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

На правах рукописи

ШАРИФЗОДА Нурафшон Валихон

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

Научная специальность: 2.6.17. – Материаловедение (технические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор Бердиев Асадкул Эгамович

Душанбе – 2025

оглавление

	Стр.
введение	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК -	
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ (обзор литературы)	11
1.1. Свойства и область применения цинка и его сплавов	11
1.2. Теплоемкость цинка, алюминия, меди, свинца, титана, ниобия и	
ванадия.	12
1.3. Особенности окисления цинк - алюминиевых сплавов	23
1.4. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов	27
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи	32
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ	
СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВОГО	35
СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ	
2.1. Исследование микроструктуры и механических свойств цинкового	35
сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобия	
2.2. Теория методика и методика измерения теплоёмкости твердых тел в	41
режиме охлаждения	
2.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового	
сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном	46
2.4. Теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового	
сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ванадием	53
2.5. Влияние добавок ниобия на теплофизические и термодинамические	
свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5	57
2.6. Обсуждение результатов	64

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ	
ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ	67
И НИОБИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	
3.1. Схема установки и методика исследования кинетики окисления	67
сплавов и продуктов их окисления	
3.2. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5,	
легированного титаном	70
3.3. Влияние ванадия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4 -	79
1-2,5 в твердом состоянии	/0
3.4. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5,	85
легированного ниобием, в твердом состоянии	
3.5. Обсуждение результатов	93
ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА	
ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАНИЕМ ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И	96
НИОБИЕМ	
4.1. Материалы и методики исследования анодное поведение цинковых	96
сплавов	
4.2. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава	99
ЦАМСВ4-1-2,5, легированного титаном, в среде электролита NaCl	
4.3 Влияние добавки ванадия на коррозионно-электрохимическое	105
поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 в среде электролита NaCl	
4.4. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного	112
ниобием, в среде электролита NaCl	
4.5. Обсуждение результатов	118
выводы	123
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	125
ПРИЛОЖЕНИЕ	

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Надежность работы и срок службы изделий определяются в основном в результате либо превращениями в самом материале (старение), либо химическим взаимодействием материала с окружающей средой (коррозия) [1].

В зависимости от назначения изделия, условий его эксплуатации и планируемого срока службы требования к коррозионной стойкости материала могут меняться в широких пределах. Наличие у материала высокой коррозионной стойкости является необходимым критерием, удовлетворяющим требованиям эксплуатации [1].

Благодаря специфическим свойствам цинк и сплавы на его основе широко применяются для конструкционных целей, например, для изготовления литых протекторов, которые предназначены для защиты морских судов и металлических сооружений от коррозии [1–3].

Цинк занимает особое место среди металлов, применяемых в промышленности. Как конструкционный материал нелегированный цинк не нашел широкого применения, так как обладает недостаточно благоприятным комплексом механических, физических и технологических свойств. Однако дополнительное легирование цинка различными элементами существенно повышает вышеуказанные свойства и характеристики. Поэтому значительная часть цинка (до 20%) идет на приготовление цинковых сплавов, в которых основными легирующими компонентами являются алюминий и медь; широко используется цинк и для производства медных сплавов (латуни). В зависимости от марки цинк используют для цинкования стали, получения цинковых сплавов, изготовления цинковых полуфабрикатов, а также для получения цинковых соединений [1, 2].

Примерно 30% цинкового проката составляют цинковые листы общего назначения. Цинковые листы используют при изготовлении химических источников тока, оцинкованной посуды и др. Из цинковых листов

изготавливают печатные формы к ротационным машинам в полиграфической промышленности. Цинковые аноды применяют для оцинкования деталей гальваническим способом. Большое количество цинковых листов расходуется в строительстве на кровельные покрытия, на изготовление труб, сточных желобов [4, 5].

Наиболее широкое распространение цинк получил в качестве покрытия для предотвращения коррозии железа и сплавов на его основе (сталей). Для этой цели расходуется до 50 % получаемого промышленностью цинка. Цинкование - нанесение цинка или его сплавов на поверхность металлического изделия - применяется для защиты от коррозии стальных листов, проволоки, ленты, крепежных деталей, деталей машин и приборов, арматуры и трубопроводов [4, 5].

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 сплавам 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 проведённым нами спектральным анализом составляло 2,5 мас.%.

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 титана, ванадия и ниобия как легирующего компонента на физико-химические свойства сплавов серии ЦАМ. Имеются сведения о температурной зависимости термодинамических функций, легированных ЩЗМ сплавов Zn5Al и Zn55Al [8-12].

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы является разработка состава новых сплавов на основе нихкосортного цинка ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием, путем исследования их физико – механических, термодинамических, кинетических и анодных свойств, которые могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений, конструкций и изделий.

Для решения поставленной цели решеные следующие задачи:

- исследование механических, теплофизических свойств и изменений термодинамический функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием;

- изучение кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии с титаном, ванадием и ниобием и определение продуктов их окислений;

- исследование влиянии титана, ванадия и ниобия на электрохимические свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl;

 определение оптимального состава и сплавов на основе исследования их физико-химических свойств сплавов с целью дальнейшего использования в различных отраслях промышленности.

Научная новизна исследований:

установлена зависимость изменений термодинамических функции (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и теплоемкости от температуры и

содержания легирующих элементов: титана, ванадия и ниобия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5;

≻ выявлено, что с увеличением температуры теплоемкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием увеличивается, а значение энергии Гиббса сплавов уменьшается;

≻ показано, что с увеличением доли титана, ванадия и ниобия 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 титаном, ванадием и ниобием, в твердом состоянии, имеет тенденцию к увеличению;

➢ определена константа скорости окисления сплава, составившая 10⁻⁴ кг/м²⋅с⁻¹. Также показано, что цинковый сплав ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием окисляется согласно гиперболической закономерности;

▶ потенциостатическим И потенциодинамическим методами исследования установлено, что в условиях скорости развертки потенциала, коррозионностойкость исходного цинкового сплава равной 2 мВ/с, ЦАМСв4-1-2,5 возрастает от 10 до 20% при легировании его добавками титана, ванадия и ниобия в не более 1,0 мас.%. Это в свою очередь способствует уменьшению толщины защитного слоя, что позволяет сэкономить до 10% металла покрытия. 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 титаном к сплавам с ванадием и ниобием наблюдается уменьшение скорости коррозии сплавов (для сплавов с добавки).

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные

концентрации легирующих добавок (титана, ванадия и ниобия) 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 титаном, ванадием и ниобием защищены малыми патентами Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектами исследования являются цинковый сплав серии ЦАМСв4-1-2,5, а также металлические титан, ванадий и ниобий.

В качестве исходного материала использовали металлический цинк марки ЦЗ (ГОСТ 19424-97) с содержанием 2.5 мас. % свинца, алюминия марки А7 (ГОСТ 11069-2001), меди марки МО9995 (ГОСТ 859-2001), алюминиевые лигатур, содержащие по 2 мас.% титана, ванадия и ниобия.

Взвешивание шихты проводилось на аналитических весах APB-200 с точностью ±0.1·10⁻⁴ кг, с учётом угара металлов. Сплавы были получены в шахтной печи электрического сопротивления (типа СШОЛ) в тиглях из оксида алюминия при температурах от 500 до 860°С из указанных металлов. Во время исследования предварительно поверхности образцов из сплавов очищалось от образующегося оксида.

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

Исследования микроструктуры проводилось сплавов на металлографическом микроскопе NEOPHOT-31 при увеличении 400 крат; теплоемкость исследовалось в режиме «охлаждения»; окисление сплавов проводилось термогравиметрическим И рентгенофазовым (ДРОН-3.0) методами, анодное поведение сплавов потенциостатическим методам на (ПИ-50.1.1). Математическая обработка потенциостате 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 с титаном, ванадием и ниобием;

> влияние титана, ванадия и ниобия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5; определенные продукты их окисления;

≻ зависимости анодных характеристик цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием и скорости коррозии от концентрации легирующих компонентов, в среде электролита NaCl;

➢ составы сплавов с оптимальными добавками легирующих компонентов: титана, ванадия и ниобия, проявляющие максимальную коррозионностойкость, которые являются ценными материалами в производстве конструкционных материалов.

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. научно - практ. конф. «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан» (г. Душанбе, 22 декабря 2021 г.); Респ. научно - практ. конф. «Роль и использование достижений естественных, точных и математических наук в производстве», посвященной Дню науки (г. Душанбе, 14 апреля 2023 года); Межд. научно – практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: проблемы и перспективы» (г. Дангара, 28-29 апреля 2023 года); Всероссийской научно - практ. конф. «Химия. Экология. Урбанистика» с международным участием (г. Пермь, 19-21 апреля 2023 г.);

Междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы технических, точных и математических наук», посвященной двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)» и объявления 2022-2026 годов «Годами развития промышленности» (г. Бохтар, 17-18 мая 2024 г.); Межд. научно-практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в связи с образования и производства», посвященной 20 - летию изучения и развития естественных, математических и точных наук на 2020-2040 (г. Дангара, 26-27) апреля 2024 г.); Межд. научно-практ. конф. «Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны», посвященной стратегической задачи индустриализации реализации страны И провозглашению 2020-2040 годов «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (г. Душанбе, 24-25 мая 2024 г.); Межд. научно-практ. конф. «Роль естественно-математических и точных наук в развитии инновационных технологий и цифровой экономики» (г. Дангара, 2 – 3 мая 2025 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 14 научных работ, из них 5 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и 8 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четыре главы и приложения, изложена на 148 страницах компьютерного набора, включает 54 рисунков, 37 таблиц, 158 библиографических наименований.

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

1.1. Свойства и области применения цинка и его сплавов

В настоящее время практически во всех промышленно развитых странах ощущается большой дефицит в цветных металлах. Поэтому необходим научно обоснованный подход к выбору и рациональному применению металлов, в том числе цинка и его соединений.

Наиболее общее представление о свойствах цинка и возможных изменениях этих свойств дает открытый Д.И. Менделеевым фундаментальный закон, устанавливающий периодическое изменение свойств химических элементов. Согласно этому закону свойства элементов и металлов, в частности, определяются электронной структурой атомов [13, 14]. Именно величиной заряда ядер атомов обусловлено место, занимаемое каждым металлом в периодической системе.

Деление элементов на металлы и неметаллы является условным. Однако следует отметить, что металлические свойства возрастают с повышением массы атома и с ростом числа электронных оболочек. Согласно электронному строению $(1s^2 2s^2 2p^6 3p^6 3d^{10} 4s^2)$ цинк является типичным металлом, находящимся в побочной подгруппе второй группы в системе элементов. Он имеет степень окисления +2, т.е. в химических соединениях является двухвалентным ионом. Это связано с тем, что для отрыва третьего электрона необходима большая энергия:

$$\operatorname{Zn}^{0} \xrightarrow{9,39 \ \mathfrak{sB}} \operatorname{Zn}^{+} \xrightarrow{17,96 \ \mathfrak{sB}} \operatorname{Zn}^{2+} \xrightarrow{37,9 \ \mathfrak{sB}} \to \operatorname{Zn}^{3+} \xrightarrow{62 \ \mathfrak{sB}} \operatorname{Zn}^{4+}$$

Постоянная валентность цинка, равная двум, как видно, обусловлена максимальной заполненностью d-слоя и высоким значением потенциала ионизации: $Zn^{2+} \rightarrow Zn^{3+}$.

Согласно современным представлениям, процесс ионизации металла протекает стадийно: скорости отрыва электрона на каждой стадии могут быть неодинаковыми. При растворении цинка в электролитах (например, при

коррозии в водных растворах), если принять во внимание указанные выше величины энергии ионизации, можно ожидать образование сначала одновалентного иона цинка, затем двухвалентного. Экспериментально же удается определить только Zn^{2+} . Показанные свойства, а также приводимые ниже физические свойства цинка позволяют отнести его к непереходным элементам [13, 14].

Положением цинка в периодической системе элементов, определенным изначально по его атомной массе, равной 65,37, обусловлен целый ряд присущих только ему свойств – физических и химических, о которых речь пойдет ниже.

1.2. Теплоемкость цинка, алюминия, меди, свинца, титана, ниобия и ванадия

Теплоёмкость цинка. При нормальном давлении вплоть до $T_{n\pi} = 692,73K$ цинк имеет г.п.у. структуру решетки с периодами при 298K: a = 0,26649 нм и с = 0,49468 нм (отношение с/а – 1,856 заметно выше идеального для г.п.у. решетки значения, равного 1,633) [15, 16]. Более поздние работы [15, 17] дают значения: a = 0,26635 нм и с = 0,36351 нм при 273K.

Цинк обладает существенной анизотропией линейного теплового расширения (рисунок 1.1) Температурная зависимость плотности цинка, полученная расчетным путем, приведена в таблице 1.1. Структура поверхности Ферми цинка изучена достаточно хорошо, в её основе лежит поверхность Ферми для свободных электронов в г.п.у. двухвалентном металле, хотя отклонение отношения параметров решетки от идеального значения, а также спин-орбитальное взаимодействие приводят к некоторым заметным новым особенностям [15, 18, 19].

Зависимость удельной теплоемкости цинка от температуры является типичной для простых металлов. Выше температуры Дебая теплоемкость слабо зависит от температуры, несколько возрастая в основном из-за

ангармоничных вкладов. Коэффициент электронной теплоемкости цинка $y_e = 0,633 \text{ мДж/(моль·K²)} [15, 18].$



Рисунок 1.1. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения цинка [15, 19].

Таблица 1.1

Т, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг•К)	а·10 ⁶ , м²/с	λ, Вт/(м·К)	р·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 ₁	-	480,3	-	-	-
800	-	480,3	15,8	55	37,5
1000	6,57	480,3	-	67	-

Теплофизические свойства цинка [15-20]

Теплопроводность цинка в твердом состоянии имеет отрицательный температурный коэффициент, положительный – в жидке и носит электронный характер. При этом, электронная компонента в пределах 10-15% совпадает с общей уже в рамках стандартного закона. Погрешность значений оценивается в 3% при комнатных температурах и возрастает до 10-15% при повышении температуры. Отсутствие сведений об анизотропии теплопроводности указывает на предварительный характер имеющихся данных [15, 21].

Теплоёмкость алюминия. Около температуры плавления и при давлении алюминий обладает г.ц.к. [15-17]. стандартном структуру Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) алюминия от имеет стандартный для металлов характер температуры с сильно выраженной нелинейностью ниже и более слабым ростом выше неё. С приближением к температуре плавления заметно наблюдается небольшое возрастание [13].

На рисунке 1.2 и в таблице 1.2 представлены сведения о теплоемкости алюминия [15, 17-22].



Рисунок 1.2. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) алюминия: 1 – [24], 2 – [25], 3 – данные [20] от температуры Дебая (θ_D).

Пересекая в области θ_D^0 классическое значение 3R теплоемкость увеличивается с приближением температуры к точке плавления, затем наблюдается слабо выраженный скачок и Cp*/3R - 1,23. Коэффициент электронной теплоемкости алюминия $\gamma_e=1,35$ мДж/(моль-K²) [15]. Температурная зависимость удельного электросопротивления алюминия имеет протяженный линейный участок (примерно от 150 до 600К) и возрастает при приближении к точке плавления (таблица 1.2).

Таблица 1.2

	d	Cp,	α·10 ⁶ ,	λ,	ρ·10 ⁸ ,	T /T
Т, К	г/см ³	Дж/(кг•К)	м ² /с	Вт(м∙К)	Ом · м	L/L_0
50	-	-483,6	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2,725	800,2	228	300,4/302	0,442/0,440	-
200	2,715	903,7	109	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	951,3	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,6	991,8	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	1036,7	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1090,2	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1153,8	78,4	224,4/225	7,350/7,322	0,96
800	2,560	1228,2	73,6	220,4/218	8,700/8,614	0,97
900	2,550	1153,8	69,2	217,6/210	10,18/10,005	0,99
910	2,368	1228,2	68,0	217,7/208	10,74*3/10,565	1,06
933	2,350	1255,8	35,2	98,1-	-24,77-25,88	1,06
1000	2,290	1176,7	36,4	100,6-	-28,95	1,04
1100	-	1176,7	39,5	106,4-	-31,77	-
1200	-	1176,7	42,4	-	-34,40	-
1400	-	1176,7	44,8	-	-36,93	-

Теплофизические свойства алюминия [15, 17-22]

Приведенные в таблице 1.2 результаты [15, 17-22] необходимо отнести к алюминию чистотой 99,999%, которые охарактеризованы

погрешностью в 1% ниже 400 К, 2% в интервале - 400 К-Т_{пл} и 3% – в жидком состоянии металла.

Теплоёмкость меди. На рисунке 1.3 и в таблице 1.3 представлены сведения об удельной теплоёмкости меди. Данная зависимость обусловлен в основном ангармонизмом ($C_p - C_V$) (согласно расчётам [26]) C_p/C_V вблизи точки плавления достигает 20%. Коэффициент электронной теплоёмкости меди $\gamma e=0,688$ мДж/(моль·K²) [17].



Рисунок 1.3. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Ср) меди: 1- [19]; 2 – [27]; Сv-расчёт [26]; 3 – температура Дебая [28].

Теплоёмкость свинца. При нормальном давлении вплоть до T_{nn} =600,7 К свинец имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом а=0,49502 нм при 298 К [14]. При линейном расширении свинца его температурный коэффициент насыщается выше Θ^0_D и 2 Θ^0_D =900 К уже прослеживается слабая зависимость от температуры, что свойственно нормальным металлам [29, 30]. Плотность указанного металла, рассчитанная по данным работ [30], приведена в таблице 1.4.

Т, К	d, г/см ³	Ср, Дж/кг•К	α·10 ⁶ , м²/с	λ, Βτ	∕м∙К
50	-	-		1245	-
100	-	-		480	_
200	-	-	131*	412	_
300	8.945	386.0	116	100.5	403*2
400	8.878	397.5	112	390.1	392 ^{*2}
500	8.645	406.0	105	384.5	385 ^{*2}
600	8.790	415.5	102	375.7	378 ^{*2}
700	8.750	424.6	96.8	367.8	371 ^{*2}
800	8.695	430.8	94.2	359.4	364 ^{*2}
900	8.664	440.3	91.5	354.7	357 ^{*2}
1000	8.610	449.0	89.1	348.2	350 ^{*2}
1100	8.525	462.4	83.5	335.9	345 ^{*2}
1200	8.496	479.5	79.7	326.2	336 ^{*2}
1300	8.405	505.0	74.1	321.0	330 ^{*2}
1357.6 _s	8.375^{*1}	523.5 ^{*1}	71.8^{*1}	316.5 ^{*1}	-
1357.6 ₁	8.100^{*1}	515.8 ^{*1}	44.2^{*1}	176*1	-
1400	7.982	515.8	42.9	176	-
1600	7.967	515.8	17.5	182	-
*1Данные	требуют уто	очнения. ^{*2} Дани	ные [27]		

Теплофизические свойства меди [15]

Температурная зависимость теплоемкости свинца (рисунок 1.4) имеет обычный для простых металлов вид. В области Θ^0_D зависимость пересекает классическое значение $3R_{.}$ Далее, как видно из рисунка, кривая с повышением температуры слабо и приблизительно линейно возрастает. Это можно объяснить влиянием ангармонического и электронного вкладов. Вблизи точки плавления теплоемкость достигает значения 1,21.3R.

Теплоемкость свинца при плавлении возрастает еще на 3 % скачком, но в жидком его состоянии с повышением температуры несколько уменьшается. Для свинца, авторами работы [30], получено значение коэффициента электронной теплоемкости γ_e=3,13 мДж/(моль·K²).

Таблица 1.4

ти	d,	Cp,	$\alpha \cdot 10^{8}$	λ,	, Вт/(м	•К)	ρ·10 ⁸ ,	т /т
Ι, Κ	Γ/cM^3	Дж/(кг∙К)	м ² /с	1	2	3	Ом·м	L/L0
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
200	11,435	123,2	24,3	36,5	36,7	36,22	13,639	1,04
300	11,340	127,5	24,3	35,1	35,3	34,54	21,350	1,02
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 ₁	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

Теплофизические свойства свинца [16, 29-30]



Рисунок 1.4. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Ср) свинца [30].

Теплоёмкость титан до 1155 К обладает г. п. у. структурой решетки с периодами при 298 К: a = 0,29511 нм, c = 0,46843 нм. Выше $T_{\alpha-\beta} =$

1155 К он имеет о. ц. к. структуру с периодом *a* = 0,33065 нм при 1173 К; *T*_{*nл*} = 1944 К [16, 18].

В таблице 1.5 приведены значения плотности титана при высоких температурах, полученные расчетным путем на основании данных о тепловом расширении из обзоров [19, 32] и плотности при комнатной температуре.



Рисунок 1.5. Температурная зависимость удельной теплоемкости (Cp) титана 1- [18], 2 - [32], 3 - Cp = K/(ad)

Сведения о теплоемкости титана подробно проанализированы и обобщены в справочнике [32] (рис. 1.5 и табл. 1.5). Отметим, что λ-аномалия в районе структурного перехода представляется недостаточно достоверной (обычно подобного типа аномалии вызваны погрешностями, связанными с дифференцированием энтальпийных температурных зависимостей, либо влиянием теплоты фазового перехода).

На рис. 1.5 показана зависимость теплоемкости, ожидаемая из поведения теплопроводности, температуропроводности и плотности $C_P = \lambda/(ad)$; выше $T_{nn.} C_p^*/3R \approx 2$. Коэффициент электронной теплоемкости титана $\gamma_e = 3,52 \text{ мДж/(моль·K^2)}$ [17].

Теплоёмкость ванадий. Ванадий, как и металлы является классическим тугоплавким металлом и имеет много общих черт в кристаллической и электронной структуре и температурных зависимостях кинетических свойств.

Т, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг·К)	α·10 ^{8,} м²/c	λ, Вт/(м·К)	р·10 ⁸ , Ом∙м	(L/Lo)Cp
100	_	-		-	8,3	_
200	-	-	_	-	26,6	-
300	4,50	530,8	9,3	22,3	48,3	1,36
400	4,49	555,5	8,3	20,7	63,2	1,34
500	4,47	576,2	7,6	19,7	81,5	1,32
600	4,46	604,7	7,3	19,7	99,3	1,32
700	4,45	626,8	7,1	19,8	116,1	1,32
800	4,43	637,0	7,0	19,8	131,2	1,32
900	4,42	647,8	6,9	19,8	143,0	1,28
1000	4,40	646,9 ^{*1}	6,9	19,6	152,1	1,21
1156α	4,37	666,9 ^{*1}	6,9	20,1	161,5	1,15
1156 _β	4,38	663,7*1	8,3	23,9	146,3	1,05
1200	4,37	729,1*1	8,8	27,7	147	1,10
1400	4,35	799,8	8,3	30,9	151	1,1
1600	4,32	854,1	8,8	33,1	156	1,1
1800	4,29	799,8	9,0	22,3	160	1,1
1944 _s	4,26	854,1	9,1	20,7	164	-
1944 ₁	4,12*2	989,2	-	-	168	-
2000	-	989,2	-	-	-	-

Теплофизические свойства титана [17, 18, 32-34]

^{*1}Данные получены пересчетом $Cp = \lambda/(a \cdot d)$. ^{*2} Данные [35].

Ванадий имеет о. ц. к. кристаллическую структуру решетки с периодом a = 0,30282 нм при 303 К [14], $T_{nn} = 2220$ К [18].

На рис. 1.6 и в табл. 1.6 представлены данные, обобщенные в справочнике [18]. Теплоемкость пересекает «классическое» значение Дюлонга - Пти *3R* в районе температуры Дебая и далее несколько превышает

его (плато простирается до 2,5 - 3,0 Θ^0 _D, но при более высоких температурах быстро возрастает, и, почти не изменяясь при плавлении, достигает значения в 1,8 раза превышающего *ЗR*. Коэффициент электронной теплоемкости ванадия $\gamma_e = 9,82 \text{ мДж/(моль·K}^2)$ [17].



Рисунок 1.6. Температурная зависимость удельной теплоемкости (*Ср*) ванадия [18].

Теплоёмкость ниобий. Ниобий имеет о. ц. к. структуру решетки с периодом a = 0,33005 нм при 298 К, его $T_{пл.} = 2750$ К [16, 18].

Сведения о тепловом расширении ниобия имеются в обзорах [19, 36] и в работе [37]. Исследования теплового расширения ниобия Петуховым с соавторами [37] проводились на кварцевом дилатометре, чистота материала составляла 99,90%; измерения выполнялись с помощью оптического компаратора в интервале температур 1200 - 2000 К. Отличие результатов измерения в данной работе от данных [19, 36] составляет ~13 %, что может быть объяснено отличием химического состава используемых материалов.

Таблица 1.6

T 1	U		F10	22	24	201
Геппофизические с	воиства	ваналия	$\mathbf{I}\mathbf{I}\mathbf{X}$	うう	34	- X I
i ensie quisti i eentie e	bonerba	Бападпл	L10,	$\mathcal{I}\mathcal{I},$	5 ,	50]

тν	d,	Ср	$\alpha \cdot 10^{8}$	λ,	ρ·10 ⁸ ,	Ом·м	$(I/I_{o})C_{n}$
1, K	г/см ³	Дж/(кг∙К)	м ² /с	Вт/(м·К)	[38]*1	[38] ^{*2}	(L/L0)Cp
100	-	-	-	-	4,01	4,01	-
200	-	-	12,1	-	12,43	12,43	-
300	6,10	481,1	10,4	30,5	20,21	20,21	0,84
400	6,08	503,3	10,1	30,9	28,0	28,0	0,86
500	6,07	518,2	10,1	31,8	34,8	34,9	0,88
600	6,05	531,1	10,2	32,8	41,1	41,2	0,90
700	6,03	543,6	10,4	34,1	47,2	47,4	0,94
800	6,01	556,5	10,6	35,5	53,1	53,4	0,95
900	5,99	5,99	570,2	10,8	36,9	58,7	59,1 0,96
1000	5,97	584,8	11,2	39,1	64,1	64,6	1,00
1200	5,92	617,4	11,6	42,4	73,8	74,5	1,05
1400	5,88	654,7	11,5	44,3	83,2	84,2	1,06
1600	5,83	696,9	11,5	46,7	92,3	93,7	1,08
1800	5,77	744,0	11,4	48,9	100,9	102,7	1,11
2000	5,71	796,2	11,2	50,9	108,7	111,0	1,12
2020 _s	-	859,5	13,3 * ³	59 * ³	115,6 *5	118,5 *5	1,27 *3
2020 ₁	5,49*4	895,1	10,5*3	45 ^{*3}	-	135,1*5	1
2400	-	895,1	-	-	-	137,6	-
2600	-	895,1	-	-	-	140,4	-
3000	-	-	-	-	-	146,4	-
4000	-	-	-	-	-	166,8	-

*1 и *2 Значения, не скорректированные и скорректированные на тепловое расширение, соответственно. *3 Данные требуют уточнения. *4 Данные работы [35]. *5 В работе [38] приводится значение при температуре плавления $T_{nn} = 2202$ К.

Плотность ниобия рассчитывалась по данным о ТКЛР [19, 36, 39]. Значение плотности при 293 К d = 8.57-103 кг/м³. Расчетные значения высокотемпературной плотности приведены в табл. 1.7.

Сведения о теплоемкости ниобия, обобщенные в справочнике [18], приведены на рис. 1.7.



Рисунок 1.7. Температурная зависимость удельной теплоемкости (*Ср*) ниобия: 1 - [18]; 2 - [39].

Отметим, что при плавлении она изменяется незначительно, а в жидком состоянии в 1,7 раза больше классического значения 3R. Коэффициент электронной теплоемкости ниобия $\gamma_e = 7,80$ мДж/(моль·K²) [39].

1.2. Особенности окисления цинк - алюминиевых сплавов [42-51]

Авторами Алиевым Дж.Н., Ганиевым Н.И., Обидовым З.Р. изучены кинетические особенности окисления твердых цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных титаном, в количествах: 0.005; 0.01; 0.05; 0.1; 0.3 мас.%. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов системы Zn55Al-Ca приведены в табл. 1.8 [43-46, 49-51].

Кинетика окисления исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в твердом состоянии исследована при температурах 573, 598 и 623К. Сформировавшаяся оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-

видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чем свидетельствует рост скорости окисления от времени и температуры (табл. 1.8) [43-46, 49-51].

Таблица 1.7

	d,	Cp,	α·10 ⁸ ,	λ,	ρ·10 ⁸ ,	
Ι, Κ	г/см ³	Дж/(кг•К)	м ² /с	Вт/(м·К)	Ом·м	(L/L0)Cp
100	-	-	-	-	4,2	-
200	-	-	24,5	-	9,71	-
300	8,57	263,0	23,7	53,5	14,7	1,07
400	8,55	274,2	23,5	55,1	19,5	1,09
500	8,53	280,3	23,9	57,1	23,8	1,11
600	8,51	284,8	23,9	57,9	27,7	1,09
700	8,49	288,8	23,9	58,6	31,4	1,07
800	8,47	292,7	24,0	59,5	34,9	1,06
900	8,45	296,9	24,2	60,8	38,2	1,06
1000	8,43	301,1	24,5	62,2	41,6	1,06
1200	8,38	310,8	24,7	64,3	47,9	1,06
1400	8,32	322,1	25,0	70,0	54,0	1,06
1600	8,26*1	335,0	25,0	69,2	60,0	1,06
1800	8,20*1	349,7	25,0	71,7	65,9	1,07
2000	8,14*1	366,1	24,6	73,3	71,8	1,07
2200	8,08*1	384,3	24,0	74,5	77,6	1,07
2400	8,02	404,3	24,0	77,8	83,3	1,1
2600	7,96*1	426,1	21,7	73,6	89,0	1,1
2750 _s	-	443,6	24*2	85 ^{*2}	92,0	$1,2^{*2}$
2750	7,58 ^{*3}	449,9	18,0*2	65 ^{*2}	109	1*2
2800	-	449,9	17,8*2	-	-	-

Теплофизические свойства ниобия [18, 33, 34, 39-42]

Окисление сплава Zn55Al, содержащего 0.005 и 0.01 мас.% кальция, в твердом состоянии характеризуется более растянутым процессом формирования оксидной плёнки во времени на начальном этапе окисления. Скорость окисления изученных сплавов в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Истинная скорость окисления данных сплавов, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, составляет $3.85 \cdot 10^{-4}$ и $4.98 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно при температуру 598K, кажущаяся энергия активации окисления, составляет 98.15 и 76.62 кДж/моль, (табл. 1.8) [43-46, 49-51].

Таблица 1.8

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Zn55Al, легированного титаном [43-46, 50, 51]

Содержание кальция в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁻⁴ , кг·м ⁻² ·сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
	573	230	
	598	2.77	
	623	321	
	573	2.92	
	598	3.85	-
	623	4.81	
	573	3.13	
	598	4.98	
	623	5.01	
	573	338	
	598	430	
	623	5.47	
	573	4.12	
	598	522	
	623	635	
	573	4.65	
	598	5.55	
	623	6.67	

Кинетика окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных стронцием и барием. В работах авторов Д.Н. Алиева, И.Н. Ганиева, З.Р. Обидова приведены результаты исследования процесса окисления твёрдых сплавов Zn5Al-Sr (Ba) и Zn55Al-Sr (Ba). Были получены сплавы в широком интервале концентрации. Кинетика окисления указанных сплавов в твердом состоянии исследована при температурах 573, 598 и 623К. По результатам исследования построены изохроны окисления сплава Zn55Al, содержащего различные концентрации стронция, которые представлены на рис. 1.8 [47-51].

Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры и увеличением содержания стронция, как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере (кривая 1), так и при 20 -минутной выдержке (кривая 2). Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение кажущейся энергии активации с ростом концентрации стронция [48-51].



Рисунок 1.8. Изохроны окисления (573К) цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного стронцием [48-51].

Авторы Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиев и З.Р. Обидов изучали продукты окисления, исследованных цинк - алюминиевых сплавов, содержащих ЩЗМ, что показало на образование как простых оксидов ZnO, AI₂O₃, CaO, SrO,

ВаО, так и оксидов сложного состава Al_2O_3 -ZnO, $Al_2O_3 \cdot CaO$, $Al_2O_3 \cdot SrO$ и $Al_2O_3 \cdot BaO$ [43-51].

Таблица 1.9

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твердых цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания кальция,

~	Содержание	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					ΙЬ			
Сплан	ЩЗМ в сплаве, мас.%		Содержание добавки, мас.%							
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.3			
	-	16532	-	-		-	-			
	Ca	-	149.40	123.63	10436	87.60	68.92			
	Sr	-	14535	118.42	102.53	82.94	64.72			
	Ba	-	139.40	11228	9235	77.87	6025			
	-	14024	-	-	-	-	-			
	Ca	-	98.15	76.62	66.75	41.80	32.42			
	Sr	-	96.68	7222	64.81	36.56	29.05			
	Ba	-	91.95	70.60	6127	34.85	28.18			

стронция и бария [43-51]

В целом, по данным экспериментальных исследований кинетики окисления твердых цинк-алюминиевых сплавов, легированных ЩЗМ, установлено, что с повышением содержания кальция, стронция и бария от 0.005 до 0.3 мас.% окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличивается. При переходе от сплавов с кальциями к барию наблюдается уменьшение величины кажущейся энергии активации сплавов, что в целом согласуется с изменением свойств чистых ЩЗМ в пределах подгруппы кальция (табл. 1.9) [43-51].

1.3. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов [52-71]

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

Результаты работы авторов Обидова З.Р., Алихановой С.Д. и Ганиева И.Н. в виде зависимости скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от концентраций элементов подгруппы церия и кальция, в среде электролита NaCl с содержанием 0.03 и 3%, представлены в таблицах 1.10 и 1.11. Показано, что с увеличением содержания легирующих компонентов в исходных сплавах Zn5Al и Zn55Al скорость коррозии снижается в среде электролита NaCl. Как у исходного сплава, так и у легированных сплавов скорость электрохимической коррозии с увеличением концентрации NaCl растет (таблицы 1.10 и 1.11) [52-71].

Анализируя данные, полученные авторами Обидовым З.Р., Алихановой С.Д. и Ганиевым И.Н. в результате потенциостатического исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием, празеодимом и неодимом, которое проводилось в среде электролитов 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCI, 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH со скоростью развёртки потенциала 2мB/с на потенциостате ПИ-50.1.

Таблица 1.10

Зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания элементов

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии (К, г/м ² ·ч) в среде 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	I	I	-	I	
Ca	I	0.65	0.60	0.56	0.68	-	0.67	0.64	0.63	0.78	
Sr	I	0.56	0.47	0.45	0.52	-	0.58	0.50	0.55	0.67	
Ba	I	0.67	0.67	0.58	0.72	-	0.70	0.65	0.65	0.83	
Ce	I	0.47	0.44	0.41	0.56	-	0.56	0.51	0.48	0.63	
Pr	-	0.52	0.48	0.46	0.61	-	0.60	0.57	0.55	0.69	
Nd	-	0.55	0.52	0.50	0.67	-	0.62	0.58	0.57	0.75	

подгруппы кальция и церия, в среде электролита NaCl [52-71].

Сплавы с добавками ЩЗМ, изученные в течение одного часа в трех исследуемых средах NaCl, показали смещение потенциалов в области положительных значений во всех изученных группах, что подтверждает образование защитной оксидной плёнки, заканчивающееся через 30-40 минут с начала процесса, и мало зависящее от химического состава сплавов; легирование сплавов незначительными количествами (0.005-0.05 мас. %) ЩЗМ слвигает церия, празеодима, неодима И потенциалы питтингообразования (Е_{по.}) и свободной коррозии (Е_{св.кор.}) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в область положительных значений. Однако при увеличении концентрации добавок к сплавам до 0.5 мас% потенциал свободной коррозии сдвигается в отрицательную сторону. Данная закономерность отмечалась во всех изученных средах (щелочных, нейтральных и кислых) [55].

Таблица 1.11

подгруппы кальция и церия, в среде электролита NaCl [52-71]												
NI I	Скорость коррозии (К, г/м ² ·ч) в среде электролита NaCl											
Легирующий компонент сплава Zn55A	0.03% NaCl						3% NaCl					
	Содержание добавки, мас.%											
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1		
_	0.220	_	-	-	-	0.271	_	-	-	_		
Ca	-	0.168	0.154	0.146	0.176	-	0.190	0.183	0.183	0.220		
Sr	-	0.154	0.132	0.095	0.124	-	0.168	0.154	0.124	0.205		
Ba	-	0.183	0.176	0.176	0.190	-	0.219	0.205	0.190	0.242		
Ce	-	0.146	0.124	0.103	0.154	-	0.161	0.139	0.117	0.183		
Pr	-	0.154	0.132	0.110	0.161	-	0.168	0.146	0.124	0.197		
Nd	-	0.161	0.139	0.117	0.168	-	0.176	0.154	0.132	0.197		

Зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания элементов

Показано, что дальнейший рост содержания легирующих компонентов незначительно повышает скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, однако не выше скорости коррозии исходных цинк-алюминиевых

сплавов (таблицы 1.10 и 1.11); при анализе влияния легирующих добавок (Са, Sr, Ba) показано, что в сплаве Zn5Al с добавками ЩЗМ, значения потенциалов репассивации, питтингообразования и свободной коррозии снижаются, а при легировании титаном, стронцием и барием сплава Zn55Al - растут во всех изученных средах NaCl [55]; в подгруппе церия и кальция более легирующий эффект проявляют церий и стронций, отмечено, что их добавки к сплавам снижает скорость коррозии и плотность тока (таблицы 1.10, 1.11 и рисунок 1.11) [55]; определено, что легирование сплавов РЗМ цериевой подгруппы (0.005-0.05 мас.% Се, Pr, Nd) снижают в 2-3 раза скорость коррозии по сравнению с исходными сплавами Zn5Al и Zn55Al (рис. 1.9, 1.10 [52-71].



Рисунок 1.9. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ (г·м⁻²·ч⁻¹) сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05 мас.% церия (2), празеодима (3) и неодима (4) от pH среды [61-71].



Рисунок 1.10. Зависимость скорости коррозии *К*·10⁻³ (г·м⁻²·ч⁻¹) сплава Zn55Al (1), содержащего по 0.05 мас.% церия (2), празеодима (3) и неодима (4) от pH среды [61-71].



Рисунок 1.11. Зависимость скорости коррозии *К*·10⁻³ (г·м⁻²·ч⁻¹) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% элементов подгруппы кальция и церия от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.3%-ного NaCl [61-71].

Таким образом, в результате проведённых исследований авторами Обидовым З.Р., Алихановой С.Д. и Ганиевым И.Н. анодного поведения легированных церием, празеодимом и неодимом цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, в щелочной - 0.001н (pH=10) NaOH; нейтральной - 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой - 0.001н (pH=3) HCl средах выявлено, что легирующие добавки в пределах 0.005-0.05 мас.% улучшают анодную стойкость исходных сплавов. Скорость коррозии легированных сплавов в 2-3 раза ниже исходных сплавов Zn5Al, Zn55Al, и их возможно применять в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений [61-71].

1.4. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

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 [72-75].

В работе [75, 76] сообщается 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 [75, 76].

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 [75, 77-79].

Цинковые покрытия, легированные редкими элементами, получают в настоящее время все более широкое применение [80]. Их незначительное содержание (0.001-0.01%) позволяет существенно повысить коррозионную стойкость цинковых покрытий и улучшить их механические свойства.

Таким образом, алюминий и цинк создают уплотненный слой продуктов коррозии, значительно большее 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 авторами Обидовым З.Р., Алихановой С.Дж., Ганиевым И.Н. и Алиевым Дж. На основе 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 с титаном, ванадием и ниобием.

Широкое применение сплавов на основе цинка в различных областях промышленности требует проведение систематических исследований физико-химических свойств с титаном, ванадием и ниобием сплава ЦАМСв4-1-2,5. Обзор литературы свидетельствует, что теплофизические, термодинамические, кинетические и анодные свойства сплава ЦАМСв4-1-2,5 с указанными переходными металлами практически не изучены.

Из вышеизложенного что исследование удельной следует, теплоёмкости термодинамических функций, И изменений кинетики ЦАМСв4-1-2,5, окисления анодного поведения цинкового сплава И легированного титаном, ванадием и ниобием, которое может применяется в качестве анодных покрытий металлических изделий и конструкций, и установление закономерностей их изменений, является актуальной задачей и имеет фундаментальный и прикладной характер.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

2.1. Исследование микроструктуры и механических свойств цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием

Наибольшее применение в промышленности, науке и быту находят металлические материалы – железоуглеродистые сплавы (стали и чугуны), цветные металлы (алюминий, медь, свинец, сурьма, цинк) и их сплавы, структура и свойства которых зависят от многих факторов: химического состава, способов получения, термической обработки и т. д. Свойства металлов и сплавов определяются их внутренним строением – структурой. Для изучения строения металлов и сплавов используют различные методы исследований: макроструктурный анализ, микроструктурный анализ, рентгеноструктурный анализ и др. [81, 82].

Наиболее распространенным методом является микроструктурный анализ, который заключается в исследовании структуры металлов и сплавов при помощи микроскопов с различными увеличениями. Он позволяет увидеть структуру металлических материалов – различные фазы, зерна, неметаллические включения и т. д., а также провести их количественную оценку [81, 82].

Техника измерения твердости по Бринеллю. Твердость материалов их свойство сопротивляться пластическим деформациям при внедрении в них более твердого материала. Твердость материала испытывается при статическом характере вдавливания в него конуса, шарика или пирамиды [85].

Наиболее широко применяется метод определения твердости по Бринеллю. Этот способ определения заключается в вдавливании стального шарика диаметром D в поверхность испытуемого образца под действием

нагрузки Р. После снятия нагрузки на поверхности образца остается отпечаток.

Число твердости по Бринеллю (НВ) определяется как величина нагрузки Р, приложенной к шарику, на площадь поверхности сферического отпечатки:

$$HB = \frac{P}{F}$$

где *F* -площадь поверхности отпечатка.

Диаметр шарика выбирают в зависимости от толщины изделия (Д = 10; 5; 2,5 мм). Нагрузку Р выбирают в зависимости от диаметра шарика и измеряемой твердости. При Д-10мм; Р- 30000 Н, время - 10 секунд.

Величину твердости определяют по приложенной к прибору нагрузке по таблице в зависимости от диаметра отпечатки, а не по формуле.

Образец с нанесенными тремя отпечатками снимается с предметного столика пресса Бринелля. Измерение диаметров отпечатков производится с помощью специального отсчетного микроскопа на лабораторном столе. Правильные размеры отпечатка будут получены только в том случае, если отсчетный микроскоп точно настроен. Диаметр каждого отпечатка измеряется в двух взаимно перпендикулярных направлениях, и затем подсчитывается средний размер диаметра, по которому и определяется твердость испытуемого материала.

В рамках данной работы для определения твердости применяли механический пресс типа ТШ-2.

Результаты исследования твердости по Бринеллю цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием приведена в таблице 2.1. Испытанию подвергались образцы толщиной 10мм, диметром 14мм.

Между твердостью по Бринеллю и пределом прочности цинковых сплавов существует приближенная зависимость

$\sigma_{\rm B} = \kappa \cdot HB$, Πa ,

где, к= 0,09 для сплавов цинка.
Добавки небольших количеств титана, ванадия и ниобия оказывает благоприятное влияние на микротвердость из-за измельчения микроструктуры сплавов. Титан являются наиболее эффективными добавками в плане увеличения твердости. Имеется линейная корреляции между их количествами и твердостью.

Таблица 2.1

Твердость и расчетная прочность цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием [85]

Содержание добавок в	Твёрдость НВ	Расчетная прочность
сплаве, мас.%	МПа	$\sigma_{\scriptscriptstyle B,} M\Pi a$
0,0	32,3	79,27
+0,05%Ti	31,28	76,71
+0,1%Ti	32,32	79,27
+0,5%Ti	34,57	84,78
+1,0%Ti	36,79	90,24
+0,05%V	28,63	70,22
+0,1%V	30,52	77,30
+0,5%V	33,41	81,94
+1,0%V	35,70	87,55
+0,05%Nb	24,91	61,09
+0,1% Nb	25,24	61,90
+0,5% Nb	31,45	77,13
+1,0% Nb	33,85	83,02

Как видно из таблицы 2.1, с ростом концентрации легирующих металлов твердость сплавов увеличивается. Однако строгой закономерности в изменении твердости сплавов в зависимости от по рядкового номера легирующего металла не наблюдается.

Титан повышают жаропрочность сплавов, затормаживая процессы диффузии и образуя стабильные сложнолегированные упрочняющие фазы.

По значениям микротвердости сплавов был рассчитан предел прочности сплавов на растяжение ($\sigma_{\rm B}$, МПа), значения которого представлены в таблице 2.1.

Среди исследованных составов максимальное значение расчетной прочности приходится на сплавы, модифицированный титаном. Исходя из результатов изучения микроструктуры, такой характер влияния титаном, ванадием и ниобием можно объяснить их модифицирующим эффектом на структуру эвтектик в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 [85].

Техника подготовки микрошлифов. Под структурой металлов и сплавов строение, выявляемое понимается ИХ И изучаемое различными современными методами исследования И, В частности методом Микроскопическое микроскопического анализа. исследование играет большое значение, так как большинство свойств сплавов неразрывно связано микроструктурой. Микроскопический анализ проводится с ИХ при увеличении от 50 до 100000 раз с помощью специальных микроскопов.

Для проведения микроанализа приготовили образцы исследуемых сплавов и путем шлифования, полирования и травления довели его до такого состояния, при котором микроструктура сплава становилась рассматриваемой под микроскопом. Образцы вырезали ручной ножовкой, не допуская при этом сильного нагрева. Размер микрошлифов составлял 1,5-2,0 см². Поверхность шлифовали на специальных станках наждачной бумагой различной зернистости, соблюдая замены направления шлифовки при переходе из одной бумаги на другую. Сигналом для окончания шлифования по бумаге определенного номера явилось исчезновение рисок от шлифования на бумаге предыдущего номера.

Для удаления царапин производили полировку отшлифованной поверхности образцов, после чего она становилась зеркальной. С целью выявления микроструктуры образцы подвергали последней стадии подготовки- травлению. Для выявления макроструктуры цинкового сплава в данной работе использован раствор 0,1%-ного HCl.

После травления микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали прижатием к чистой фильтровальной бумаге. Протравленный и высушенный микрошлиф устанавливали на предметный столик металлографического микроскопа и рассматривали микроструктуру в отраженном свете. Устанавливая оптимальный режим, микроструктуру фотографировали.

Строение и свойства сплавов цинка и отливок из них во многом определяются формой и размерами зерна и их внутренним строением. В литом состоянии сплава цинка имеют столбчатую кристаллическую структуру, кристаллы растут от охлаждаемой поверхности, а глубь отливки. При этом чем толще слиток, тем крупнее кристаллы. Как правило, для столбчатой структуры литых сплавов с выраженной ориентировкой кристаллов характерна анизотропия механических свойств.

По дынным В.С. Кузнецова с сотр. [83], механические свойства заготовок из сплавов цинка зависят от соотношения столбчатых и равноосных зерен. Наибольшее относительное удлинение наблюдается при равноосной структуре, что в свою очередь приводит к некоторому снижению временного сопротивления.

Размер зерна зависит от многих факторов. Установлено, что введение малых количеств добавок алюминия магния и ртути наблюдается измельчение зерна. Мышьяк огрубляет зерно, а примеси меди, свинца и серебра не оказывают никого влияния на структуру цинка [83-86].

По данным [84], что добавки 0,09-0,15% титана значительно измельчает зерно цинка. Аналогичное действие на структуру литого цинка оказывает добавки магния В количествах 0,012-0,6%. Сравнение кристаллических решеток магния, титана и цинка показывают о близости их параметров Отношение с/а для цинка равно 1,85; для титана -1,59 и магния -1.63. Сильное измельчение структуры цинковых сплавов при модифицировании титаном объясняется образованием интерметаллических

соединений типа TiZn₁₅, TiZn₁₀, Ti₂Zn служащие центром кристаллизации в отливках [84, 86].

На рисунках 2.1 – 2.3 представлена микроструктура цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием.



Рисунок 2.1. Микроструктуры (х40) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном [85].

Микроструктура легированных титаном, например, сплава ЦАМСв4-1-2,5, характеризуется наличием первичных кристаллов титана (рис. 2.1). Эти кристаллы могут быть больших размеров, что сильно снижает прочностные и технологические свойства сплава (рис. 2.1 а). Заэвтектические сплава ЦАМСв4-1-2,5 с повышенным содержанием титаном (рис. 2.1 б, в, г) имеют в структуре значительное количество сложных интерметаллических соединений, приводящих к увеличению жаропрочности [85].

Микроструктура сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ванадием и ниобием, представляет собой твердый раствор цинка с эвтектическими включениями, количество и размеры которых зависят от состава модифицирующего элемента в сплаве. Сплавы с относительно небольшими добавками (0,05%) ванадия и ниобия характеризуются относительно крупнозернистой структурой. Дальнейшее увеличение состава легирующих компонентов измельчает микроструктуру алюминиевого сплава ЦАМСв4-1-2,5, он становится однородным и мелкозернистым (рисунки 2.2, 2.3).



Рисунок 2.2. Микроструктуры (х40) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ванадием.

2.2. Теория методика и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме охлаждения

Существует много методов измерения теплоемкости твердых тел. В данной работе используется метод сравнения кривых охлаждения

исследуемого образца с эталоном. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. Скорость охлаждения зависит от теплоемкости материала



Рисунок 2.3. Микроструктуры (х40) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ниобием.

образца. Сравнивая кривые охлаждения – термограммы (зависимости температуры от времени) двух образцов, один из которых служит эталоном с известной теплоемкостью, можно определить теплоемкость другого, т.е. неизвестного вещества [87, 88].

Физические основы предлагаемого метода измерения состоят в следующем. Охлаждение образцов обусловлено тремя механизмами теплопередачи – теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов считается, что плотность теплового потока от нагретого тела J пропорционален разности между температурой поверхности образца T и температурой окружающей среды T_0 (закон Ньютона – Рихмана)

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

Коэффициент теплопередачи α зависит от большого количества параметров, и для него невозможно дать общую формулу. В связи с этим на практике коэффициент теплоотдачи определяется экспериментально. Тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость от температуры (закон Стефана – Больцмана)

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

где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м⁻²·К⁻⁴; є-коэффициент поглощения; S-площадь поверхности тела. Лишь при небольшой разности температур *T*-*T*₀ он приближенно сводится к виду (2.1)

$$J = 4\sigma \epsilon ST_0^3 (T - T_0).$$
 (2.3)

Если учитывать излучение с поверхности тела в виде соотношения (2.3), то температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте. Действительно, уравнение теплового баланса

$$\delta Q = -Jdt \tag{2.4}$$

здесь имеет вид

$$C_P^0 m \frac{dT}{dt} = -\alpha (T - T_0) ds, \qquad (2.5)$$

где *C*⁰_{*p*}, α, *m* – удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи и масса тела. Его решением является

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

где T_1 – начальная температура, $\tau = mc/\alpha$ время тепловой релаксации.

При условии выполнения всех указанных выше требований, теплоемкость материала образца определяется из измеренного по термограмме параметру релаксации τ. Ввиду того, что величина α не известна, измерения необходимо провести параллельно с эталонным образцом с известной теплоемкостью и тех же размеров. При этом условия охлаждения у них должны быть идентичными. Допуская, что коэффициент α у них одинаков, теплоемкость измеряемого материала c_x можно найти по формуле

$$C_x^0 = C_y^0 \frac{m_y(\frac{dT}{d\tau})_y}{m_x(\frac{dT}{d\tau})_x},$$
(2.7)

где $C_{_{9}}^{_{0}}$ – теплоемкость эталонного материала, $m_{_{x}}$ и $m_{_{9}}$ – массы исследуемого и эталонного образцов, $\tau_{_{x}}$ и $\tau_{_{9}}$ – измеренное время тепловой релаксации для исследуемого образца и эталона, которые равны $\tau_{_{9}} = (\frac{dT}{d\tau})_{_{1}}$ и $\tau_{_{x}} = (\frac{dT}{d\tau})_{_{2}}$.

Существует много методов измерения теплоемкости твердого тела. В данной работе 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 [87, 88].

Этот метод допускает: 1) постоянство c_x , c_y и а при изменении температуры; 2) охлаждение в бесконечной среде и 3) температуры образцов, при которых излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью и конвекцией. Несоблюдение какого-либо из указанных условий нарушает экспоненциальный ход кривой охлаждения [87, 89, 90].

Разбив термограмму на узкие интервалы температур, в которых теплоемкости и коэффициент α можно считать постоянными учет зависимости C_x и C_3 от температуры можно выполнить. При этом для каждого интервала находят свои параметры тепловой релаксации $\tau_x(T)$ и $\tau_3(T)$, которые и используются для расчета $c_x(T)$ [87, 88].

В данной работе определены средние теплоемкости по всему измеряемому интервалу температур. Для всех образцом коэффициенты теплопередачи α предполагаются одинаковыми.

Далее строят кривые охлаждения эталона и исследуемых образцов, которые используются для определения скорости охлаждения τ_{s} и τ_{x} . Кривая охлаждения, т.е. термограмма представляет собой зависимость температуры образца от времени при его охлаждении в неподвижном воздухе.

Схема установки для измерения теплоемкости сплавов представлена на рисунке 2.3. Электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). 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. Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру 7, который подсоединен к компьютеру 8.



Рисунок 2.3. Схема установки для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения» [87, 91].

Включаем электропечь через автотрансформатор 1, установив нужную температуру с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифрового многоканального термометра 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 и записываем показания цифрового термометра на компьютере через 10 с. Охлаждаем образец и эталон ниже 30 °C [87, 91-104]. Для измерения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял прямо фиксировать результаты измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла 0,1 ⁰С. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 °C до 400 ⁰С составляла ± 1 %. Погрешность измерение теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4-6% в зависимости от температуры. Обработка результатов измерений производилось с помощью программы MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Подробная методика исследования теплоемкости сплавов представлена в работах [87, 105-118].

В данном разделе представлены результаты исследования удельной теплоемкости и термодинамические функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием по известной удельной теплоемкости эталонного образца из Al марки A5N (99,999% Al) [118].

2.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном [117, 118]

Сплав ЦАМСв4-1-2,5 с титаном получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 650-800⁰С. Состав полученных сплавов, которые содержали 0,05-1,0 мас.% титан контролировалось в Центральной заводской лаборатории ГУП «ТАлКо», 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.

Теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном измеряли в режиме «охлаждения» по методике описанным в работе [91, 93, 118-122]. Обработка результатов измерений и построение графиков производилось с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составлял величину $R_{\text{кор.}} = 0,998 \div 0,999$, подтверждая правильность выбора аппроксимирующей функции. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная погрешность измерения температуры в интервале от 40°C до 400°C составляла ±1%, а в интервале более 400°C±2,5%. Погрешность измерение теплоемкости в нашем случае составил 1,5 % [118].

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1,2,5 с титаном представлены на рисунке 2.4 и описываются уравнением вида

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

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

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

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

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 2.4) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.5), которые описываются полиномами (2.8) и (2.9) определяли их коэффициенты, проведя компьютерную обработку. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (2.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.2.

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждений образцов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном. Результаты расчёта показывают,

что температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и эталона (Zn марки ЧДА), описываются уравнением вида

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

Таблица 2.2

Значения коэффициентов в уравнении (2.9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и эталона (Al марки A5N) [117, 118]

Содержание титана в сплаве, мас.%	a, K	b, 10 ⁻³ c ⁻¹	Р, К	K, 10 ⁻³ c ⁻¹	ab, Kc ⁻¹	pk, Kc ⁻¹
0.0	213,8228	5,47	316,8322	0,953	1,17	3,02
0.05	213,8253	5.46	317,8297	0,949	1,17	3,02
0.1	213,8288	5.46	319,2263	0,945	1,17	3,02
0.5	213,8303	5.46	319,8248	0,943	1,17	3,02
1.0	213,8308	5.46	320,0243	0,942	1,17	3,02
Эталон	206,2941	5,14	331,0575	1,5	1,06	4,85



Рисунок 2.4. График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (т) для сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном [117, 118].



Рисунок 2.5. Температурная зависимость скорости охлаждения эталона (A5N) и сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном [117, 118].

Значение коэффициентов полиномы (2.10) (таблица 2.3) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot.

Таблица 2.3

Значения коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* в уравнении (2.10) для образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и эталона (Al марки A5N) [117,

Содержание титана в сплаве, мас.%	α, Дж/(кг∙К)	<i>b</i> , Дж/(кг [.] К ²)	с·10 ⁻² , Дж/(кг∙К ³)	d·10 ⁻⁵ , Дж/(кг∙К ⁴)	Коэффициент корреляции R ²
0,0	-1684,38	13,4497	-3,04	2,32	0,999
0.05	-1679,99	13,4299	-3,04	2,33	0,999
0.1	-1680,46	13,4399	-3,04	2,33	0,999
0.5	-1681,67	13,4499	-3,04	2,33	0,999
1.0	-1682,72	13,4479	-3,04	2,35	0,998
Эталон	693,77	0,98730	-0,122	0, 087	1,00

118]

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены на рисунке 2.6 и в таблице 2.4. Из рис. 2.6а и таблица 2.4 видно, что теплоемкость сплавов от температуры содержании титана растёт.

Используя вычисленные данные по теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и экспериментально полученные величины скоростей охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи α(T) для сплавов и эталона (Al марки A5N) по следующей формуле:

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



Рисунок 2.6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном и эталона (Al марки A5N) [117, 118].

Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 2.6 б).

Таблица 2.4

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) и сплава ЦАМСв4-1-2,5 и эталона (Al марки A5N), легированного титаном [117, 118]

Содержание					Т, К				
титана в сплаве, мас.%	300	325	350	375	400	425	450	475	500
0,0	240,92	272,17	293,70	307,68	316,29	321,69	326,07	331,60	340,46
0.05	242,08	273,57	295,46	309,93	319,17	325,35	330,67	337,31	347,46
0. 1	244,61	276,35	298,49	313,21	322,70	329,13	334,70	341,59	351,99
0.5	246,40	278,39	300,78	315,75	325,49	332,17	337,99	345,13	355,78
1.0	250,15	283,55	307,60	324,50	336,44	345,62	354,27	364,57	378,73
Эталон	903,81	915,85	927,43	938,64	949,55	960,26	970,83	981,36	991,92

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):

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_{0}) = a(T - T_{0}) + \frac{b}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{c}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}) + \frac{d}{4}(T^{4} - T_{0}^{4})$$
(2.12)

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3)$$
(2.13)

$$[G^{0}(T) - G^{0}(T_{0})] = [H^{0}(T) - H^{0}(T_{0})] - T[S^{0}(T) - S^{0}(T_{0})], \qquad (2.14)$$

где _{*T*0} = 298,15К [117].

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12) - (2.14) через 50 К представлены в таблице 2.5 [118].

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 титаном.

Температурная зависимость изменений термодинамических функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном и

C	[H	$^{0}(T) - H^{0}(T)$	Т ₀ *)], кДж/	кг для спла	abob			
Содержание титана в			Т, К					
chilabe, mac. 70	300	350	400	450	500			
0.0	0,443	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945			
0.05	0,445	14,0439	29,4970	45,7576	62,6526			
0.1	0,450	14,1876	29,8046	46,2542	63,3633			
0.5	0,453	14,2929	30,0369	46,6385	63,9246			
1.0	0,460	14,5600	30,7438	48,0207	66,2814			
Эталон	1,584	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563			
	[<i>S</i> ⁰	$[S^{0}(T) - S^{0}(T_{0})]$, кДж/(кг · К) для сплавов						
0.0	0,001	0,043	0,084	0,122	0,157			
0.05	0,001	0,043	0,084	0,123	0,158			
0. 1	0,001	0,043	0,085	0,124	0,160			
0.5	0,001	0,044	0,086	0,125	0,162			
1.0	0,001	0,044	0,088	0,128	0,167			
Эталон	0,006	0,146	0,272	0,385	0,488			
	[($G^0(T) - G^0(T)$	(T ₀)], кДж/1	кг для спла	BOB			
0.0	-0,001	-1,108	-4,296	-9,457	-16,434			
0.05	-0,001	-1,113	-4,320	-9,517	-16,557			
0.1	-0,001	-1,125	-4,364	-9,617	-16,734			
0.5	-0,001	-1,133	-4,397	-9,692	-16,869			
1.0	-0,001	-1,153	-4,485	-9,917	-17,322			
Эталон	-0,091	-6,999	-22,165	-45,386	-76,675			

эталона (Al марки A5N) [117, 118]

Получены полиномы описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном в интервале температур 300 - 500 К [117, 118].

2.4. Теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ванадием

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ванадием представлены на рисунке 2.7а и описываются уравнением вида (2.8).

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 2.7а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.7б), 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 2.6.



Рисунок 2.7. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения (б) образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ванадием и эталона (Al марки A5N)

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 ванадием. Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов через 50 К представлены на рисунке 2.7а и в таблице 2.6. Видно, что теплоемкость

сплавов от температуры увеличивается, а от содержания ванадия уменьшается.

Таблица 2.6

Содержание		b, 10 ⁻³		$k \cdot 10^{-4}$,	ab,	pk·10-2,
ванадия в	a, K	c-1	Р, К	- 1	K.c-1	K.c-1
сплаве, мас.%		U ·		C-1	K U	K U
0.0	213,82	5,47	316,83	9,53	1,17	3,02E-02
0.05 V	213,83	5.46	319,82	9,43	1,17	3,02E-02
0. 1 V	213,82	5.46	318,93	9,46	1,17	3,02E-02
0.5 V	213,82	5.46	319,53	9,44	1,17	3,02E-02
1.0 V	213,82	5.46	319,33	9,45	1,17	3,02E-02
Эталон	206,29	5,14	331,06	0,15	1,06	4,85E-02

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

Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ванадием и эталона (Al марки A5N) описываются уравнением вида (2.10), приведены на таблице 2.7 и рис. 2.8. Значение коэффициентов a, b, c, d в полиноме (2.10) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot (таблица 2.8).

Таблица 2.7

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг[·]К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ванадием и эталона (Al марки A5N)

Содержание	T,K							
сплаве, мас.%	300	350	400	450	500			
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46			
0.05 V	241,86	294,63	317,21	326,98	341,36			
0. 1 V	242,24	295,07	317,71	327,54	341,98			
0.5 V	243,44	296,24	318,85	328,65	343,06			
1.0 V	244,84	297,69	320,35	330,20	344,66			
Эталон	903,81	927,43	949,55	970,83	991,92			

Таблица 2.8

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

Содержание ванадия в сплаве, мас.%	а, Дж/(кг·К)	b, Дж/(кг∙К²)	с·10 ⁻² , Дж/(кг·К ³)	<i>d</i> ·10 ⁻⁵ , Дж/(кг∙К ⁴)	Коэффициент корреляции R ²
0.0	-1684,386	13,4497	-0,0304	2,32	0,999
0.05V	-1683,39	13,4495	-0,0304	2,32	0,999
0. 1V	-1683,37	13,4507	-0,0304	2,32	0,999
0.5V	-1681,99	13,4501	-0,0304	2,32	0,999
1.0V	-1680,89	13,4511	-0,0304	2,32	0,999
Эталон	693,7738	0,9873	-0,0012	0,0876	1,00

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 2.9.



Рисунок 2.8. Температурная зависимость удельной теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ванадием.

Таблица 2.9

Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ванадием и эталона (Al марки A5N)

Содержание	$[H^{0}]$	$[H^{0}(T) - H^{0}(T_{0}^{*})]$, кДж/кг для сплавов						
ванадия в			T.K					
сплаве,	300	350	400	450	500			
мас.%								
0.0	0,4432	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945			
0.05	0,4449	14,0194	29,4051	45,5270	62,1802			
0.1	0,4456	14,0406	29,4498	45,5982	62,2809			
0.5	0,4478	14,1020	29,5690	45,7737	62,5112			
1.0	0,4504	14,1759	29,7166	45,9975	62,8137			
Эталон	1,5845	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563			
	[<i>S</i> ⁰	$[(T) - S^0(T_0)]$, кДж / кг · К)	для сплавс)B			
0.0	0,0015	0,0431	0,0840	0,1219	0,1569			
0.05	0,0015	0,04323	0,08428	0,1222	0,1573			
0.1	0,0015	0,0433	0,0844	0,1224	0,1576			
0.5	0,0015	0,0435	0,0848	0,1229	0,1582			
1.0	0,0015	0,0437	0,0852	0,1235	0,1590			
Эталон	0,0056	0,1467	0,2720	0,3851	0,4885			
	[$G^0(T) - G^0(T_0)$)], кДж/кг 🏾	для сплавов	·			
0.0	-0,00136	-1,1083	-4,2962	-9,4574	-16,4349			
0.05	-0,00137	-1,1124	-4,3108	-9,4885	-16,4875			
0.1	-0,00137	-1,1141	-4,3174	-9,5029	-16,5131			
0.5	-0,00138	-1,1192	-4,33593	-9,5421	-16,5791			
1.0	-0,00139	-1,1252	-4,35839	-9,59041	-16,6617			
Эталон	-0,09188	-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 ванадием.

Получены полиномы описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия,

энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ванадием 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 ванадия 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.

2.5. Влияние добавок ниобия на теплофизические и термодинамические свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5

Экспериментально полученные временные зависимости температуры образцов (рисунок 2.9а) описываются уравнении (2.8). По уравнению (2.9) были вычислены скорости охлаждения образцов из сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием, которые приставлены на рисунке 2.96. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (2.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.10.

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения сплавов, по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием и эталона (Al марки A5N). Проводя полиномную регрессию, было получено следующее уравнение для температурной зависимости удельной теплоемкости сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием. Значения коэффициентов *a, b, c, d* в уравнении (2.8) приведены в таблице 2.11.

Результаты расчёта теплоемкости сплавов по формуле (2.5) через 25 К представлены на рисунке 2.9а и в таблице 2.7. Теплоемкость сплавов от температуры увеличивается, а от концентрации ниобия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 уменьшается.

Используя значения удельной теплоемкости сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием и экспериментально полученные значения скорости

охлаждения, вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи сплава ЦАМСв4-1-2,5 по уравнению (2.5) (рис. 2.10а, табл. 2.12).



Рисунок 2.9. График зависимости температуры от времени (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из сплава ЦАМСв4-1-2,5 со ниобием и эталона (Al марки A5N).

Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием представлена на рисунке 2.106.

Таблица 2.10

Содержание		<i>b</i> ,		$k \cdot 10^{-5}$,	ab,	$pk \cdot 10^{-3}$,
ниобия в сплаве, мас.%	а, К	c ⁻¹	р, К	c^{-1}	Kc-1	Kc ⁻¹
0.0	213,82	5,47	316,83	9,53	1,17	3,02
0.05	213,82	5.47	315,83	9,56	1,17	3,02
0.1	213,82	5.47	316,43	9,54	1,17	3,02
0.5	213,81	5.47	315,53	9,57	1,17	3,02
1.0	213,81	5.47	315,33	9,58	1,17	3,02
Эталон	206,29	5,14	331,05	0,15	1,06	4,85

Значения коэффициентов *a*, *b*, *p*, *k*, *ab*, *pk* в уравнение (7) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ниобием

Таблица 2.11

Значения коэффициентов *a*, *b*, *c*, *d* в уравнении (2.8) для образцов из сплава

ЦАМСв4-1-2,5 со ниобием и эталона (Al марки A5N)

Содержание ниобия в	<i>a,</i>	<i>b</i> ,	<i>C</i> ,	$d \cdot 10^{-5},$	Коэффициент
сплаве, мас.%	Дж/(кг∙К)	Дж/(кг∙К²)	Дж/(кг∙К³)	Дж/(кг∙К⁴)	корреляции R ²
0.0	-1684,386	13,4497	-0,0304	2,320	0,999
0.05	-1684,72	13,4502	-0,0304	2,32	0,998
0.1	-1686,25	13,4508	-0,0304	2,32	0,998
0.5	-1687,98	13,4511	-0,0304	2,32	0,998
1.0	-1690,12	13,4513	-0,0304	2,32	0,998
Эталон	693,77	0,9873	-0,0012	0,0876	1,00





легированного ниобием и эталона (Al марки A5N).

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.10)-(2.12) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.8). Результаты расчета температурных зависимостей изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса через 25 К представлены в таблице 2.13 и на рисунках 2.11-2.13.

Таблица 2.12

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием и эталона (Al марки A5N)

Содержание				Т, К			
ниобия в сплаве, мас.%	300	325	350	375	400	450	500
0.0	240,92	272,17	293,70	307,68	316,29	326,07	340,46
0.05	240,74	272,00	293,55	307,54	316,16	325,97	340,38
0.1	239,39	270,67	292,23	306,23	314,87	324,71	339,15
0.5	237,75	269,04	290,60	304,62	313,26	323,11	337,57
1.0	235,67	266,96	288,53	302,55	311,2	321,06	335,53
Эталон	903,81	915,85	927,43	938,64	949,55	970,83	991,92

 $[H^0(T) - H^0(T_0)]$ қДж/кг



Рисунок 2.11. Температурная зависимость изменений энтальпии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием и эталона (Al марки A5N).

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

Содержание	$[H^{0}(T) - H^{0}(T_{0}^{*})]$, кДж/кг для сплавов								
ниобия в	Т.К								
сплаве, мас.%	300	325	350	375	400	450	500		
0.0	0.4422	6 9704	12.0700	21 5017	20.2102	15 2965	(1.0045		
0.0	0,4432	0,8794	15,9709	21,5017	29,3103	45,3805	01,9945		
0.05	0,4428	6,8747	13,9622	21,4893	29,2945	45,3648	61,9682		
0.1	0,4403	6,8386	13,8929	21,3872	29,1600	45,1666	61,7077		
0.5	0,4373	6,7947	13,8083	21,2620	28,9945	44,9209	61,3826		
1.0	0,4334	6,7389	13,7007	21,1027	28,7836	44,6073	60,9668		
Эталон	1,5845	22,992	44,3485	65,5864	86,6382	127,9022	167,5563		
	$[S^{0}(T) - S^{0}(T_{0})]$, кДж/(кг · К) для сплавов								
0.0	0,0015	0,0221	0,0431	0,0639	0,0840	0,1219	0,1569		
0.05	0,0015	0,0220	0,0430	0,0638	0,0839	0,1218	0,1567		
0. 1	0,0015	0,0219	0,0428	0,0635	0,0836	0,1213	0,1561		
0.5	0,0015	0,0218	0,0426	0,0631	0,0831	0,1206	0,1553		
1.0	0,0014	0,0216	0,0422	0,0627	0,0825	0,1198	0,1542		
Эталон	0,0056	0,0784	0,1467	0,2111	0,2720	0,3851	0,4885		
	$[G^{0}(T) - G^{0}(T_{0})]$, кДж/кг для сплавов								
0.0	-0,00136	-0,29401	-1,1084	-2,4461	-4,2962	-9,4574	-16,4349		
0.05	-0,0013	-0,29381	-1,1076	-2,4446	-4,2936	-9,4521	-16,4264		
0. 1	-0,0013	-0,29223	-1,1019	-2,4324	-4,2727	-9,4079	-16,3520		
0.5	-0,0014	-0,2903	-1,0949	-2,4174	-4,2471	-9,3536	-16,2601		
1.0	-0,0013	-0,2878	-1,0860	-2,3984	-4,21454	-9,2845	-16,1429		
Эталон	-0,091888	-2,49093	-6,9999	-13,569	-22,166	-45,3862	-76,6755		

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



Рисунок 2.12. Температурная зависимость изменений энтропии для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием и эталона (Al

марки A5N).



Рисунок 2.13. Температурная зависимость изменений энергии Гиббса для сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием и эталона (Al марки A5N).

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки A5N установлена теплоёмкость

сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием. С помощью полученных полиномных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергия Гиббса уменьшается. Добавки ниобия в изученном концентрационном интервале (0.05-1.0 мас.%) уменьшают теплоемкость, энтальпию и энтропию исходного сплава ЦАМСв4-1-2,5. Изменение энергии Гиббса имеет обратную зависимость.

2.6. Обсуждение результатов

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

Таблица 2.14

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием, ниобием и эталона (Al марки A5N) [117]

Содержание	Т.К						
легирующего							
компонента в	300	350	400	450	500		
сплаве, мас.%							
ЦАМСв4-1-2,5	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46		
1.0%Ti	250,15	307,60	336,44	354,27	378,73		
1.0%V	244,84	297,69	320,35	330,20	344,66		
1.0%Nb	235,67	288,53	311,2	321,06	335,53		
Эталон	903,81	927,44	949,55	970,83	991,92		

Результаты исследования теплоемкости и термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием, обобщены в таблицах 2.14- 2.15 на примере сплава, содержащего 1.0 мас.% легирующего компонента. Видно, что от температуры наблюдается рост теплоемкости (таблица 2.14) и при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием теплоемкость увеличивается, к сплавам с ниобием уменьшается.

Таблица 2.14

Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием, ниобием и эталона (Al марки A5N) [117]

Содержание	$\left[H^{0}(T) - H^{0}(T_{0}^{*}) \right]$, кДж/кг для сплавов						
легирующего	Т,К						
компонента в сплаве, мас.%	300	350	400	450	500		
ЦАМСв4-1-2,5	0,4432	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945		
1.0 %Ti	0,460	14,5600	30,7438	48,0207	66,2814		
1.0 %V	0,4504	14,1759	29,7166	45,9975	62,8137		
1.0 %Nb	0,4334	13,7007	28,7836	44,6073	60,9668		
Эталон	1,5845	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563		
$\left[S^{0}(T) - S^{0}(T_{0}^{*})\right]$, кДж/(кг·К) для сплавов							
ЦАМСв4-1-2,5	0,0015	0,0431	0,0840	0,1219	0,1569		
1.0% Ti	0,0010	0,044	0,088	0,128	0,167		
1.0% V	0,0015	0,0437	0,0852	0,1235	0,1590		
1.0% Nb	0,0014	0,0422	0,0825	0,1198	0,1542		
Эталон	0,0056	0,1467	0,2720	0,3851	0,4885		
$\left[G^{0}(T)-G^{0}\left(T_{0}^{*} ight) ight]$, кДж/кг для сплавов							
ЦАМСв4-1-2,5	-0,0014	-1,1084	-4,2962	-9,4573	-16,434		
0.05% Ti	-0,0010	-1,113	-4,320	-9,517	-16,557		
1.0% V	-0,0013	-1,1252	-4,3583	-9,5904	-16,661		
1.0% Nb	-0,0013	-1,0860	-4,21454	-9,2845	-16,1429		
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 титаном,

ванадием и ниобием. В целом исследование теплоемкости и изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием, ниобием показали их повышения с ростом температуры, а значения энергии Гиббса при этом уменьшается. При переходе от сплавов с титаном к сплавам с ниобием энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются и значение энергия Гиббса от сплавов с титаном к сплавам с ванадием увеличивается [117].

Указанные изменения свойств объясняются ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава при легировании его титаном, ванадием и ниобием. Также происходящие изменения теплоемкости и термодинамических функций исходного сплава при легировании титаном, ванадием и ниобием можно объяснить их влиянием на ангормоничных колебаний кристаллической решетки сплава с ростом температуры [117].

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Схема установки и методика 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 [123, 124].

При исследовании кинетики окисления сплавов применяли метод непрерывного взвешивания образцов, который обычно используют для изучения высокотемпературной коррозии металлов [125]. 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 [125].

Для изучения окисления металлов была смонтирована установка схема, которой которые приставлена на рисунке 3.1, разработанная Белоусовым А.А. и Лепинских Б.М. [125]. 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 ⁰C.

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 ±2°С 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)

$$K = \frac{g/s}{t},\tag{3.1}$$

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

Из суммы относительных ошибок была рассчитана относительная ошибка

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

Каждое слагаемое было рассмотрено отдельно. Точность взвешивания вычисляли по формуле

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9.0} 100 + \frac{0.0001_{\partial\hat{a}}}{9.0s} 100 + \frac{0.0001_{\partial\hat{a}}}{100} + \Delta I.$$
(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:

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

$$\begin{array}{l}
\left. m + 3a \\
m + 3a + k \right\} \Delta h \tag{3.5}$$

где к - постоянная добавка (0.020·10⁻³ кг); m - вес всей системы; Δh - растяжение длины пружины, фиксируемое при помощи катетометра KM-8 с ценой деления, равной 0.010·10⁻³ м. Рассчитанная нами по уравнению (3.2) величина погрешности (ΔK/K) была равна 9,62%.

Температура контролировалась термопарой (платиноплатинородиевой), её горячий спай находится на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры составляла ±2°C. При этом ошибка в измерениях составила:

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

В зависимости от результатов, полученных на дифрактограммах, фазовый состав исследуемых оксидов определяли по методике, описанной в работах [76, 87,126]. 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 [76, 87,126] делали заключение о присутствии искомой фазы.

3.2. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном [133, 134]

Благодаря специфическим свойствам цинк и сплавы на его основе широко применяются для конструкционных целей, например, для изготовления литых протекторов, которые предназначены для защиты морских судов и металлических сооружений от коррозии [127-129].

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 [133, 134].

Цель настоящей работы является исследование влияния добавки титана на анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего 2,5% мас. % свинца. Сплав синтезировалась на основе низкосортного цинка марки ЦЗ [133, 134].

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 2,5 мас.% [133, 134].

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 добавки титана как легирующего компонента на физикохимические свойства сплавов серии ЦАМ. Имеются сведения о температурной зависимости термодинамических функций, легированных ЩЗМ сплавов Zn5Al и Zn55Al [8, 130].

Для изучения кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (AI-4%; Cu-1%; Pb-2.5%; Zn-остальное), легированного титаном в изотермических условиях, использовали термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании образцов из сплавов в твердом состоянии. Подробная методика исследования кинетики окисления сплавов приведены в работах [131-134].

Для исследования влияния титана на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием титана от 0.05 до 1,0% по массе. В качестве исходного материала использовали металлический цинк марки ЦЗ (ГОСТ 19424-97) с содержанием 2.5 мас. % свинца, алюминия марки А7 (ГОСТ 11069-2001), меди марки МО9995 (ГОСТ 859-2001), алюминиевая лигатура, содержащая 2 мас.% титана. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 523, 573 и 623 К. Результаты исследования представлены на рис. 3.2-3.6 и в табл. 3.1, 3.2 [133, 134].

Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в твердом состоянии характеризуются более медленным 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 [133, 134].

Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле K=g/s·∆t для исходного сплава, составляет 3.48·10⁻⁴ и 3.6·10⁻⁴ 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 (табл. 3.1) [133, 134].

При температурах 523 и 623К значение истинной скорости окисления исходного сплава, содержащего 0.05 мас. % титана, изменяется от 3.44·10⁻⁴
до 3.55·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ (рис.3.2б). Кажущаяся энергия активации при этом составляет 138,0 кДж/моль [133, 134].

Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего 0.5 мас.% титана, приведены на рис. 3.2г. Данный сплав подвергался окислению при температурах 523; 573 и 623К. Истинная скорость окисления составляет величину 3.36·10⁻⁴ и 3.46·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ при 523 и 623 К. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 145.1 кДж/моль [133, 134].

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, в твердом состоянии [133, 134]

Содержание титана в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁴ , кг·м ⁻² ·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	3.44 3.49 3.55	138.0
0.1	523 573 623	3.40 3.44 3.51	141.9
0.5	523 573 623	3.36 3.39 3.46	145.1
1.0	523 573 623	3.30 3.34 3.41	147.5

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

свидетельствует значение n в уравнении у=kxⁿ, где изменятся от 1 до 3 (табл. 3.2) [133, 134].



Рисунок 3.2. Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а), легированного титаном, мас.%: 0,05(б); 0.1(в); 0.5(г); 1.0(д) [133, 134].



Рисунок 3.3. Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с титаном, мас.%: 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г) [133, 134].

Таблица 3.2

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава

Содержание титана в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R ²
	523	$\mathbf{y}^* = -0.5 \cdot 10^{-1} \mathbf{x}^3 - 1.2 \cdot 10^{-2} \mathbf{x}^2 + 0.591 \mathbf{x}^*$	0,992
0.0	573	$y = -0.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 1.5 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.694 x$	0,994
	623	$y = -0.5 \cdot 10^{-5} x^3 - 2.4 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.874 x$	0,995
	523	$y = -0.3 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.2 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.6231 x$	0,992
0.05	573	$\mathbf{y} = -0.3 \cdot 10^{-3} \mathbf{x}^3 - 2.85 \cdot 10^{-2} \mathbf{x}^2 + 0.772 \mathbf{x}$	0,993
	623	$y = -0.5 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.69 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.9489 x$	0,994
	523	$y = -0.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 1.93 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.5551 x$	0,993
0.1	573	$y = -0.3 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.57 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.7046 x$	0,994
	623	$\mathbf{y} = -0.4 \cdot 10^{-3} \mathbf{x}^3 - 3.33 \cdot 10^{-2} \mathbf{x}^2 + 0.8699 \mathbf{x}$	0,995
	523	$\mathbf{y} = -0.2 \cdot 10^{-3} \mathbf{x}^3 - 1.72 \cdot 10^{-2} \mathbf{x}^2 + 0.497 \mathbf{x}$	0,994
0.5	573	$y = -0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,42 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,653x$	0,995
	623	$y = -0.4 \cdot 10^{-3} x^3 - 4.78 \cdot 10^{-2} x^2 + 1.2827 x$	0,996
	523	$y = -0, 1 \cdot 10^{-3}x^3 - 1, 31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0, 4101x$	0,995
1.0	573	$y = -0.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 1.95 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.5575 x$	0,996
	623	$y = -0.3 \cdot 10^{-3} x^3 - 2.76 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.7296 x$	0,997

ЦАМСв4-1-2.5 с титаном, в твёрдом состоянии [133, 134]

Примечание: y^* - привесь массы образцов (g/s, кг/м²);

х^{*}- продолжительность времени окисления (t, мин.)

На рис. 3.4 изображена зависимость - lgK-1/Т для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% титанам, которая имеют прямолинейный вид. Видно, что кривые окисления, относящиеся к сплавам с титаном, располагаются нише кривой исходного сплава. По тангенсу угла наклона данных прямых и была вычислена величина кажущейся энергиям активации процесса окисления сплавов (табл. 3.1) [133, 134].



Рисунок 3.4. Зависимость - lgK от 1/Т для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5(1) с титаном, мас.%: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) [133, 134].

По результатам массогравиметрических исследований построены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего различные концентрации титана, которые представлены на рис. 3.5. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке образцов в окислительной атмосфере, так и при 20 -минутной выдержке. Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, чем 0 также свидетельствует увеличение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации титана [133, 134].



Рисунок 3.5. Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного титаном при 523К [133, 134].

Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.6 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с 1.0 мас. % титаном. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются Al_2O_3 ; TiO₂; Ti₂O₃; CuAlO₂; Cu₂Ti₄O; CuO·Al₂O₃, Cu₄O₃; ZnO; Cu₅ Zn₈; Zn(ZnTi)O₄ TiZn₂O₄ [133, 134].



Рисунок. 3.6. Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с 1.0 мас. % титаном [133, 134].

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 [133, 134].

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 [133, 134].

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что легирование титаном цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 уменьшением скорость его окисления, что сопровождается увеличение кажущейся энергии активации окисления сплавов от 136,8 до 147,5 кДж/моль. Скорость окисления сплавов имеет порядок 10⁻⁴ кг·м⁻²·с⁻¹ [133, 134].

3.3. Влияние ванадия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4 -1-2,5 в твердом состоянии [135,136]

Цинк занимает особое место среди металлов, применяемых в промышленности. Как конструкционный материал нелегированный цинк не нашел широкого применения, так как обладает недостаточно благоприятным комплексом механических, физических и технологических свойств. Однако дополнительное легирование цинка различными элементами существенно повышает вышеуказанные свойства и характеристики. Поэтому значительная часть цинка (до 20%) идет на приготовление цинковых сплавов, в которых основными легирующими компонентами являются алюминий и медь; широко используется цинк и для производства медных сплавов (латуни). В зависимости от марки цинк используют для цинкования стали, получения цинковых сплавов, изготовления цинковых полуфабрикатов, а также для получения цинковых соединений [4, 5, 135, 136].

Примерно 30% цинкового проката составляют цинковые листы общего назначения. Цинковые листы используют при изготовлении химических источников тока, оцинкованной посуды и др. Из цинковых листов изготавливают печатные формы к ротационным машинам в полиграфической промышленности. Цинковые аноды применяют для оцинкования деталей гальваническим способом. Большое количество цинковых листов

расходуется в строительстве на кровельные покрытия, на изготовление труб, сточных желобов [4, 5, 135, 136].

Наиболее широкое распространение цинк получил в качестве покрытия для предотвращения коррозии железа и сплавов на его основе (сталей). Для этой цели расходуется до 50 % получаемого промышленностью цинка. Цинкование - нанесение цинка или его сплавов на поверхность металлического изделия - применяется для защиты от коррозии стальных листов, проволоки, ленты, крепежных деталей, деталей машин и приборов, арматуры и трубопроводов [4, 5, 135, 136].

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 [4, 5, 135, 136].

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 ЦАМ 4-1 по данным спектрального анализа составляло 2,5мас.%. Отсюда аббревиатура данного сплава наиболее изменена на ЦАМСв4-1-2,5 [135, 136].

В представлены данном разделе результаты исследования зависимостей, кинетических температурных характеристик процесс окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ванадием, и разработка композиций сплавов, которые состава новых может использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений, конструкций и изделий [135, 136].

Для изучения кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (AI-4%; Cu-1%; Pb-2.5%; Zn- остальное), легированного ванадием в

изотермических условиях, использовали термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании образцов сплавов в твердом состоянии. Подробная методика исследования кинетики окисления сплавов приведены в работах [10-12, 135, 136].

Для исследования влияния ванадия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием ванадия от 0.01 до 1,0% по массе. Сплавы для исследования получали из цинка марки ЦЗ (ГОСТ 19424–97), алюминия марки А7 (ГОСТ 11069–2001) и ванадия металлического марки V (ГОСТ 12351-81). Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 523, 573 и 623 К. Результаты исследования представлены на рис. 1–4 и в табл. 1, 2 [135, 136].

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ванадием,

Содержание ванадия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁴ , кг·м ⁻² ·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	3.40 3.45 3.50	140.5
0.1	523 573 623	3.36 3.39 3.46	143.0
0.5	523 573 623	3.31 3.35 3.41	147.3
1.0	523 573 623	3.26 3.30 3.37	149.9

в твердом состоянии [135, 136]

Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в твердом состоянии характеризуются более медленным процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления (рис. 3.7).



Рисунок 3.7. Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с ванадием, мас.%: 0,05 (б); 0,1 (в); 0,5 (г); 1,0 (д) [135,

136].

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· Δ t, составляет 3.48·10⁻⁴ и 3.60·10⁻⁴ кг·м⁻² ·cek⁻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 (табл. 3.3) [135, 136].

При температурах 523 К и 623 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.05 мас.% ванадия, изменяется от 3.40·10⁻⁴ до 3.50·10⁻⁴ кг·м⁻²·сек⁻¹ (рис. 3.76). Кажущаяся энергия активации при этом составляет 140,5 кДж/моль. Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего 0.5 мас.% ванадия, приведены на рис. 3.7 г. Данный сплав подвергался окислению при температурах 523; 573 и 623К. Истинная скорость окисления составляет величину 3.31·10⁻⁴ и 3.41·10⁻⁴ кг·м⁻² ·сек⁻¹ при 523 К и 623 К. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 147.3 кДж/моль [135, 136].

Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с содержанием $0.05 \div 1.0$ мас.% ванадия в координатах (g/s)² -t представлены на рис. 3.8, которые свидетельствуют о непрямолинейном характере кривых и гиперболическом механизме окисления. Об этом свидетельствует значение n в уравнении у=kxⁿ, где значение n изменятся от 1 до 3 (табл. 3.4) [135, 136].



Рисунок 3.8. Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с ванадием, мас. %: 0.05 (б); 0.1 (в) [135, 136].

На рис. 3.9 изображена зависимость lgK-1/Т для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% ванадия, который имеет прямолинейный характер [135, 136].



Рисунок 3.9. Зависимость lgK от 1/Т для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (1) с ванадием, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5) [135, 136].

Таблица 3.4

Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ванадием, в твёрдом состоянии [135, 136]

Содержание ванадия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии, R ²
0.0	523	$y = -0.5 \cdot 10 - 1x^{3} - 1.2 \cdot 10 - 2x^{2} + 0.591x$	0,992
	573	$y = -0.5 \cdot 10 - 3x^{3} - 1.5 \cdot 10 - 2x^{2} + 0.694x$	0,994
	623	$y = -0.5 \cdot 10 - 5x^{3} - 2.4 \cdot 10 - 2x^{2} + 0.874x$	0,995
0.05	523	$y = 0.2 \cdot 10 - 3x^{3} - 1.93 \cdot 10 - 2x^{2} + 0.5551x$	0,993
	573	$y = 0.3 \cdot 10 - 3x^{3} - 2.57 \cdot 10 - 2x^{2} + 0.7046x$	0,994
	623	$y = 0.4 \cdot 10 - 3x^{3} - 3.33 \cdot 10 - 2x^{2} + 0.8699x$	0,995
0.1	523	$y = 0,2 \cdot 10 - 3x^{3} - 1,72 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,497x$	0,994
	573	$y = 0,3 \cdot 10 - 3x^{3} - 2,42 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,653x$	0,995
	623	$y = 0,4 \cdot 10 - 3x^{3} - 3,16 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,8156x$	0,996
0.5	523	$y = 0,1 \cdot 10 - 3x^{3} - 1,31 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,4101x$	0,995
	573	$y = 0,2 \cdot 10 - 3x^{3} - 1,95 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,5575x$	0,996
	623	$y = 0,3 \cdot 10 - 3x^{3} - 2,76 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,7296x$	0,997
1.0	523	$y = 0,1 \cdot 10 - 3x^{3} - 1,02 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,3393x$	0,996
	573	$y = 0,2 \cdot 10 - 3x^{3} - 1,68 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,4911x$	0,997
	623	$y = 0,3 \cdot 10 - 3x^{3} - 2,36 \cdot 10 - 2x^{2} + 0,6444x$	0,998

Примечание: y* - привес массы образцов (g/s) $^2 \cdot 10^{-4}$; x* - продолжительность времени окисления (t, мин)

По результатам исследований построены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего различные концентрации ванадия, которые представлены на рис. 3.10 [135, 136].



Рисунок 3.10. Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ванадием при 523 (а) и 623К (б) [135, 136].

Кривые характеризуются увеличением монотонным скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке сплавов в атмосфере, 20-минутной выдержке. Эта окислительной так И при закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации ванадия [135, 136].

Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 содержащего калия проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.11 приведены рентгенограммы продуктов

окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% ванадия. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются Cu₈O, VO, ZnAl₂O₄, Zn₂V₂O₇, Cu_{3.64}(V₄O₁₁), Cu₃(VO₄)₂, ZnV₃O₈[135, 136].



Рис. 3.11. Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% ванадием [135, 136].

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что легирование ванадием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 уменьшает скорость его окисления, что сопровождается увеличением кажущейся энергии активации окисления сплавов от 136.8 до 149.9 кДж/ моль. Скорость окисления сплавов имеет порядок 10⁻⁴ кг·м⁻² ·c⁻¹ [135, 136].

3.4. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием, в твердом состоянии

В данном разделе работы представлены полученные результаты изучения влияния химического состава и температуры на кинетику высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного ниобием, 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. $K = \frac{g/s}{\pi}$ по Истинная вычислялась формуле скорость окисления 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 ниобия в сплаве ЦАМСв4-1-2.5 составляло от 0.05 до 1.0 мас.%.

На рисунках 3.12, 3.13 представлены кинетические кривые процесса высокотемпературного ЦАМСв4-1-2.5, окисления цинкового сплава содержащего ниобий различных концентрациях, имеющие более В 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 недостаточно защитными свойствами. Затем отмечается выраженными плавное и медленное увеличение толщины оксидной плёнки, завершающееся к 15-20 минутам от начала взаимодействия.



Рисунок 3.12. Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а), содержащего 0.05 мас.%. ниобия (б).

Представленные на рисунках 3.12 и 3.13 кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ниобием 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 3.13 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ниобием, 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 ниобием, в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов обобщены в таблице 3.5. Видно, что добавки ниобия 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 3.5

Содержание	Температура	Истинная скорость	Кажущаяся
ниобия в сплаве,	окисления,	окисления К·10 ⁴ .	энергия
мас.%	К	кг·м ⁻² ·с ⁻¹	активации,
			кДж/моль
	523	3.48	
0.0	573	3.53	136.8
	623	3.60	
	523	3.35	
0.05	573	3.40	142.9
	623	3.46	
	523	3.30	
0.1	573	3.34	145.5
	623	3.41	
	523	3.26	
0.5	573	3.30	149.0
	623	3.37	
	523	3.21	
1.0	573	3.25	152.1
	623	3.32	

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ниобием, в твердом состоянии

По вычисленным значениям кажущейся энергии активации и истинной скорости процесса окисления видно, что добавки ниобия до 1.0 мас.% уменьшает окисление цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, при этом наблюдается увеличение значений кажущейся энергии активации от 136.8 до

152.1 кДж/моль (рисунок 3.12, 3.13, таблица 3.5). По значениям кинетических и энергетических параметров процесса окисления наблюдается, что повышение концентрации ниобия и температуры уменьшение скорости окисления независимо от состава сплавов (таблица 3.5).

Представленные на рисунках 3.14 и 3.15 квадратичные кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного 0.05-1.0 мас.% ниобием 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 3.6).



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



Рисунок 3.15. Квадратичные кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ниобием, мас.%: 0.1(a); 0.5(б); 1.0(в).

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых

процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного

Содержание ниобия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент perpeccии R ²
	523	$\mathbf{y} = -0,5 \cdot 10^{-1} \mathbf{x}^3 - 1,2 \cdot 10^{-2} \mathbf{x}^2 + 0,591 \mathbf{x}$	0,992
0.0	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,694x$	0,994
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,874 x$	0,995
	523	$y = -0.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 1.72 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.497 x$	0,994
0.05	573	$y = -0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,34 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,6421x$	0,995
	623	$y = -0.4 \cdot 10^{-3} x^3 - 3.16 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.8156 x$	0,996
	523	$y = -0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,4101x$	0,995
0.1	573	$y = -0.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 1.95 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.5575 x$	0,996
	623	$y = -0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,76 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,7296x$	0,997
	523	$y = -0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,02 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,3393x$	0,996
0.5	573	$y = -0.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 1.68 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.4911 x$	0,997
	623	$y = -0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,33 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,6402x$	0,998
	523	$y = -0.5 \cdot 10^{-7} x^3 - 0.73 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.2697 x$	0,997
1.0	573	$y = -0,1 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,4101x$	0,998
	623	$y = -0.2 \cdot 10^{-3} x^3 - 1.95 \cdot 10^{-2} x^2 + 0.5576 x$	0,999

ниобием, в твердом состоянии

у* –удельный привес образцов (g/s);

х** -продолжительность окисления образцов (t).

На рисунке 3.16 приведена зависимость -{gK-1/T для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного ниобием различного состава. Все кривые, относящие к легированным ниобием сплавам, находятся слева от кривой для исходного сплава ЦАМСв4-1-2.5, что свидетельствует об уменьшение скорости окисления исходного сплава в результате легирования ниобием.

По результатам исследований построены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего различные концентрации индия, которые представлены на рисунке 3.17. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке образцов в окислительной атмосфере, так и при 20 -минутной выдержке.



Рисунок 3.16. Зависимость - lgK от 1/Т для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (1), содержащего ниобий, мас.%: 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5).



Рисунок 3.17. Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ниобием при 523 К (а) и 623К (б).

Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует увеличение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации ниобия. Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ниобием проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.18 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% ниобием. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются; ZnO, Al₂O₃, Cu₆₄O, Nb₂O₅, $Nb_{12}O_{29}$, $ZnNb_2O_6$.



Рисунок 3.18. Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% ниобием.

3.5. Обсуждение результатов

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. Вхоляший В состав оксидов зашишаемого металла или металлического материала легирующий компонент сплава замедляет диффузию металла, общий процесс окисления при этом также замедляется [128].

В таблице 3.7 и рисунок 3.19 приведена сравнения величины эффективной энергии активация процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием.

Таблица 3.7

Сравнение зависимости эффективной энергии активация процесса высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием, в твердом состоянии [133-136]

Содержание	Энергия активации окисления, кДж/моль					
легирующего элемента в	Содержание добавки, мас.%					
сплаве, мас.%	-	0.05	0.1	0.5	1.0	
Ti		138.0	141.9	145.1	147.5	
V		140.5	143.0	147.3	149.9	
Nb		142.9	145.5	149.0	152.1	



Рисунок 3.18. Зависимости кажущейся энергии активация процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием.

Видно, что по мере перехода от сплавов с титаном к сплавам с ванадием и ниобием происходит некоторое увеличение величины кажущейся энергии активации сплавов. При легировании цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 титаном, ванадием и ниобием в диапазоне изученной концентрации наблюдается снижение величины эффективной энергии активации исходного сплава. Максимальные значения энергии активации относятся к легированным ниобием сплавов [133-136].

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.% титана, ванадия и ниобия,

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 [133-136].

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАНОГО ТИТАНОМ, ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ

4.1. Материалы и методики исследования анодного поведения цинковых сплавов

Цинк занимает особое место среди цветных металлов промышленного назначения. В настоящее время его годовое производство только в развитых странах составляет более 6 млн. т. Нелегированный цинк в качестве конструкционного материала не нашел широкого применения, так как не обладает достаточным уровнем физико-механических и технологических свойств. Большая часть производимого цинка расходуется на изготовление сплавов, основные легирующие компоненты которых - алюминий, медь, магний.

Широкое распространение (до 50% получаемого цинка [4, 5, 138, 139]) получило использование данного металла в качестве покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений. Сплавы цинка в последнее время стали широко применять как основу протекторного материала, используемого при электрохимической защите корпусных конструкций судов, судовых систем, аппаратов, резервуаров и других металлоконструкций [4, 140]. Так, цинковый сплав ЦАМ4-1 используется в качестве покрытия стальных листов [4, 141], известно его применение в приборостроении, полиграфической промышленности, авиации, автомобилестроении, судостроении, а также для литья анодов-протекторов, в производстве подшипников и гальванических элементов.

Исследуется влияние легирования на свойства цинка и цинковых сплавов. Имеющаяся информация относится к влиянию алюминия, марганца, меди, серебра и лития на свойства цинковых сплавов [142, 143]. Сведения о влиянии добавок титана, ванадия и ниобия на свойства цинка и его сплавов в литературе отсутствуют.

В данной работе изучалось влияние добавок титана, ванадия и ниобия как модификатора структуры на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМ4-1 (4% Cu, 1%Al), изготовленного из цинка марки Ц3, содержащего 2,5% Pb (ГОСТ 3640—79), поэтому аббревиатуру данного сплава была изменена на ЦАМС4-1-2,5 [86].

В тигель, находящийся в печи сопротивления СШОЛ, подогретой до 500—600 °C, загружают примерно 2/3 необходимого по расчету количества шихты, содержащей в зависимости от состава сплава цинк, свинец, алюминиево-медную лигатуру (Al+50%Cu), алюминиево- лигатуру (Al+2%Ti, V, Nb) или чистые алюминий и медь в количествах, определяемых расчетом шихты. После расплавления загруженной части шихты и перемешивания расплава при температуре 480 - 500 °C загружают остальную часть цинка. Содержание титана, ванадия и ниобия в получаемых сплавах составляло 0,05; 0,1; 0,5; 1,0% [86].

Готовый расплав при 470 - 490 °С рафинировали хлористым цинком или хлористым аммонием (0,1 - 0,2% массы шихты). После отстаивания и удаления шлака с поверхности расплава заливали пробы в графитовую изложницу размером 140 мм в длину и диаметром 8 мм. Данные пробы использовали для исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов. Пригодность образцов для исследований оценивали, контролируя массы шихты и полученных сплавов. При отличии массы пробы каждого сплава от массы расходуемой на нее шихты более чем на 1 - 2 отн.% синтез сплава повторяли [86, 144-147].

Перед погружением в рабочий водный раствор, содержащий NaCl, торцевую часть образца зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, травили в 10%-ном растворе NaOH и в конце тщательно промывали спиртом.

Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием исследовали в электролите с концентрацией 0,03, 0,3 и 3,0% NaCI, используя потенциостат

ПИ-50.1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописец ЛКД-4. Постоянная температура раствора в ячейке (20 °C) поддерживалась термостатом МЛШ-8. В экспериментах использовали хлорид-серебряный электрод сравнения (х.с.э.) и вспомогательный платиновый электрод [86, 144-147].

Исследования проводились в потенциодинамическом режиме co 2 мB/c. потенциала При электрохимических скоростью развертки исследованиях образцы поляризовали в положительном направлении, исходя от установившегося потенциала (стационарный, или потенциал свободной коррозии Е_{св.кор.}), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока (рис. 4.1, кр. 1). Далее образцы поляризовали в обратном направлении (до значения потенциала –1,5 В). Это позволило подщелачивать при электродный слой поверхности образца (кр. 2). Для снятия оксидной пленки с поверхности электрода образцы поляризовали в катодную область (кр. 3). В конце образцы снова поляризовали в положительном направлении (кр. 4). При таком переходе фиксируется потенциал начала пассивации (Е_{н.п.}) [86, 144-147].



Рис. 4.1. Диаграмма поляризационных (2 мВ/с) кривых цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 в водной среде, содержащей 3,0% NaCl [86, 144-147].

Основные электрохимические характеристики сплавов определяли потенциостатическим методом, т.е. определением потенциалов коррозии (E_{кор.}), питтингообразования (E_{п.о.}) и репассивации (E_{реп.}), а также плотности тока коррозии. Последний рассчитывался по катодной кривой с учетом тафелевской наклонной bk = 0,122. Скорость коррозии K, являющуюся функцией тока коррозии, определяли по формуле

$$K = i_{\kappa op} \cdot k$$
,

где k - электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка составляет 1,22 г/(А·ч). Для каждого тестового образца проведено не менее трех измерений.

Погрешность поддержания потенциала не превышала ±1 мВ. Подробная методика потенциостатического исследования сплавов приведена в работах [91, 148 -151].

4.2. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСВ4-1-2,5, легированного титаном, в среде электролита NaCl [144-147, 152]

Химический состав и результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5, легированного титаном, приведены в таблице 4.1 и на рис. 4.2- 4.4. Согласно приведенным на рисунке 4.2 результатам исследования потенциала свободной коррозии Есв.корр. цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5, легированного титаном, во времени в водной среде с NaCl разной концентрации в первые минуты погружения образцов в раствор потенциал резко смещается в положительную область. По мере увеличения концентрации хлорид-иона в растворе потенциал Е_{св.кор.} уменьшается, что сопровождается ростом скорости коррозии сплавов в данной среде. Из значений Есв.кор. цинкового сплава ЦАМС4-1-2.5, сравнения для легированного титаном, следует, что более положительная величина потенциала характерна для сплава в растворе с концентрацией 0,03% NaCl [86, 144-147].

Независимо от химического состава для всех исследуемых сплавов отмечено смещение потенциала свободной коррозии в положительную область, что вызвано формированием защитной оксидной пленки, которое завершается через 35-45 мин от начала погружения образца в электролит и зависит от химического состава сплавов. Так, после 1 ч выдержки электрода в водном растворе с концентрацией 0,03% NaCl потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 составляет 1,064±0,001 В, а сплава, легированного 1,0% Ti, $-0,997\pm0,001$ В. Для раствора с концентрацией 3% NaCl аналогичные данные выше: соответственно $-1,103\pm0,001$ и $-1,031\pm0,001$ В (рис. 4.2) [86, 144-147].

Таблица 4.1

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 с титаном, в растворе с разной

оли СІ, %	Содержание	Э	Электрох отенциал	Скорость коррозии			
Электр т Na(мас.	сплаве, мас.%	-Есв.кор.	-Екор.	-Еп.о.	-Ерп.	і _{кор.} , А/м ²	К·10 ³ , г/м ² ·ч
	-	1,064	1,325	0,800	0,870	0,76	92,72
	0.05	1,030	1,269	0,770	0,837	0,67	81,74
	0.1	1,019	1,258	0,761	0,830	0,65	79,30
	0.5	1,008	1,249	0,750	0,822	0,63	76,86
	1.0	0,997	1,240	0,741	0,811	0,61	74,42
	-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,90	109,8
	0.05	1,039	1,300	0,812	0,860	0,81	98,82
	0.1	1,027	1,290	0,801	0,850	0,79	96,38
	0.5	1,016	1,280	0,792	0,840	0,77	93,94
	1.0	1,004	1,270	0,783	0,830	0,75	91,50
	-	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
	0.05	1,070	1,350	0,825	0,860	0,92	112,2
	0.1	1,057	1,339	0,816	0,851	0,90	109,8
	0.5	1,043	1,330	0,807	0,842	0,88	107,3
	1.0	1,031	1,321	0,798	0.831	0,86	104.3

концентрацией NaCl [86, 144-147]



Рисунок 4.2. Изменение во времени потенциала (х.с.э.) свободной коррозии

(-Есв.кор ±0,001В) цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 без титана (1) и при содержании титана, мас. %: 0,05 (2); 0,1 (3); 0,5 (4) и 1,0 (5) в водном растворе с концентрацией NaCl, %: а - 0,03; б - 0,3 и в - 3,0 [86, 144-147].

Основные коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5, легированного титаном (табл. 4.1), свидетельствуют, что добавка легирующего компонента в количествах 0,05 - 1,0% сдвигает потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений. Легирование титаном в указанном пределе для цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 уменьшает скорость его коррозии в водном растворе NaCl на 15 - 20%. При этом увеличение содержания хлорид-иона в растворе способствует росту скорости коррозии (рис. 4.3) и соответственно плотности тока коррозии сплавов (рис. 4.4) [86, 144-147].



Рисунок 4.3. Зависимость скорости коррозии (К) цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 от содержания в нем титана в растворе 0,03%- (1); 0,3%- (2) и 3,0%-ного (3) NaCl [86, 144-147].



Рисунок 4.4. Зависимость плотности тока коррозии цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 без титана (1) и при содержании титана, мас.%: 0,05 (2); 0,1 (3); 0,5 (4) и 1,0 (5) от концентрации NaCl [86, 144-147].

На рис. 4.5 приведены анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых легированного титаном цинкового сплава ЦАМС4-1-2.5 в координатах – E-lgi в водном растворе NaCl. Кривые 2 - 5, относящиеся К легированным титаном сплавам (0,05-1,0%)Ti). характеризуются более положительным значением потенциалов коррозии и питтингообразования по сравнению с кривые 1 для исходного цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5. Это указывает на относительно низкую скорость анодной коррозии сплавов, легированных титаном [86, 144-147].

Сравнение скорости коррозии К, г/(м²·ч), цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5, изготовленного на основе цинка ЦЗ (содержит 2,5% Pb), с известными цинковыми сплавами Zn5Al и Zn55Al в растворе с концентрацией 3% NaCl показало следующее [14]: Zn5Al - 133; Zn55Al - 271 и ЦАМС4-1-2,5 - 124,4. Таким образом, по коррозионной стойкости цинковый сплав ЦАМС4-1-2,5 может конкурировать с известными цинковыми сплавами [86, 144-147].



Рисунок 4.5. Потенциодинамические анодные поляризационные (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 без титана (1) и при содержании титана, мас.%: 0,05 (2); 0,1 (3); 0,5 (4) и 1,0 % (5) в растворе с концентрацией NaCl, %: а - 0,03; б - 0,3; в - 3,0 [86, 144-147].

Таким образом, повышение коррозионной устойчивости цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 на 20% (рис. 4.4) - результат модифицирования структуры титаном. Рост степени гетерогенности структуры сплавов в результате модифицирования титаном способствует смещению в область положительных значений электрохимических потенциалов (табл. 4.1) и анодных потенциодинамических кривых (рис. 4.5) [86, 144-147].

4.3. Влияние добавки ванадия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 в среде электролита NaCl [152-154]

Надежность работы и срок службы изделий определяются в основном в результае либо превращениями в самом материале (старение), либо химическим взаимодействием материала с окружающей средой (коррозия) [1]. В зависимости от назначения изделия, условий его эксплуатации и планируемого срока службы требования к коррозионной стойкости материала могут меняться в широких пределах. Наличие у материала высокой коррозионной стойкости является необходимым критерием, удовлетворяющим требованиям эксплуатации [1]. Благодаря специфическим свойствам цинк и сплавы на его основе широко применяются для конструкционных целей, например, для изготовления литых протекторов, которые предназначены для защиты морских судов и металлических сооружений от коррозии [1–3, 91].

Химический состав и результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, приведены в табл. 4.2 и на рис. 4.6-4.9. Результаты исследования потенциала свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, во времени в среде электролита NaCl различной концентрации (рис. 4.6) показывают, что в первые минуты погружения образцов в раствор

электролита происходит резкое смещение потенциала в положительную область [152-154].

Таблица 4.2

	<u>`0</u>	Содержание	Э	лектрох	Скорость			
олит 1ac. ⁰	ванадия в	ПО	тенциај	коррозии				
стр	CI, M	сплаве,	-E	-E	-E	-E	i _{кор.} ,	$K \cdot 10^3$,
ЪffС	Na	мас.%	⊷св.кор.	⊷кор.	⊥ _{∏.0.}	₽рп.	A/m^2	г/м ² ∙ч
		-	1,064	1,325	0,800	0,870	0,76	92,72
		0.05	0,995	1,246	0,751	0,790	0,65	79,30
		0.1	0,985	1,235	0,740	0,780	0,63	76,86
		0.5	0,974	1,226	0,729	0,771	0,61	74,42
		1.0	0,963	1,215	0,718	0,760	0,59	71,98
		-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,90	109,8
		0.05	1,012	1,281	0,795	0,820	0,79	96,38
		0.1	1,001	1,270	0,784	0,811	0,77	93,94
		0.5	0,991	1,261	0,763	0,800	0,75	91,50
		1.0	0,980	1,250	0,754	0,790	0,73	89,06
		-	1,103	1,400	0,850	0,900	1,02	124,4
		0.05	1,047	1,330	0,801	0,831	0,90	109,8
		0.1	1,035	1,321	0,792	0,820	0,88	107,3
		0.5	1,023	1,310	0,781	0,811	0,86	104,9
		1.0	1,012	1,300	0,770	0,801	0,84	102,4

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного ванадием, в среде электролита NaCl [152-154]

Потенциал Е_{св.кор.} уменьшается по мере роста концентрации хлоридиона в электролите. Это сопровождается ростом скорости коррозии сплавов. Большее значение потенциал характерен для сплавов в среде электролита с концентрацией 0.03 мас. % NaCl.



Рис. 4.6. Временные зависимости потенциала (ХСЭ) свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5(1), содержащего 0.05(2), 0.1(3), 0.5(4), 1.0(5) мас. % ванадия, в среде электролита 0.03(а), 0.3(б) и 3%-ного NaCl (в) [152-154].

Независимо от химического состава для всех исследуемых сплавов отмечено увеличение потенциала свободной коррозии. Это обусловлено
формированием защитной оксидной пленки, образование которой завершается к 35–45 мин от начала погружения образца в электролит. Данный процесс зависит от химического состава сплавов. Так, после 1 ч выдержки электрода в 0.03%-ном растворе хлорида натрия потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 составляет – 1.064 В. У легированного 1.0 мас. % ванадием сплава этот показатель составляет – 0.963 В. Потенциал свободной коррозии сплава ЦАМСв 4-1-2.5 после 1 ч выдержки в 3.0%-ном растворе хлорида натрия составляет –1.103 В, у легированного 1.0 мас. % ванадия 1.012 В [152-154].



Рисунок 4.7. Зависимости скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 от концентрации ванадия в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3.0%-ного NaCl [152-154].

Основные коррозионно-электрохимические характеристики сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием (табл. 4.2), свидетельствуют о том, что добавки легирующего компонента в количествах 0.05–1.0 мас. % сдвигают потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений. В среде электролита NaCl, легирование ванадием уменьшает скорость коррозии сплава на 15–20%. Росту скорости коррозии (рис. 4.7) и, соответственно, плотности тока коррозии сплавов (рис. 4.8) способствует повышение содержания хлорид-иона в электролите. На рис. 4.9 представлены анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, в среде электролита NaCl. Кривые 2–5, относящиеся к легированным ванадием сплавам (0.05–1.0 мас. %) характеризуются более положительным значением потенциалов коррозии и питтингообразования по сравнению с кривой 1 для исходного цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, что указывает на относительно низкую скорость анодной коррозии легированных ванадием сплавов [152-154].



Рисунок 4.8. Зависимости плотности тока коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) мас. % ванадия, от концентрации NaCl [152-154].



Рисунок 4.9. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 (5) мас. % ванадия, в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0(в) %-ного NaCl [152-154].

Сравнение скоростей коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, изготовленного на основе цинка марки ЦЗ с 2.5 мас. % свинца, с известными цинковыми сплавами Zn5Al и Zn55Al в среде 3%-ного NaCl [8], показывает следущее: Zn5Al – 133·10⁻³, Zn55Al – 271·10⁻³ и ЦАМСв 4-1-2.5 – 124.4·10⁻³ $\Gamma/(M^2 \cdot \Psi).$ По коррозионной стойкости полученный сплав может конкурировать с известными цинковыми сплавами. Таким образом, установлено, что добавки ванадия на 20% снижают скорость коррозии сплава. Это в свою очередь способствует уменьшению толщины защитного слоя, что позволяет сэкономить до 10% металла. При годовом производстве цинка 100 тыс. т, половина которого расходуется для защиты стали от коррозии, 10%-ная экономия металла составляет 10 тыс. т. Следует отметить, что легированные ванадием сплавы характеризуются более положительным питтигообразования значением потенциалов И репассивации, что характеризует рост устойчивости сплавов к питтинговой коррозии. Как известно [8, 86, 155-157], питтинговая коррозия происходит на отдельных участках металла, когда остальная часть поверхности находится в пассивном состоянии. Такой тип коррозии характерен для легко пассивирующихся металлов. Процесс развития точечной коррозии происходит в три этапа: это возникновение, развитие питтинга и репассивации. В результате воздействия хлорид-ионов на отдельных участках поверхности металла происходит нарушение пассивного состояния. Результатом такого процесса является возникновение питтинга. Питтинг в свою очередь приводит к росту скорости коррозии. Одним из центров точечной коррозии является граница металл/неметаллическое включение. Из-за свойств низких защитных местах облегчается адсорбция пассивных пленок В ЭТИХ анионовактиваторов. При потенциале питтингообразования происходит местное нарушение пассивности, т.е. пробой пленки, результатом чего является точечная коррозия. Этот процесс активируется при адсорбции анионовактиваторов (хлорид-иона) в результате анодной поляризации. Величина потенциала питтингообразования является одним из главным показателей

склонности металлов к точечной коррозии, чем меньше (отрицательнее) потенциал питтингообразования, тем выше склонность сплава к точечной коррозии [9–12]. Так, для исходного сплава ЦАМСв 4-1-2.5 величина потенциала питтингообразования в среде 3.0%-ного NaCl составляет - 0.850 В, а у сплава, содержащего 1.0 мас. % ванадия, – 0.770 В; потенциал репассивации соответственно составляет – 0.900 и –0.801 В. При этом с ростом концентрации хлорид-ионов в 10 раз (от 0.03 до 0.3%) и в 100 раз (от 0.03 до 3.0%) потенциал питтингообразования для исходного сплава уменьшается в ряду: –0.800, –0.835, –0.850 В; для легированного 1.0 мас. % ванадием сплава: –0.718, –0.754, –0.770 В (табл. 4.2) [152-154].

Добавка ванадия положительно влияет на состояние поверхности цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, результатом чего является улучшение его коррозионной стойкости в целом и, в частности, устойчивости к питтинговой коррозии. Положительное действие добавок ванадия на склонность к пассивации цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 объясняется тем, что добавки по отношению к цинку являются пассиватором. Ванадий, имея значительно более положительный стандартный потенциал, способствует протеканию катодных реакций с низким перенапряжением. Это в свою очередь обеспечивает протекание через систему значительного коррозионного тока, что способствует сдвигу потенциала основного металла анода (цинка) в область, где он пассивен [10, 152-154].

4.4. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного ниобием, в среде электролита NaCl

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 [4, 5].

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 [140, 158].

Известно, что благодаря целому ряду сочетаний свойств цинк 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 цинкалюминиевых сплавов [8-11].

Результаты электрохимических исследований легированного ниобием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 представлены на рисунках 4.10, 4.11 и в таблице 4.3. Из рисунка 4.10 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 Е_{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 -1,103 B, а у сплава,



Рисунок 4.10. Временная зависимость -Е_{св.кор.} цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5(1) с ниобием, 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.

содержащего 1 мас.% ниобия Е_{св.кор.} равняется -0,982 В. Коррозионноэлектрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 исследовалось также в зависимости от концентрации электролита NaCl.

Результаты исследования приведены на рисунках 4.11, 4.12 и в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ниобием, в среде электролита NaCl

CI,	mac.%		Э	лектрохі	Скорость			
Na(Содержание	по	тенциал	коррозии			
ГИПСС		ниобия в	-Есв.кор.	-Екор	-Е _{п.о.}	-Е _{рп}	i _{кор} .10 ² ,	$K \cdot 10^3$,
ктр		сплаве,					$A \setminus M^2$	<u>г/м</u> ²·ч
Эпе		мас.%						
		-	1,064	1,325	0,800	0,870	0,76	92,72
		0.05	0,970	1,230	0,731	0,780	0,63	76,86
		0.1	0,960	1,221	0,720	0,769	0,61	74,42
		0.5	0,951	1,210	0,709	0,758	0,59	71,98
		1.0	0,940	1,200	0,700	0,750	0,57	69,54
		-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,90	109,8
		0.05	0,999	1,265	0,780	0,805	0,77	93,94
		0.1	0,988	1,256	0,769	0,796	0,75	91,50
		0.5	0,976	1,245	0,760	0,785	0,73	89,06
		1.0	0,965	1,236	0,751	0,775	0,71	86,62
		-	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
		0.05	1,017	1,319	0,790	0,818	0,88	107,3
		0.1	1,005	1,308	0,782	0,810	0,86	104,9
		0.5	0,994	1,297	0,770	0,800	0,84	102,4
		1.0	0,982	1,286	0,760	0,792	0,82	100,4



Рисунок 4.11. 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 ниобий, мас.%: 0.1(2); 0.5(3); 1.0(4).

Видно, что с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите электрохимические потенциалы легированного ниобием 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 -1,064 В до -1,103В.

Добавки ниобия почти на 13% снижает скорость коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, что не зависит от концентрации электролита NaCl (рисунок 4.11а). Скорость коррозии сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-иона (рисунок 4.11б). Уменьшение скорости коррозии сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ниобием объясняется торможением процесса анодной коррозии сплавов с ростом концентрации легирующего компонента.



Рисунок 4.12. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5(1), содержащего ниобий, 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.

Это видно из анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов. Кривые, относящиеся к сплавам с ниобием, располагаются левее кривой исходного сплава (рисунок 4.12).

Таким образом, потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с ниобием, в среде электролита NaCl.

Установлено, что легирование ниобием в количествах 0.05–1.0 мас% уменьшает скорость коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl на 13%. 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 коррозии, питтингообразования и репассивации.

4.5. Обсуждение результатов

Поведение цинкового 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 теоретически 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: $\eta = a + e \cdot lgi$, где *a* и *e* – постоянные коэффициенты; *i* – плотность тока поляризации.

Рассчитанные нами значения коэффициентов *а* и *в* уравнении Тафеля и по ним *i* из катодных ветвей потенциодинамических кривых, приставленные в таблице 4.1 свидетельствуют, что легирование цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 титаном несколько затормаживает процесс поляризации сплавов, что в свою очередь способствует снижению плотности тока коррозии на 10-15% 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 титана в сплаве растёт (таблица 4.1). Очевидно, что склонность цинка к ионизации по мере роста потенциала снижается (рисунок 4.4) [144-147].

Обобщённые результаты исследования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием представлены в таблицах 4.4 и 4.5. Потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием 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 (табл. 4.4) [144-147, 152-154].

С ростом концентрации легирующего компонента отмечается изменение в положительном направлении оси ординат потенциалов репассивации и питтингообразования у сплавов с титаном, ванадием и ниобием. С повышением концентрации хлорид-иона в электролите величины

потенциалов репассивации и питтингообразования снижаются, а скорость коррозии сплавов растёт (табл. 4.5) [144-147, 152-154].

Таблица 4.4.

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием, в среде электролита NaCl [144-147, 152-154]

L	NaCl, mac.%	Содержание	Сплавы с Ті		Сплавы с V		Сплавы с Nb	
игод		Ti, V, и Nb						
IekTJ		в сплаве,	-Есв.кор.	-Е _{п.о.}	-Е _{св.кор.}	-Е _{п.о.}	-Есв.кор.	-Е _{п.о.}
Ъ		мас.%						
		-	1,064	0,800	1,064	0,800	1,064	0,800
		0.05	1,030	0,770	0,995	0,751	0,970	0,731
		0.1	1,019	0,761	0,985	0,740	0,960	0,720
		0.5	1,008	0,750	0,974	0,729	0,951	0,709
		1.0	0,997	0,741	0,963	0,718	0,940	0,700
		-	1,080	0,835	1,080	0,835	1,080	0,835
		0.05	1,039	0,812	1,012	0,795	0,999	0,780
		0.1	1,027	0,801	1,001	0,784	0,988	0,769
		0.5	1,016	0,792	0,991	0,763	0,976	0,760
		1.0	1,004	0,783	0,980	0,754	0,965	0,751
		-	1,103	0,850	1,103	0,850	1,103	0,850
		0.05	1,070	0,825	1,047	0,801	1,017	0,790
		0.1	1,057	0,816	1,035	0,792	1,005	0,782
		0.5	1,043	0,807	1,023	0,781	0,994	0,770
		1.0	1,031	0,798	1,012	0,770	0,982	0,760

Таблица 4.5

Зависимость скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием, в среде электролита NaCl [144-147, 152-154]

Электролит NaCl , мас.%	Содержание Ti, V, и Nb в сплаве, мас.%	Сплавы с Ті		Сплавы с V		Сплавы с Nb	
		і _{кор} .·10 ² , А/м ²	К·10 ³ , г/м ² ·час	і _{кор} .·10 ² , А/м ²	К·10 ³ , г/м ² ·час	і _{кор} .∙10², А/м²	К·10 ³ , г/м ² ·час
	-	0,76	92,72	0,76	92,72	0,76	92,72
	0.05	0,67	81,74	0,65	79,30	0,63	76,86
	0.1	0,65	79,30	0,63	76,86	0,61	74,42
	0.5	0,63	76,86	0,61	74,42	0,59	71,98
	1.0	0,61	74,42	0,59	71,98	0,57	69,54
	_	0,90	109,8	0,90	109,8	0,90	109,8
	0.05	0,81	98,82	0,79	96,38	0,77	93,94
	0.1	0,79	96,38	0,77	93,94	0,75	91,50
	0.5	0,77	93,94	0,75	91,50	0,73	89,06
	1.0	0,75	91,50	0,73	89,06	0,71	86,62
	-	0,102	124,4	0,102	124,4	0,102	124,4
	0.05	0,92	112,2	0,90	109,8	0,88	107,3
	0.1	0,90	109,8	0,88	107,3	0,86	104,9
	0.5	0,88	107,3	0,86	104,9	0,84	102,4
	1.0	0,86	104,3	0,84	102,4	0,82	100,4

Таким образом, потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки 2 мВ/с исследовано влияние титана, ванадия и ниобия 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.% титаном, ванадием и ниобием повышает анодную устойчивость исходного сплава 10-15%, в среде электролита NaCl.

выводы

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости легирования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 титаном, ванадием и ниобием, 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 титаном, ванадием и ниобием. Показано, что с ростом содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов уменьшается, от температуры растёт. При переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием теплоемкость увеличивается, к сплавам с ниобием уменьшается.

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

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

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со

скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием. 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 титана, ванадия и ниобия 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 малым патентам Республики Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

- Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов/ М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин. -М.: Металлургия, 1981. - 216 с.
- 2. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов/ Н.Д. Томашов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 591 с.
- 3. Улиг, Г. Коррозия металлов; пер. с англ./ Г. Улиг. М.: Металлургия, 1968.
 308 с.
- 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 c.
- 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 c.
- 6. Кечин, В.А. Цинковые сплавы. / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. М: Металлургия, 1986. 247 с.
- 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. -129 с.
- 8. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. -Душанбе: Андалеб Р, 2015. -334 с.
- 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 c.
- 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. 127-131c.

- 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 c.
- 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 c.
- Живописцев, В.П. Аналитическая химия цинка/ В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. - М.: Наука, 1975. -200 с.
- 14. Schmeling E.L. Metallonerfläche. 1982. Bd.36, №7. S. 333 c.
- Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
- 17. Свойства элементов: справочник/ Под ред. М.Е. Дрица. М.: Металлургия, 1985. 671 с.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушкова. М.: Наука, 1982. 559 с.
- 19. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. –М.: Наука, 1974. – 291 с.
- 20. Теплопроводность твердых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотника. М: Энергоатомиздат, 1984. – 321 с.
- 21. Таблица физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикорина. –М.: Атомиздат, 1976. – 1006 с.
- Кожевников, И.Г. Теплофизический свойства материалов при низких темпераратурах / И.Г. Кожевников, Л.А. Новицкий. – М.: Машиностроение, 1982. – 328 с.

- 23. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.; 2-е изд.– Под ред. акад.И.Н. Фридляндера.– М.: Металлургия, 1983. 280 с.
- 24. Hultgpen, P. Selected values of the thermodynamic properties of the elements /P. Hultgpen, All Ohio. Metals park, 1973. -342 c.
- 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.
- 26. 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 c.
- 27. 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 c.
- Landolt Bornstern Numerical data and functional relational relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states end Fermi surfaces. –Berlin Springer, 1983. – 683 c.
- 29. Охотина, А.С. Теплопроводность твёрдых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотина. М.: Энергоатомиздат, 1984. 321 с.
- Кикоина, И.К. Таблицы физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикоина. - М.: Атомиздат, 1976. - 1006 с.
- Свойства элементов: справочник/ Под ред. М.Е. Дрица.-М.: Металлургия, 1987. - 540 с.
- З2. Теплофизические свойства титана и его сплавов: Справочник /Под ред. Шейндлина А Е. – М.: Металлургия, 1985. - 103 с.
- 33. Зиновьев, В. Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах: Справочник / В. Е. Зиновьев. – М.: Металлургия, 1984. -200 с.
- 34. Зиновьев, В. Е. Теплопроводность и температуропроводность переходных металлов при высоких температурах/Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. – Ч. 1. Обзор экспериментальных данных/ В. Е.Зиновьев, И. Г. Коршунов. – М.: ИВТАН СССР. -1978. - № 4. -С.121,

Ч.ІІ. Особенности механизмов рассеяния электронов и фононов. – М.:
ИВТ АН СССР. - 1979. - № 4. - 119 с.

- 35. Цапков, В. И. Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость/В. И. Цапков// ТВТ, 1981. Депонирована в ВИНИТИ, 1093 – 81 с.
- 36. Toulouktan, J. S. Thermal expansion, metallic elements and alloys / J. S. Toulouktan, R. K. Kirbey, R.E. Taylor, P.D. Deeai //Thermophys Prop Matter.
 New- York Washington, IFI/Plenum. 1975. V.12. 1938 c.
- 37. Петухов, В. А. Экспериментальные исследования теплового расширения ниобия при высоких температурах/В. А. Петухов, В. Я. Чеховской, А. Т. Мозговой //ТВТ. -1978. – Т.16. - № 2. - С 221-226 с.
- 38. Desai, P. D. Electrical resistivity of vanadium and zirconium / P. D. Desai, K. M. James, C. Y. Ho //J Phys Chem Ref Data, 1984. V13. №4. P.1097 1130 c.
- 39. Свойства элементов Справочник/Под ред. Дрица М. Е. М.: Металлургия, 1985. - 671 с.
- 40. Пелецкий, В. Э. Высокотемпературные исследования тепло- и электропроводности твердых тел/ В. Э. Пелецкий, Д. Л. Тимрот, В.Ю. Воскресенский. – М.: Энергия, 1971. - 192 с.
- 41. Савватимский, А.И. Измерение теплоты плавления и электросопротивления жидких тугоплавких металлов при быстром нагреве электрическим током: Автореферат канд. дисс. – М.: ИВТ АН СССР, 1976. - 23 с.
- 42. Краев, О. А. Температуропроводность и теплопроводность металлов при высоких температурах//Исследования при высоких температурах/ О. А. Краев, А. А. Стельмах. – Новосибирск.: Наука. - 1966. – С. 55-74 с.
- 43. Алиев, Дж. Н. Кинетика окисления и анодное поведение цинкалюминиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами: дис....канд. техн. наук: 02.00.04/ Алиев, Джамшед Насридинович. -Душанбе, 2010. -159 с.
- 44. Алиев, Дж.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного титаном, кислородом газовой фазы / Дж.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов

//Материалы Республиканской научно-практической конференции «Прогрессивные методы производства». ТТУ им. М.С. Осими. - 2009. - С.89-91 с.

- 45. Алиев, Дж.Н. Кинетика окисления твердого цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного титаном / Дж.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов, А.Э. Бердиев// Материалы Республиканской научно- практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.С. Осими. - 2009. - С.128-129 с.
- 46. 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.
- 47. Ганиев, И.Н. Окисление сплава Zn5Al, легированного барием, кислородом газовой фазы / И.Н. Ганиев, Дж.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. 2011. Т.54. №5. С.381-385 с.
- 48. Алиев, Дж.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Дж.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Вестник технолог. университет Таджикистана. 2014. Т.1(22). С. 8-11 с.
- 49. Алиев, Дж.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn5Al, легированного стронцием /Дж.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 с.
- 50. https://www.dissercat.com/content/kinetika-okisleniya-i-anodnoe-povedenietsink-alyuminievykh-splavov-legirovannykh-shchelochn.
- 51. https://chemistry.tj/images/stories/PhD/2017/07/04.07/Obidov/obidov_dissertat ion.pdf.
- 52. https://www.dissercat.com/content/kinetika-okisleniya-i-anodnoe-povedenietsink-alyuminievykh-splavov-legirovannykh-shchelochn.

- 53. https://chemistry.tj/images/storie
- 54. https://chemistry.tj/images/stories/PhD/2017/10/14.10-2/alikhonova_ dissertation.pdf.
- 55. 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.
- 56. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. 2010. Т.53. №7. С.557-560 с.
- 57. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, в среде электролита NaCl / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов [и др.]//Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2010. № 3(140). С. 96-100 с.
- 58. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинкалюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Международная научнопрактическая конференция «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». - Абишевские чтения. - Караганда, Казахстан. - 2011. - С.178-180 с.
- 59. Обидов, З.Р. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных цериевым мишметаллом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев // VI Международная научнопрактическая конференция «Нумановские чтения». - Душанбе, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. - 2009. - С.152-154 с.
- 60. Обидов, З.Р. Коррозия цинк-алюминиевых сплавов, легирование празеодимом, как защитные покрытия / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и

металлургии». - Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими. - 2009. - С. 125-127 с.

- 61. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова // Республиканская научно-теоретическая конференция «Молодежь и современная наука». - Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при правительстве Республики Таджикистан. - 2010. -С. 189-192 с.
- 62. Обидов, З.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn55Al, легированного церием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев // IV Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития науки и образования в XX1 веке».
 Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими. 2010. С.136-138 с.
- 63. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.М. Муллоева, И. Ганиев//Республиканская научно-практическая конференция «Инновационные технологии в науке и технике». Душанбе, Технологический университет Таджикистана. 2010. С.125-128 с.
- 64. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных неодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев // Республиканская научно-практическая конференция «Академик М. Осими и развитие образования». Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими. 2011. С. 237-241 с.
- 65. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, М. Джураева // Республиканская научная конференция «Проблемы современной координационной химии». -Душанбе, THУ. - 2011. - С.56-57 с.
- 66. Алиханова, С.Д. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных церием / С.Д. Алиханова, А.В. Амонова, З.Р. Обидов // Республиканская науч. конф.

«Молодежь и современная наука». -Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при правительстве Республики Таджикистан. - 2011. - С.376-379 с.

- 67. Алиханова, С.Д. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных празеодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Республиканская научнопракт. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». -Душанбе, ТТУ им. М. Осими. -2011. -С. 130-131 с.
- 68. Алиханова, С.Д. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинкалюминиевых сплавов, легированных неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев // Республиканская научно-техническая конференция «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства». -Душанбе, ТТУ им. М.С.Осими. -2011. - С.46-48 с.
- 69. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплавов Zn5A1 и Zn55A1 с P3M цериевой подгруппы: монография / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.-Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. -100 с.
- 70. Малый патент Республики Таджикистан № Т1 199, МПК С22С 18/04. Цинкалюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, С.Дж. Алиханова / №0800256; заявл. 11.11.08; опубл. 24.12.08, Бюл. 53, 2009. - 2 с.
- 71. Малый патент Республики Таджикистан № Т1 317, МПК С22С 18/00;
 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева /№1000427; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010. 2 с.
- 72. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – М.: Машиностроение, 1979. - 296 с.
- 73. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. -М.: Машиностроение, 1975. -312 с.

- 74. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. -М.: Химия, 1979. -351 с.
- 75. Герасименко, А.А. Технологии в электронной промышленности / А.А. Герасименко. 2010.– № 7.– 33 с.
- 76. Абдухоликова, П. Н. Свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 2.6.17/ Абдухоликова Парвина Носировна. -Душанбе, -2023.
- 77. Огинского, М.Н. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем. под. ред. М.Н. Огинского. -М.: Металлургия, 1975. -376 с.
- 78. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов. -М.: Металлургия, 1972. -247 с.
- 79. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. -М.: Машиностроение, 1976. -367 с.
- Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова. - Тула: Приокск. кн. изд., 1981. -88 с.
- Анисович, А. Г. Микроструктуры черных и цветных металлов / А. Г. Анисович, А. А. Андрушевич. – Минск: Беларуская навука, 2015. – 131 с. – ISBN 978-985-08-1883-6.
- 82. Атлас микроструктур черных и цветных металлов: учебное наглядное пособие / сост.: А. А. Андрушевич [и др.]. Минск: БГАТУ, 2012. 100 с. ISBN 978-985-519-445-4.
- 83. Кузнецов В.С., Мишин Г.Я. Новиков А.Д.-В кн.: Плавка и литьё цветных металлов исплавав (Гипроцветметобработка. Вып.45. М.: Металлургия, -1975. – 42 с.
- 84. Баландин Г.Ф. Основы теории формирования отливки. Часть. М.: Машиностроение. -1979. - 335с.
- 85. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСВ4-1-2,5, легированного титаном, в среде электролита

NaCl /И.Н. Ганиев, **Н.В. Шарифзода,** А.Э. Бердиев, Ф.С. Давлатзода // Металлы, -2022. -№6. - 94-99 с.

- 86. Алиева, Л.З. Физико-химические свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием: дис....канд. техн. наук: 02.00.04/ Алиева Лола Зухурбековна. -Душанбе, 2023. -141 с.
- 87. Обидов, З.Р., Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием/ З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, А.В. Амонова // Известия вузов. Цветная металлургия. 2013. № 2. 247-254 с.
- 88. Киров, С.А. Изучение явлений переноса в воздухе. Описание задачи №219 общего физического практикума "Молекулярная физика"/ С.А. Киров, А.М. Салецкий, Д.Э. Харабадзе. -М.: ООП Физ. факультета МГУ, 2013. -22 с.
- Булкин, П.С. «Общий физический практикум. Молекулярная физика» / П.С. Булкин, И.И. Попова. М.: Изд-во МГУ. 1988. -215 с.
- 90. Ганиев, И.Н. Влияние добавок бария на теплофизические и термодинамические свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, Н.А. Аминова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алиханова // Цветные металлы. 2021. -№ 12. -С. 53-58 с.
- 91. Ганиев, И.Н. Влияние добавок галлия на теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого сплава АЖ5К10/ И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.Ш. Джураева, А.Г. Сафаров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. -№ 59 (84). 66-71 с.
- 92. Ганиев, И.Н. Влияние добавок индия на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМ4-1/ И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, А.М. Сафаров // Металлы. 2021. -№ 2. 58-64 с.
- 93. Худойбердизода, С.У. Влияние меди на теплоемкость и изменений термодинамических функции свинца / С.У. Худойбердизода, И.Н.

Ганиев, С.Э. Отаджонов, Б.Б. Эшов, У.Ш. Якубов // Теплофизика высоких температур. - 2021. -Т. 59. -№ 1. - 55-61 с.

- 94. Ганиев, И. Н. Влияние щелочноземельных металлов на теплоёмкость и изменение термодинамических функция сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия / И. Н. Ганиев, С.Э. Отаджонов, М. Мухамаджон, М. М. Махмадизода, В.Д. Абулхаев // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. - 2020. -Т.23. -№3. - 222-228 с.
- 95. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3 с калием/ И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева, У.Ш. Якубов // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. - 2021. -Т.77. -№ 1. - 24-30 с.
- 96. Ганиев, И.Н. Влияние циркония на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций цинкового сплава Zn55Al / И.Н. Ганиев, Дж.Н. Алиев, Ф.М. Аминов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. - 2020. -Т. 22. -№ 4. - 13-19 с.
- 97. Ганиев, И.Н. Влияние алюминия на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций цинка / И.Н. Ганиев, С.С. Содикова, У.Ш. Якубов, С.Дж. Алихонова // Ползуновский вестник. -2021. -№3. 208 216 с.
- 98. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, легированного литием / И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, А.Г. Сафаров, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2020. -№ 4. 91-96 с.
- 99. Ганиев, И.Н. Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-

сурьмяного сплава ССу3/ И.Н. Ганиев, Ш.Ш. Окилов, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева, У.Ш. Якубов //Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2021. -№1. - 89-94 с.

- 100. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы Al-Sn / И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, М.Дж. Асоев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2021. -№ 1 (35). - 35-41 с.
- 101. Ганиев, И.Н. О коэффициенте теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi ("алдрей") с индием / И.Н. Ганиев, А.М. Сафаров, Ф.А. Алиев // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. - 2020. -№2(75). - 49-53 с.
- 102. Бокиев, Л.А. Теплоемкость алюминиевого сплава Al5Fe10Si с магнием / Л.А. Бокиев, И.Н. Ганиев, Дж.Х Джайлоев // Вестник педагогического университета (Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни). - 2021. - №1(10-11). - 137-139 с.
- 103. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АЖ 4.5 легированного висмутом / И.Н. Ганиев, Ф.Р. Одинаев, А.Г. Сафаров, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Металлы. -2020. - №1. - 21-29 с.
- 104. Ганиев, И.Н. Влияние добавок скандия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевомагниевых сплавов/ И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Б.Б. Эшов, Н.Ф. Иброхимов, С.Ж. Иброхимов // Физика Металлов и Металловедение. -2020. - Т.121. -№1. - 5-31с.
- 105. Ганиев, И.Н. Влияния лития на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АБ1 / И.Н. Ганиев,

М.Т. Назарова, У.Ш. Якубов, А.Г. Сафаров, М.З. Курбонова // Теплофизика высоких температур. - 2020. -Т.58. -№1. - 55-60 с.

- 106. Ганиев, И.Н. Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7/ И.Н. Ганиев, А.Р. Рашидов, Х.О. Одиназода, А.Г. Сафаров, Дж.Х. Джайлоев // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. - 2020. - №3. - 4-12 с.
- 107. Ганиев, И.Н. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиево-магниевого сплава АМг2 с индием / И.Н. Ганиев, Х.Я. Шарипова, Х.О. Одиназода, Н.Ф. Иброхимов, Н.И. Ганиева // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2019. Т.17. -№ 4. -34-43 с.
- 108. Наврузов, Х.П. Влияние добавок кадмия на теплофизические свойства и термодинамические функции свинца /Х.П. Наврузов, И.Н. Ганиев, Х. Амонуллои, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева //Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. -2020. -Т. 18. -№3. - 42-49 с.
- 109. Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АБ1/ И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов, М.Т. Назарова, М.З. Курбонова // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. -2019. -Т.75. -№ 4. - 16-22 с.
- 110. Ганиев, И.Н. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов системы Al-Bi/ И.Н. Ганиев, А.Г. Сафаров, М.Дж. Асоев, У.Ш. Якубов, К. Кабутов // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. -2020. -Т.76. № 3. 22-27 с.
- 111. Наврузов, Х.П. Теплоемкость и термодинамические функции сплавов системы Pb-Zn/ Х.П. Наврузов, И.Н. Ганиев, Х. Амонуллои, Б.Б. Эшов, Н.М. Муллоева // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. -Т.10. -№ 3. 257-267 с.

- 112. Ганиев, И.Н. Влияния натрия на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АБ1/ И.Н. Ганиев, М.Т. Назарова, М.З. Курбонова, У.Ш. Якубов // Известия Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). -2019. - № 51(77). - 25-30 с.
- 113. Ганиев, И.Н. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССу3, легированного теллуром / И.Н. Ганиев, С.У. Худойбердизода, Н.М. Муллоева, С.Э. Отаджонов, У.Ш. Якубов // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. - 2020. -№1. - 103-108 с.
- 114. Рахимов, Ф.А. Влияние хрома на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава Zn5Al / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Э. Отаджонов// Вестник Сибирского государственного индустриального университета. -2019. -№4(40). 40-44 с.
- 115. Бадурдинов, С.Т. Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминового сплава АК12, модифицированного скандием/ С.Т. Бадурдинов, И.Н. Ганиев, М.М. Махмадизода, Н.Ф. Иброхимов, А.Э. Бердиев, Р.Х. Саидзода // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. -2020. - №1(49). - 75-78 с.
- 116. Ганиева, И.Н. Теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном/ И.Н. Ганиева, Н.В. Шарифзода, А.Э. Бердиев, Ф.С. Давлатзода // Материалы междунар. научно-практ. конф. «Актуальные проблемы технических, точных и математических наук», посвящ. двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040)» и объявления 2022-2026 годов «Годами развития промышленности» (17- 18 мая 2024 г.). – Бохтар. -2024. - 8-11 с.
- 117. Ганиев И.Н., Шарифзода Н.В., Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С.Влияние добавки титана на теплофизические свойства цинкового сплава

ЦАМСВ4-1-2,5// Международная научно-практическая конференция «Роль естественно-математических и точных наук в развитии инновационных технологий и цифровой экономики» (2 – 3 мая 2025 г.). - Дангара. - 2025. - 60-64 с.

- 118. Ганиев, И.Н. Влияние добавок калия на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // И.Н. Ганиев, Л.З. Алиева, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алиханова // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. -2021. -Т.77. -№ 3. 3-9 с.
- 119. 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. - 102-106 с.
- 120. 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. -14-19 с.
- 121. 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. 20летию изучения и развития естественных, точных и математических

наук. Российско- Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. - 2020. - 66-68 с.

- 122. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. -М.: Металлургия, 1987. -184 с.
- 123. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.– М.: Металлургия, 1974. 472с.
- 124. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. -М.: Металлургия, 1975. 365с.
- 125. Аминова, Н.А. Физико-химические свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с щелочноземельными металлами: дис....канд. техн. наук: 02.00.04/ Аминова Нигора Аминовна. -Душанбе, 2022. - 148 с.
- 126. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном/ И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.В. Шарифзода, С.Дж. Алихонова// Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна». -2025. №2..
- 127. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5, легированного титаном/ И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Н.В. Шарифзода, С.Дж. Алихонова, Ф.С. Давлатзода // Материалы междунар. научно практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условий: проблемы и перспективы» (28-29 апреля 2023 года). Дангара. 2023. 500-503 с.
- 128. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. - 216 с.
- 129. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 591 с.
- 130. Улиг Г. Коррозия металлов; пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. 308 с.
- 131. 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.

- 132. 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.
- 133. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного кальцием / И.Н. Ганиев, Н.А. Аминова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова// Вестник Бохтарского государственного университета имени Н. Хусрава. Серия естественных наук. -2020. -№1. - С.50-55.
- 134. Ганиев, И.Н. Кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСВ4 -1-2,5 с ванадием, в твердом состоянии/ И.Н.Ганиева, Н.В. Шарифзода, А.Э. Бердиев, Ф.С. Давлатзода// Материалы междунар. научно-практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в связи с образования и производства», посвящ. 20 летию изучения и развития естественных, математических и точных наук на 2020-2040 (26-27 апреля 2024 г.). Дангара. -2024. 163-167 с.
- 135. 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.
- 136. Rajappa, S.K. Chemical treatment of zinc surface and its corrosion inhibition studies / S.K. Rajappa, T.V. Venkatesha, B.M. Praveen // Bull. Mater. Sci. 2008. -V.31. -№1. P.37 41 c.
- 137. Dutra, C.A. Electrochemical behavior and corrosion study of electrodeposits of Zn and Zn-Fe-Co on steel / C.A. Dutra [et al.] // Mater. Sci. Appl. 2012. V.3. №6. P.348-354 c.
- 138. 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. Nonfer. Met. Soc. China. 2013. №23. P.876 880 c.

- 139. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Н. Аминова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестн. СПб. гос. ун-та технологии и дизайна. Сер.1. Естественные и технические науки. -2020. -№4. -С.86 – 90 с.
- 140. Meng, Y. Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution / Y. Meng, L. Liu, D. Zhang, C.Dong, Y. Yan, A.A. Volinsky, L.-N. Wang // Bioactive Mater. - 2018. DOI:10.1016/ j.bioactmat. 2018.08.003.
- 141. Li, L. Microstructures, mechanical properties and in vitro corrosion behavior of biodegradable Zn alloys microalloyed with Al, Mn, Cu, Ag and Li elements / L. Li, H. Jiao, C. Liu, L. Yang, Y. Suo, R. Zhang, J. Cui // J. Mater. Sci. Technol. -2022. -V.103. -P.244-260. DOI:10.1016/ j.jmst. 2021.06.049.
- 142. Ganieva, I. N. Corrosion-electrochemical behavior of a TsAMS4-1-2.5 zinc alloy with titanium in an NaCl-containing aqueous solution/ I. N. Ganieva, N. V. Sharifzoda, A.E. Berdiev, F. S. Davlatzodab// Russian Metallurgy (Metally), -2022. -No.11. -P.1422–1426 c.
- 143. Ganieva, I. N. The effect of titanium additive on the corrosion behavior TSAMS4-1-2.5 in a medium of 0.03% NaCl/ I. N. Ganieva, N. V. Sharifzoda, A.E. Berdiev, S. J. Alikhonova//Материалы всероссийская научно-практ. конф. «Химия. Экология. Урбанистика» с международным участием (19-21 апреля 2023 г.). - Пермь. - 2023. -Т.2. -46-49 с.
- 144. Ганиев, И.Н. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5, с титаном, в среде электролита 0,03%-ного NaCl/ И.Н. Ганиев, Н.В. Шарифзода, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Материалы респ. научнопракт. конф. «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан» (22 декабря 2021 г.). Душанбе. 2021. 55-59 с.
- 145. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5, с титаном, в среде электролита 3,0 % -ного NaCl/

И.Н. Ганиев, **Н.В. Шарифзода,** А.Э. Бердиев, Ф.С. Давлатзода, С.Дж. Алихонова // Материалы респ. научно-практ. конф. «Роль и использование достижений естественных, точных и математических наук в производстве», посвящ. дню науки (14 апреля 2023 г), Душанбе, Технический колледж ТТУ имени академика М.Осими. - 2023. - 50-53 с.

- 146. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин; под ред. акад. Я.М. Колотыркина. - Л.: Химия, 1972. - 240 с.
- 147. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного калием, в среде электролита NaCl
 / И.Н. Ганиев, Л.З. Алиева, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестн. СПб. гос. ун-та технологии и дизайна. Сер.1. Естественные и технические науки. 2021. -№3. 55 60 с.
- 148. Ганиев, И.Н. Повышение антикоррозионных свойств высокочистого цинка легированием алюминием / И.Н. Ганиев, С.С. Содикова, С.Дж. Алихонова, Р.Х. Саидзода // Материаловедение. - 2021. - №5. - 3 – 6 с.
- 149. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМ4-1, легированного галлием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестн. Казан. технологич. ун-та. - 2020. -Т.23. -№11. - 44 – 48 с.
- 150. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1342. Цинковый сплав / Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Шарифзода Н.В., Алиева Л.З., Абдухоликова П.Н., и др. // Приоритет изобретения от 18.10.2022 (дата госрегистрации 30.01.2023).
- 151. Ганиев, И.Н., Влияние добавки ванадия на коррозионноэлектрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, в среде NaCl/ И.Н. Ганиев, **Н.В. Шарифзода**, А.Э. Бердиев, Ф.С. Давлатзода, С.Дж. Алихонова //Журнал неорганических материалы. 2023. -Т.59. -№6. - 712-718 с.
- 152. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ванадия, в среде электролита 0,03%- ного NaCl/ И.Н. Ганиев, Н.В. Шарифзода, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Материалы междунар. научно-практ. конф. «Роль химии и химической промышленности в ускоренной индустриализации страны», посвящ. реализации стратегической задачи индустриализации страны и провозглашению 2020-2040 годов «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (24-25 мая 2024 г.). Душанбе. 2024. 269-274 с.
- 153. Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Курбонова М.З., Давлатзода Ф.С., Якубов У.Ш. Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1// Неорганические материалы. 2022.
 Т.58. -№ 8. -С.924 928. https://doi.org/10.31857/S0002337X22080024.
- 154. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Электрохимическая кинетика в питтинге. Модель поверхностных процессов // Электрохимия. -1978. - Т.14. - Вып.10. - 1601–1604 с.
- 155. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Теория роста резистивного слоя в питтинге // Электрохимия. -1979. -Т.15. -Вып.6. -894 899 с.
- 156. 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 c.

приложение



52152152152152	
	РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
	ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО
	МАЛЫЙ ПАТЕНТ
	№ TJ 1342
	на изобретение
	Цинковый сплав
Патентооб.	падатель Российско-Таджикский (Славянский) университет
Страна Ј	еспублика Таджикистан
^{Автор (ы)} Абдух	Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Шарифзода Н.В., Алиева Л.З. оликова П.Н., Аминова Н.А., Алихонова С.Дж,., Давлатзода Ф.С.
Приоритет	изобретения 18.10.2022
Дата подач	и заявки 18,10,2022
Заявление	№ 2201743
Зарегистри изобретени	ровано в Государственном реестре ий Республики Таджикистан 30 января 2023
Малый патент дей	ствителен с 18 октября 2022 г. по 18 октября 2032 г. Радсати Стрителен с 18 октября 2022 г. по 18 октября 2032 г. Радсати
	HAMPHET BA



Республика Таджикистан

(19) <u>TJ</u> (11) 1342 (51) MIIK: C22C18/04

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

(12) Описание изобретения

К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 2201743

(22) 18.10.2022

(46) Бюл. 192, 2023

(71)(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (ТЈ)

1

(72) Ганиев И.Н. (ТЈ); Бердиев А.Э. (ТЈ); Шарифзода Н.В. (ТЈ); Алиева Л.З. (ТЈ); Абдухоликова П.Н. (ТЈ); Аминова Н.А. (ТЈ); Алихонова С.Дж. (ТЈ); Давлатзода Ф.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

(5)) поворятелие отности и используемым в разных отраслях промышленности для изготовления деталей с повышенными требованиями к коррозионной стойкости, а также в качестве коррозионностойких покрытий стальных изделий, наносимых методом горячего цинхования.

2

Предложен сплав на основе цинка, содержащий, мас.%:

алюминий – 1-4

медь – 0,5-1,5

один из элементов группы титан, ванадий, ниобий – 0,05-1,0

цинк и его примеси - остальное.

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

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