 (закон Ньютона-Рихмана)

$$J = \alpha(T - T_0), \tag{2.1}$$

где α - коэффициент теплоотдачи.

Тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость от температуры (закон Стефана – Больцмана)

$$J = \sigma\varepsilon S(T^4 - T_0^4), \tag{2.2}$$

где σ = $5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м$^{-2}$·К$^{-4}$, ε - коэффициент поглощения, S - площадь поверхности тела. Лишь при небольшой разности температур T - T_0 он приближенно сводится к виду (2.3)

$$J = 4\sigma\varepsilon S T_0^3 (T - T_0). \tag{2.3}$$

Если не учитывать излучение и считать, что теплоемкость и коэффициент теплопередачи постоянны, а окружающая среда бесконечна и однородна, то температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте. Действительно, уравнение теплового баланса

$$\delta Q = -Jd\tau \tag{2.4}$$

здесь имеет вид

$$c_P^0 m dT = -\alpha(T - T_0)d\tau, \tag{2.5}$$

где c_P^0 – удельная теплоемкость тела, m – его масса. Его решением является

$$T(t) = (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} + T_0, \tag{2.6}$$

где T_1 – начальная температура, t-время охлаждения образов, $\tau = mc_P^0 / a \cdot S$ время тепловой релаксации в секундах [74-78].

Таким образом, если выполняются все указанные выше условия, то теплоемкость материала образца можно определить из измеренного по термограмме параметру релаксации τ. Однако, поскольку величина α не известна, измерения нужно вести параллельно с эталонным образцом с

известной теплоемкостью и тех же размеров, чтобы условия охлаждения у них были идентичны. Если коэффициент α у них одинаков, то теплоемкость измеряемого материала c_x можно найти по формуле

$$c_x^0 = c_э^0 \frac{m_э \cdot \theta_э}{m_x \cdot \theta_x}, \qquad (2.7)$$

где $C_э^0$ – теплоемкость эталонного материала; m_x, $m_э$ – массы исследуемого образца и эталона; θ_x и $\theta_э$ - измеренная скоростей охлаждения для исследуемого образца и эталона, которые равны $\theta_x = (\frac{dT}{d\tau})_x$ и $\theta_э = (\frac{dT}{d\tau})_э$.

Этот метод предполагает: 1) постоянство c_x и $c_э$, а также коэффициента α при изменении температуры; 2) охлаждение в бесконечной среде и 3) температуры образцов, при которых излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью и конвекцией. Несоблюдение любого из данных условий нарушает экспоненциальный ход кривой охлаждения [74].

Разумеется, учет зависимости c_x и $c_э$ от температуры можно выполнить, разбив термограмму на узкие интервалы температур (в которых теплоемкости и коэффициент α можно считать постоянными) и найдя для каждого интервала свои скорости охлаждения образцов при данной температуре, т.е. $\theta_x(T)$ и $\theta_э(T)$, которые и использовать для расчета $c_x(T)$.

В данной работе определяются средние теплоемкости по всему измеряемому интервалу температур. Коэффициенты теплопередачи α для всех образцом предполагаются одинаковыми [74-78].

Для определения скорости охлаждения $\tau_э$ и τ_x строят кривые охлаждения эталона и исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе [74-78].

Передача тепла от более нагретого тела к менее нагретому - процесс, стремящийся к установлению термодинамического равновесия в системе, состоящей из огромного числа частиц, то есть это релаксационный процесс, который можно описать во времени экспонентой. В нашем случае нагретое

тело передает свое тепло окружающей среде (т.е. телу с бесконечно большой теплоёмкостью). Поэтому температуру окружающей среды можно считать постоянной (T_0). Тогда закон изменения температуры тела от времени τ можно записать в виде $\Delta T = \Delta T_1 e^{-\tau/\tau_1}$, где ΔT - разность температур нагретого тела и окружающей среды; ΔT_1 - разность температур нагретого тела и окружающей среды при τ = 0; τ_1- постоянная охлаждения, численно равная времени, в течение которого разность температур между нагретым телом и окружающей средой уменьшается в *e* раз [74-78].

Измерение теплоемкости проводилось на воздухе по методике описанным в работах [79-85] на установке, схема которой представлено на рисунке 2.1. Установка состоит из следующих узлов: электропечь *3* смонтирована на стойке *6*, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения).

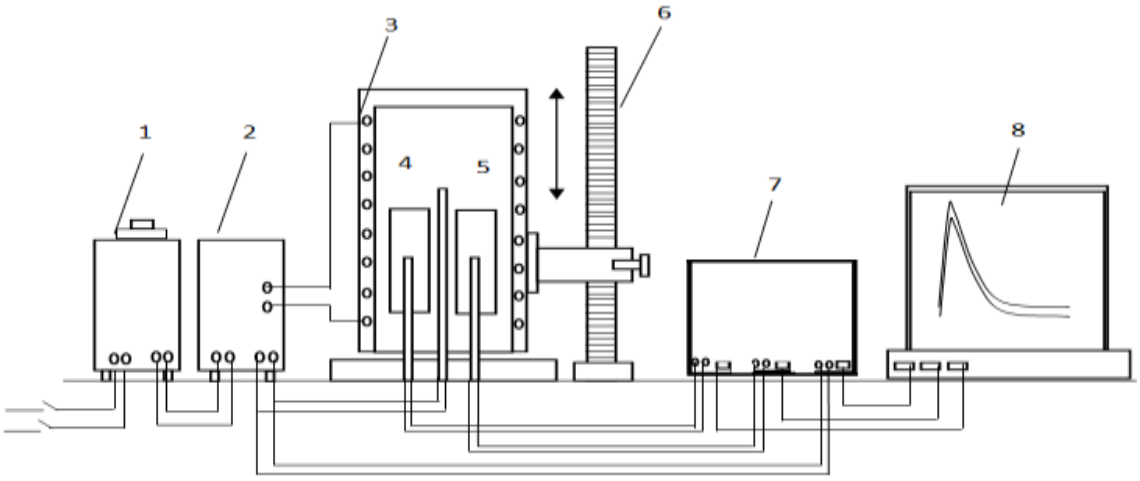

Рисунок 2.1 – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»

Образец *4* и эталон *5* (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары *4* и *5*. Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру *7*, который подсоединен к компьютеру *8*. Включаем электропечь *3* через автотрансформатор *1*, установив нужную температуру с помощью терморегулятора *2*. По показаниям цифрового многоканального термометра *7*

отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец и эталон в электропечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере. Далее измеряемый образец и эталон одновременно выдвигаем из электропечи. С этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра на компьютере через фиксированное время (10 с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30 ^{0}C.

Теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием измеряли в режиме «охлаждения». В качестве эталона нами была взята алюминия особой степени чистоты марки A5N (99,9995% Al). Обработка результатов измерений и построение графиков производилось с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составлял величину $R_{корр}$ = 0,952 ÷ 0,995. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная погрешность измерения температуры в интервале от 40^{0}C до 400 ^{0}C составляла ±1%, а в интервале более 400 ^{0}C ±2,5%. Погрешность измерение теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%.

2.2. Теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием [86]

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием представлены на рисунке 2.2а и описываются уравнением вида:

$$T = \alpha e^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \qquad (2.8)$$

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

Дифференцируя уравнение (2.8) по τ, получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -\alpha be^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \qquad (2.9)$$

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов

от времени (рисунок 2.2а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.2б), которые описываются полиномами (2.8) и (2.9) определяли их коэффициенты, проведя компьютерную обработку.

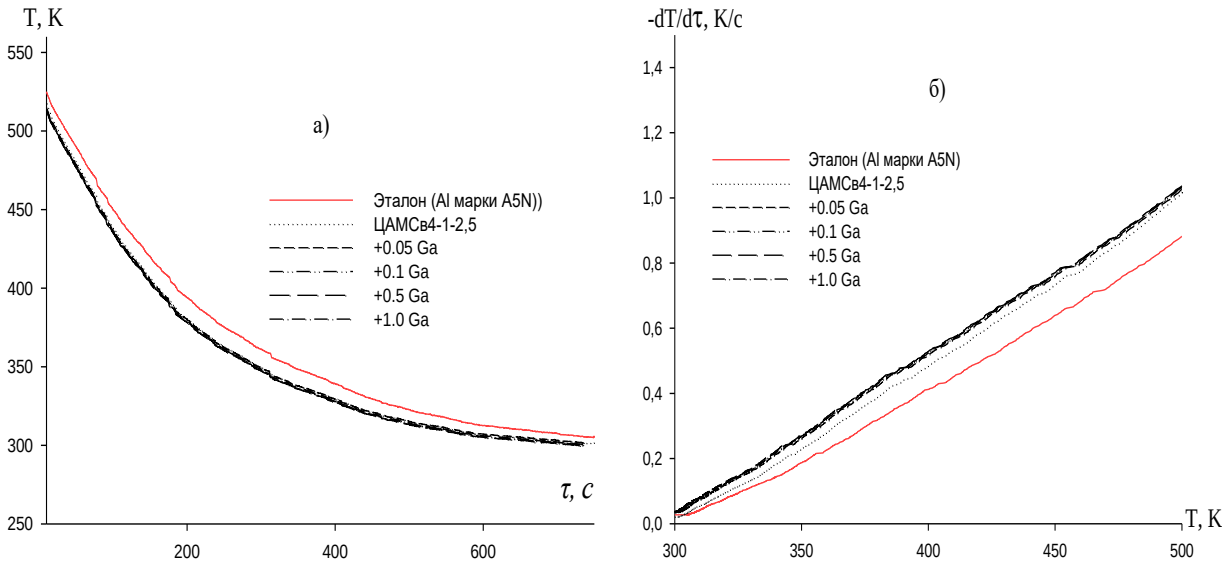

Рисунок 2.2 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки A5N)

Значения коэффициентов α, b, p, k, ab, pk в уравнении (2.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.1.

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием. Результаты расчёта показывают, что температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки A5N), описываются уравнением вида

$$C_{P_0}^0 = \alpha + bT + cT^2 + dT.^3 \qquad (2.10)$$

Значение коэффициентов в полиноме (2.10) (таблица 2.2) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot.

Таблица 2.1 – Значения коэффициентов в уравнении (2.9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки A5N)

Содержание галлия в сплаве, мас.%	α, K	b, 10^{-3} $с^{-1}$	p, K	$K \cdot 10^{-4}$, $с^{-1}$	αb, $Кс^{-1}$	$pk \cdot 10^{-3}$, $Кс^{-1}$
0.0	213,823	5,47	316,832	0,953	1,17	0,302
0.05	226,065	5,09	301,525	0,246	1,15	7,43
0.1	226,065	5,09	300,025	0,248	1,15	7,43
0.5	226,065	5,09	299,525	0,248	1,15	7,43
1.0	226,065	5,09	300,425	0,247	1,15	7,43
Эталон	206,294	5,14	331,057	1,466	1,06	0,485

Таблица 2.2 – Значения коэффициентов α, b, c, d в уравнении (2.10) для образцов из сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки A5N)

Содержание галлия в сплаве, мас.%	α, Дж/(кг·К)	b, Дж/(кг·$К^2$)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·$К^3$)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·$К^4$)	Коэффициент корреляции R
0.0	-1684,386	13,450	-3,04	2,318	0,9944
0.05	-540,036	5,460	-1,24	0,956	0,9926
0.1	-524,118	5,355	-1,22	0,943	0,9959
0.5	-523,685	5,375	-1,23	0,948	0,9927
1.0	-526,808	5,385	-1,23	0,946	0,9660
Эталон	693,774	0,987	-0,122	0,088	1.0

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены на рисунке 2.3а и в таблице 2.3. Видно, что теплоемкость сплавов от температуры увеличивается, а от содержания галлия уменьшается.

Используя вычисленные данные по теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи α(Т) (Вт/(К·$м^2$)) для сплавов и эталона (Al марки A5N) по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_P^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \qquad (2.11)$$

Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 2.3б). В определённой температурном интервале добавки галлия увеличивают α.

Таблица 2.3 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием и эталона (Al марки A5N)

Содержание галлия в сплаве, мас.%	Т.К				
	300	350	400	450	500
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
0.05	240,08	261,85	271,80	277,12	284,96
0.1	239,02	259,98	269,44	274,49	282,18
0.5	238,07	257,73	265,71	269,14	275,11
1.0	235,42	254,85	262,44	265,29	270,50
Эталон	903,81	927,44	949,55	970,83	991,92

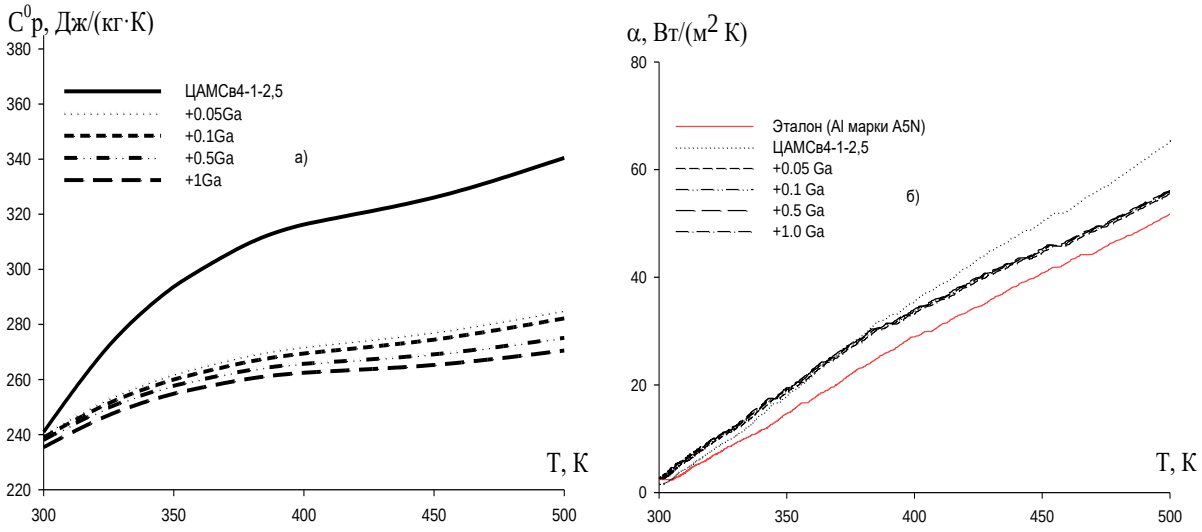

Рисунок 2.3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки A5N)

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов по (2.12)-(2.14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10):

$$[H^0(T)-H^0(T_0)]=a(T-T_0)+\frac{b}{2}(T^2-T_0^2)+\frac{c}{3}(T-T_0^3)+\frac{d}{4}(T^4-T_0^4); \qquad (2.12)$$

$$[S^0(T)-S^0(T_0)]=a\ln\frac{T}{T_0}+b(T-T_0)+\frac{c}{2}(T^2-T_0^2)+\frac{d}{3}(T^3-T_0^3); \quad (2.13)$$

$$[G^0(T)-G^0(T_0)]=[H^0(T)-H^0(T_0)]-T[S^0(T)-S^0(T_0)], \quad (2.14)$$

где T_0 = 298,15 К.

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12)-(2.14) через 50 К представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием и эталона (Al марки A5N)

Содержание галлия в сплаве, мас. %	$\left[H^0(T)-H^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/кг для сплавов				
	Т, К				
	300	350	400	450	500
0.0	0,4432	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945
0.05	0,4431	13,0556	26,4312	40,1587	54,1853
0.1	0,4412	12,9788	26,2475	39,8493	53,7403
0.5	0,4395	12,8982	26,0182	39,3937	52,9745
1.0	0,4346	12,7554	25,7221	38,9204	52,2906
Эталон	1,5845	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563
$\left[S^0(T)-S^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
0.0	0,0015	0,0431	0,0840	0,1219	0,1569
0.05	0,0015	0,0403	0,0760	0,1083	0,1379
0.1	0,0015	0,0401	0,0755	0,1075	0,1368
0.5	0,0015	0,0398	0,0749	0,1064	0,1350
1.0	0,0015	0,0394	0,0740	0,1051	0,1333
Эталон	0,0056	0,1467	0,2720	0,3851	0,4885
$\left[G^0(T)-G^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/кг для сплавов					
0.0	-0,0014	-1,1084	-4,2962	-9,4573	-16,4349
0.05	-0,0014	-1,0575	-3,9807	-8,6037	-14,7701
0.1	-0,0014	-1,0518	-3,9562	-8,5458	-14,6642
0.5	-0,0014	-1,0462	-3,9289	-8,4738	-14,5177
1.0	-0,0013	-1,0346	-3,8851	-8,3771	-14,3467
Эталон	-0,0919	-6,9999	-22,1656	-45,3862	-76,6755

* $T_0 = 298{,}15\ K$

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки A5N установлена температурная зависимость теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием. Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием в интервале температур 300-500 К. С помощью полученных полиномных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки галлия в изученном концентрационном интервале (0,05-1,0 мас.%) снижают теплоёмкость, энтальпию и энтропию цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 , а значение энергия Гиббса при этом увеличивается.

2.3. Влияние добавок индия на теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 [87, 88]

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием представлены на рисунке 2.4а и описываются уравнением вида (2.8).

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 2.4а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.4б), которые описываются полиномами (2.8) и (2.9) определяли их коэффициенты, проведя компьютерную обработку. Значения коэффициентов α, b, p, k, ab, pk в уравнении (2.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.5.

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием. Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов через 50 К представлены на рисунке 2.5а и в таблице 2.6. Видно, что теплоемкость сплавов от температуры увеличивается, а от содержания индия уменьшается.

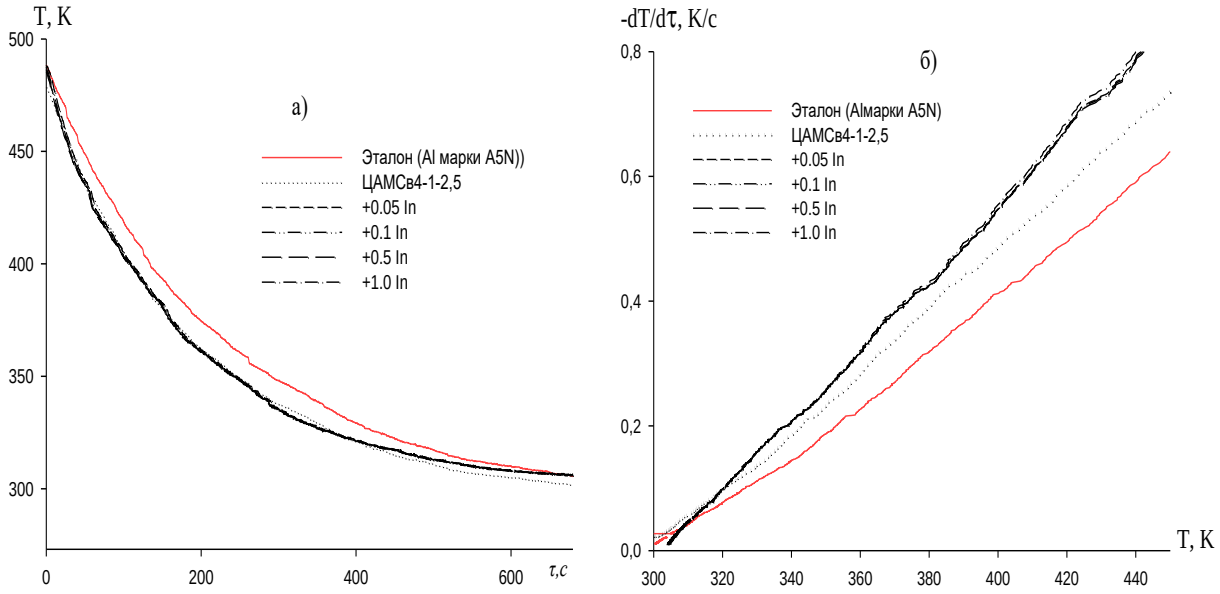

Рисунок 2.4 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием и эталона (Al марки А5N)

Таблица 2.5 – Значения коэффициентов в уравнении (2.9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием и эталона (Al марки А5N)

Содержание индия в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}$, c^{-1}	p, K	$k \cdot 10^{-4}$, c^{-1}	$a \cdot b$, $K \cdot c^{-1}$	pk, $K \cdot c^{-1}$
0.0	213,82	5,47	316,83	0,953	1,17	$3{,}02 \cdot 10^{-2}$
0.05	179,45	5,67	304,22	0,0876	1,02	$2{,}67 \cdot 10^{-3}$
0.1	177,72	5,63	303,59	0,0621	1,00	$1{,}89 \cdot 10^{-3}$
0.5	176,95	5,60	303,13	0,0437	0,99	$1{,}33 \cdot 10^{-3}$
1.0	176,14	5,58	302,74	0,0283	0,98	$0{,}86 \cdot 10^{-3}$
Эталон	206,29	5,14	331,06	1,47	1,06	$4{,}85 \cdot 10^{-2}$

Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием и эталона (Al марки А5N) описываются уравнением вида (2.10). Значение коэффициентов в полиноме (2.10) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot (таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием и эталона (Al марки A5N)

Содержание индия в сплаве, мас.%	T, K			
	300	350	400	450
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07
0.05	185,37	267,42	293,56	307,49
0.1	180,66	266,92	289,97	301,61
0.5	177,11	266,46	287,91	298,76
1.0	172,61	264,92	285,11	295,79
Эталон	903,81	927,43	949,55	970,83

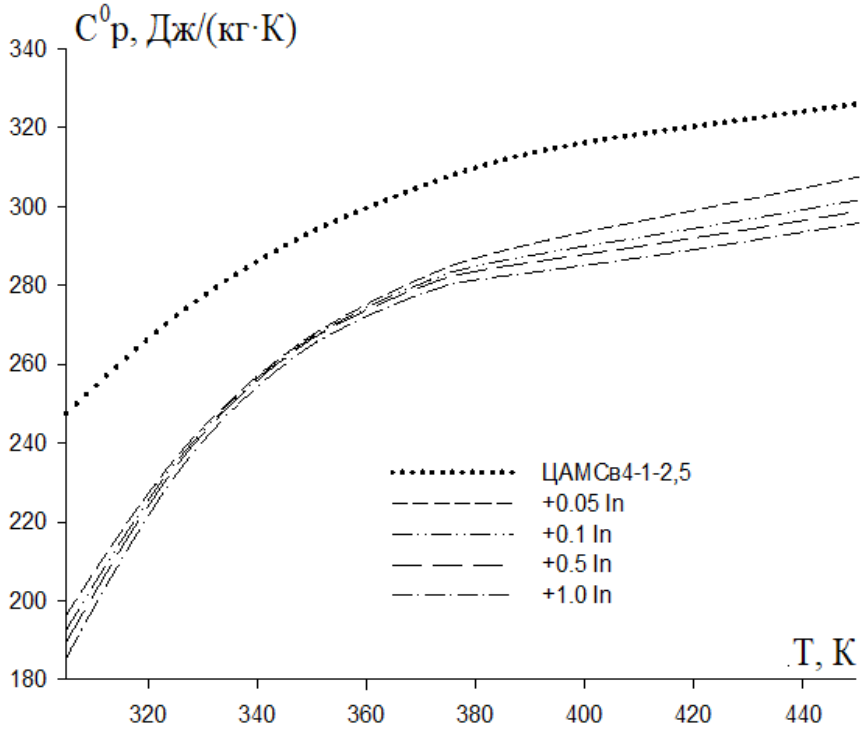

Рисунок 2.5 – Температурная зависимость удельной теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов по (2.12)-(2.14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10). Результаты

расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12)-(2.14) через 50 К представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.7 – Значения коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* в уравнении (2.10) для образцов из сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием и эталона (Al марки A5N)

Содержание индия в сплаве, мас.%	*a*, Дж/(кг·К)	*b*, Дж/(кг·К^2)	*c*·10^{-2}, Дж/(кг·К^3)	*d*·10^{-5}, Дж/(кг·К^4)	Коэффициент корреляции R, %
0.0	-1684,3857	13,4497	-0,0304	2,3181	0,9844
0.05	-3929,6759	30,1909	-0,0724	5,8306	0,9895
0.1	-4566,8723	35,1661	-0,0852	6,9133	0,9959
0.5	-4993,6853	38,4814	-0,0938	7,6402	0,9827
1.0	-5402,8937	41,7084	-0,1021	8,3526	0,9860
Эталон	693,7738	0,9873	-0,0012	0,0876	1,0

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки A5N установлена температурная зависимость теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием. Получены полиномы описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием в интервале температур 300-450 К. С помощью полученных полиномных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки индия в изученном концентрационном интервале (0,05-1,0 мас.%) снижают теплоёмкость, энтальпию и энтропию цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, а значение энергии Гиббса при этом увеличивается.

Таблица 2.8 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМ4-1 с индием и эталона (Al марки A5N)

Содержание индия в сплаве, мас.%	$[H^0(T)-H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
	Т.К					
	300	325	350	375	400	450
0.0	0,4432	6,8794	13,9709	21,5017	29,3103	45,3865
0.05	0,3386	5,6535	11,9827	18,9084	26,1493	41,1353
0.1	0,3295	5,5777	11,8906	18,7923	25,9685	40,6976
0.5	0,3227	5,5175	11,8143	18,6991	25,8371	40,4286
1.0	0,3142	5,4300	11,6835	18,5259	25,6043	40,0361
Эталон	1,5845	22,9926	44,3485	65,5864	86,6382	127,9022
$[S^0(T)-S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов						
0.0	0,0015	0,0221	0,0431	0,0639	0,0840	0,1219
0.05	0,0011	0,0181	0,0368	0,0559	0,0746	0,1099
0.1	0,0011	0,0179	0,0366	0,0556	0,0741	0,1088
0.5	0,0011	0,0177	0,0363	0,0553	0,0738	0,1081
1.0	0,0011	0,0174	0,0359	0,0548	0,0731	0,1071
Эталон	0,0056	0,0784	0,1467	0,2111	0,2720	0,3851
$[G^0(T)-G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов						
0.0	-0,00137	-0,2940	-1,1084	-2,4462	-4,2962	-9,4574
0.05	-0,00104	-0,236	-0,9215	-2,0824	-3,7167	-8,3430
0.1	-0,00102	-0,2320	-0,9106	-2,0634	-3,6869	-8,2727
0.5	-0,00099	-0,2288	-0,9018	-2,0480	-3,6632	-8,2218
1.0	-0,00097	-0,2245	-0,8887	-2,0232	-3,6233	-8,1384
Эталон	-0,09189	-2,4909	-6,9999	-13,569	-22,166	-45,3862

* $T_0 = 298{,}15\ K$

2.4. Влияние добавок таллия на теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 [89-91]

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием представлены на рисунке 2.6а и описываются уравнением вида (2.8).

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 2.6а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.6б), которые описываются полиномами (2.8) и (2.9) определяли их коэффициенты, проведя компьютерную обработку.

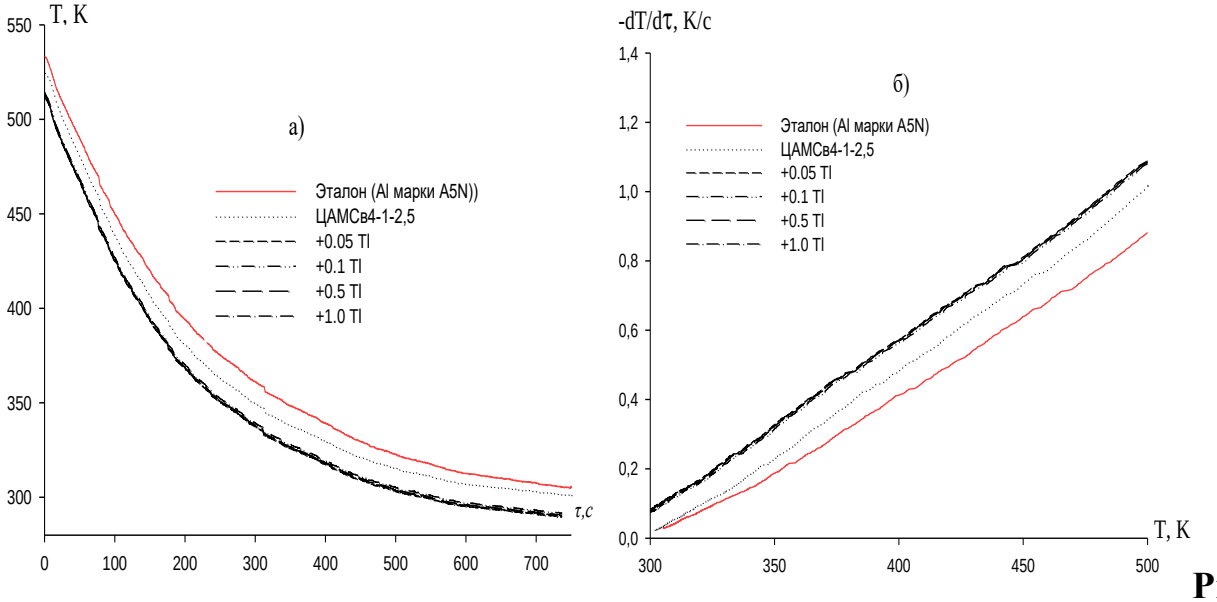

Рисунок 2.6 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и эталона (Al марки А5N)

Значения коэффициентов α, b, p, k, ab, pk в уравнении (2.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.9. Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения сплавов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием. Результаты расчёта показывают, что температурная зависимость

удельной теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и эталона (Al марки A5N), описываются уравнением вида (2.10). Значение коэффициентов (таблица 2.10) в полиноме (2.10) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot.

Таблица 2.9 – Значения коэффициентов в уравнении (2.9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание таллия в сплаве, мас.%	α, K	b, 10^{-3} $с^{-1}$	p, K	$K \cdot 10^{-4}$, $с^{-1}$	ab, Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}$, Kc^{-1}
0.0	213,823	5,47	316,832	0,953	1,17	0,302
0.05	226,063	5,09	289,527	0,257	1,15	7,440
0.1	226,063	5,09	291,527	0,255	1,15	7,440
0.5	226,063	5,09	290,427	0,256	1,15	7,440
1.0	226,063	5,09	290,027	0,256	1,15	7,440
Эталон	206,294	5,14	331,057	1,466	1,06	0,485

Таблица 2.10 – Значения коэффициентов α, b, c, d в уравнении (2.10) для образцов из сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание таллия в сплаве, мас.%	α, Дж/(кг·К)	b, Дж/(кг·$К^2$)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·$К^3$)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·$К^4$)	Коэффициент корреляции R
0.0	-1684,386	13,450	-3,04	2,318	0,9944
0.05	-461,743	5,015	-1,17	0,927	0.9968
0.1	-467,799	5,032	-1,17	0,921	0.9967
0.5	-455,296	4,931	-1,15	0,907	0.9966
1.0	-473,390	5,055	-1,18	0,930	0.9968
Эталон	693,774	0,987	-0,122	0,088	1.0

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены на рисунке 2.7а и в таблице 2.11. Видно, что теплоемкость сплавов от температуры увеличивается, а от содержания таллия уменьшается.

Таблица 2.11 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание таллия в сплаве, мас.%	Т.К				
	300	350	400	450	500
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
0.05	239,90	257,52	265,30	270,22	279,120
0.1	236,87	254,33	261,64	265,71	273,45
0.5	233,83	250,61	257,50	261,32	268,85
1.0	232,09	248,96	255,65	259,14	266,41
Эталон	903,81	927,44	949,55	970,83	991,92

Используя вычисленные данные по теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи α(Т) (Вт/(К·м^2)) для сплавов и эталона (Al марки A5N) по формуле (2.11). Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид показано, что в определённой температурном интервале добавки таллия увеличивают коэффициент теплоотдачи (рисунок 2.7б).

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов по (2.12)-(2.14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10). Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12)-(2.14) через 50 К представлены в

таблице 2.12.

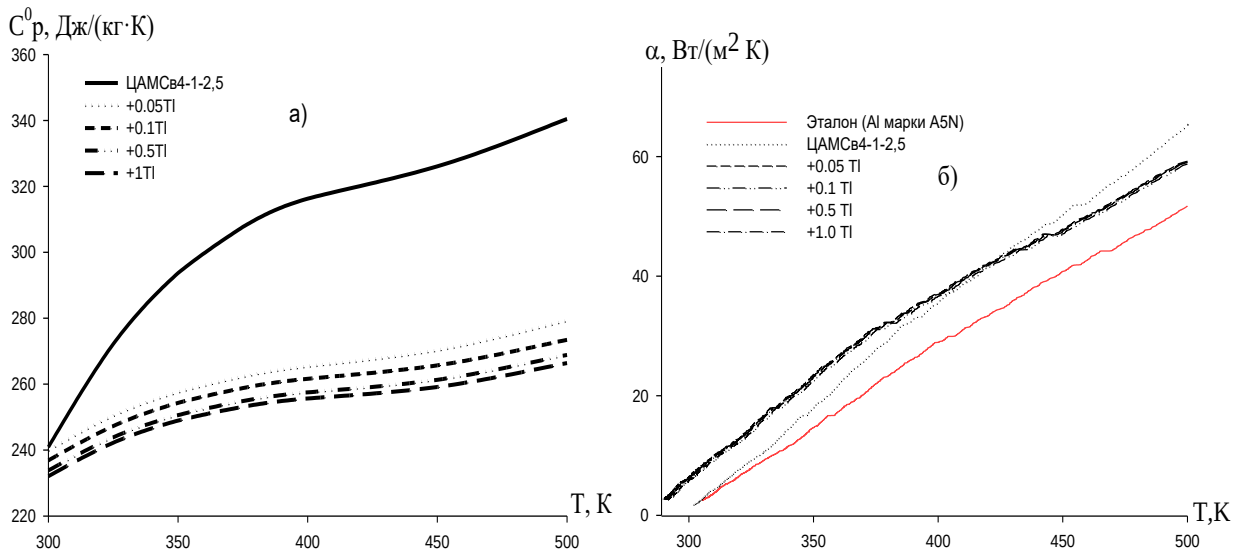

Рисунок 2.7 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и эталона (Al марки A5N)

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки A5N и установлена температурная зависимость теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием. Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием в интервале температур 300-500 К. С помощью полученных полиномных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки таллия в изученном концентрационном интервале (0,05-1,0 мас.%) снижают теплоёмкость, энтальпию и энтропию цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 , а значение энергия Гиббса при этом увеличивается.

Таблица 2.12 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание таллия в сплаве, мас. %	$\left[H^0(T)-H^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/кг для сплавов				
	T, K				
	300	350	400	450	500
0.0	0,4432	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945
0.05	0,4428	12,9291	26,0217	39,4028	53,1022
0.1	0,4374	12,7740	25,7011	38,8840	52,3334
0.5	0,4318	12,5982	25,3281	38,2973	51,5219
1.0	0,4285	12,5116	25,1547	38,0233	51,1318
Эталон	1,5845	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563
$\left[S^0(T)-S^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/(кг·K) для сплавов					
0.0	0,0015	0,0431	0,0840	0,1219	0,1569
0.05	0,0015	0,0399	0,0748	0,1064	0,1352
0.1	0,0015	0,0395	0,0740	0,1050	0,1334
0.5	0,0014	0,0389	0,0729	0,1035	0,1313
1.0	0,0014	0,0387	0,0724	0,1027	0,1303
Эталон	0,0056	0,1467	0,2720	0,3851	0,4885
$\left[G^0(T)-G^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/кг для сплавов					
0.0	-0,0014	-1,1084	-4,2962	-9,4573	-16,4349
0.05	-0,0014	-1,0503	-3,9362	-8,4822	-14,5330
0.1	-0,0013	-1,0377	-3,8888	-8,3770	-14,3457
0.5	-0,0013	-1,0237	-3,8345	-8,2567	-14,1348
1.0	-0,0013	-1,0165	-3,8081	-8,1994	-14,0347
Эталон	-0,0919	-6,9999	-22,1656	-45,3862	-76,6755

* $T_0 = 298{,}15\ K$

2.5. Обсуждение результатов главы 2

Теплоемкость и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющим закономерности поведения материалов при различных внешних условиях. Это относится и для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием. Ниже приводятся сравнительные значения теплоемкости и изменений термодинамических функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием.

Результаты исследования теплоемкости и термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием, обобщены в таблицах 2.13- 2.14 на примере сплава, содержащего 1.0 мас.% легирующего компонента. Видно, что от температуры наблюдается рост теплоемкости (таблица 2.13) и при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием теплоемкость увеличивается, к сплавам с таллием уменьшается.

Таблица 2.13 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием, таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	Т.К				
	300	350	400	450	500
ЦАМСв4-1-2,5	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
1.0%Ga	235,42	254,85	262,44	265,29	270,50
1.0%In	172,61	264,92	285,11	295,79	-
1.0%Tl	232,09	248,96	255,65	259,14	266,41
Эталон	903,81	927,44	949,55	970,83	991,92

Таблица 2.14 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием, таллием и эталона (Al марки A5N)

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас.%	$\left[H^0(T)-H^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/кг для сплавов				
	T, K				
	300	350	400	450	500
ЦАМСв4-1-2,5	0,4432	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945
1.0%Ga	0,4346	12,7554	25,7221	38,9204	52,2906
1.0%In	0,3142	11,6835	25,6043	40,0361	-
1.0%Tl	0,4285	12,5116	25,1547	38,0233	51,1318
Эталон	1,5845	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563
$\left[S^0(T)-S^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
ЦАМСв4-1-2,5	0,0015	0,0431	0,0840	0,1219	0,1569
1.0%Ga	0,0015	0,0394	0,0740	0,1051	0,1333
1.0%In	0,0011	0,0359	0,0731	0,1071	-
1.0%Tl	0,0014	0,0387	0,0724	0,1027	0,1303
Эталон	0,0056	0,1467	0,2720	0,3851	0,4885
$\left[G^0(T)-G^0\left(T_0^*\right)\right]$, кДж/кг для сплавов					
ЦАМСв4-1-2,5	-0,0014	-1,1084	-4,2962	-9,4573	-16,4349
1.0%Ga	-0,0013	-1,0346	-3,8851	-8,3771	-14,3467
1.0%In	-0,0009	-0,8887	-3,6233	-8,1384	-
1.0%Tl	-0,0013	-1,0165	-3,8081	-8,1994	-14,0347
Эталон	-0,0919	-6,9999	-22,1656	-45,3862	-76,6755

* $T_0 = 298{,}15\ K$

Такая же закономерность наблюдается и для изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием. В целом исследование теплоемкости и изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием, таллием показали их повышения с ростом температуры, а значения энергии Гиббса при этом уменьшается. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с таллием энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются и значение энергия Гиббса от сплавов с галлием к сплавам с индием увеличивается.

Указанные изменения свойств объясняются ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава при легировании его галлием, индием и таллием. Также происходящие изменения теплоемкости и термодинамических функций исходного сплава при легировании его элементами подгруппы галлия можно объяснить их влиянием на ангормоничных колебаний кристаллической решетки сплава с ростом температуры.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления

Практический и научный интерес представляет исследование кинетики окисления сплавов и твердых металлов кислородом газовой фазы. В результате такого взаимодействия ухудшается качество поверхности сплава, механические свойства изделий снижаются, сплав загрязняется оксидными включениями. Решение этих вопросов в результате определения механизма окисления и кинетических параметров процесса позволит получить дополнительную информацию о процессе окисления сплавов [92, 93].

При исследовании кинетики окисления сплавов применяли метод непрерывного взвешивания образцов, который обычно используют для изучения высокотемпературной коррозии металлов [94]. Использование данного метода дает возможность определения кинетических параметров окисления сплавов и металлов. Преимущество данного метода заключается в возможности применения его при высоких температурах и в относительной простоте аппаратурного оформления [94].

Для изучения окисления металлов была смонтирована установка схема, которой которые приставлена на рисунке 3.1, разработанная Белоусовым А.А. и Лепинских Б.М. [94]. Установка представляет собой печь угольного сопротивления (1), покрытую чехлом из оксида алюминия (2). Верхний конец установки закрывается водоохлаждающими крышками (7) для создания контролирующей атмосферы. Крышки имеют отверстия для газоотводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4), в который помещают исследуемый сплав. Тигель (4) подвешен к пружине из молибденовой проволоки (12) на котором соединён проволока из платины (6). Пружину предварительно калибровали, устанавливали в емкость из молибденового стекла (11) с

притертой крышкой (14). Чехол с пружиной устанавливался на подставке (13), независимой от печи для избегания вибрации. Весы от теплового излучения печи предохраняли использованием трона и холодильника (15), помещенного на нижнем конце стеклянного баллона.

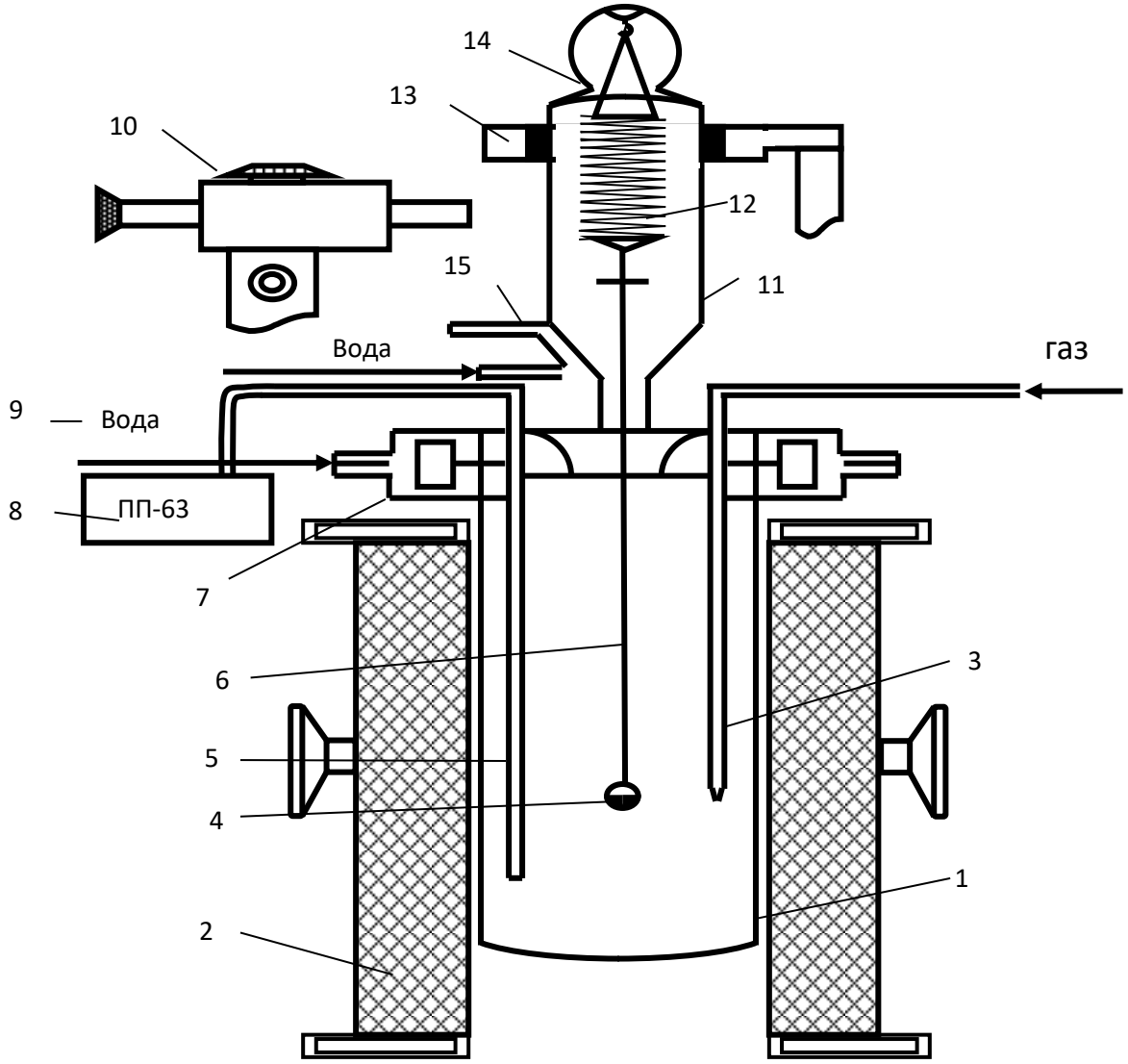

Рисунок 3.1 – Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов: 1 - печь Таммана; 2 - чехол из оксида алюминия; 3 - газопроводящая трубка; 4 - тигель; 5 - термопара; 6 - платиновая нить; 7 - водоохлаждаемая крышка; 8 - потенциометр; 9 - вода; 10 - катетометр; 11 - чехол из молибденового стекла; 12 - пружина из молибденовой проволоки; 13 - подставка; 14 - крышка; 15 - трон и холодильник.

С помощью катетометра КМ-8 по растяжению пружины фиксировали изменение веса. При исследовании применяли тигли из оксида алюминия высотой 25-26 мм, диаметром 18-20 мм. Перед опытом тигли прокаливали до постоянного веса в окислительной среде при температуре 1000-1200 ^{0}C.

Для измерения температуры использовали платина-платинородиевую термопару (5), которая горячим концом касалась поверхности исследуемого сплава. Термопара находилась в чехле из оксида алюминия.

Для поддержания заданной температуры с точностью $\pm 2^0$C тиристором регулировали нагрузку печи. Для регистрации температуры использовали потенциометр ПП-63.

После проведения опыта охлаждали систему, реакционную поверхность определяли путем взвешивания тигля с содержимым. Далее с поверхности образца снимали образовавшуюся оксидную плёнку и с помощью рентгенофазового анализа изучали её состав.

Погрешность эксперимента была вычислена из исходной формулы константы скорости окисления (К)

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

где: t – время, s – поверхность металла, g - вес металла.

Из суммы относительных ошибок была рассчитана относительная ошибка

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

Каждое слагаемое было рассмотрено отдельно. Точность взвешивания вычисляли по формуле

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

Числитель второго и третьего слагаемого (величина $0.0001_{\text{тв}}$) является ошибкой при взвешивании на аналитических весах исследуемого образца до и после опыта. Δg – чувствительность или точность взвешивания

пружинных весов в результате проведения опыта, рассчитывается калибровкой весов вместе с тиглем и навеской, платиновой нитью и подвеской. Параллельно проверяли весы на постоянство модуля упругости пружин. Весы, применяемые нам в исследовании, имели параметры: Д - $3.8 \cdot 10^{2}$ м, $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м, W = 20 витков.

Схема калибровки была следующей:

$$\left.\begin{matrix} m + a \\ m + a + k \end{matrix}\right\} \Delta h \qquad (3.4)$$

$$\left.\begin{matrix} m + 3a \\ m + 3a + k \end{matrix}\right\} \Delta h \qquad (3.5)$$

$$\left.\begin{matrix} m + na \\ m + na + k \end{matrix}\right\} \Delta h \quad , \qquad (3.6)$$

где к - постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); m - вес всей системы; Δh - растяжение длины пружины, фиксируемое при помощи катетометра КМ-8 с ценой деления, равной $0.010 \cdot 10^{-3}$ м. Рассчитанная нами по уравнению (3.3) величина погрешности (Δg/g) была равна 2.9%.

Температура контролировалась термопарой (платино-платинородиевой), её горячий спай находится на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры составляла $\pm 2^{0}$C. При этом ошибка в измерениях составила:

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

В зависимости от результатов, полученных на дифрактограммах, фазовый состав исследуемых оксидов определяли по методике описанной в работах [89-91]. Интенсивность (J) фаз и межплоскостное расстояние (d) определяли расчётом теоретических дифрактограмм, при наличии только данных о размерах и типе ячейки, которые были получены при обработке экспериментальной дифрактограммы.

Сравнивая экспериментально полученные *J* и *d* с их теоретическими значениями и выявляя совпадение в пределах фазы, можно считать, что фаза существует, в обратном случае наблюдается отсутствие фазы. При расчёте

экспериментальной дифрактограммы полученные *J* и *d* сравнивали с литературными справочными данными. На основании результатов сравнения [89-91] делали заключение о присутствии искомой фазы.

3.2. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в твердом состоянии [95, 96]

Для изучения кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (AI-4%; Cu-1%; Pb-2.5%; Zn-остальное), легированного галлием в изотермических условиях, использовали термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании образцов сплавов в твердом состоянии. Подробная методика исследования кинетики окисления сплавов нами приведена в разделе 3.1.

Для исследования влияния галлия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием галлия от 0.01 до 1,0% по массе. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 523 К, 573 К и 623 К. Результаты исследования представлены на рисунках 3.2-3.5 и в таблицах 3.1, 3.2. Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в твердом состоянии характеризуются интенсивным процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления. Скорость окисления данного сплава в зависимости от времени и температуры увеличивается. Однако рост удельной массы образца к 15-20 минутам приобретает постоянное значение.

Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K=g/s\cdot\Delta t$, составляет $3.48\cdot10^{-4}$ и $3.6\cdot10^{-4}$ кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$, соответственно при температурах 523 К и 623 К. Кажущаяся энергия активации окисления сплавов, вычисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости -lgK-1/T, составляет 136,8 кДж/моль (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в твердом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $К \cdot 10^4$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	523 573 623	3.48 3.53 3.60	136.8
0.05	523 573 623	3.58 3.63 3.70	124.0
0.1	523 573 623	3.62 3.67 3.75	120.1
0.5	523 573 623	3.67 3.73 3.79	115.5
1.0	523 573 623	3.72 3.78 3.83	111.9

При температурах 523 К и 623 К значение истинной скорости окисления исходного сплава, содержащего 0.05 мас.% галлия, изменяется от $3.58 \cdot 10^{-4}$ до $3.70 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$ (рисунок 3.2б). Кажущаяся энергия активации при этом составляет 124,0 кДж/моль (таблица 3.1).

Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего 0.5 мас.% галлия, приведены на рисунке 3.2г. Данный сплав подвергался окислению при температурах 523 К; 573 К и 623 К. Истинная скорость окисления составляет величину $3.67 \cdot 10^{-4}$ и $3.79 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-}$

^{2}·сек$^{-1}$ при 523 К и 623 К. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 115.5 кДж/моль.

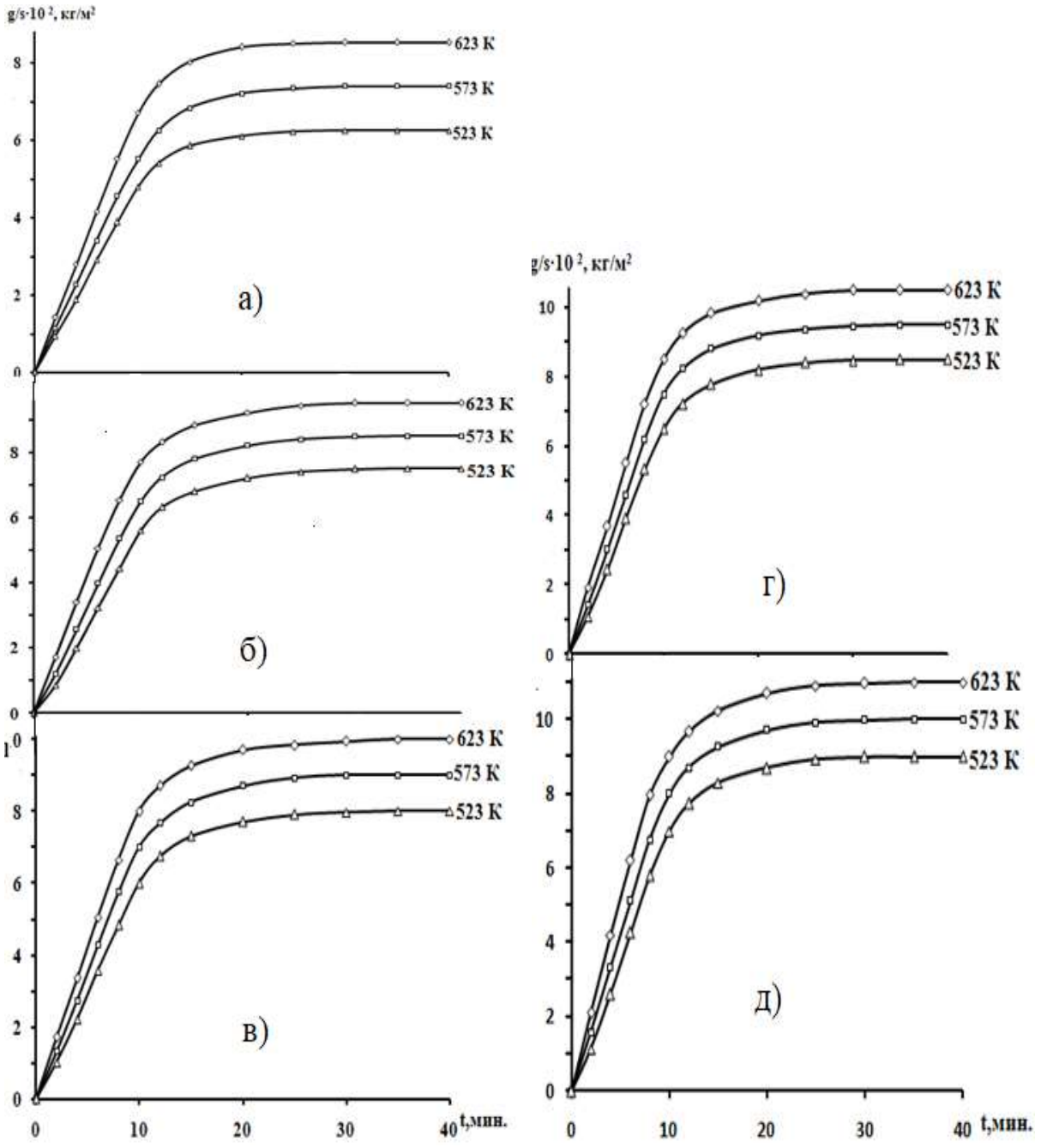

Рисунок 3.2 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с галлием, мас.%: 0,05(б); 0.1(в); 0.5(г); 1.0(д).

Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с содержанием 0.05 ÷ 1.0 мас.% галлия в координатах $(g/s)^2$-t представлены на рисунке 3.3, которые свидетельствуют о непрямолинейном характере кривых и гиперболическом механизме окисления. Об этом

свидетельствует значение n в уравнении $y=kx^n$, где значение n изменятся до 3 (таблица 3.2).

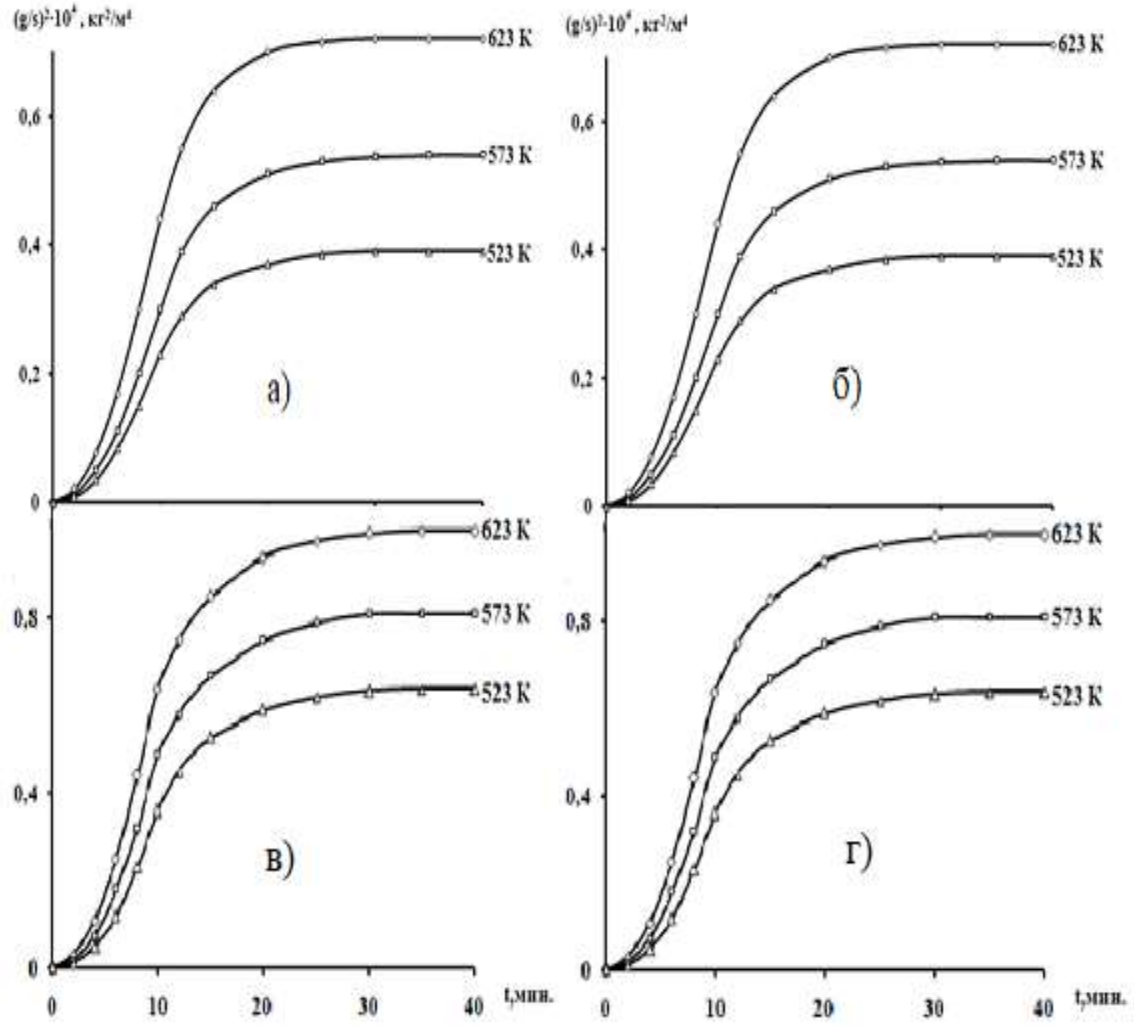

Рисунок 3.3 – Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с галлием, мас.%: 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г).

На рисунке 3.4 изображена зависимость -lgK-1/T для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% галлия, который имеет прямолинейный характер. Видно, что кривые окисления, относящиеся к сплавам с галлием, располагаются выше кривой исходного сплава. По тангенсу угла наклона данных прямых и была вычислена величина кажущейся энергиям активации процесса окисления сплавов (таблица 3.1).

По результатам исследований построены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего различные концентрации галлия, которые представлены на рисунке 3.5. Кривые характеризуются

монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере, так и при 20 -минутной выдержке. Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации галлия.

Таблица 3.2 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с галлием, в твёрдом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляций R
0.0	523	$y^{*} = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 1{,}2\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}591x^{**}$	0,992
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^{3} - 1{,}5\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}694x$	0,995
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^{3} - 2{,}4\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}874x$	0,994
0.05	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^{3} - 2{,}1\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}727x$	0,985
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 2{,}7\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}875x$	0,991
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^{3} - 3{,}7\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}080x$	0,992
0.1	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^{3} - 2{,}4\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}786x$	0,988
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 2{,}2\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}884x$	0,991
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^{3} - 3{,}5\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}084x$	0,992
0.5	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^{3} - 1{,}7\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}791x$	0,990
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^{3} - 3{,}6\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}012x$	0,992
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-6}x^{3} - 4{,}5\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}214x$	0,995
1.0	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 2{,}1\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}858x$	0,991
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^{3} - 3{,}6\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}095x$	0,994
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-7}x^{3} - 6\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}383x$	0,995

Примечание: y^{*}- привесь массы образцов; x^{**}- продолжительность времени окисления.

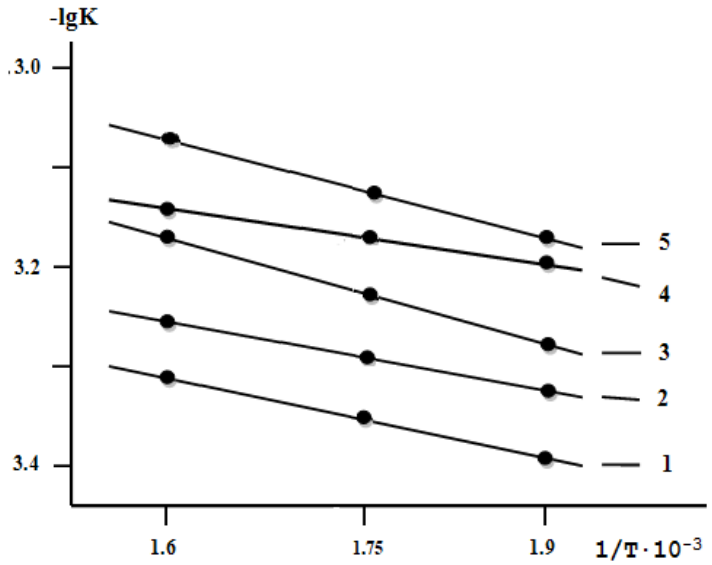

Рисунок 3.4 – Зависимость -lgK от 1/T для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5(1) с галлием, мас.%: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

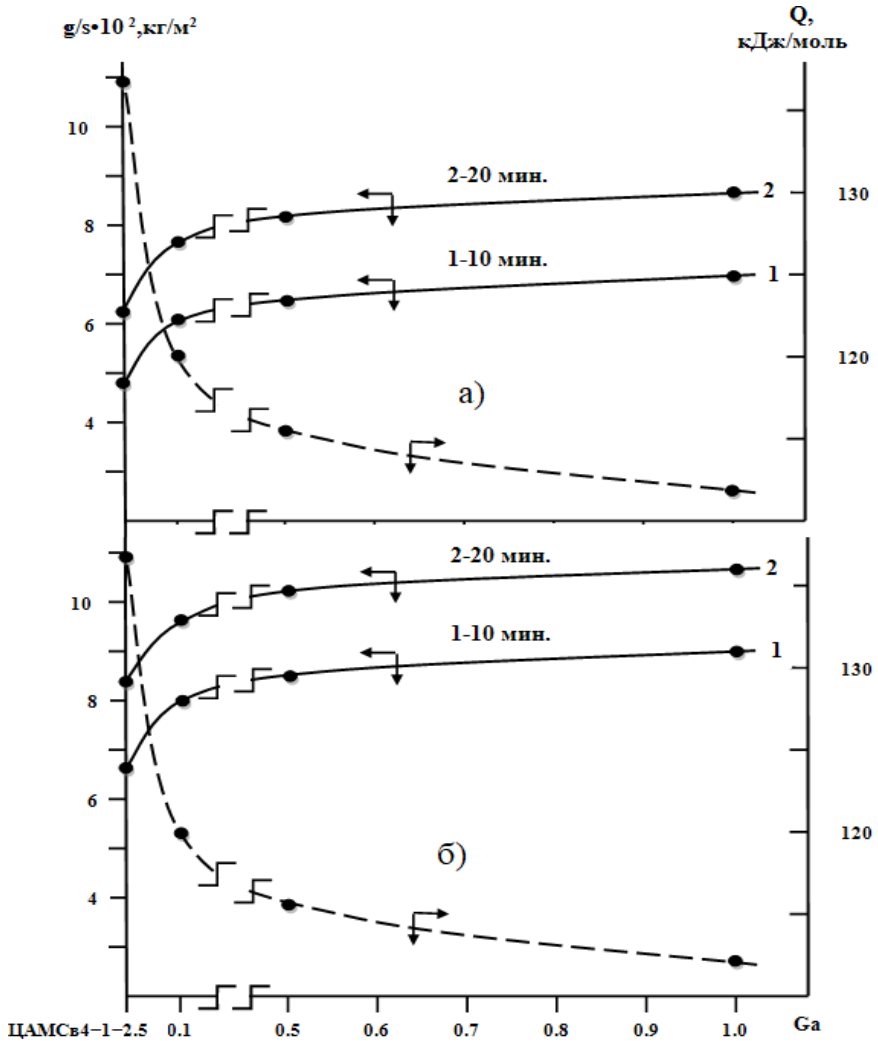

Рисунок 3.5 – Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с галлием при 523 (а) и 623К (б).

Как известно, окисление металлов при высоких температурах приводит, как правило, к образованию на поверхности реагирования оксидной плёнки или окалины. Образующаяся плёнка оксида и определяет механизм окисления. Характер окисления зависит также от плотности образующегося в результате окисления оксида.

Плотная плёнка служит преградой, разделяющей металл и газообразный кислород. В случае, когда на поверхности оксида находится достаточное количество кислорода, в таком случае скорость окисления при высоких температурах определяется диффузией в твердом состоянии через плотный слой оксида. Плотная плёнка обладает наилучшими защитными свойствами и с точки зрения практики представляет собой ценную особенность окисления металлов.

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что легирование галлием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 увеличивает скорость его окисления, что сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации окисления сплавов от 136,8 до 111.9 кДж/моль. Скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4}, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$.

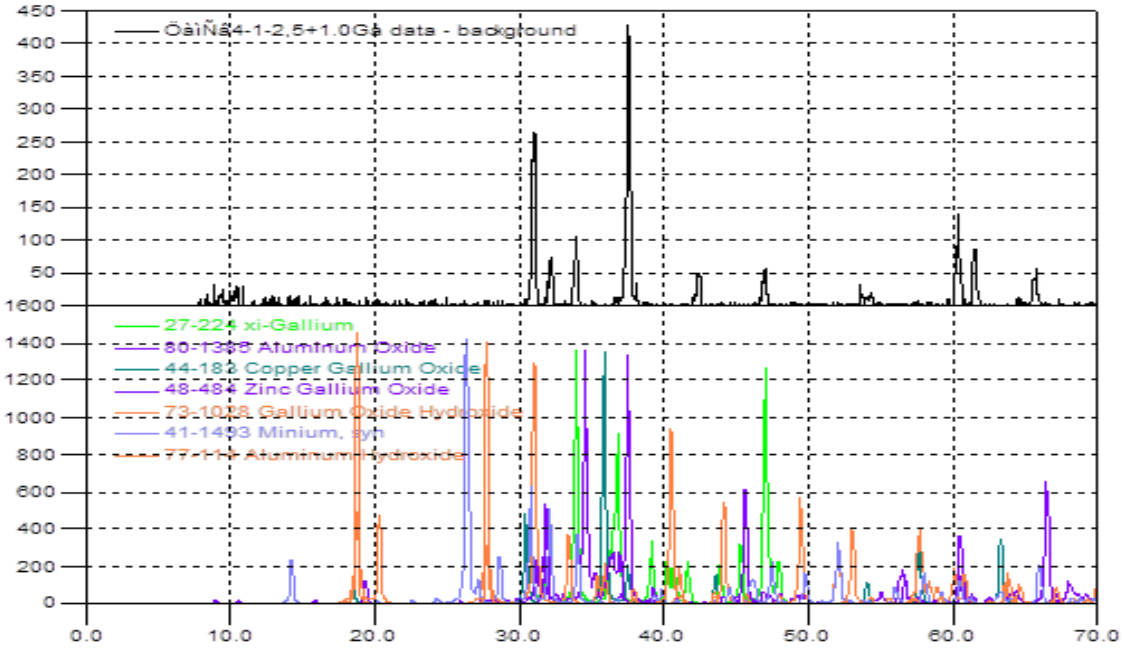

Рисунок 3.6 – Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% галлием.

Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с кальцием проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.6 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% галлием. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются Al_2O_3; $Al(OH)_3$; Ga_2O_3, α- Ga_2O_3, $ZnGa_2O_4$; $CuGa_2O_4$.

3.3. Кинетика высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в твердом состоянии [97]

В данном разделе работы представлены полученные результаты изучения влияния химического состава и температуры на кинетику высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного индием, в твёрдом состоянии. Поставленные цели были выполнены при применении метода термогравиметрии.

Исследование процесса высокотемпературного окисления твердых образцов сплавов проводили на воздухе, для чего увеличение удельной массы образца постоянно контролировалось вследствие роста оксидной плёнки при постоянных температурах 523К, 573К и 623К во времени. Истинная скорость окисления вычислялась по формуле $K=g/s\cdot\Delta t$ по касательным, проведённым к кривым линиям от начала координат. Кажущуюся энергию активации процесса высокотемпературного окисления рассчитывали по тангенсу угла наклона прямой зависимости -lgK-1/T. Содержание добавки индия в сплаве ЦАМСв4-1-2.5 составляло от 0.05 до 1.0 мас.%.

На рисунках 3.7, 3.8 представлены кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего индий в различных концентрациях, имеющие более растянутый вид. На кинетических кривых окисления отмечается впервые 5-10 минут от начала процесса окисления интенсивное увеличение величины удельной

массы образцов, что, по-видимому, объяснимо тем, что оксидная плёнка на начальной стадии данного процесса обладает не достаточно выраженными защитными свойствами. Затем отмечается плавное и медленное увеличение толщины оксидной плёнки, завершающееся к 15-20 минутам от начала взаимодействия.

Представленные на рисунках 3.7 и 3.8 кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного индием показывают, что окисления при температуре 523К во времени протекает по механизму тонких плёнок, поскольку кривые характеризуются минимальной высотой уровня, при которой скорость процесса окисления замедляется. При повышении температуры отмечен заметный рост привеса образцов сплавов.

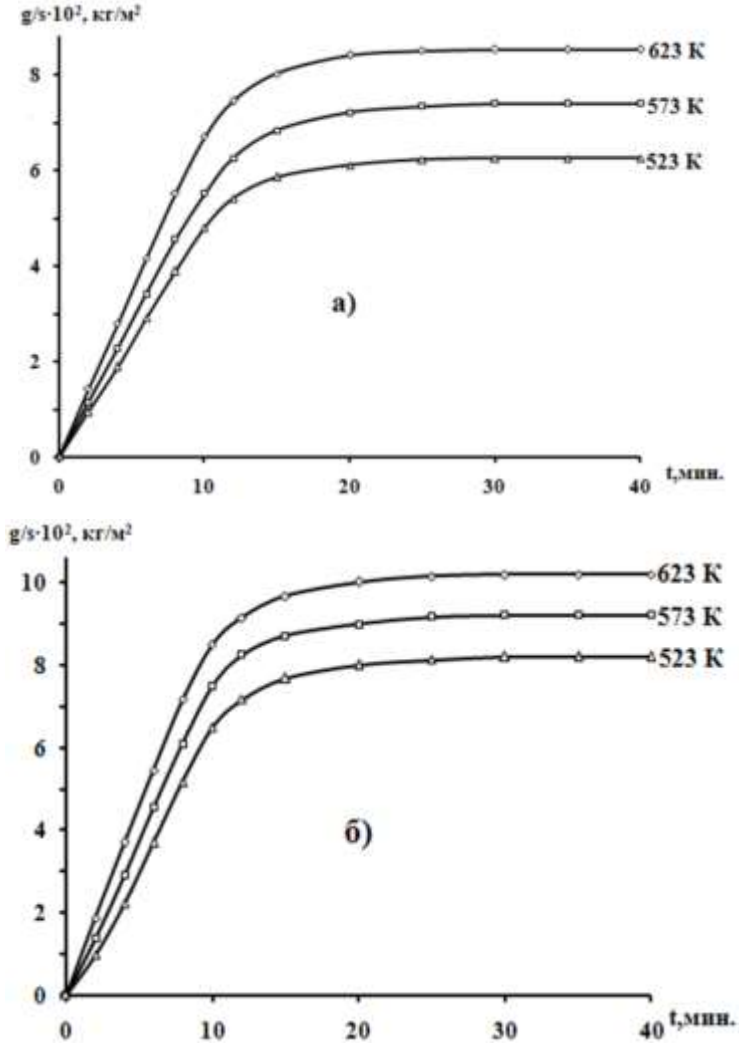

Рисунок 3.7 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а), содержащего 0.05 мас.%. индия (б).

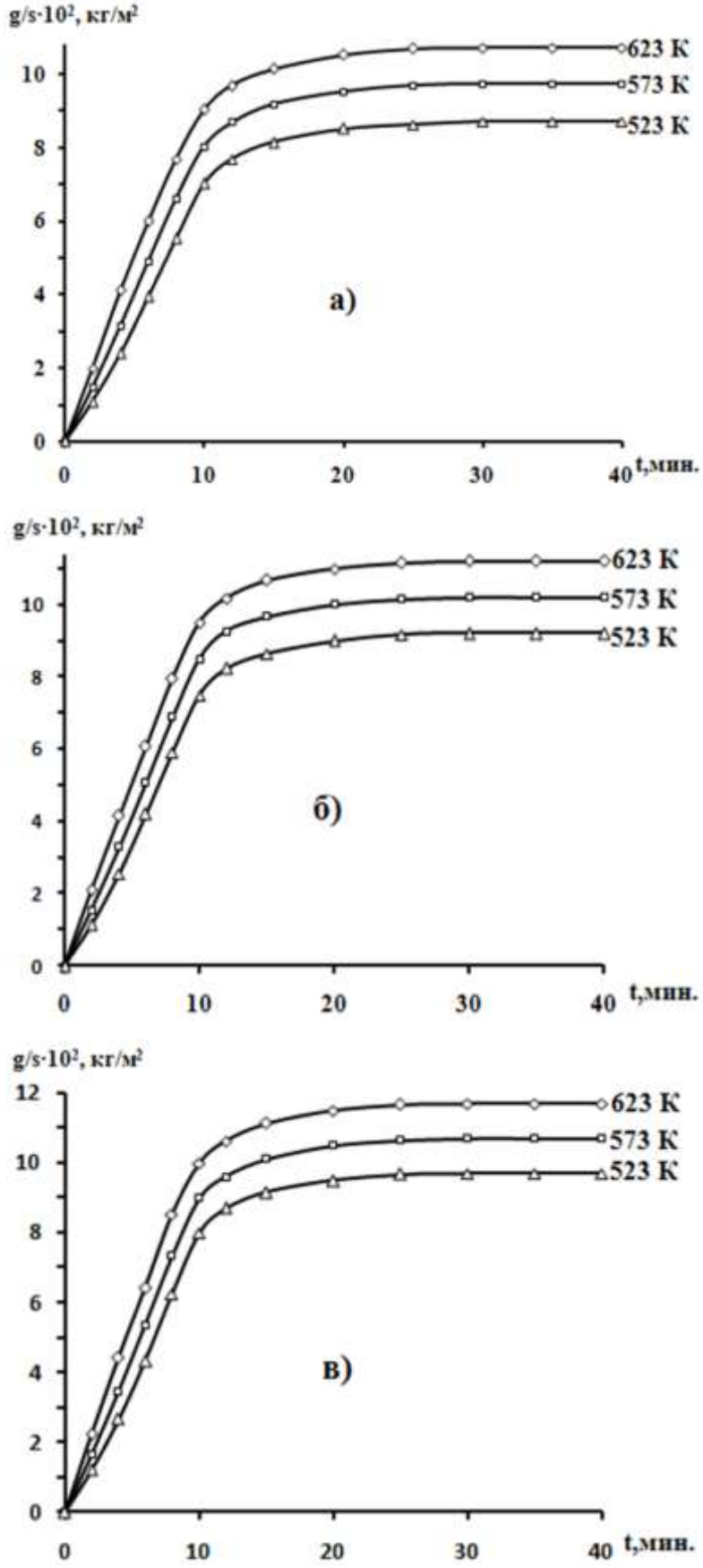

Рисунок 3.8 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с индием, мас.%: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного индием, в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов обобщены в таблице 3.3. Видно, что добавки индия в количествах 0.05-1.0 мас.% увеличивают истинную скорости окисления сплава ЦАМСв4-1-2.5 и одновременно уменьшают величину кажущей энергии активации данного процесса.

Таблица 3.3 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с индием, в твердом состоянии

Добавки индия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, кг·м$^{-2}$·с$^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	523 573 623	3.48 3.53 3.60	136.8
0.05	523 573 623	3.62 3.68 3.74	119.9
0.1	523 573 623	3.66 3.72 3.80	115.5
0.5	523 573 623	3.72 3.77 3.85	111.1
1.0	523 573 623	3.77 3.82 3.89	108.3

По вычисленным значениям кажущейся энергии активации и истинной скорости процесса окисления видно, что добавки индия до 1.0 мас.% увеличивают окисление цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, при этом наблюдается уменьшение значений кажущейся энергии активации от 136.8 до 108.3 кДж/моль (рисунок 3.7, 3.8, таблица 3.3). По значениям кинетических и энергетических параметров процесса окисления наблюдается, что повышение концентрации индия и температуры стимулируют рост скорости окисления независимо от состава сплавов (таблица 3.3).

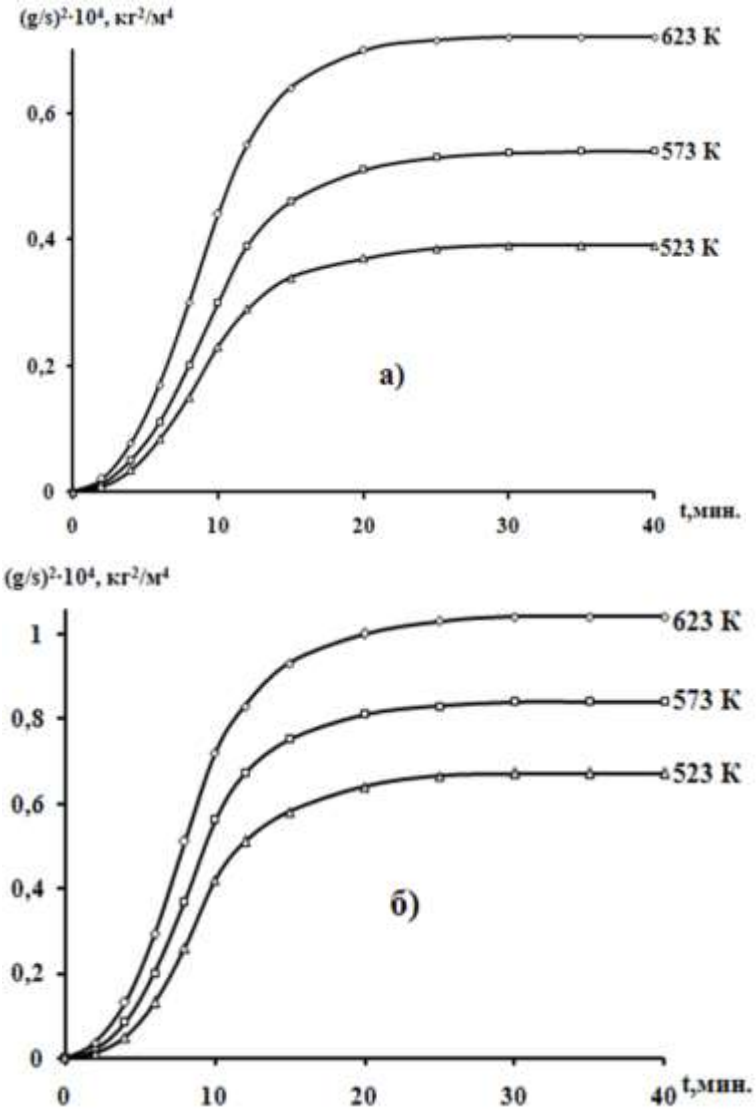

Рисунок 3.9 – Квадратичные кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а), содержащего 0.05 мас.% индия (б).

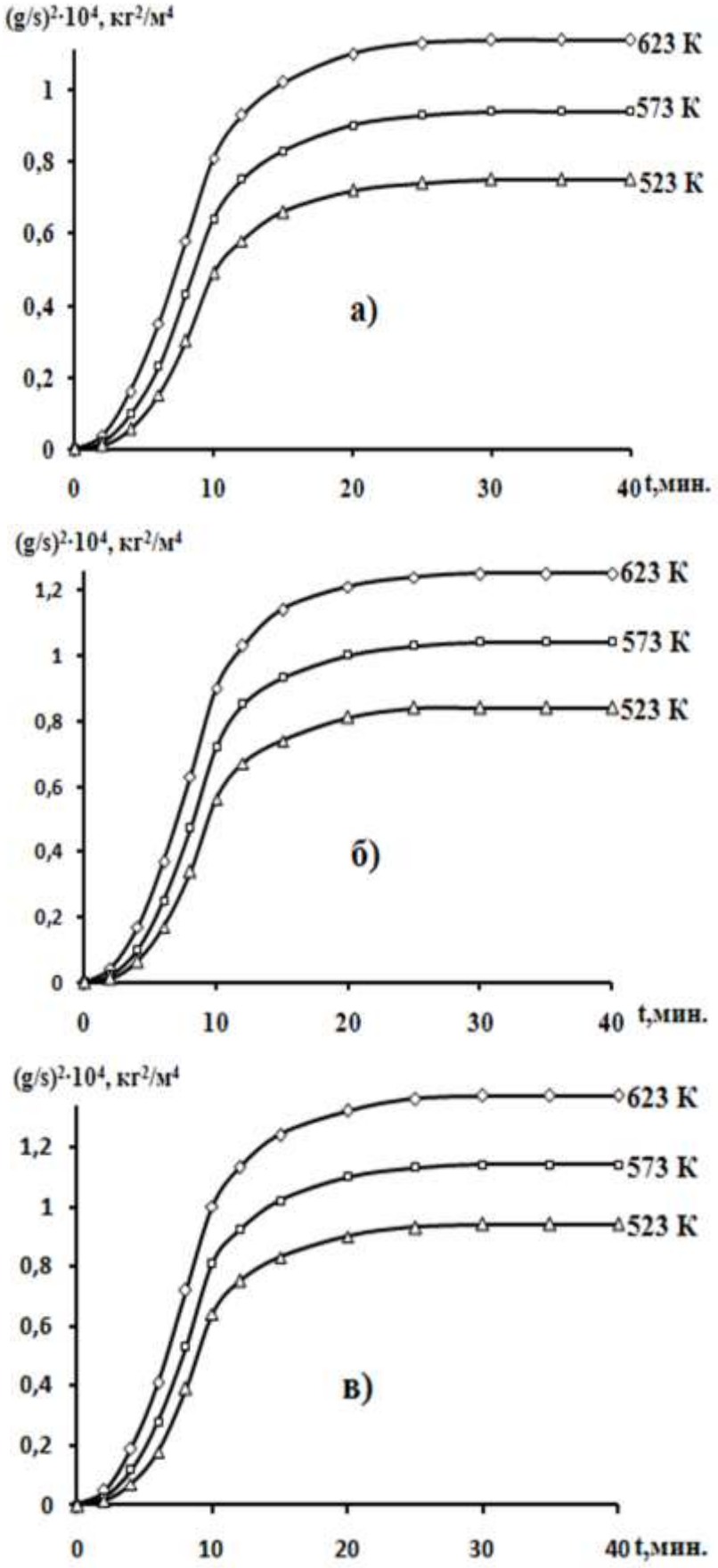

Рисунок 3.10– Квадратичные кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с индием, мас.%: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

Представленные на рисунках 3.9 и 3.10 квадратичные кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного 0.05-1.0 мас.% индием показывают, что окисление исследованных сплавов протекает по механизму описываемому гиперболической зависимостью. Это подтверждается результатами аналитической обработки полином квадратичных кинетических кривых окисления сплавов в зависимости от температуры и времени наблюдения процесса (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного индием, в твердом состоянии

Добавки индия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R
0.0	523	$y^{*} = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 1{,}2\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}591x^{**}$	0,992
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^{3} - 1{,}5\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}694x$	0,995
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^{3} - 2{,}4\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}874x$	0,994
0.05	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^{3} - 1{,}1\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}743x$	0,986
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^{3} - 2{,}6\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}985x$	0,989
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-7}x^{3} - 4{,}7\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}211x$	0,993
0.1	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 1{,}3\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}804x$	0,985
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-7}x^{3} - 3{,}2\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}046x$	0,989
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-6}x^{3} - 5{,}6\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}331x$	0,994
0.5	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 1{,}5\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}867x$	0,984
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^{3} - 3{,}2\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}093x$	0,988
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^{3} - 5{,}4\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}363x$	0,993
1.0	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^{3} - 1{,}4\cdot10^{-2}x^{2} + 0{,}904x$	0,982
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^{3} - 3{,}5\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}164x$	0,988
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^{3} - 6{,}1\cdot10^{-2}x^{2} + 1{,}460x$	0,993

y^{*} –удельный привес образцов (g/s);

x^{**} –продолжительность окисления образцов (t).

На рисунке 3.11 приведена зависимость -ℓgK-1/T для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного индием различного состава. Все кривые относящие к легированным индием сплавам находятся слева от кривой для исходного сплава ЦАМСв4-1-2.5, что свидетельствует об увеличение скорости окисления исходного сплава в результате легирования индием.

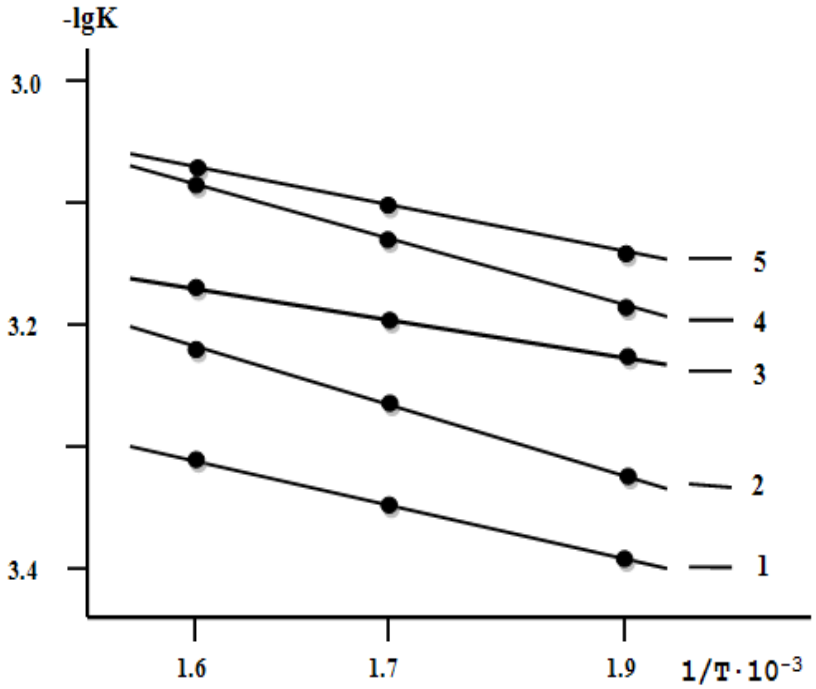

Рисунок 3.11 – Зависимость -ℓgK от 1/T для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (1), содержащего индий, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5).

По результатам исследований построены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего различные концентрации индия, которые представлены на рисунке 3.12. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке образцов в окислительной атмосфере, так и при 20 -минутной выдержке.

В результате исследования выявлено, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. Атомы металла диффундируют сквозь оксидную плёнку наружу. При этом процессе внешняя поверхность плёнки является зоной роста плёнки. Если сквозь плёнку диффундирует кислород, то граница между металлом и плёнкой будет являться зоной роста плёнки.

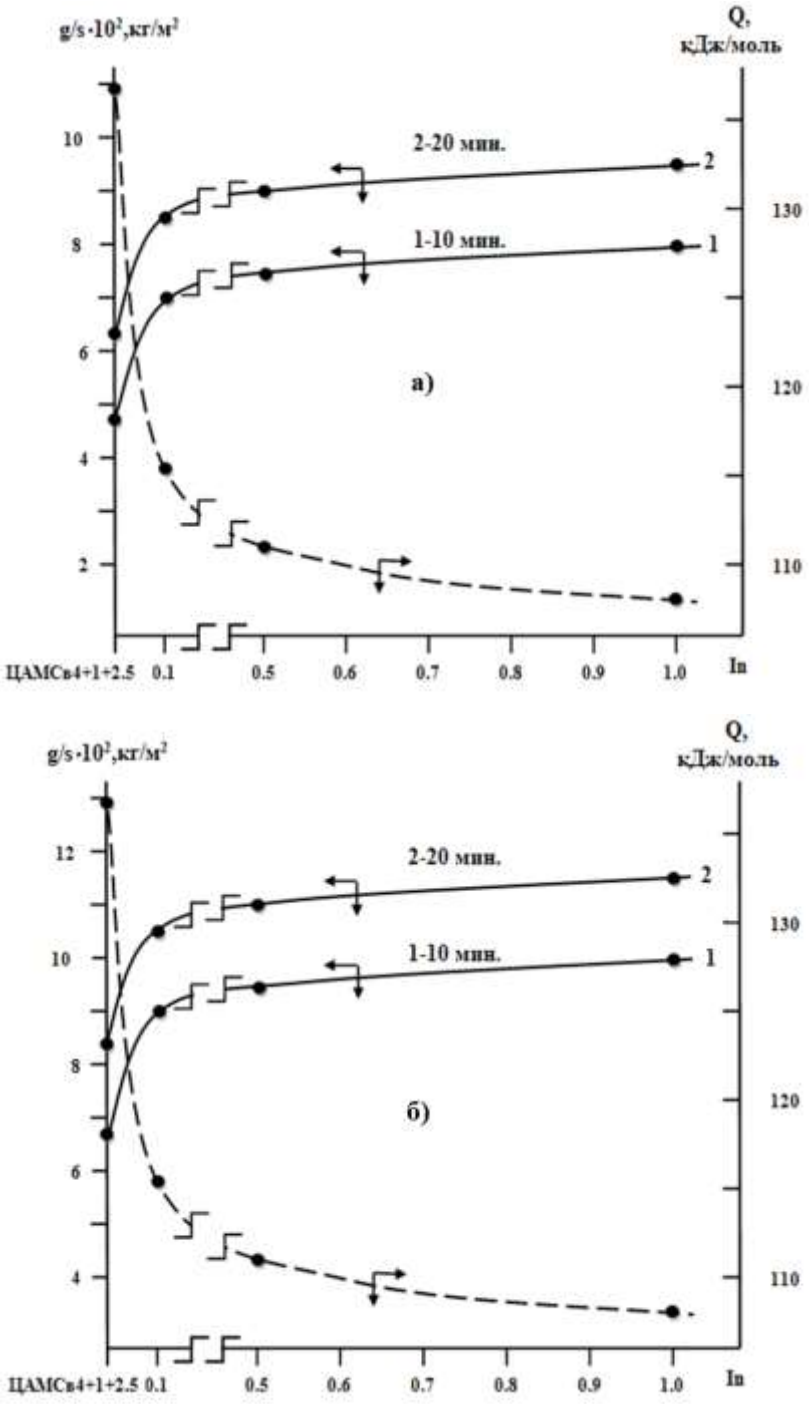

Рисунок 3.12 – Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с индием при 523 К (а) и 623К (б).

Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации индия. Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве

примера, на рисунке 3.13 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% индием. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются Al_2O_3; $Al(OH)_3$; Ga_2O_3, α- Ga_2O_3, CuO ·Al2O3; $ZnIn_2O_4$.

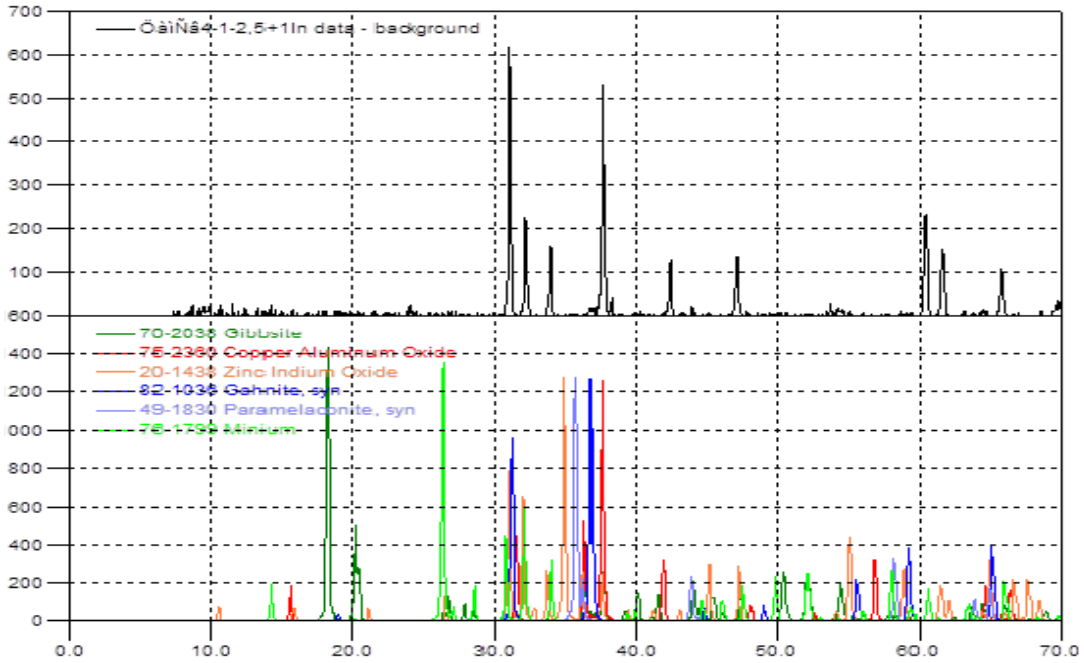

Рисунок 3.13 – Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% индием.

3.4. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в твердом состоянии

Изучено влияние таллия на кинетику процесса окисления твердого цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в атмосфере воздуха. Синтезирована серия сплавов с различным содержанием таллия (от 0.05 до 1.0 мас.%) (таблица 3.5). От начала координат к кривым окисления проведены касательные. С использованием формулы K=g/s•Δt рассчитана истинная скорость окисления (К).

По тангенсу угла наклона зависимости -lgK-1/T рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окисления исследованных сплавов. Кинетические кривые процесса окисления сплавов (их общий вид)

напоминает ветвь параболы (рисунки 3.14-3.17). Проведена их математическая обработка. Получены соответствующие уравнения зависимостей привеса от времени. График зависимости изменения прибыли массы образца сплава (g/s) от времени (t) говорит о непараболическом характере процесса окисления (рисунки 3.16, 3.17 и таблица 3.4). С ростом содержания таллия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5, как видно из кривых окисления, высота уровня (g/s) увеличивается (рисунки 3.14 - 3.17).

Таблица 3.5 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в твердом состоянии

Содержание таллия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $К \cdot 10^4$, $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	523 573 623	3.48 3.53 3.60	136.8
0.05	523 573 623	3.65 3.71 3.79	116.0
0.1	523 573 623	3.70 3.77 3.84	112.9
0.5	523 573 623	3.75 3.81 3.90	109.2
1.0	523 573 623	3.80 3.85 3.94	106.5

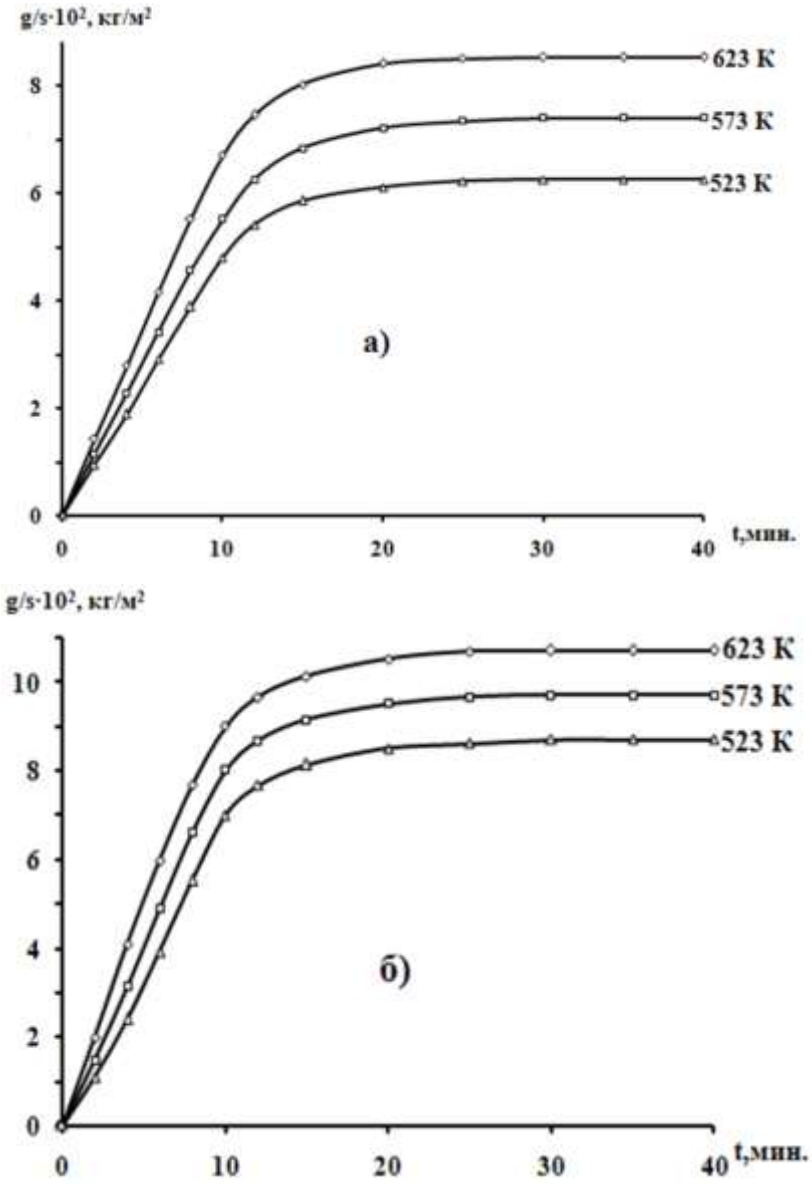

Рисунок 3.14 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а), содержащего 0.05 мас.% таллия (б).

С увеличением содержания таллия в сплавах и температуры скорость окисления (таблица 3.3) повышается, о чем свидетельствуют изохронны окисления сплава ЦАМСв4-1-2.5 с таллием при температурах 523 К и 623 К (рисунок 3.18). С повышением содержания таллия в исходном сплаве (таблица 3.3) увеличивается скорость окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, так как снижается значение кажущейся энергии активации. Процесс окисления сплавов протекает по различным механизмам.

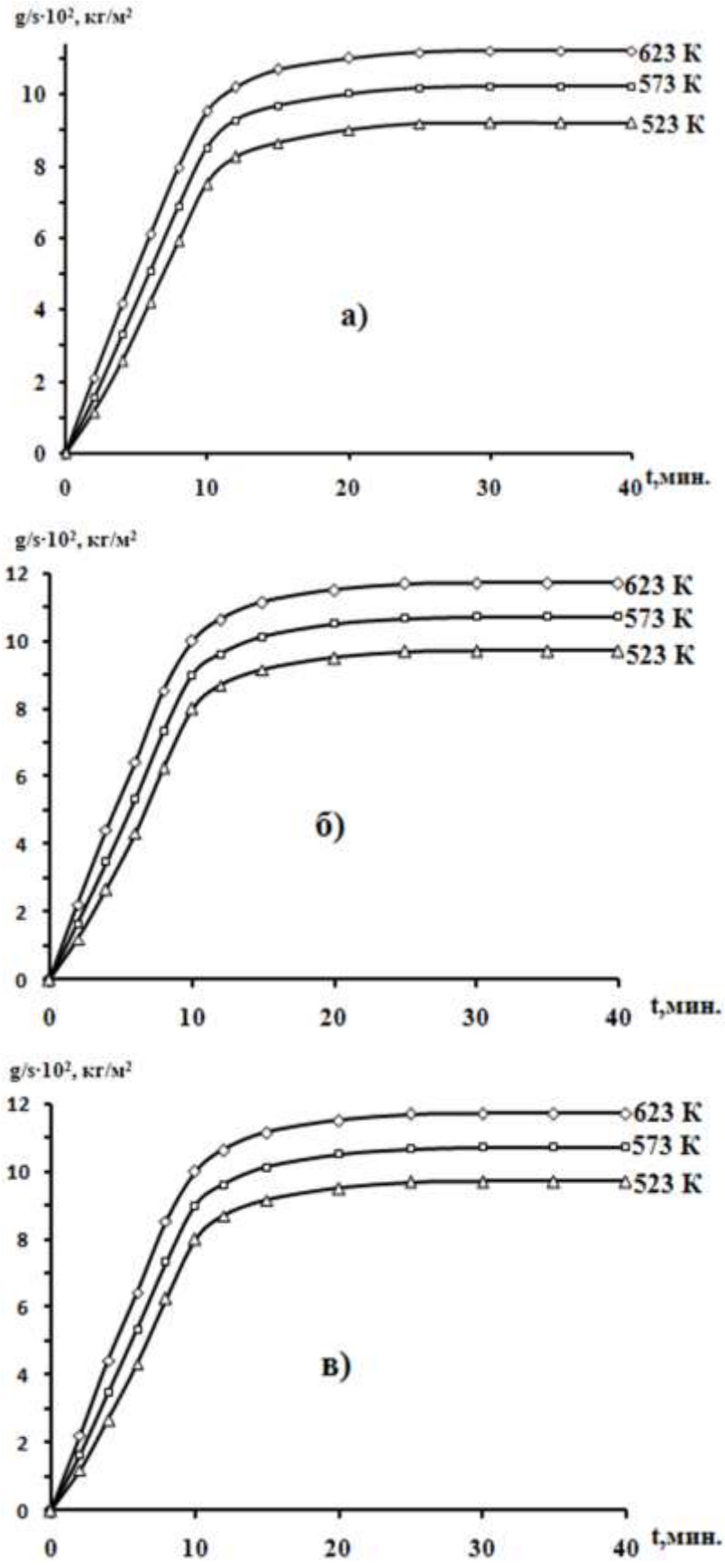

Рисунок 3.15 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с таллием, мас.%: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

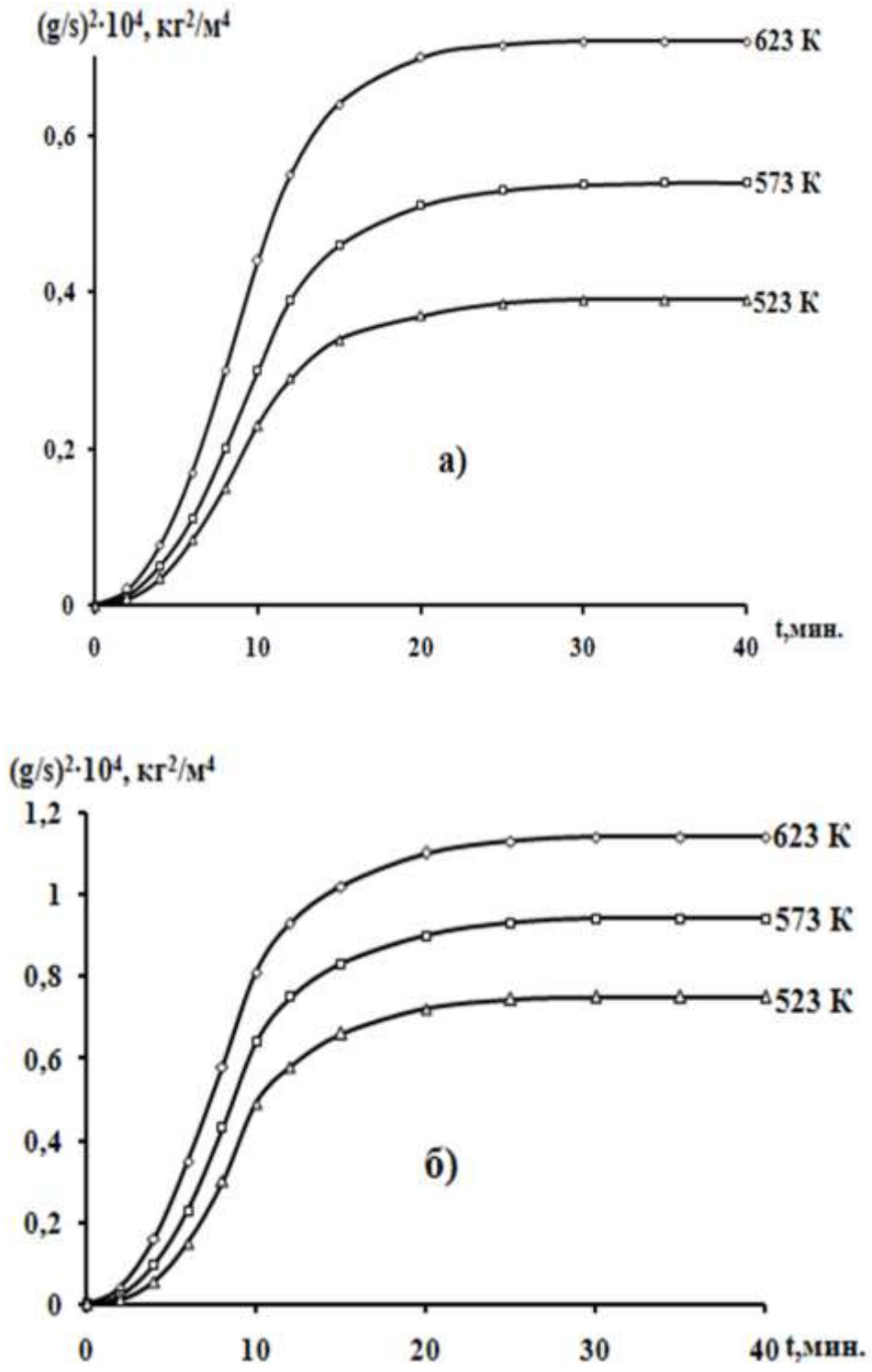

Рисунок 3.16 – Квадратичные кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а), содержащего 0.05 мас.% таллия (б).

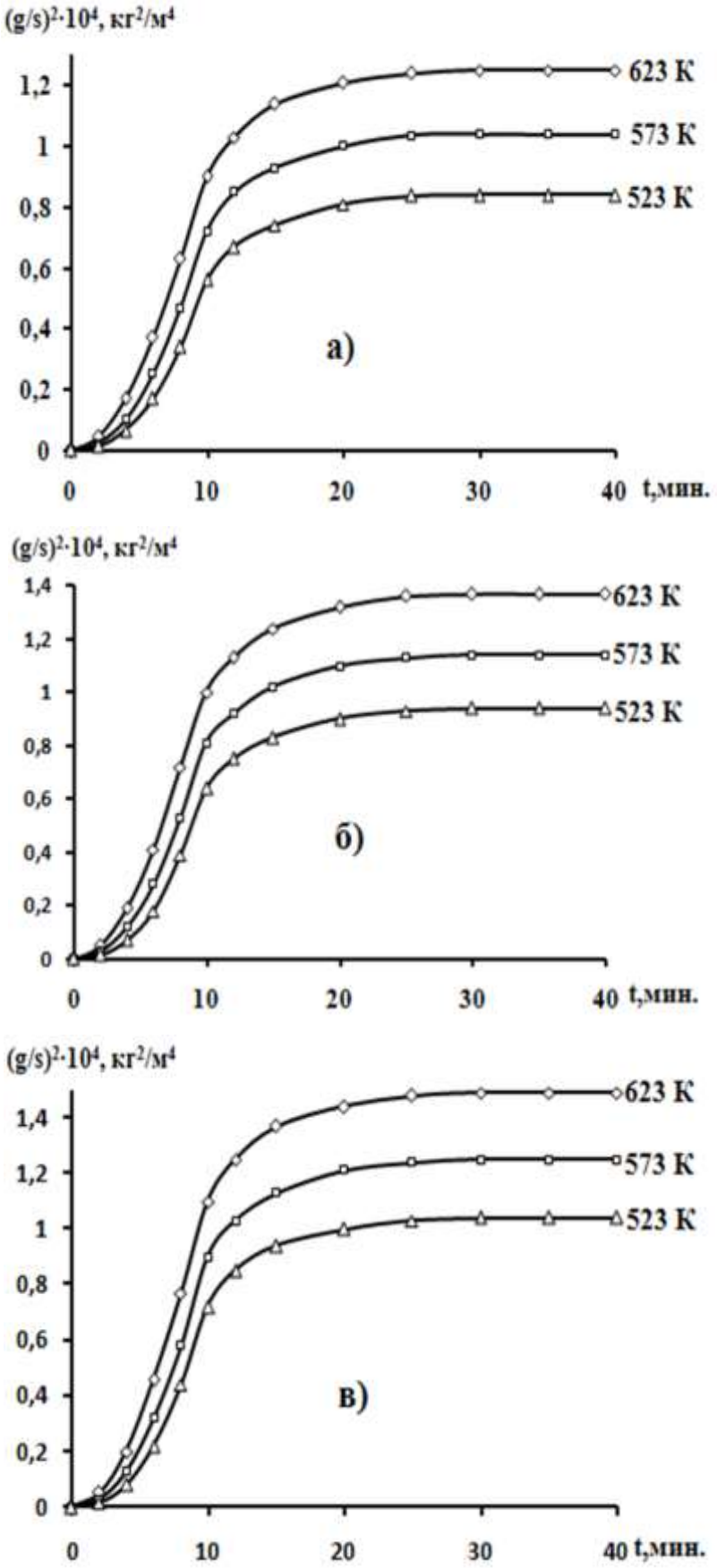

Рисунок 3.17 – Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с таллием, мас.%: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

Таблица 3.6 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с таллием, в твердом состоянии

Содержание таллия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R
0.0	523	$y^* = -0{,}5\cdot10^{-1}x^3 - 1{,}2\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}591x^{**}$	0,992
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^3 - 1{,}5\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}694x$	0,995
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^3 - 2{,}4\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}874x$	0,994
0.05	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^3 - 1{,}3\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}804x$	0,985
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^3 - 3{,}2\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}046x$	0,989
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-6}x^3 - 5{,}6\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}331x$	0,994
0.1	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^3 - 1{,}5\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}867x$	0,984
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-1}x^3 - 3{,}2\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}093x$	0,988
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^3 - 5{,}4\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}363x$	0,993
0.5	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-4}x^3 - 1{,}4\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}904x$	0,982
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-3}x^3 - 3{,}5\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}164x$	0,988
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-7}x^3 - 6{,}1\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}460x$	0,993
1.0	523	$y = -0{,}5\cdot10^{-2}x^3 - 1{,}8\cdot10^{-2}x^2 + 0{,}986x$	0,982
	573	$y = -0{,}5\cdot10^{-5}x^3 - 3{,}8\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}232x$	0,987
	623	$y = -0{,}5\cdot10^{-6}x^3 - 6{,}3\cdot10^{-2}x^2 + 1{,}525x$	0,992

y^* –удельный привес образцов (g/s);

x^{**} –продолжительность окисления образцов (t).

Кривая зависимости -lgK-1/T для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с таллием (рисунок 3.19) имеет прямолинейный характер. Подобные кривые легированных сплавов находятся выше кривой для сплава ЦАМСв4-1-2.5. Причем, все сплавы имеют завышенные значения истинной скорости окисления.

Этого следовало ожидать. Ведь общая скорость окисления равняется сумме ряда этапов, причем различных по своей природе.

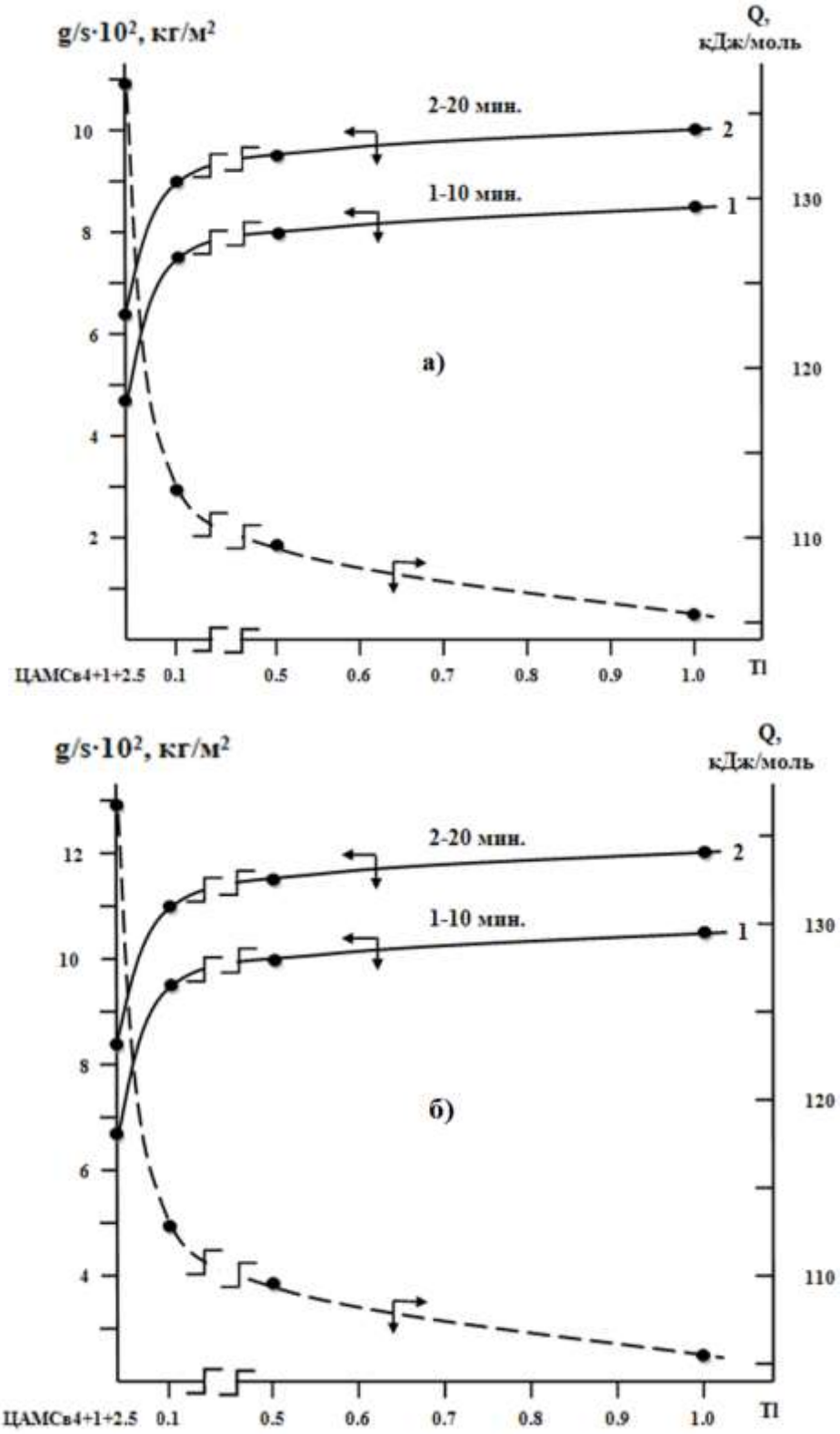

Рисунок 3.18 – Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с таллием при 523 К (а) и 623К (б).

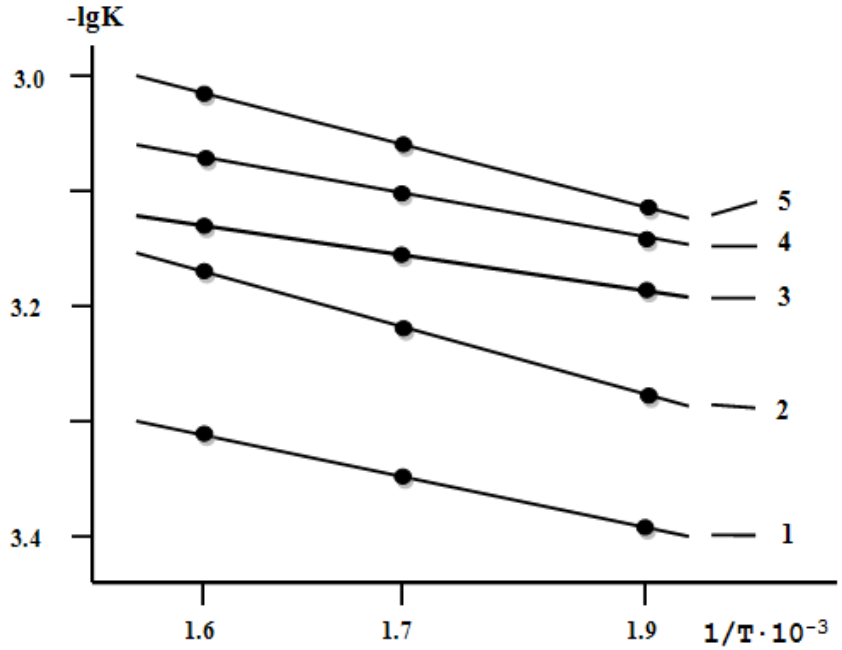

Рисунок 3.19 – Зависимость -lgK от 1/T для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5(1) с таллием, мас.%: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

Проведенные исследования показали, что окисление цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с таллием протекает по гиперболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4}, кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$. Значение кажущейся энергии активации ЦАМСв4-1-2.5 с таллием изменяется от 136,8 до 106,5 кДж/моль в зависимости от состава сплавов. Выявлено, что при добавлении таллия в небольших количествах сплавы имеют наименьшие значения истинной скорости окисления.

Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 содержащего таллия проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.20 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% таллием. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются Al_2O_3; $Al(OH)_3$; Ta_2O_3, $CuO{\cdot}Al_2O_3$; $ZnTl_2O_4$.

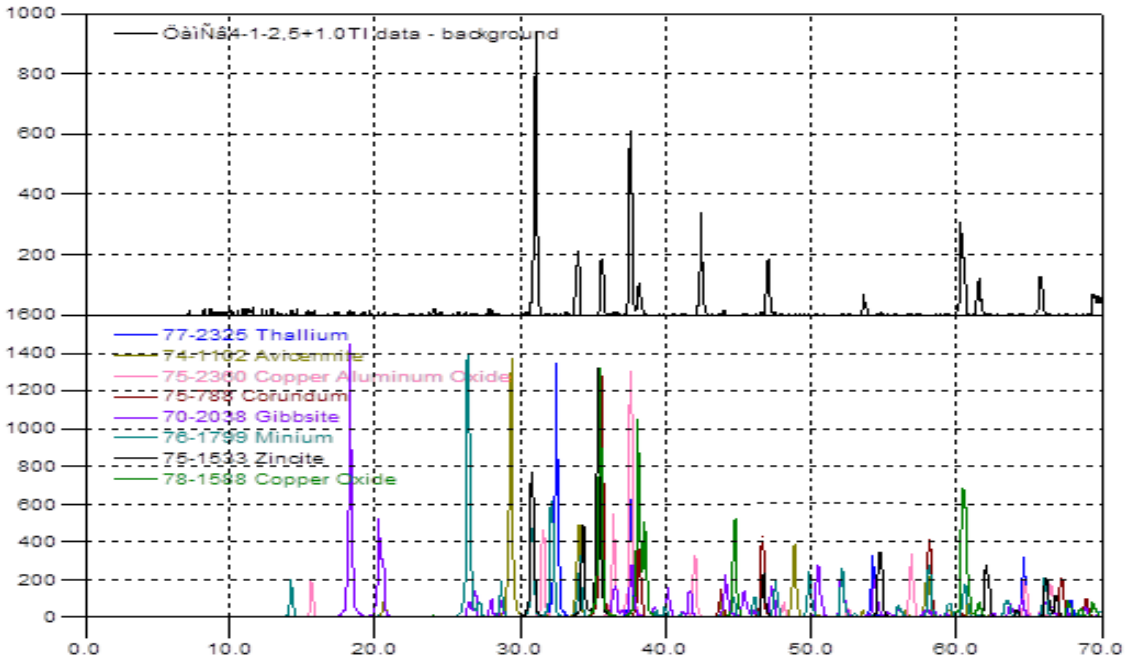

Рисунок 3.20 – Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% таллием.

3.5. Обсуждение результатов главы 3

Физико-химические и кристаллохимические свойства образующихся оксидов вследствие окисления сплавов являются главным условием замедления процесса окисления. Поэтому, для получения плотной и сплошной оксидной плёнки необходимо, чтобы объём оксида была больше, чем объём окисляемого образца. При этом продукты окисления металлов или сплавов состоят из нелетучих, твёрдых веществ, то есть они образуют оксидный слой, отлагаясь на внешней поверхности образцов металла или сплава. Входящий в состав оксидов защищаемого металла или металлического материала легирующий компонент сплава замедляет диффузию металла, общий процесс окисления при этом также замедляется [99].

В таблице 3.7 для сравнения представлены величины эффективной энергии активация процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Видно, что по мере перехода от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием происходит некоторое снижение величины кажущейся энергии активации сплавов. При

легировании цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 галлием, индием и таллием в диапазоне изученной концентрации наблюдается снижение величины эффективной энергии активации исходного сплава. Максимальные значения энергии активации относятся к легированным галлием сплавов.

Таблица 3.7 – Сравнение зависимости эффективной энергии активация процесса высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием, в твердом состоянии

Содержание легирующего элементов в сплаве, мас.%	Энергия активации окисления, кДж/моль				
	Содержание добавки, мас.%				
	-	0.05	0.1	0.5	1.0
Ga	136.8	124.0	120.1	115.5	111.9
In		119.9	115.5	111.1	108.3
Tl		116.0	112.9	109.2	106.5

Так, результаты исследования показывают, что на кинетические и энергетические параметры процесса окисления исследованных сплавов наиболее существенно влияет их химический состав и температура. Каждый из рассмотренных легирующих компонентов цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 имеет определённую область концентраций, в границах которой на окисляемость сплава ЦАМСв4-1-2,5 легирование проявляет наиболее сильное воздействие. Такая зависимость подтверждена величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов во времени, на примере сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего по 1.0 мас.% галлия, индия и таллия, соответственно при температурах 523-623 К. При добавке 1.0 мас.% легирующего компонента к сплаву ЦАМСв4-1-2,5 отмечается повышение удельной массы оксида и более низкие энергетические затраты. Процесс взаимодействия окислительных компонентов со сплавом завершается примерно от начала процесса окисления к 15-20 минутам.

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТЕ NaCl

4.1. Материалы и методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Цинк и его сплавы применяются практически во всех отраслях промышленности и эксплуатируются в условиях воздействия природных и искусственных сред, агрессивность которых определяется целым рядом факторов. В атмосфере и в газовых средах решающую роль играют влажность, температура, содержание кислорода и других окислительных компонентов. Агрессивность коррозионной среды определяется его химическим составом, концентрацией, температурой, электропроводностью и скоростью потока. Цинк и его сплавы высокую коррозионную стойкость проявляют в интервале pH = 6÷12. Это область при котором на поверхность цинка образуется стабильный гидроксид $Zn(OH)_2$. При других значениях pH среды скорость коррозии цинка резко возрастает в результате нестойкости пассивирующей плёнки $Zn(OH)_2$, растворения её и цинка с образованием ионов Zn^{2+} и ZnO_2^{2-} [1-3].

Следует отметить, что границы областей pH, характеризующих механизм процесса разрушения цинка, зависит от многочисленных факторов типа температуры, состава среды, скорости потока и т.д. В природных средах, содержащих анионы, например Cl^-, SO_4^{2-} и др. пассивирующая роль плёнки $Zn(OH)_2$ и др. проявляется слабо и в более узком интервале pH [4, 5].

Достаточно высокая стойкость цинка в атмосферных условиях связана с образованием на его поверхности основных карбонатных плёнок $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, которые создают барьер для диффузии воды с O_2 и CO_2 к поверхности реагирования металла [6-8].

В воде процесс коррозии цинка и его сплавов идет преимущественно с электро-восстановлением кислорода по суммарным реакциям: в кислой среде $O_2 + H^+ + 4e^- = 2H_2O$, в нейтральной и щелочной средах $O_2 + H_2O + 4e^- = 4OH^-$.

В средах, где отсутствует кислород, процесс коррозии цинка протекает с восстановлением ионов водорода [9-11].

Исследования влиянии добавок галлия, индия и таллия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (4мас.% Al; 1мас.% Cu; 2,5мас.% Pb; Zn-остальное) проводили в среде электролита NaCl. Известно использование сплава ЦАМ4-1 в приборостроении, полиграфической промышленности, авиации, автомобилестроения, судостроения, а также для литья анодов-протекторов, производства подшипников и гальванических элементов, как покрытия стальных листов [12].

Сплавы для исследования были получены в шахтной печи электрического сопротивления СШОЛ в интервале температур 650-700 ^{0}C из цинка марки Ц2, содержащего 97,2мас.% Pb (ГОСТ 3640-94), алюминия марки А7 (ГОСТ 11069-2001), галлия марки Гл-0 (ГОСТ 12797-77), индия марки Ин (ГОСТ 10297-94) и таллия марки Тл (ГОСТ 18337-95). В связи с тем, что сплава ЦАМ4-1 синтезировалось нами с использованием свинца марки С2 содержащего 2,0-2,5иас.% свинца, аббревиатура исходного сплава изменена на ЦАМСв4-1-2,5. Содержание галлия, индия и таллия в исходном сплаве составляло 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.%. Взвешивание шихты производилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов.

После разогрева печи до 700 ^{0}C расплавляли алюминий и цинк, затем вводили металлический галлий, индий и таллий. После выдержки до 30 мин. расплав тщательно перемешивали и удаляли шлак. Из каждой плавки отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, травили в 10%-ном растворе NaOH, тщательно промывали спиртом и затем погружали в электролит NaCI для исследования.

Исследование коррозионно-электрохимического поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием проводилось в растворе хлорида натрия с концентрацией 0.03%, 0.3 и 3.0%, с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописцем ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная (20 ^{0}C) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным - платиновый электрод.

Исследование проводились в потенциостатическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с. Электроды потенциодинамически анодно поляризовали от установившегося значения стационарного потенциала до резкого возрастания тока (до постоянного значения тока 2А), затем в обратном направлении до значения потенциала -1.5 В, при котором происходит восстановление оксидной пленки. Затем образцы снова поляризовали в положительном направлении до потенциала питтингообразования ($E_{п.о.}$). Из полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии ($E_{кор.}$) и ток коррозии ($i_{кор.}$), потенциалы питтингообразования и репассивации ($E_{реп.}$) (рисунок 4.1).

Величину $E_{реп.}$ определяли графически как потенциал, при котором наблюдается первый перегиб на обратном ходе анодной кривой, или как потенциал, при котором происходит пересечение прямого и обратного хода анодной поляризационной кривой. Скорость коррозии определялся по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где k – электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка составляет 1.22 г/А·час. Воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялся ±5 ÷ ±10 мВ, а плотность тока коррозии составляла $(0{,}001\text{-}0{,}005)\cdot 10^{-2}$ А/м^2. Подробная методика потенциостатического исследования сплавов приведена в работах [99-107].

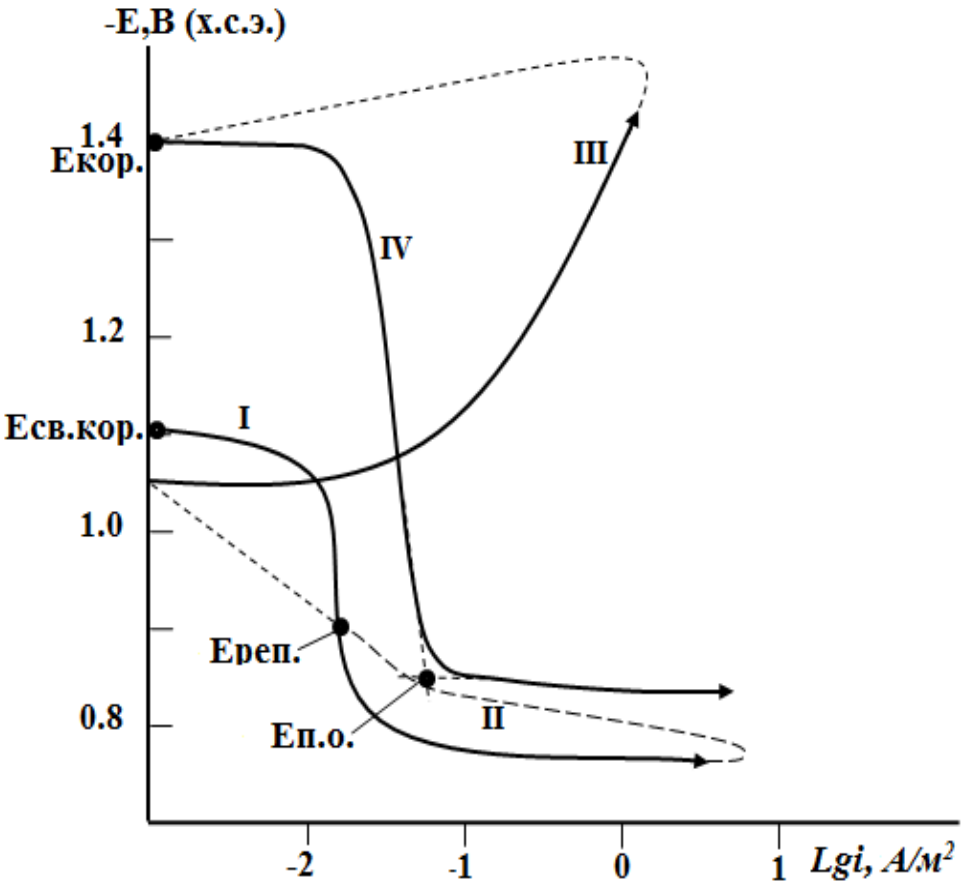

Рисунок 4.1 – Полная потенциодинамическая поляризационная (2мВ/с) кривая цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролите 3%-ного NaCl. E - потенциал (В), i - плотность тока ($А \cdot м^{-2}$).

4.2. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в среде электролита NaCl [108- 110]

Химический состав и результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, приведены в таблицах 4.1, 4.2 и на рисунках 4.2-4.4. Приведенные в таблице 4.1 результаты исследования потенциала свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, во времени, в среде электролита NaCl, различной концентрации свидетельствуют, что в первые минуты погружения образца в раствор NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. По мере роста концентрации хлорид-иона в

электролите потенциал Есв.кор. растёт, что свидетельствует о росте скорости коррозии сплавов, в среде электролита NaCl. Если сравнить $E_{св.кор.}$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, можно отметить, что более положительное значение потенциала характерно для сплавов, в среде электролита 0.03%-ного NaCl.

Независимо от химического состава для всех исследуемых сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что характеризует формированием защитной оксидной пленки, динамикой которой завершается к 35-45 минутам от начала погружения образца в электролит и зависит от химического состава сплавов. Так, после одного часа выдержки электрода в электролите, представляющей собой раствор 0.03%-ного хлорида натрия потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 составляет -1.064В, а у легированного 1.0 мас.% галлием сплава, составляет -1.015В. Потенциал свободной коррозии сплава ЦАМСв4-1-2,5 после одного часа выдержки в растворе 3.0%-ного хлорида натрия составляет – 1.103В, а у легированного 1.0 мас.% галлием сплава –1.046В (таблица 4.1).

Основные коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием (таблица 2) свидетельствуют, что добавки галлия в количествах 0.05-1.0 мас.% сдвигают потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в положительную область значений. Легирование галлием в указанном пределе сплава ЦАМСв4-1-2,5 уменьшает скорость его коррозии на 15-20 %, в среде электролита NaCl.

Из таблицы 4.2 следует, что с ростом концентрации галлия в исходном сплаве и уменьшении концентрации хлорид-иона в электролите, потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в область более положительных значений. Рост концентрации галлия в цинковом сплаве ЦАМСв4-1-2,5 способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах. При этом повышение содержания хлорид-иона в

электролите способствует росту скорости коррозии (рисунок 4.2) и соответственно плотности тока коррозии сплавов (рисунок 4.3).

Таблица 4.1 – Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в среде электролита NaCl

Электролит NaCl, мас.%	Время выдержки, мин.	Содержание галлия в сплаве, мас.%				
		-	0.05	0.1	0.5	1.0
0.03	0	1,165	1,150	1,135	1,124	1,112
	0,60	1,101	1,092	1,082	1,073	1,060
	5	1,080	1,069	1,058	1,047	1,035
	10	1,076	1,065	1,053	1,040	1,030
	40	1,068	1,057	1,044	1,030	1,019
	50	1,066	1,053	1,042	1,028	1,017
	60	1,064	1,050	1,040	1,026	1,015
0.3	0	1,210	1,194	1,175	1,154	1,137
	0,60	1,136	1,120	1,107	1,098	1,081
	5	1,104	1,093	1,083	1,070	1,055
	10	1,098	1,087	1,077	1,064	1,050
	40	1,084	1,072	1,064	1,052	1,040
	50	1,082	1,071	1,062	1,050	1,038
	60	1,080	1,069	1,060	1,048	1,036
3.0	0	1,226	1,185	1,166	1,152	1,140
	0,60	1,152	1,135	1,122	1,104	1,090
	5	1,127	1,108	1,093	1,080	1,064
	10	1,121	1,100	1,086	1,074	1,060
	40	1,107	1,089	1,074	1,061	1,050
	50	1,105	1,086	1,072	1,059	1,048
	60	1,103	1,084	1,070	1,057	1,046

Таблица 4.2 – Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание галлия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор}.10^2$	$K \cdot 10^3$
						$А/м^2$	$г/м^2 \cdot час$
0.03	-	1,064	1,325	0,800	0,870	0,076	92,72
	0.05	1,050	1,310	0,790	0,860	0,073	89,06
	0.1	1,040	1,295	0,779	0,850	0,071	86,62
	0.5	1,026	1,281	0,770	0,842	0,069	84,18
	1.0	1,015	1,268	0,760	0,833	0,067	81,74
0.3	-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,090	109,8
	0.05	1,069	1,330	0,826	0,877	0,087	106,1
	0.1	1,060	1,318	0,817	0,868	0,085	103,7
	0.5	1,048	1,305	0,810	0,860	0,083	101,2
	1.0	1,036	1,290	0,801	0,850	0,081	98,82
3.0	-	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
	0.05	1,084	1,381	0,837	0,885	0,098	119,5
	0.1	1,070	1,360	0,828	0,878	0,096	117,1
	0.5	1,057	1,342	0,820	0,870	0,094	114,6
	1.0	1,046	1,330	0,810	0,862	0,092	112,2

На рисунке 4.4 представлены анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием в координатах E – lgi, в среде электролита NaCl. Кривые 2-5, относящиеся к легированным галлием сплавам (0.05-1.0 мас.%) характеризуются наиболее положительным значением потенциалов коррозии и питтингообразования по сравнению с кривой 1 для исходного цинкового

сплава ЦАМСв4-1-2,5. Это указывает на относительно низкую скорость анодной коррозии легированных галлием сплавов.

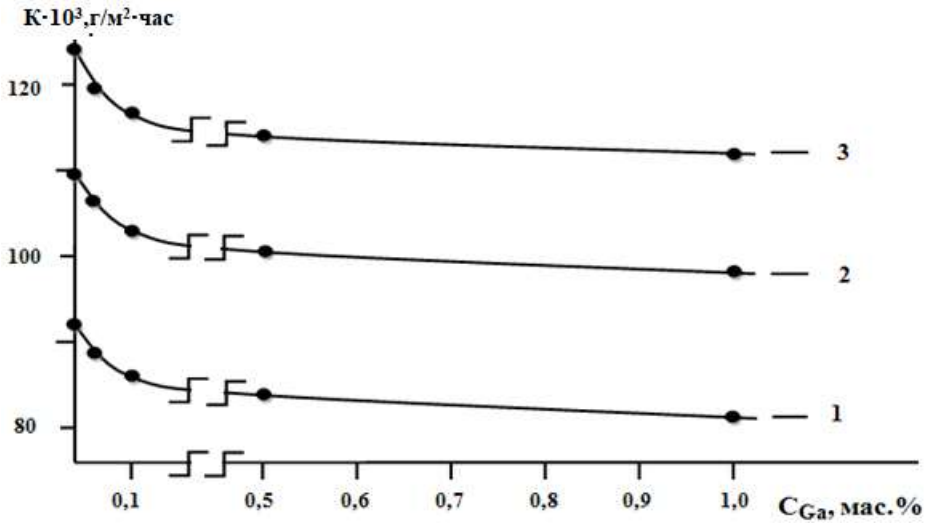

Рисунок 4.2 – Зависимость скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 от концентрации галлия, в среде электролита 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного(3) NaCl.

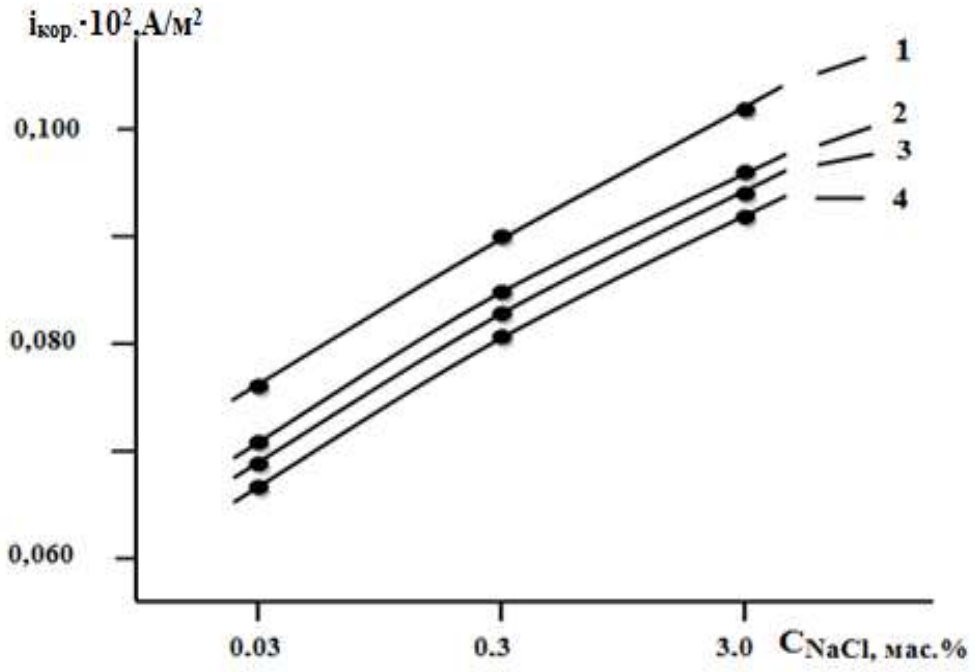

Рисунок 4.3 – Зависимость плотности тока коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (1), содержащего галлий, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5) от концентрации NaCl.

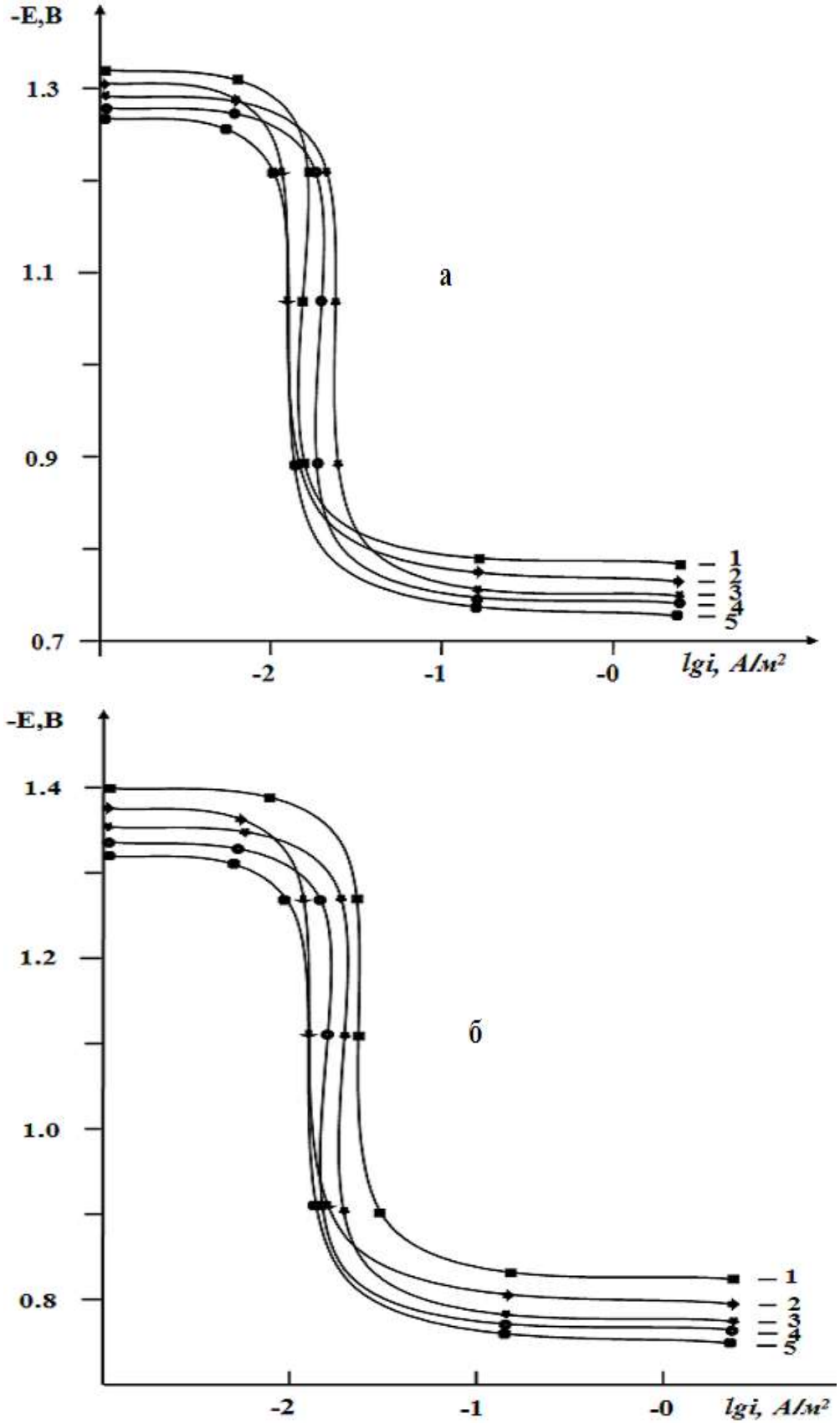

Рисунок 4.4 – Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (1), содержащего галлий, мас.%: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), в среде электролита 0.03% (а) и 3% - ного (б) NaCl.

Таким образом, исследовано анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 0.05 - 1.0 мас.% галлием, в среде электролита NaCl потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме. Показано, что легирующая добавка смещает в положительную область потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации.

Полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, позволяют рекомендовать их в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий и сооружений.

4.3. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в среде электролита NaCl [111, 112]

Результаты электрохимических исследований легированного индием сплава ЦАМСв4-1-2,5 представлены на рисунках 4.5, 4.6 и в таблицах 4.3, 4.4. Из рисунка 4.5 вытекает, что по мере разбавления электролита NaCl, $E_{св.кор}$ смещается в область положительных значений. Особенно в 1-ые 5–10 минут от начала погружения электрода в электролит. Стабилизация $E_{св.кор.}$ происходит после 20-40 минут от начала погружения электрода в электролит. Данная зависимость свидетельствует о пассивации поверхности образцов из сплавов, в результате формирования защитной оксидной плёнки. Например, после одного часа выдержки в растворе электролита 0,03 % NaCl $E_{св.кор}$ нелегированного сплава составляет 1,065 В, а у сплава, содержащего 1,0 мас. % индий $E_{св.кор}$ равняется 0,996 В.

Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 исследовалось также в среде с различной концентрацией электролита NaCl. Результаты исследования сплавов приставлены в таблице 4.3. Как показывают результаты с ростом концентрации хлорид-иона в электролите $E_{св.кор.}$ и $E_{п.о.}$ легированного индием сплава ЦАМСв4-1-2,5 уменьшаются. Это указывает на снижение устойчивости сплавов к питтинговой коррозии при их воздействии с хлорид-ионом.

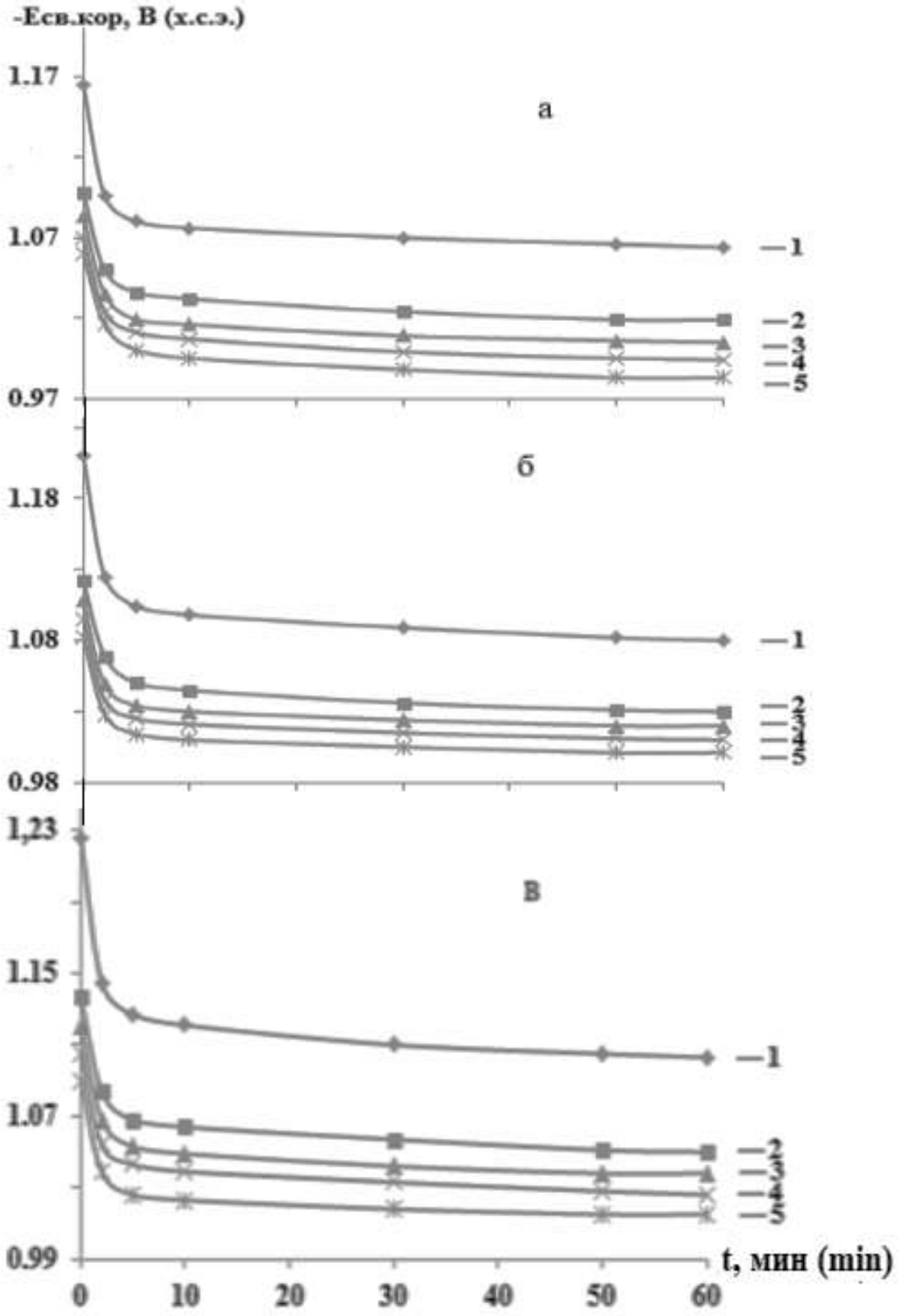

Рисунок 4.5 – Временная зависимость $-E_{св.кор.}$ цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (1) с индием, мас. %:0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03 %(а), 0,3 %(б) и 3,0% (в) - ного NaCl.

Таблица 4.3 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание индия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор}.10^2$	$K \cdot 10^3$
						$А/м^2$	$г/м^2 \cdot ч$
0,03	–	1,065	1,326	0,801	0,871	0,075	92,71
	0.05	1,019	1,288	0,780	0,850	0,072	87,84
	0.1	1,005	1,274	0,769	0,840	0,070	85,40
	0.5	0,994	1,257	0,750	0,832	0,068	82,96
	1.0	0,996	1,245	0,740	0,823	0,066	80,52
0,3	-	1,081	1,342	0,836	0,891	0,091	109,82
	0.05	1,030	1,313	0,808	0,867	0,086	104,91
	0.1	1,020	1,296	0,800	0,858	0,084	102,41
	0.5	1,010	1,280	0,790	0,840	0,082	100,01
	1.0	1,001	1,270	0,780	0,830	0,080	97,60
3,0	–	1,102	1,401	0,851	0,901	0,103	124,45
	0.05	1,050	1,350	0,816	0,865	0,097	118,31
	0.1	1,038	1,335	0,803	0,856	0,095	115,92
	0.5	1,026	1,326	0,790	0,847	0,093	113,42
	1.0	1,015	1,315	0,780	0,840	0,091	111,01

Легирование индием сплава ЦАМСв4-1-2,5, примерно на 10 % снижает скорость его коррозии не зависимо от концентрации электролита NaCl. Рост концентрации хлорид-иона приводит к увеличению коррозии сплавов (таблица 4.4). Торможение процесса анодной коррозии с ростом концентрации легирующего компонента вызывает уменьшение скорости коррозии сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием. Видно что кривые, относящиеся к сплавам с индием находятся левее кривой исходного сплава (рисунок 4.6).

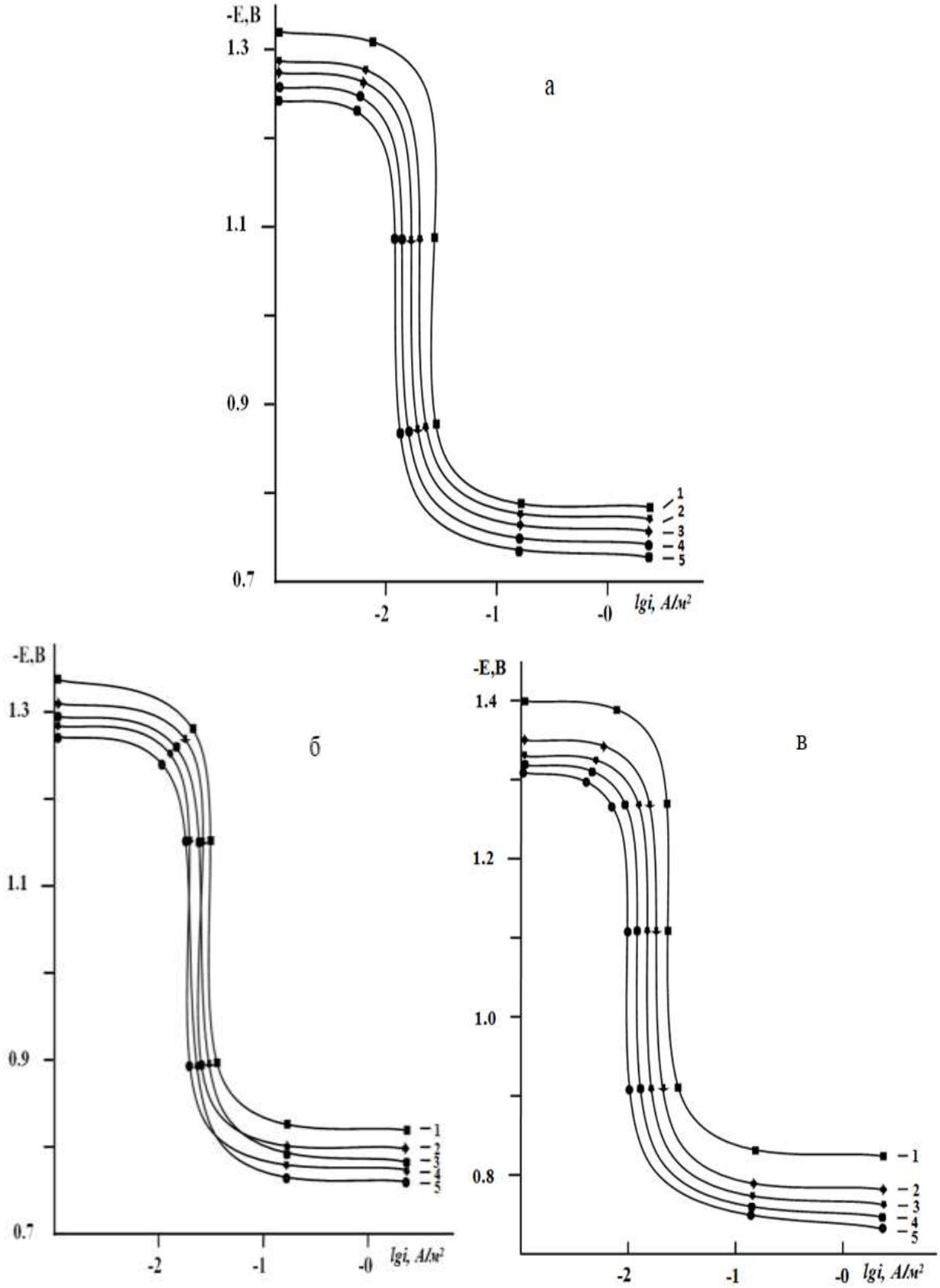

Рисунок 4.6 – Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5(1), содержащего индий, мас.%:0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03 %(а), 0,3 %(б) и 3,0 %-ного (в) NaCl.

Таблица 4.4 – Зависимость скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием от концентрации электролита NaCl

Содержание индия в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
	0,03 % NaCl		0,3 % NaCl		3,0 % NaCl	
	$i_{корр.}$, А/м^2	$K \cdot 10^3$, г/м^2·ч	$i_{корр.}$, А/м^2	$K \cdot 10^3$, г/м^2·ч	$i_{корр.}$, А/м^2	$K \cdot 10^3$, г/м^2·ч
-	0,075	92,71	0,091	109,81	0,101	124,5
0.05	0,072	87,84	0,086	104,92	0,097	118,3
0.10	0,070	85,40	0,084	102,42	0,095	115,9
0.50	0,068	82,96	0,082	100,02	0,093	113,4
1.0	0,065	80,51	0,081	97,61	0,091	111,1

Анодное поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием исследовано в среде электролита NaCl потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме (2 мВ/с). Показано, что с ростом концентрации индия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 основные электрохимические потенциалы смещаются в положительном направлении оси ординат. От концентрации хлорид-иона в электролите NaCl основные электрохимические потенциалы смещаются в область отрицательных значений. Легированные индием сплав ЦАМСв4-1-2,5 по сравнению с исходным сплавом характеризуются более низким значением скорости коррозии. От концентрации хлорид-иона в электролите NaCl скорость коррозии сплавов растёт.

4.4. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в среде электролита NaCl [113]

Основное количество цинка (до 50% производимого в промышленности) используется для защиты железа и стали от атмосферной коррозии. Цинк и его сплавы широко применяются в полиграфической промышленности для изготовления шрифтов и клише, используются в

качестве сплавов для литья под давлением, а также, в некоторых случаях, как проводниковые материалы вместо меди. Его электропроводность составляет 30% от электропроводности меди [1, 2].

В качестве примесей в цинке могут быть свинец, олово и железо. Примеси свинца очень сильно влияют на коррозионную стойкость цинка, поскольку электрохимический потенциал свинца значительно отличается от потенциала цинка. Благодаря контактным явлениям на границе между свинцом и цинком возникает гальваническая пара, которая активно работает во влажной атмосфере и, особенно, в разбавленных кислотных растворах по механизму электрохимического растворения цинка [3, 4].

Известно, что благодаря целому ряду сочетаний свойств таллий нашёл применение в промышленности, металлургии, электронике и т.д. При легировании таллием в результате изменения структуры улучшается механические свойства и повышается жаростойкость сплавов. В связи с тем, что механизм электрохимической коррозии сплавов цинка, в нейтральной среде электролита NaCl носит анодный характер, необходимо определить параметры данного процесса. В литературе сообщается о положительном влиянии щелочноземельных металлов на коррозионную устойчивость цинк-алюминиевых сплавов [8-11].

Результаты электрохимических исследований легированного таллием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 представлены на рисунках 4.7, 4.8 и в таблице 4.5. Из рисунка 4.7 видно, что по мере выдержки образцов в течение часа, в среде электролита NaCl потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений, особенно в первые 5-10 минут от начала погружения электрода в электролит. Стабилизация $E_{св.кор.}$ наблюдается после 40-50 минут от начала погружения электрода в раствор электролита.

Подобное поведение свидетельствует о пассивации поверхности образов из сплавов путём формирования защитной оксидной плёнки на их поверхности. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0.3% NaCl $E_{св.кор}$ нелегированного сплава составляет -1,080 В, а у сплава,

содержащего 1 мас.% таллия $E_{св.кор.}$ равняется -0,990 В. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 исследовалось также в зависимости от концентрации электролита NaCl.

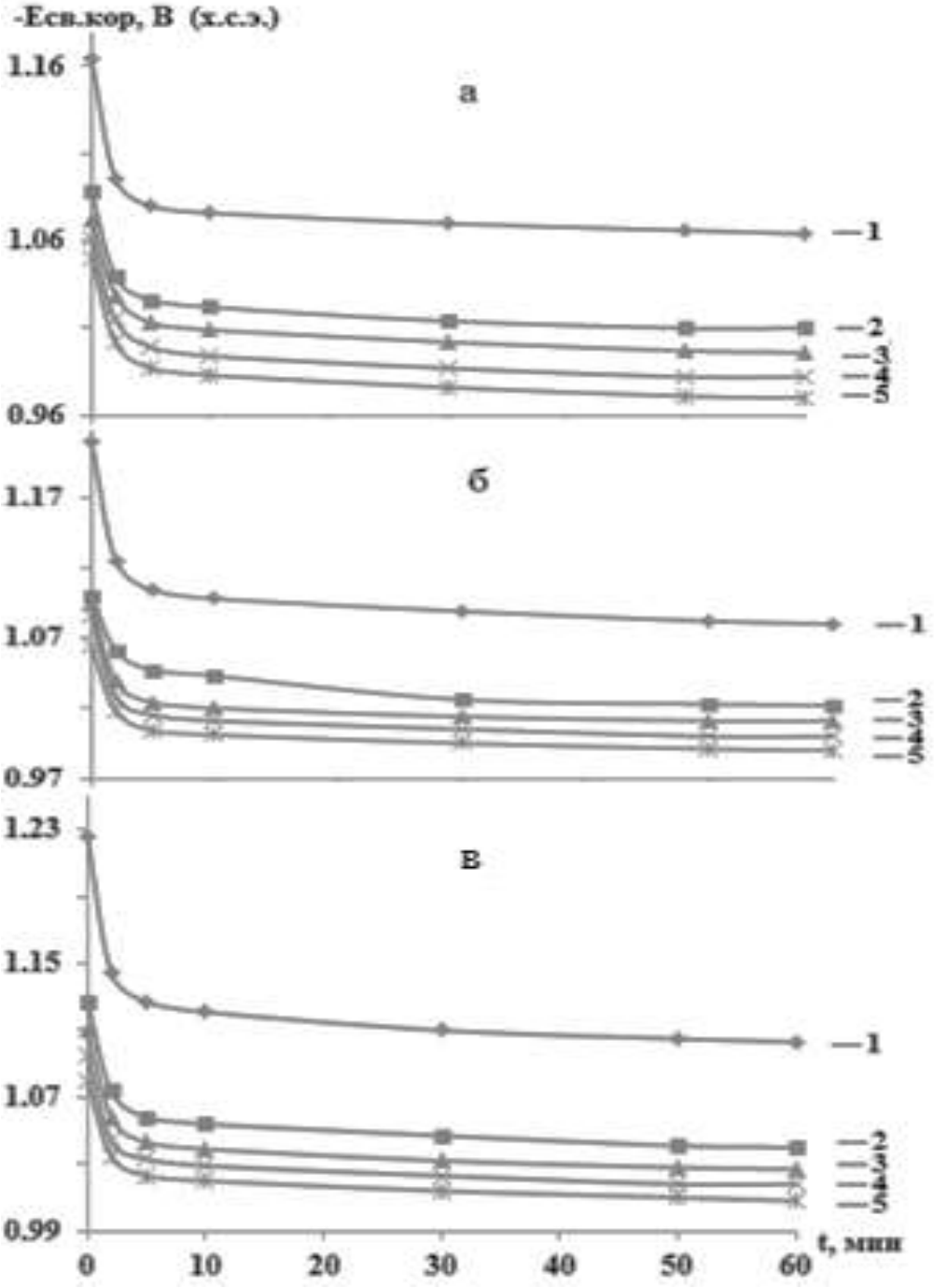

Рисунок 4.7 – Временная зависимость $-E_{св.кор.}$ цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5(1) с таллием, мас.%: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного (в) NaCl.

Таблица 4.5 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание таллия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор}.10^2$, А/м^2	$K\cdot10^3$, г/м^2·ч
0.03	–	1,064	1,325	0,800	0,870	0,076	92,72
	0.05	1,010	1,270	0,740	0,830	0,070	85,40
	0.1	0,996	1,256	0,727	0,816	0,068	82,96
	0.5	0,982	1,240	0,716	0,810	0,066	80,52
	1.0	0,970	1,228	0,700	0,800	0,064	78,08
0.3	-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,090	109,8
	0.05	1,022	1,280	0,792	0,856	0,084	102,4
	0.1	1,011	1,269	0,780	0,843	0,082	100,0
	0.5	1,000	1,252	0,768	0,835	0,080	97,60
	1.0	0,990	1,240	0,755	0,827	0,078	95,16
3.0	–	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
	0.05	1,040	1,340	0,808	0,855	0,095	115,9
	0.1	1,027	1,329	0,795	0,848	0,093	113,4
	0.5	1,018	1,318	0,783	0,840	0,091	111,0
	1.0	1,008	1,310	0,774	0,833	0,089	108,5

Результаты исследования приведены на рисунках 4.8, 4.9 и в таблице 4.5. Видно, что с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите электрохимические потенциалы легированного таллием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 уменьшаются. Например при переходе от электролита 0.03%-ного NaCl к 3.0%-ному NaCl потенциал коррозии исходного сплава уменьшается от -1,325В до -1,400В.

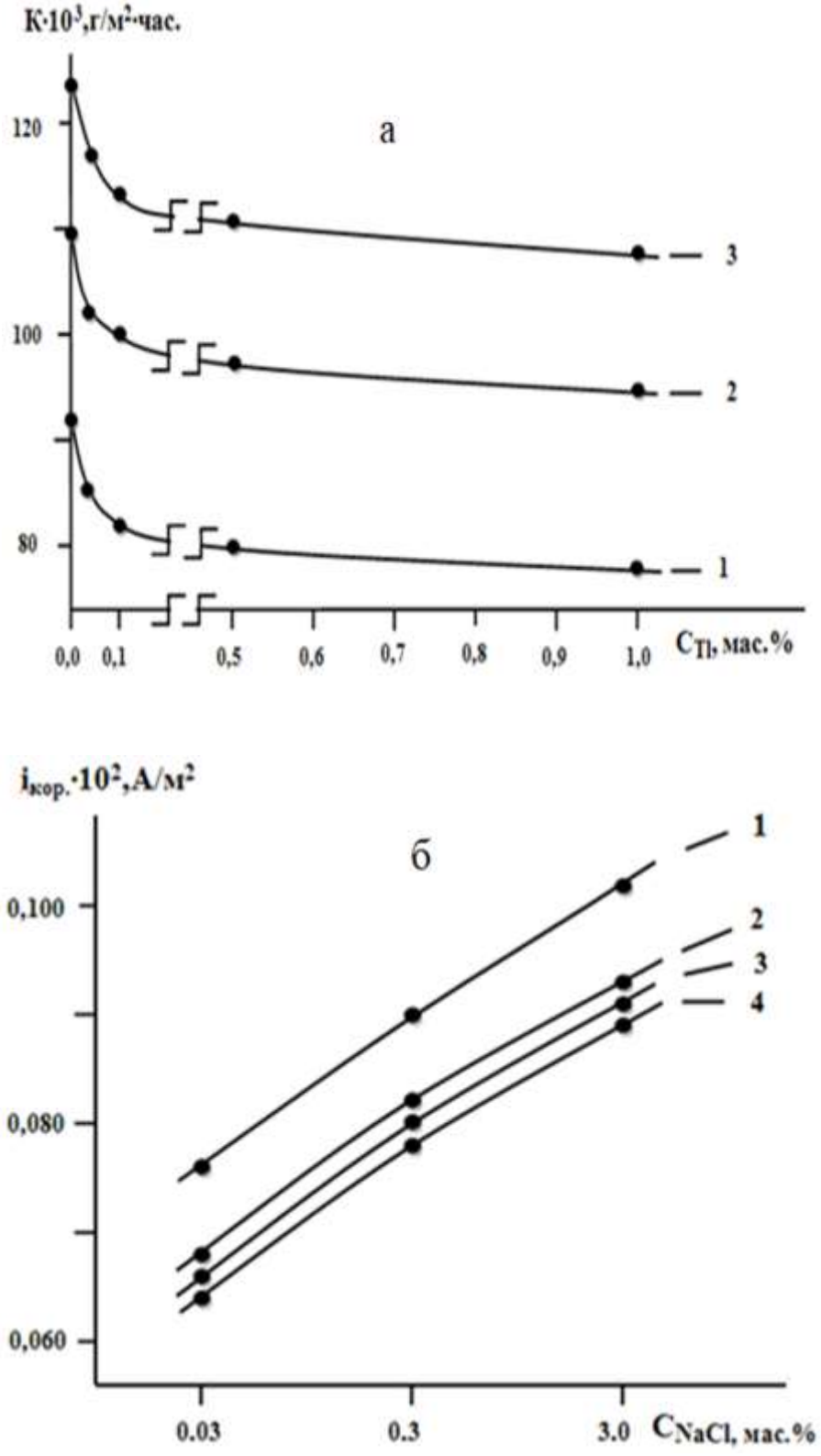

Рисунок 4.8 – Зависимость скорости коррозии, в среде электролита 0.03(1); 0.3(2); 3.0(3)-ного NaCl (а) и плотности тока коррозии от концентрации NaCl (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5(1), содержащего таллий, мас.%: 0.1(2); 0.5(3); 1.0(4).

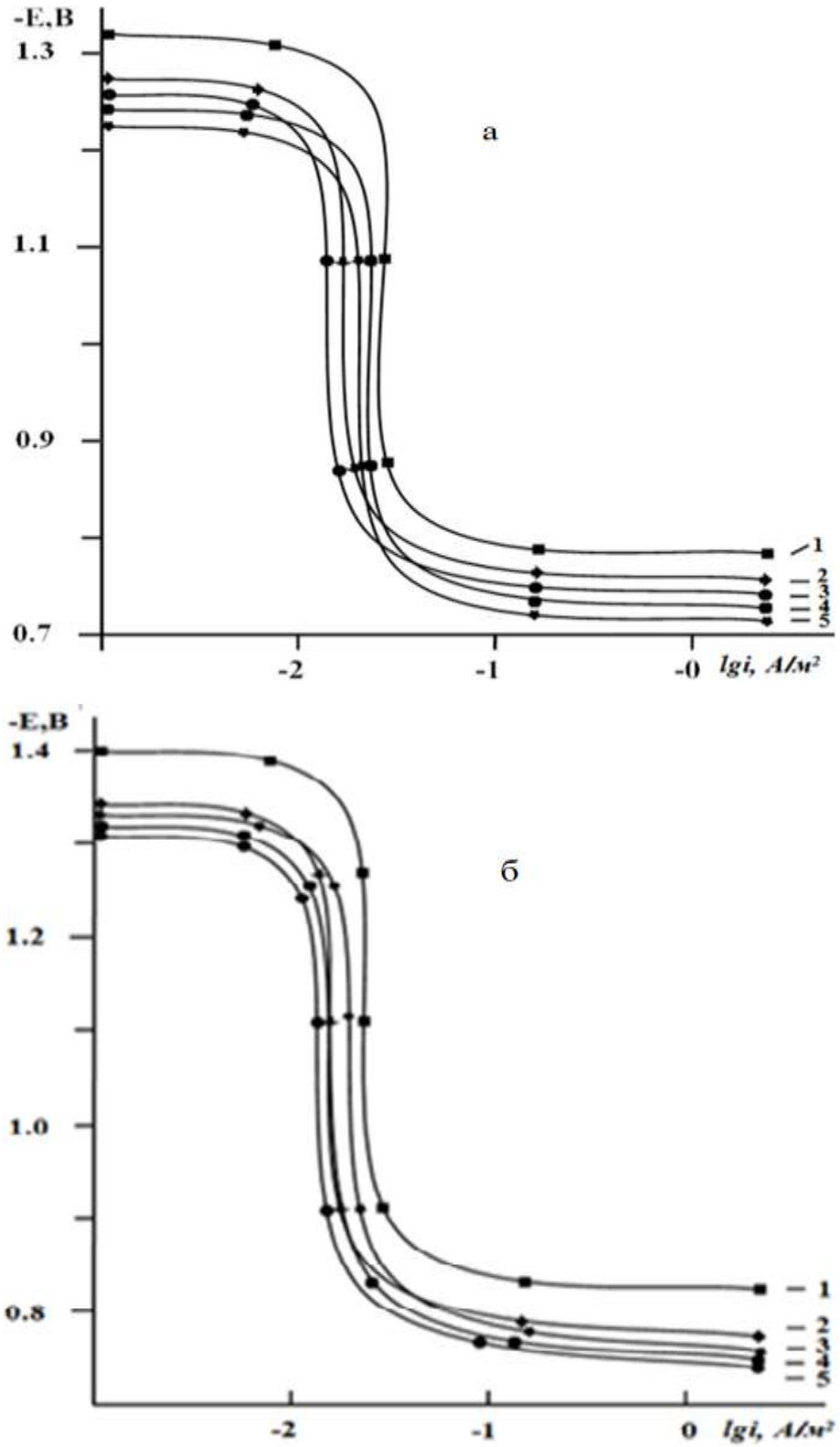

Рисунок 4.9 – Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5(1), содержащего таллий, мас.%:0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0.03(а) и 3.0%-ного(б) NaCl.

Добавки таллия почти на 10% снижает скорость коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, что не зависит от концентрации электролита NaCl (рисунок 4.8а). Скорость коррозии сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-иона (рисунок 4.8б). Уменьшение скорости коррозии сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием объясняется торможением процесса анодной коррозии сплавов с ростом концентрации легирующего компонента. Это видно из анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов. Кривые, относящиеся к сплавам с таллием располагаются левее кривой исходного сплава (рисунок 4.9).

Таким образом, потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с таллием, в среде электролита NaCl. Установлено, что легирование таллием в количествах 0.05–1.0 мас% уменьшает скорость коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl на 10%. Повышение концентрации хлорид-иона в электролите способствует уменьшению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов и увеличению скорости их коррозии. Рост концентрации легирующего компонента в исходном сплаве способствует смещение в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации.

4.5. Обсуждение результатов главы 4

Поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5 в среде электролита NaCl определяется его электрохимическими свойствами. Особенностью электрохимических реакций состоит в том, что они протекают при участии свободных электронов и в основном при пространственном разделении процессов окисления и восстановления (сопряженных реакции). При анодной поляризации коррозия цинка в водном растворе протекает по реакции: $Zn+2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2+H_2$, где $Zn-2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$, $2H^{+}+2\bar{e} \rightarrow H_2$.

Следует отметить, что если возможность протекания анодного процесса установлена термодинамический, он также может не идти или протекать с неодинаковой скоростью, величина которой, как правило, определяется экспериментально. Различие между теоритически определённых и практически наблюдаемых скоростей электродного процесса обусловлено перенапряжением η – «сдвигом потенциала под током от равновесно потенциала». Под перенапряжением понимается сдвиг потенциала от стандартного при поляризации металла, необходимый для протекания данной конкретной электродной реакции, определяемый по формуле Тафеля: $\eta = a + в \cdot lgi$, где a и $в$ – постоянные коэффициенты; i – плотность тока поляризации.

Рассчитанные нами значения коэффициентов a и $в$ уравнении Тафеля и по ним i из катодных ветвей потенциодинамических кривых, приставленные в таблице 4.2 свидетельствуют, что легирование цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 галлием несколько затормаживает процесс поляризации сплавов, что в свою очередь способствует снижению плотности тока коррозии на 15-20% и соответственно рассчитанные по нему значения скорости коррозии сплавов.

В электролите NaCl происходит коррозия цинка, т.е. протекают сопряженные процессы растворения цинка и восстановления ионов водорода. Электродный потенциал данной реакции для сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl снижается, а от количества галлия в сплаве растёт (таблица 4.2). Очевидно, что склонность цинка к ионизации по мере роста потенциала снижается (рисунок 4.3).

Обобщённые результаты исследования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием представлены в таблицах 4.6 и 4.7. Потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 снижается от -1.064 В, в среде 0.03% NaCI до -1.103 В в среде 3.0%- ного NaCl. (таблица 4.6).

Таблица 4.6 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl , мас.%	Содержание Ga, In, и Tl в сплаве, мас.%	Сплавы с Ga		Сплавы с In		Сплавы с Tl	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{св.кор.}$	$-E_{п.о.}$
0.03	-	1,064	0,800	1,065	0,801	1,064	0,800
	0.05	1,050	0,790	1,019	0,780	1,010	0,740
	0.1	1,040	0,779	1,005	0,769	0,996	0,727
	0.5	1,026	0,770	0,994	0,750	0,982	0,716
	1.0	1,015	0,760	0,983	0,740	0,970	0,700
0.3	-	1,080	0,835	1,081	0,836	1,080	0,835
	0.05	1,069	0,826	1,030	0,808	1,022	0,792
	0.1	1,060	0,817	1,020	0,800	1,011	0,780
	0.5	1,048	0,810	1,010	0,790	1,000	0,768
	1.0	1,036	0,801	1,001	0,780	0,990	0,755
3.0	-	1,103	0,850	1,102	0,850	1,103	0,850
	0.05	1,084	0,837	1,050	0,816	1,040	0,808
	0.1	1,070	0,828	1,038	0,803	1,027	0,795
	0.5	1,057	0,820	1,026	0,790	1,018	0,783
	1.0	1,046	0,810	1,015	0,780	1,008	0,774

С ростом концентрации легирующего компонента отмечается изменение в положительном направлении оси ординат потенциалов репассивации и питтингообразования у сплавов с галием, индием и таллием. С повышением концентрации хлорид-иона в электролите величины потенциалов репассивации и питтингообразования снижаются, а скорость коррозии сплавов растёт (таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Зависимость скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl , мас.%	Содержание Ga, In, и Tl в сплаве, мас.%	Сплавы с Ga		Сплавы с In		Сплавы с Tl	
		$i_{кор.}\cdot10^2$, А/м^2	$K\cdot10^3$, г/м^2·час	$i_{кор.}\cdot10^2$, А/м^2	$K\cdot10^3$, г/м^2·час	$i_{кор.}\cdot10^2$, А/м^2	$K\cdot10^3$, г/м^2·час
0.03	-	0,076	92,72	0,075	92,71	0,076	92,72
	0.05	0,073	89,06	0,072	87,84	0,070	85,40
	0.1	0,071	86,62	0,070	85,40	0,068	82,96
	0.5	0,069	84,18	0,068	82,96	0,066	80,52
	1.0	0,067	81,74	0,066	80,52	0,064	78,08
0.3	-	0,090	109,8	0,091	109,82	0,090	109,8
	0.05	0,087	106,1	0,086	104,91	0,084	102,4
	0.1	0,085	103,7	0,084	102,41	0,082	100,0
	0.5	0,083	101,2	0,082	100,01	0,080	97,60
	1.0	0,081	98,82	0,080	97,60	0,078	95,16
3.0	-	0,102	124,4	0,103	124,45	0,102	124,4
	0.05	0,098	119,5	0,097	118,31	0,095	115,9
	0.1	0,096	117,1	0,095	115,92	0,093	113,4
	0.5	0,094	114,6	0,093	113,42	0,091	111,0
	1.0	0,092	112,2	0,091	111,01	0,089	108,5

Таким образом, потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки 2 мВ/с исследовано влияние галлия, индия и таллия на анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl. Выявлено, что легирование цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 до 1.0 мас.% галием, индием и таллием ровышает анодную устойчивость исходного сплава 10-20%, в среде электролита NaCl.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости легирования цинкового галлием, индием и таллием сплава ЦАМСв4-1-2,5, который используется в качестве анодных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных сооружений, конструкций и изделий.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Показано, что с ростом содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов уменьшается, от температуры растёт. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием теплоемкость увеличивается, далее к сплавам с таллием величина теплоемкость уменьшается.

3. Исследованиями температурных зависимостей изменения термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием показано, что при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием величины энтальпии и энтропии растут, далее к сплаву с таллием снова уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, значение энергии Гиббса уменьшается. Изменение теплоемкости и термодинамических функций сплавов объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их легировании галлием, индием и таллием.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гипербалическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4}, кг·м$^{-2}$·сек$^{-1}$; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления относятся к сплаву ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, а максимальные - относятся к сплавам с таллием. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с галлием.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение

цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Показано, что добавки легирующих компонентов в количествах от 0.05 до 1.0 мас.%, на 10-20% повышают коррозионную стойкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в нейтральной среде электролита NaCl. При этом добавки галлия, индия и таллия к сплаву ЦАМСв4-1-2,5 повышают значение электрохимических потенциалов, в среде электролита NaCl. Установлено, что с ростом концентрации хлорид-иона в электролите значение потенциалов уменьшаются и скорость коррозии сплавов растёт.

6. На основе преведённых исследований разработанны составы новых цинковывх сплавов и защищены двух малыми патентами Республики Таджикистан.

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. На основании проведенных физико-химических исследований научно обоснованы границы, области легирования галлием, индием и таллием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5. В частности показано, что оптимальное количество легирующих элементов галлия, индия и таллия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 соответствует концентрации 0,05–1,0% по массе. Сплавы с галлием имеют самый низкий показатель коррозии.

2. Разработанные сплавы и способы их получения рекомендуются для использования промышленным предприятиям подведомственным Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

3. Опытные партии новых сплавов могут производиться на базе Государственного научного учреждения «Центр исследования инновационных технологий» при Национальной академии наук Таджикистана с целью поставки заинтересованным предприятиям и ведомствам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kilinççeker, G. The influences of glucose on corrosion behaviour of copper in chloride solution /G. Kilinççeker, H. Galip. //Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. -2009. V. 45. № 2. P. 232–240.

2. Muller, C. Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc–Nickel Alloys / C. Muller, M. Sarret, M. Benballa // Electrochim. Acta. 2001. № 46 (18). P. 2811-2817.

3. Rajappa, S.K. Chemical treatment of zinc surface and its corrosion inhibition studies / S.K. Rajappa, T.V. Venkatesha, B.M // Praveen. Bulletin of Materials Science. -2008. V. 31. № 1. P. 37–41.

4. Conceição, A.M. Electrochemical Behavior and Corrosion Study of Electrodeposits of Zn and Zn-Fe-Co on Steel / A.M. Conceição, N.C. Eduardo, Z. N. Roberto // Materials Sciences and Applications. -2012. -V. 3. № 6. P. 348-354.

5. Myeong, H.L. Electrochemical evaluation of zinc and magnesium alloy coatings deposited on electrogalvanized steel by PVD / H.L. Myeong, W.K. Yeon, M.L. Kyung, H.L. Seung, M.M. Kyung //Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. № 23. P. 876-880.

6. Кечин, В.А. Цинковые сплавы. / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский - М: Металлургия. 1986. 247с.

7. Алиев, Дж.Н. Цинк-алюминиевые защитные покрытия нового поколения. Физико-химические свойства цинк-алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами / Дж.Н. Алиев, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. - Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. -129с.

8. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. -Душанбе: Андалеб Р, 2015. -334с.

9. 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. -V. 2. -№ 2. -P. 110-114.

10. Amini, R.N. Anodic Behavior of Zn-Al-Be Alloys in 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. -V. 2. -№ 2. -P. 127-131.

11. 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. Nizomov, M. Razazi, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental Journal of Chemistry. -2012. -V. 28. -№ 2. -P. 841-846.

12. Amini, R.N. Galfan I and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Irani, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental Journal of Chemistry. -2014. -V. 30. -№ 3. -P. 969-973.

13. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова.– М.: Металлургия, 1973. -232 с.

14. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Понамарева, Б.И. Пучков.– М.: Цветметинформация, 1977. -51 с.

15. Огинского, М.Н. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем. под. ред. М.Н. Огинского. -М.: Металлургия, 1975. -376 с.

16. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ. – под ред. Е.В. Проскуркина. -М.: Металлургия, 176.-200 с.

17. Шиврин, Г.Н. Металлургия свинца и цинка / Г.Н. Шиврин. *М.: Металлургия, 1982. -352 с.

18. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова. -Тула: Приокск. кн. изд., 1981. -88 с.

19. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов. -М.: Металлургия, 1972. -247 с.

20. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников.– М.: Машиностроение, 1979. -296 с.

21. Pathar, P.D. Thermal properties of some h c p metals thermal expansion of zinc and cadmium / P.D. Pathar, R.J. Desal // Phas. Stal. Sol. -1980. -V.A62. -#2. -P. 625-629.

22. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков.– М.: Наука, 1979. -192 с.

23. Дрица, М.Е. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. -М.: Металлургия, 1985. -671 с.

24. Alderson, E.A. Anisotropic temperature dependence of resistivity of Cd, Zn and Mg / E.A. Alderson, C.M. Hurd // Phas. Rev. -1975. -V. 12B. -P. 501-510.

25. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. -М.: Наука, 1974. -291 с.

26. Selected values the thermodynamic properties of the elements/ed by hultgren P and all Ohio. Metals park. 1973.

27. Зиновьев, В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах/ В.Е. Зиновьев. Справочник. -М.: Металлургия. 1984. 200с.

[28]. Кикорина И.К.. Таблица физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикорина. -М.: Атомиздат, 1976. -1006 с.

29. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев -М.: Металлургия, - 1989.– 384 с.

30. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведов, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман -М.: Наука, 1981 -472с.

31. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Toulokian / Plenum, 1973. -649 p.

32. Ho, C.Y. Thermal conductivity of the elements a comprehensive reverw / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Rev. data, 1974. V.3, suppl No.1.

33. Охотина, А.С. Теплопроводность твердых тел/ Справочник под редакцией А.С. Охотина. -М.: Энергоатомиздат, 1984 -321 с.

34. Toulourian, M.V. The thermoelectric power of transition metals at high temperatures / M.V. Toulourian // Adv. in Phys., 1969. -V.18. -P.337-370.

35. White, G.K. Heat capacity of reference materials Cu and W / G.K. White, G.K. Gollocott // J. Phys Chem Ref Data. 1984. -V.8. -P. 1147-1298.

36. Alexander, S. Critical behavior the electrical resistivity on magnetic systems / S. Alexander, J.S. Heltan, I. Balderg // Phys Rev. 1976. –V.130. –P. 304-315.

37. Landolt Bornstern Numerical data and functional relational relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states end Fermi surfaces. –Berlin Springer. 1983. –683 p.

38. Withams, R.K. Separation of the electronic and lattice contri bution tu the termal conductivity of metals and alloys / R.K. Withams, W. Fulrerson // Thermal conductivity proc. 1-th conf. W Laf. USA. 1968. P 1-18.

39. Крокнел, А. Поверхность Ферми / А. Крокнел, К. Уонг.- М.: Атомиздат, 1978.- 352 с.

40. Дунаев, Ю.Д. Нерастворимые аноды на основе свинца / Ю.Д. Дунаев.- Алма-Ата: «Наука» Каз. ССР, 1978.- 316 с.

41. Глушкова, В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.

42. Филянд, М.А. Свойства редких элементов / М.А. Филянд, Е.М. Семенова. -М.: Металлургия, 1964. -912 с.

43. Кикоина, И.К. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. –М.: Атомиздат, 1976. –1006 с.

44. Touloukian, Y. Thermal properties of metter. -V.10. Thermal diffusivity / Y. Touloukian // S–N, Y, W IFI. Plenum, 1973. -649 p.

45. Пашаев, Б.П. Теплофизические свойства поливалентных металлов и их сплавов, в твердом и жидком состояниях / Б.П. Пашаев, Д.К. Полчаев, Е.Г. Пашук, В.Г. Ревелис // Инженерно-физический журнал. -1980. -Т.38. -С.674-670.

46. Строкана, Б.В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств / Б.В. Строкана, А.М. Сухотина.– Л.: Химия, 1987. -280 с.

47. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. -М.: Химия. 1975. -816 с.

48. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn5Al, легированного стронцием / Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». -Абишевские чтения. Химико-металлург. институт им. Ж. Абишева. -2011. -С. 160-162.

49. Ганиев, И.Н. Окисление сплава Zn5Al, легированного барием, кислородом газовой фазы / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№ 5. -С. 381-385.

50. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№ 6. -С. 489-492.

51. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан». -Душанбе, 2012. -С. 8-9.

52. Амонова, А.В. Влияния иттрия на кинетику окисления сплава Zn5Al / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Матер. Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания». Таджикский Государственный педаг. универс. им. С. Айни.– 2012. -С. 20-24.

53. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. -2012. -№ 3(48). -С. 92-97.

54. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. -2012. -Т.55. -№ 5. -С. 403-406.

55. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных стронцием / З.Р. Обидов // Физикохимия поверхности и защита материалов. -2012. -Т. 48. -№ 3. -С. 305-308.

56. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Журнал физической химии. -2013. -Т.87. -№ 4. -С. 717-719.

57. Obidov, Z.R. Effect of scandium doping on the oxidation resistance of Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Physical Chemistry A. -2013. -Vol. 87. -No. 4. -P. 702-703.

58. Алиев, Д.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник технолог. университет Таджикистана. -2014. -Т. 1(22). -С. 8-11.

59. Алиханова, С.Д. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Zn55Al / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Сбор. мат. Межд. научно-практ. конф. посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн З. Рази. Институт химии АН Республики Таджикистан. - Душанбе, 2015. -С. 64-66.

60. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. -334 с.

61. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. -156 с.

62. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. -М.: Металлургия, 1981. *216 с.

63. Обидов, З.Р. Коррозия алюминиево-железовых сплавов, легированных галлием, индием и таллием: автореф. дис. … канд. техн. наук: 02.00.04 // Обидов Зиёдулло Рахматович. -Душанбе, 2009. *22 с.

64. 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.

65. 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.

66. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия. -2013. -№ 2. -С. 247-254.

67. Obidov, Z.R. Influence of the pH of the medium on the anodic behavior of scandium – doped Zn55Al alloy / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. -2013. -Vol. 54. -No. 3. -P. 234-238.

68. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. -М.: Машиностроение, 1975. -312 с.

69. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. -М.: Химия, 1979. -351 с.

70. Герасименко, А.А. Технологии в электронной промышленности / А.А. Герасименко. – 2010.– № 7.– С. 33.

71. Атрашкова, В.В. Защита металлов / В.В. Атрашкова, В.К. Атрашков, А.А. Герасименко. -1995. -Т. 31. -№ 3. -С. 67.

72. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. -М.: Машиностроение, 1976. -367 с.

73. Ройх, И.Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. -М.: Машиностроение, 1971. -280 с.

74. Киров, С.А. Изучение явлений переноса в воздухе. Описание задачи № 219 общего физического практикума «Молекулярная физика» физического факультета МГУ./ А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе. -М: Изд-во МГУ, 2013. -22с.

75. Булкин, П.С. Общий физический практикум. Молекулярная физика / И.И. Попова -М.: Изд-во МГУ, 1988. -С. 52-60.

76. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика. 4-е издание/ А.Н. Матвеев. -М.: Бином, 2010. -368с.

77. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. В 5 томах. Том 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. -М.: Физматлит, 2006. -544 с.

78. Кикоин, А.К. Молекулярная физикам / И.К. Кикоин. -М.: Лань, 2008. -480 с.

79.Ganiev, I.N. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Ca system / I.N. Ganiev, N.M. Mulloeva, Z. Nizomov, F.U. Obidov // High Temperature. -2014. -V.52. -Iss.1. -P.138-140.

80. Муллоева, Н.М. Теплофизическое свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов [и др.] // Известия Самарского научного центра РАН. -2014. -Т.6. -№6. -С.38-42.

81. Иброхимов, Н.Ф. Влияние церия на теплофизические свойства сплава АМг2 / Н.Ф. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З. Низомов [и др.] // Физика металлов и металловедение. -2016. -Т.117. -№1. -С.53-58.

82. Якубов, У.Ш. Влияние кальция на температурную зависимость удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функций алюминиевого сплава АЖ5К10 / И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.М. Сангов, А.Г. Сафаров // Вестник Казанского технологического университета. -2018. -Т.21. -№8. -С.11-15.

83. Иброхимов, С.Ж. Влияние скандия на физико-химические свойства сплава АМг4 / С.Ж. Иброхимов, Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов //

Известия Самарского научного центра Российской академии наук. -2014. -Т.16. -№4. -С.256-260.

84. Низомов, З. Исследование температурной зависимости удельной теплоёмкости алюминия марок ОСЧ и А7 / З. Низомов, Б.Н. Гулов, И.Н. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№1. -С.53-59.

85. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава АКlМ2, легированного стронцием / И.Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, Н.Ф. Иброхимов, М. Махмудов // Известия вузов. Материалы электронной техники. -2018. -Т.21. -№1. -С.35-42.

86. Ганиев, И.Н. Коэффицент теплоотдачи цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Мат. Респ. научно-практ. конф. «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан». Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. - Душанбе. -2021. -С. 74-77.

87. Ганиев, И.Н. Влияние добавок индия на теплоёмкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМ4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, А.М. Сафаров // Металлы. -2021. -№ 2. -С. 58-64 **(Scopus).**

Ganieva, I.N. Effect of indium additions on the specific heat and thermodynamic functions of a TsAMSv4-1-2.5 zinc alloy / I.N. Ganieva, **P.N. Abdukholikova**, A.E. Berdiev, S.J. Alikhonova, A.M. Safarov // Russian Metallurgy (Metally), -2021. -No. 2. -P. 302-307.

88. **Абдухоликова**, **П.Н.** Коэффициент теплоотдачи цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием / И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, У.Н. Файзуллоев // Матер. VII Межд. конф. «Современные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана. – Душанбе. -2020. -С.46-48.

89. **Абдухоликова, П.Н.** Влияние добавок таллия на теплоемкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж.

Алихонова, Н.В. Шарифзода // XVI Нумановские чтения «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвященной 75-летию Института химии имени В.И.Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионостойкие материалы». Институт химии им. В.И.Никитина НАН Таджикистана. – Душанбе. -2021. -С.102-106.

90. Ганиев, И.Н. Влияние добавок таллия на термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Мат. Межд. научно-прак. конф. «Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан», посвящ. 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ. Российско- Таджикский (Славянский) университет. –Душанбе. -2021.С.14-19.

91. Ганиев, И.Н. Влияние добавок таллия на теплоёмкость свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Матер. респ. научн-прак. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук. Российско-Таджикский (Славянский) университет.–Душанбе. -2020.-С.66-68.

92. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. -М.: Металлургия, 1987. -184 с.

93. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.– М.: Металлургия, 1974. -472 с.

94. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. -М.: Металлургия, 1975. -365 с.

95. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. -2021. -№ 1. -С. 84-88.

96. Ганиев, И.Н. Влияние добавок галлия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Матер. межд. научно-прак. конф. «Развитие энергетики и возможности» ИЭТ. – Душанбе. -2020. -С. 326-329.

97. Ганиев, И.Н. Влияние добавок индия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Мат. респ. научно-практ. конф. «XII Ломоносовские чтения», посвященной Дню таджикской науки и 30-летию установления дипломатических отношений между Республикой Таджикистан и Российской Федерацией. – Душанбе. -2022. -С. 129-132.

98. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. -М.: Наука, 1979. -116 с.

99. 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.

100. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. -288 с.

101. Obidov, Z.R. Anodic behavior of Zn5Al and Zn55Al alloys alloyed with calcium in NaCl solutions / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, Dzh.N. Aliev, N.I. Ganieva // Russian Journal of Applied Chemistry. -2010. -Vol. 83. -No. 6. -P. 1015-1018.

102. Обидов, З.Р. Потенциодинамическое исследование цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, в среде электролита NaCl/ З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Мат. VI Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения». Институт химии Республики Таджикистан. -2009. -С. 150-152.

103. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев //

Матер. Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.С. Осими. -2009. -С. 133-135.

104. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и технике». Технологический университет Таджикистана. -2010. -С. 71-74.

105. 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.

106. 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.

107. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И. Ганиев, др. // Известия АН Респ. Таджикистан. -2010. -№ 3(140). -С. 91-95.

108. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМ4-1, легированного галлия, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестник Казанского технологического университета. 2020. Т. 23. № 11. С. 44-48.

109. **Абдухоликова, П.Н.** Коррозия цинкового сплава ЦАМсв4-1-2,5 с галлием, в среде электролита 3%-го NaCl NaCl / И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Матер. респ. научно-прак. конф. «Инновационные развитие науки», с участием межд. организации. Центр исследований инновационных технологий при Национальной академии наук Таджикистана. – Душанбе. -2020. -С.18-20.

110. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1115, МПК C22C18/04. Сплав на основе цинка / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., **Абдухоликова П.Н.,** Аминова Н.А., Алиханова С.Дж. и др./ №1901352; заявл. 16.09.2019; опубл. 14.10.2020, Бюл. 164, 2009.-2 с.

111. Ганиев, И.Н. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, // Цветные металлы. -2022. -№ 5. -С. 33-37 **(Scopus).**

112. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, А.Н. Аминова, **П.Н. Абдухоликова**, С.Дж. Алихонова // Матер. респ. научн-прак. конф. «Подготовка специалистов технического профиля в условиях индустриализации страны», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных точных и математических наук в области науки и образования. ТГПУ им. С. Айни. – Душанбе. -2020. -С.5-9.

113. Ганиев, И.Н. Влияния таллия на анодное поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита 0,03%- ного NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, Н.А. Аминова // Мат. респ. научно-практ. конф. «Роль преподавания общетехнических дисциплин в развитии индустриализации республики», посвящ. 25-летию Национального собрания, 30-летию 16-й сессии Верховного Совета Республики Таджикистан и 75-летию преподавателя кафедры методики преподавания технологий и предпринимательства Сайфудинов М. –Душанбе. -2022. -С. 140-144.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Абдулхоликова П.Н.

муаллифи ихтироъ *Хӯлаи рух-алюминий*

Ба ихтироъ нахустпатенти **№ TJ** 1003 **дода шудааст.**

Дорандаи нахустпатент Донишгохи миллии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Норова М.Т., Идиев И.Ш., Рахимов Ф.А., Обидов З.Р., Алихонова С.Ч.

Аввалияти ихтироъ 27.02.2019

Таърихи рӯзи пешниходи ариза 27.02.2019

Аризаи № 1901286

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 июня **с.** 2019 **ба кайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 27 февраля **с.** 2019 **то** 27 февраля **с.** 2029

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқу имтиёзҳое, ки бароии муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

и.з. **ДИРЕКТОР** М. Исмоилзода

(19) TJ (11) 1003
(51) МПК C 22 C 18/04

Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901286
(22) 27.02.2019
(46) Бюл.149. 2019
(71) Таджикский национальный университет (TJ).
(72) Ганиев И.Н.(TJ); Норова М.Т.(TJ);
Идиев И.Ш.(TJ); Рахимов Ф.А.(TJ);
Обидов З.Р.(TJ); Алихонова С.Дж.(TJ);
Абдулхоликова П.Н.(TJ).
(73) Таджикский национальный университет (TJ).

(54) ЦИНК - АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ

(56) 1. Ганиев И.Н., Алиев Дж.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И. Цинк-алюминиевый сплав. Малый патент № TJ 276 от 19.05.2009г.
2. Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Сафаров А., Джураева М. Цинк-алюминиевый сплав. Малый патент № TJ 422 от 09.02.2011г.

(57) Изобретение относится к сплавам на основе цинка, предназначенным в качестве конструкционного материала и антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

Цель изобретения является улучшение коррозионной стойкости сплава на основе цинка с алюминием и магнием, что достигается дополнительным введением в нём одного металла из группы редкоземельных элементов скандий, иттрий и лантан при следующем соотношении компонентов, масс. в %:

Алюминий	– 4.0-6.0;
Магний	– 0.5-2.0;
один из редкоземельных элементов скандий, иттрий или лантан	– 0.1-0.5;
цинк	– остальное

Таким образом, предложенное изобретение позволяет получить покрытия стойкие к агрессивным атмосферам, а также против газовой коррозии, что объясняется структурными изменениями и улучшением защитных свойств продуктов коррозии сплавов.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Абдухоликова П.Н.

муаллифи ихтироъ *Хӯла дар асоси рух*

Ба ихтироъ нахустпатенти **№ TJ** 1115 **дода шудааст.**

Дорандаи нахустпатент Донишгоҳи Русию (Славянӣ) Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Аминова Н.А., Алихонова С.Ҷ., Одинаев У.Н., Якубов У.Ш., Илиев И.Ш.

Аввалияти ихтироъ 16.09.2019

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 16.09.2019

Аризаи № 1901352

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

14 октябри **с.** 2020 **ба кайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 19 сентябри **с.** 2019 **то** 19 сентябри **с.**2029

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқу имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

Республика Таджикистан

(19) TJ (11) 1115
(51) C22C 18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901352
(22) 16.09.2019
(46) Бюл. 164, 2020
(71) Российско-Таджикский (Славянский) университет (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Бердиев А.Э. (TJ); Абдухоликова П.Н. (TJ); Аминова Н.А. (TJ); Алихонова С.Дж. (TJ); Одинаев У.Н. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ); Идиев И.Ш. (TJ)
(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (TJ)

(54) Сплав на основе цинка

(56) (1) Патент РФ №2037550, С 23 С 18/04, 1995
(2) Цинковый сплав $ZnAl_4A$, ГОСТ 25140-93
(3) ГОСТ 25140-93 на цинковые сплавы.

(57) Изобретение относится к металлургии, а именно к сплавам на основе цинка, используемым в разных отраслях промышленности для изготовления деталей с повышенными требованиями к коррозионной стойкости, а также для коррозионно-стойких покрытий стальных изделий, наносимых методом горячего цинкования.

Предложен сплав на основе цинка, содержит, мас. в %:

алюминий	– 1-4
медь	– 0,5-1,5
элемент, выбранный из группы галлий, индий и таллий	– 0,5-1,0
цинк и примеси	– остальное

Технический результат изобретения является повышение коррозионной стойкости сплава при воздействии на него солевого тумана.

Предложенное изобретение позволяет получить покрытия стойкие в агрессивных атмосферных средах, а также против газовой коррозии, что объясняется структурными изменениями и улучшением защитных свойств продуктов коррозии сплавов.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Абдухоликова П.Н.

муаллифи ихтироъ *Ҳӯлаи рӯх*

Ба ихтироъ нахустпатенти **№ TJ** 1160 **дода шудааст.**

Дорандаи нахустпатент Донишгохи Русию(Славянӣ)-и Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Аминова Н.А., Алиханова С.Ч., Якубов У.Ш., Содикова С.С.

Аввалияти ихтироъ 27.11.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 27.11.2020

Аризаи № 2001485

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

25 майи **с.** 2021 **ба кайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 27 ноябри **с.** 2020 **то** 27 ноябри **с.** 2030

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқу имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1160**
(51) **МПК C22C 18/04**

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2001485
(22) 27.11.2020
(46) Бюл. 171, 2021
(71)(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (ТЈ)
(72) Ганиев И.Н. (ТЈ); Бердиев А.Э. (ТЈ); Абдухоликова П.Н. (ТЈ); Аминова Н.А. (ТЈ); Алиханова С.Дж. (ТЈ); Якубов У.Ш. (ТЈ); Содикова С.С. (ТЈ)

(54) **ЦИНКОВЫЙ СПЛАВ**

(56) [1] Патент РФ №2037550, С 23 С 18/04, 1995
[2] Цинковый сплав ZnAl4A, ГОСТ 25140-93
[3] ГОСТ 25140-93 на цинковые сплавы.

(57) Изобретение относится к металлургии, а именно к сплавам на основе цинка, используемым в разных отраслях промышленности для изготовления деталей с повышенными требованиями к коррозионной стойкости, а также для коррозионностойких покрытий стальных изделий, наносимых методом горячего цинкования. Предложен сплав на основе цинка, содержащий, мас.%:

алюминий	– 1-4
медь	– 0,5-1,5
элемент, выбранный из группы кальций, стронций, барий	– 0,05-1,0
цинк и примеси	– остальное

Технический результат - повышение коррозионной стойкости сплава при воздействии на него солевого тумана.

Таким образом, предложенное изобретение позволяет получить покрытия стойкие в агрессивных атмосферных средах, а также против газовой коррозии, что объясняется структурными изменениями и улучшением защитных свойств продуктов коррозии сплавов.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Абдухоликова П.Н.

муаллифи ихтирои *Тарзи хосил намудани хӯлахои ба коррозия устувори руху алюминий бо металлҳои ишкорӣ*

Ба ихтироъ нахустпатенти **№ TJ** 1260 **дода шудааст.**

Дорандаи нахустпатент Донишгохи Славянии Россия ва Точикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Алиева Л.З., Шарифзода Н.В., Аминова Н.А., Алихонова С.Ҷ., Якубов У.Ш.

Аввалияти ихтироъ 27.09.2021

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 27.09.2021

Аризаи № 2101593

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

10 майи **с.** 2022 **ба қайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 27 сентябри **с.** 2021 **то** 27 сентябри **с.** 2031

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуқу имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

(19) TJ (11) 1260
(51) МПК:C22C18/04

Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101593
(22) 27.09.2021
(46) Бюл. 183, 2022
(71)(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (ТЈ)
(72) Ганиев И.Н. (ТЈ); Бердиев А.Э. (ТЈ); Алиева Л.З. (ТЈ); Шарифзода Н.В. (ТЈ); Абдухоликова П.Н. (ТЈ); Аминова Н.А. (ТЈ); Алихонова С.Дж. (ТЈ); Якубов У.Ш. (ТЈ)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ЦИНКОВОАЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

(56) [1] Патент РФ 2147322, МПК С22С 18/04, опубл. 04.10.2000г.

[2] Патент РФ 2180014, МПК С22С 18/04, опубл. 27.02.2002г.

[3] Патент СССР №356306 МПК С22С 17/00, опубл. 25.01.1973г.

2

(57) Изобретение относится к области производства сплавов цветных металлов, в частности к разработке способа получения цинково-алюминиевых сплавов.

Сущность изобретения заключается в том, что расплавленный сплав цинка с алюминия нагревают до температуры 480-500 °С, затем в глубь расплава в завёрнутой алюминиевой фольге с помощью колокольчика вводят одного металла из группы лития, натрия, калия из расчёта 0,05÷1,0 мас.%, полученный расплав перемешивают и выдерживают 10-15 мин., а затем снимают шлак с поверхности полученного расплава и производят разливку изделий.

Таким образом, повышение коррозионной стойкости сплавов на 10% позволяет уменьшить массу изделий тоже на 10%.

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

НАХУСТПАТЕНТ

№ TJ 1268

БА ИХТИРОИ

Ҳӯлаи рӯх

Дорандаи нахустпатент Донишгохи славянии Россия ва Точикистон

Сарзамин Ҷумхурии Тоҷикистон

Муаллиф(он) Ғаниев И.Н., Бердиев А.Э., Алиева Л.З., Абдухоликова П.Н., Аминова Н.А., Алихонова С.Ҷ., Якубов У.Ш.

Аввалияти ихтироъ 31.08.2021

Таърихи рӯзи пешниходи ариза 31.08.2021

Аризаи № 2101588

Дар Феҳристи давлатии ихтироъхои Ҷумхурии Тоҷикистон 15 июни **с.** 2022 **ба кайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 31 августи **с.** 2021 **то** 31 августи **с.** 2031

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

Республика Таджикистан

(19) TJ (11) 1268
(51) МПК: C22C18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101588
(22) 31.08.2021
(46) Бюл. 184, 2022
(71)(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (TJ)
(72) Ганиев И.Н. (TJ); Бердиев А.Э. (TJ); Алиева Л.З. (TJ); Абдухоликова П.Н. (TJ); Аминова Н.А. (TJ); Алихонова С.Дж. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ)

(54) **ЦИНКОВЫЙ СПЛАВ**

(56) [1] Патент РФ №2037550, С 23 С 18/04, 1995
[2] Цинковый сплав ZnAl4A, ГОСТ 25140-93
[3] ГОСТ 25140-93 на цинковые сплавы.

(57) Изобретение относится к металлургии, а именно к сплавам на основе цинка, используемым в разных отраслях промышленности для изготовления деталей с повышенными требованиями к коррозионной стойкости, а также для коррозионностойких покрытий стальных изделий, наносимых методом горячего цинкования. Предложен сплав на основе цинка, содержащий, мас.%:

алюминий – 1-4
медь – 0,5-1,5
элемент, выбранный из группы литий, натрий, калий – 0,05-1,0
цинк и примеси – остальное

Технический результат - повышение коррозионной стойкости сплава при воздействии на него солевого тумана.

Таким образом, предложенное изобретение позволяет получить покрытия стойкие в агрессивных атмосферных средах, а также против газовой коррозии, что объясняется структурными изменениями и улучшением защитных свойств продуктов коррозии сплавов.

2