

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА

ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина»

На правах рукописи

ШАРИФЗОДА Нурафшон Валихон

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв 4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ТИТАНОМ,
ВАНАДИЕМ И НИОБИЕМ**

Научная специальность:

2.6.17 – Материаловедение (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2025

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории «Коррозионностойкие материалы»
Бердиев Асадкул Эгамович

Официальные оппоненты: **Зарипова Мохира Абдусаломовна** - доктор технических наук, доцент, и.о. профессора кафедры «Газотеплоснабжения, вентиляции и теплоэнергетика» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

Рахимов Фируз Акбарович - кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Центр исследования инновационных технологии НАН Таджикистана

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни

Защита состоится «15» декабря 2025 г. в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 при ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана» по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»: www.chemistry.tj

Автореферат разослан «____» _____ 2025 года

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**

Холикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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 °С. Сплав тягуч и устойчив к коррозии, применяется для производства ответственных деталей. Все перечисленные характеристики позволили сплавам ЦАМ4-1 получить широкое применение в разного рода производствах.

Согласно ГОСТу 19424-97, содержание свинца в цинке марки ЦЗ 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 присвоена 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 ЦЗМ сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Целью 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 достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

- исследование механических, теплофизических свойств и изменений термодинамических функций 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 влияния 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 функций (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, равной 2 мВ/с, коррозионностойкость исходного цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 возрастает от 10 до 20% при легировании его добавками титана, ванадия и ниобия 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 добавками).

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 лигатуры, содержащие по 2 мас.% титана, ванадия и ниобия.

Взвешивание шихты проводилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью $\pm 0,1 \cdot 10^{-4}$ кг, с учётом утара металлов. Сплавы были получены в шахтной печи электрического сопротивления (типа СШОЛ) в тиглях из оксида алюминия при температурах от 500 до 860°C из указанных металлов. Во время исследования, поверхности образцов из сплавов предварительно очищались 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-механических и химических

характеристик, установление закономерностей изменения свойств сплавов, в зависимости от природы легирующих элементов.

Исследования микроструктуры сплавов проводились на металлографическом микроскопе НЕОРНОТ-31 при увеличении в 400 крат; теплоемкость исследовалась в режиме «охлаждения»; окисление сплавов проводилось термогравиметрическим и рентгенофазовым (ДРОН-3.0) методами, анодное поведение сплавов - потенциостатическим методом на потенциостате (ПИ-50.1.1). Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel и Sigma Plot 10.

Основные положения, выносимые на защиту:

➤ полученные в результате исследования зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций от температурного режима для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 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 апробация 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 образованием и производством», 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 реализации стратегической задачи – индустриализации 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 13 научных работ, из них 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и 7 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получен 1 малый патент Республики Таджикистан.

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

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе рассмотрены производство и использование цинка и его сплавов; представлен обзор литературных данных в области теплофизических свойств и теплоёмкости цинка, алюминия, меди, свинца, титана, ванадия и ниобия; структурные составляющие и фазы в оксидных пленках на основе цинк-алюминиевых сплавов; коррозионное и анодное поведение цинка и покрытий на его основе. На основе выполненного обзора литературы показано, что теплофизические и термодинамические свойства, кинетика окисления, анодное поведение сплавов цинка с алюминием, медью, свинцом, титаном, ванадием и ниобием, частично изучены и для них имеются лишь скудные отрывочные сведения.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием, последний был взят в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ 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.

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.

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.

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 P . После снятия нагрузки на поверхности образца остается отпечаток.

Число твердости по Бринеллю (НВ) определяется как величина нагрузки P , приложенной к шарiku, на площадь поверхности сферического отпечатка:

$$HB = P/F, \text{ где } F - \text{площадь поверхности отпечатка.}$$

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

Величину твердости определяют по приложенной к прибору нагрузке по таблице в зависимости от диаметра отпечатка, 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 приведены в таблице 1. Испытанию подвергались образцы толщиной 10 мм, диаметром 14 мм.

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

$$\sigma_B = k \cdot HB, \text{ Па,}$$

где, $k = 0,09$ для сплавов цинка.

Добавки небольших количеств титана, ванадия и ниобия оказывают благоприятное влияние на микротвердость из-за измельчения микроструктуры сплавов. Титан является наиболее эффективной добавкой в плане увеличения твердости. Имеется линейная корреляция между их количествами и

твердостью. Как видно из таблицы 1, с ростом концентрации легирующих металлов, твердость сплавов увеличивается. Однако строгой закономерности в изменении твердости сплавов, в зависимости от порядкового номера легирующего металла, не наблюдается.

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

По значениям микротвердости сплавов был рассчитан предел прочности сплавов на растяжение (σ_B , МПа), значения которого представлены в таблице 1.

Среди исследованных составов, максимальное значение расчетной прочности приходится на сплавы, модифицированные титаном. Исходя из результатов изучения микроструктуры, такой характер влияния титана, ванадия и ниобия можно объяснить их модифицирующим эффектом на структуру эвтектики в сплаве ЦАМСв4-1-2,5.

Таблица 1

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

| Содержание добавок в сплаве, мас.% | Твёрдость НВ МПа | Расчетная прочность σ_B , МПа |
|------------------------------------|---------------------|---|
| 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 |

Техника подготовки микрошлифов. Под структурой металлов и сплавов понимается их строение, выявляемое и изучаемое различными современными методами исследования и, в частности, методом микроскопического анализа. Микроскопическое исследование играет большое значение, так как большинство свойств сплавов неразрывно связано с их микроструктурой. Микроскопический анализ проводится 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.

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

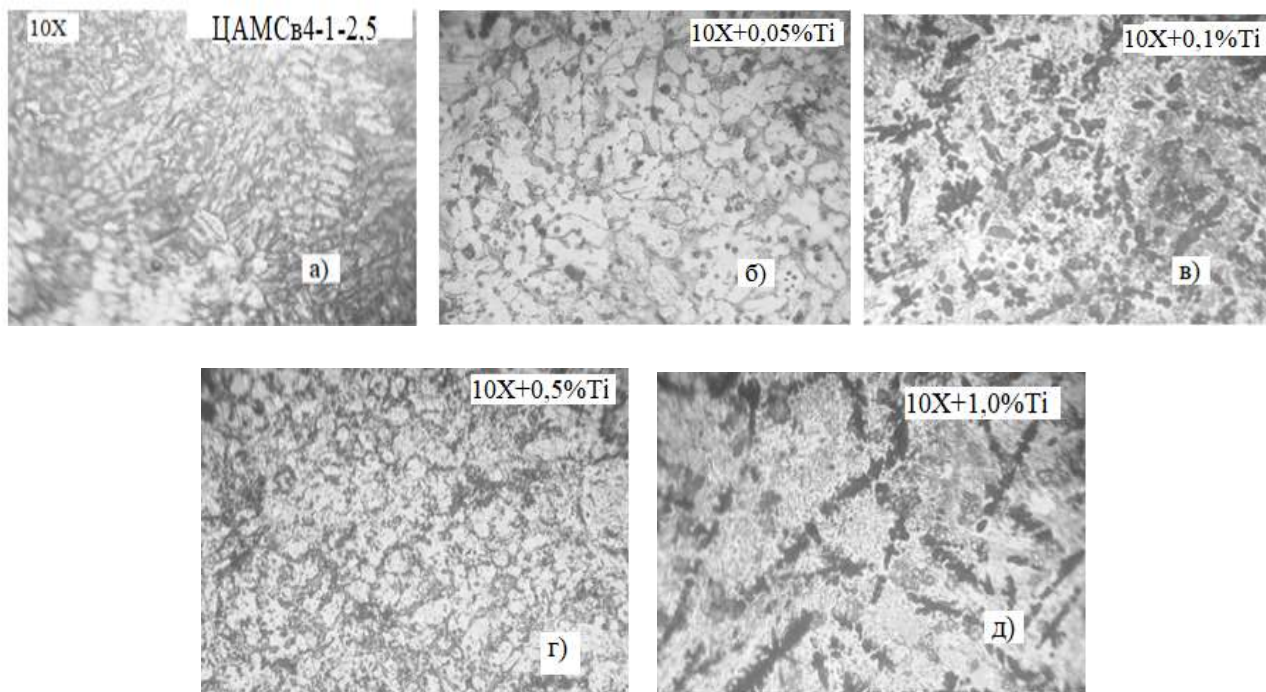


Рисунок 1. Микроструктуры (х40) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном.

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 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 по формуле:

$$C_x^0 = C_{\text{э}}^0 \frac{m_{\text{э}} \tau_x}{m_x \tau_{\text{э}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{э}}^0$ – теплоемкость эталонного материала, m_x и $m_{\text{э}}$ – массы исследуемого и эталонного, τ_x и $\tau_{\text{э}}$ – измеренное время тепловой релаксации для исследуемого образца и эталона, которые равны $\tau_{\text{э}} = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ и $\tau_x = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$.

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

Схема установки для измерения теплоемкости сплавов представлена на рисунке 2. Электродпечь 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.

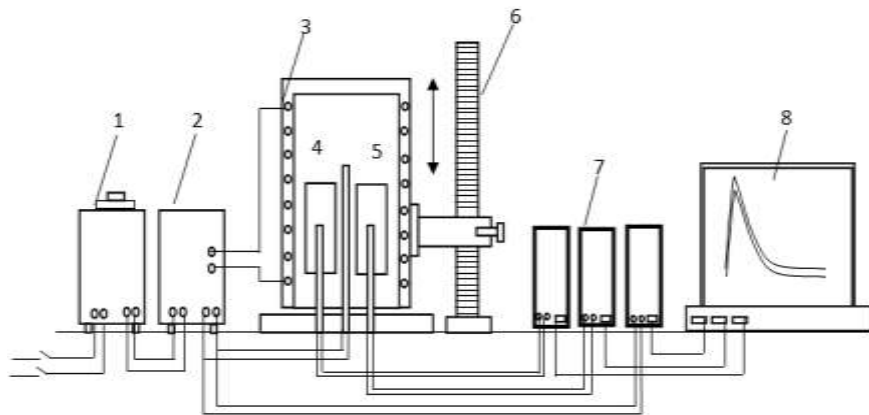


Рисунок 2. Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения».

Включаем электродпечь 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 электродпечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере. Далее измеряемый образец и эталон одновременно выдвигаем из электродпечи. С этого момента фиксируем снижение температуры и записываем показания цифрового термометра на компьютере через 10 с. Охлаждаем образец и эталон ниже 30 °С.

Для измерения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял прямо фиксировать результаты измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла 0,1 °С. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 °С до 400 °С составляла ±1%. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%, в зависимости от температуры. Обработка результатов измерений производилась с помощью программы MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot.

Сплав ЦАМСв4-1-2,5 с титаном получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 650-800°С. Состав полученных сплавов, которые содержали 0,05-1,0 мас.% титана контролировался 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.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном представлены на рисунке 3а и описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2)$$

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

Дифференцируя уравнение (2) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (3)$$

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 3а) и скоростей охлаждения образцов из сплавов (рисунок 3б), которые описываются полиномами (2) и (3), определяли их коэффициенты, проводя компьютерную обработку. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения коэффициентов в уравнении (3) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и эталоном (Al марки А5N)

| Содержание титана в сплаве, мас.% | a, K | $b, 10^{-3} c^{-1}$ | P, K | $K, 10^{-3} c^{-1}$ | 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 |

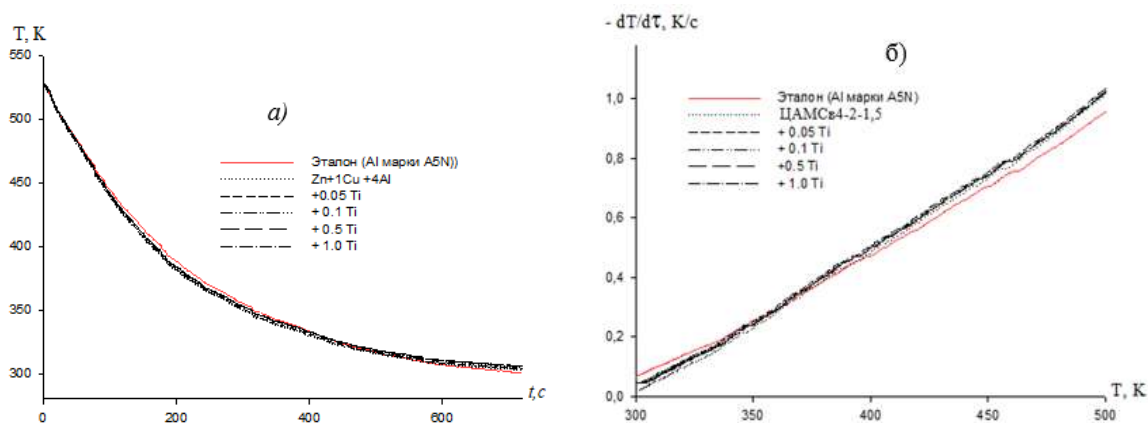


Рисунок 3. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) скорости охлаждения от температуры для (б) образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном и эталоном (Al марки А5N).

Далее, по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов, по уравнению (1) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном. Результаты расчёта показывают, что температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном и эталоном (Al марки А5N) описывается уравнением типа

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (4)$$

Значение коэффициентов в полиномах (4) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot и приведены в таблице 3.

Таблица 3. Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (4) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и эталоном (Al марки А5N)

| Содержание титана в сплаве, мас. % | a , Дж/(кг·К) | b , Дж/(кг·К ²) | $c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·К ³) | $d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К ⁴) | Коэффициент корреляции R^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 |

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном по формулам (1) и (4) через 50 К представлены на рисунке 4а и в таблице 4. Из таблицы видно, что теплоемкость сплавов от температуры и от содержания титана увеличивается.

Используя вычисленные значения теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и экспериментально полученные величины скоростей охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для сплавов и эталона (Al марки А5N) по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (5)$$

Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 3б).

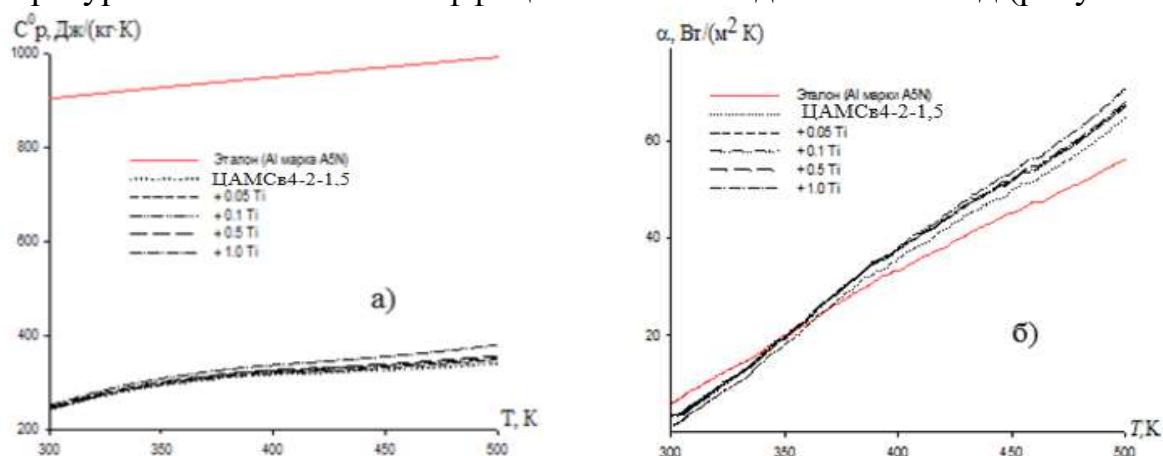


Рисунок 4. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном и эталоном (Al марки А5N).

Таблица 4. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и эталоном (Al марки А5N)

| Содержание титана в сплаве, мас. % | T, K | | | | | | | | |
|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 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 (6) - (8) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (4):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (6)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (7)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (8)$$

где $T_0 = 298,15\text{K}$.

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (6) - (8) через 50 К представлены в таблице 5.

Таким образом, в режиме «охлаждения», по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки А5N, установлена температурная

зависимость теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном. 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.

Таблица 5. Температурная зависимость изменений термодинамических функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном и эталоном (Al марки А5N).

| Содержание титана в сплаве, мас. % | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов | | | | |
|------------------------------------|--|---------|---------|----------|----------|
| | Т, К | | | | |
| | 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 |
| | $[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, 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 |
| | $[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |
| 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 |

* $T_0 = 298,15$ К

С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Добавки титана в изученном концентрационном интервале (0,05 - 1,0 мас. %) увеличивают теплоёмкость, энтальпию и энтропию цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, а значение энергии Гиббса при этом уменьшается.

Теплоемкость и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющими закономерности поведения материалов при

различных внешних условиях. Это относится и к цинковому сплаву ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием. Ниже приводятся сравнительные значения теплоемкости и изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием (таблица 6, 7).

Таблица 6. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием, ниобием и эталона (Al марки А5N)

| Содержание легирующего компонента в сплаве, мас. % | Т.К | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| ЦАМСв4-1-2,5 | 240,92 | 293,70 | 316,29 | 326,07 | 340,46 |
| 1.0% 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 |

Таблица 7. Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием, ниобием и эталоном (Al марки А5N)

| Содержание легирующего компонента в сплаве, мас. % | $[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов | | | | |
|--|--|---------|----------|----------|----------|
| | Т, К | | | | |
| | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| ЦАМСв4-1-2,5 | 0,4432 | 13,9709 | 29,3103 | 45,3865 | 61,9945 |
| 1.0 % Ti | 0,4601 | 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 |
| | $[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов | | | | |
| | | | | | |
| | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| ЦАМСв4-1-2,5 | 0,0015 | 0,0431 | 0,0840 | 0,1219 | 0,1569 |
| 1.0% Ti | 0,0010 | 0,0442 | 0,0883 | 0,1282 | 0,1673 |
| 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 |
| | $[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов | | | | |
| | | | | | |
| | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 |
| 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 | -4,2145 | -9,2845 | -16,143 |
| Эталон | -0,0919 | -6,9999 | -22,1656 | -45,3862 | -76,6755 |

* $T_0 = 298,15$ К

Результаты исследования теплоемкости и термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием, обобщены в таблицах 6, 7 на примере сплава, содержащего 1.0 мас.% легирующего компонента. Видно, что от температуры наблюдается рост теплоемкости (таблица 6) и при переходе от сплавов с титаном к сплавам с ванадием теплоемкость увеличивается, к сплавам с ниобием уменьшается.

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 повышение с ростом температуры, а значение энергии Гиббса при этом уменьшается. При переходе от сплавов с титаном к сплавам с ниобием, энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются и значение энергии Гиббса от сплавов с титаном к сплавам с ванадием увеличивается.

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 ангармоничные колебания кристаллической решетки сплава с ростом температуры.

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

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.

Для изучения кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (Al-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 приведена в работе.

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), алюминиевую лигатуру, содержащую 2 мас.% титана. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 523, 573 и 623 К. Результаты исследования представлены на рис. 5-10 и в табл. 8, 9.

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 [4, 13].

Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K=g/s \cdot \Delta t$ для исходного сплава, составляет $3.48 \cdot 10^{-4}$ и $3.6 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно, при температурах 523 К и 623 К. Кажущаяся энергия активации окисления сплавов, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $-\lg K - 1/T$, составляет 136,8 кДж/моль (табл. 8).

Таблица 8. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, в твердом состоянии

| Содержание титана в сплаве, мас. % | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ | Кажущаяся энергия активации, кДж/моль |
|------------------------------------|--------------------------|--|---------------------------------------|
| 0.0 | 523 | 3.48 | 136.8 |
| | 573 | 3.53 | |
| | 623 | 3.60 | |
| 0.05 | 523 | 3.44 | 138.0 |
| | 573 | 3.49 | |
| | 623 | 3.55 | |
| 0.1 | 523 | 3.40 | 141.9 |
| | 573 | 3.44 | |
| | 623 | 3.51 | |
| 0.5 | 523 | 3.36 | 145.1 |
| | 573 | 3.39 | |
| | 623 | 3.46 | |
| 1.0 | 523 | 3.30 | 147.5 |
| | 573 | 3.34 | |
| | 623 | 3.41 | |

При температурах 523 и 623К. значение истинной скорости окисления исходного сплава, содержащего 0.05 мас. % титана, изменяется от $3.44 \cdot 10^{-4}$ до $3.55 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ (рис.5б). Кажущаяся энергия активации при этом составляет 138,0 кДж/моль.

Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего 0.5 мас.% титана, приведены на рис.5г. Данный сплав подвергался окислению при температурах 523; 573 и 623К. Истинная скорость окисления составляет величину $3.36 \cdot 10^{-4}$ и $3.46 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при 523 и 623 К. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 145.1 кДж/моль.

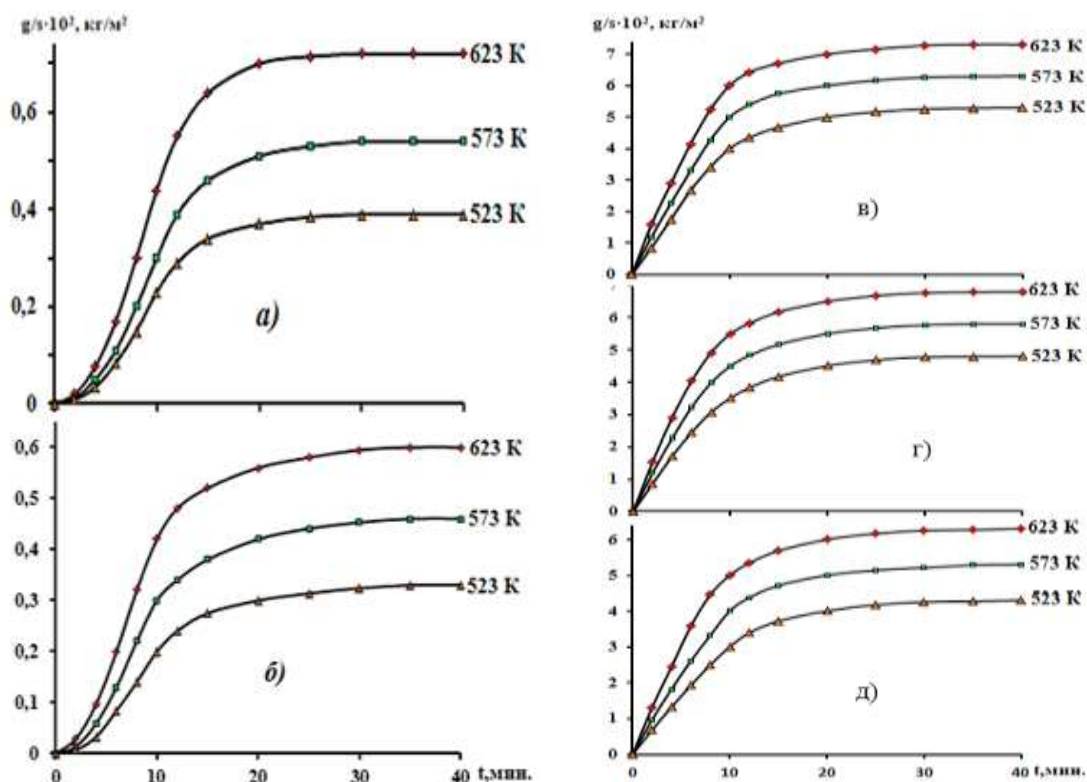


Рисунок 5. Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а), легированного титаном, мас. %: 0,05(б); 0.1(в); 0.5(г); 1.0(д).

Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с содержанием 1.0 мас. % титана в координатах $(g/s)^2-t$ представлены на рис. 6, которые свидетельствуют о непрямолинейном характере кривых и гиперболическом механизме окисления. Об этом свидетельствует значение n в уравнении $y=kx^n$, где изменяется от 1 до 3.

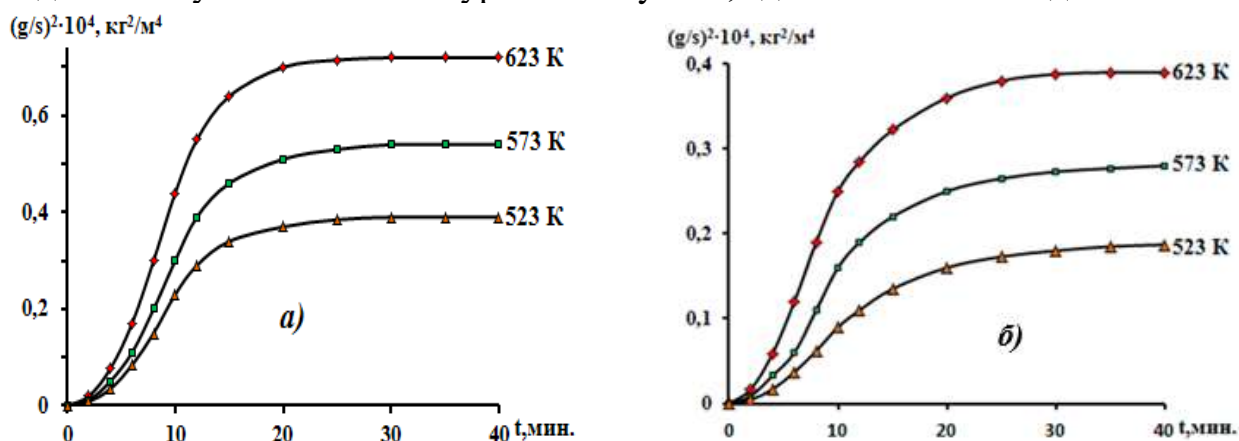


Рисунок 6. Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с титаном, мас. %: 0.1(б); 0.5(в); 1.0(г). 1.0 мас. % (б)

На рисунке 7 изображена зависимость $-\lg K-1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. % титана, которая имеет прямолинейный вид. Видно, что кривые окисления, относящиеся к сплавам с титаном, располагаются ниже кривой исходного сплава. По тангенсу угла наклона данных прямых и была вычислена величина кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов (табл. 8).

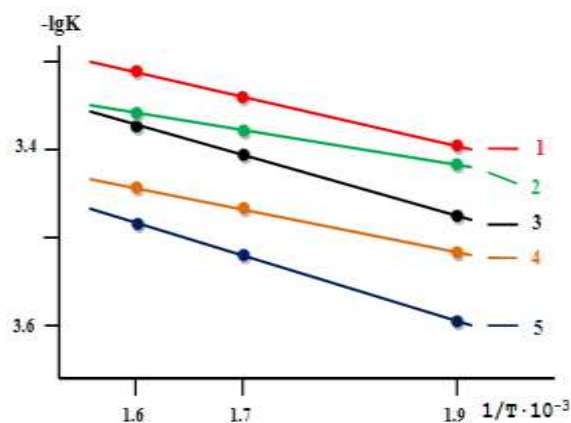


Рисунок 7. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5(1) с титаном, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

По результатам массогравиметрических исследований построены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего различные концентрации титана, которые представлены на рис. 8. 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, о чем также свидетельствует увеличение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации титана.

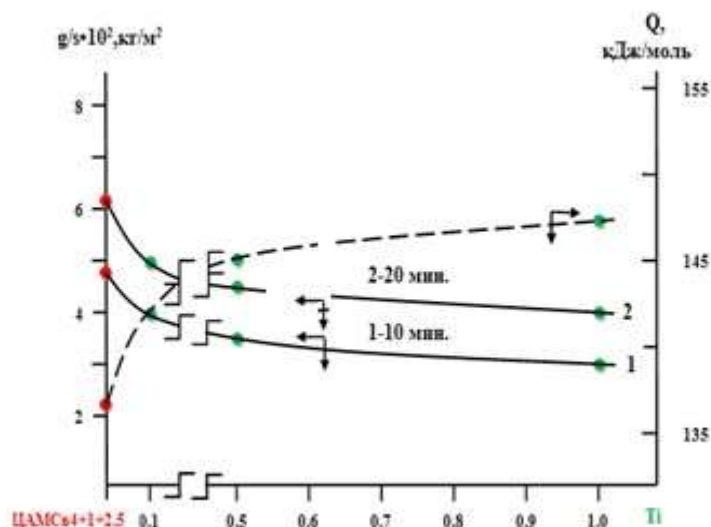


Рисунок 8. Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного титаном при 523K.

Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 9 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 ; TiO_2 ; Ti_2O_3 ; $CuAlO_2$; Cu_2Ti_4O ; $CuO \cdot Al_2O_3$, Cu_4O_3 ; ZnO ; Cu_5Zn_8 ; $Zn(ZnTi)O_4$ $TiZn_2O_4$.

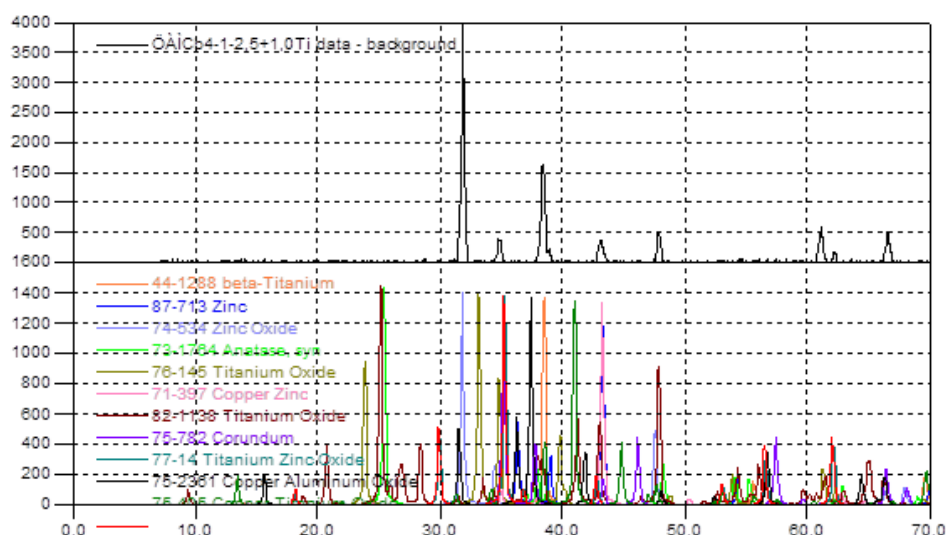


Рисунок 9. Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с 1.0 мас. % титаном.

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что легирование титаном цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 уменьшается скорость его окисления, что сопровождается увеличением 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.

На рисунке 10 приведено сравнение величины эффективной энергии активации процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием.

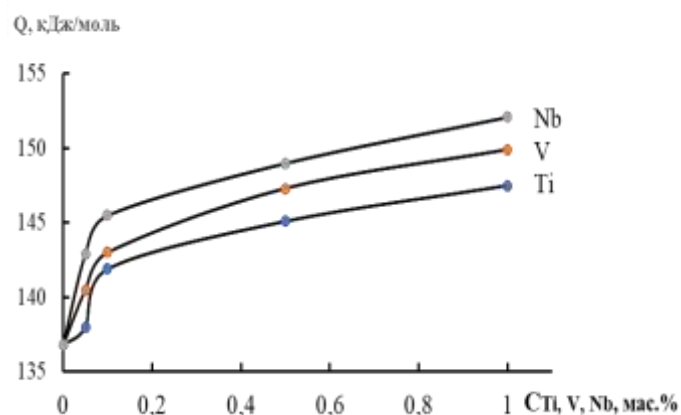


Рисунок 10. Зависимости кажущейся энергии активации процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном, ванадием и ниобием.

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 сплавам.

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.

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

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% NaCl, используя потенциостат ПИ-50.1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописец ЛКД-4. Постоянная температура раствора в ячейке (20 °С) поддерживалась термостатом МЛШ-8. В экспериментах использовали хлорид-серебряный электрод сравнения (х.с.э.) и вспомогательный платиновый электрод.

Исследования проводились в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. При электрохимических исследованиях образцы поляризовали в положительном направлении, исходя от установившегося потенциала (стационарный, или потенциал свободной коррозии $E_{св.кор.}$), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока (рис. 11, кр. 1).

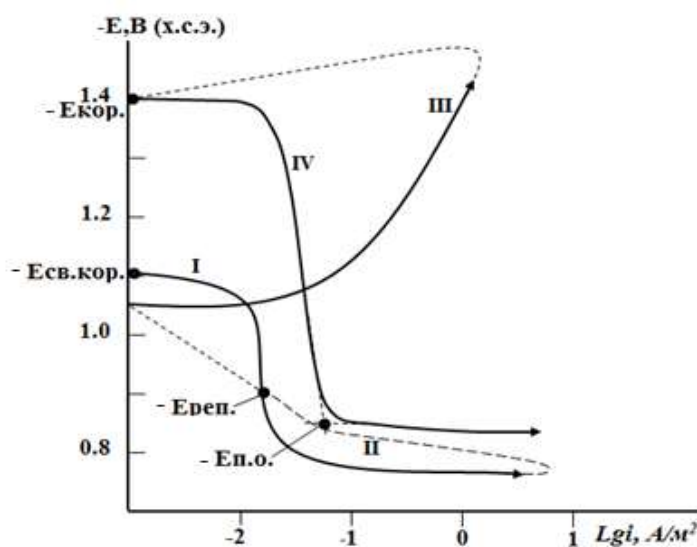


Рисунок 11. Диаграмма поляризационных (2 мВ/с) кривых цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5 в водной среде, содержащей 3,0% NaCl.

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 ($E_{н.п.}$).

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 $b_k = 0,122$. Скорость коррозии K , являющуюся функцией тока коррозии, определяли по формуле $K = i_{кор} \cdot k$, где k - электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка составляет $1,22$ г/(А·ч).

Обобщённые результаты исследования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием представлены в таблицах 9 и 10.

Таблица 9. Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием, в среде электролита NaCl

| Электродит NaCl | Содержание Ti, V, и Nb в сплаве, | Сплавы с Ti | | Сплавы с V | | Сплавы с Nb | |
|--------------------|--|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| | | -E _{св.кор.} | -E _{п.о.} | -E _{св.кор.} | -E _{п.о.} | -E _{св.кор.} | -E _{п.о.} |
| мас. % | | | | | | | |
| 0.03 | - | 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 |
| 0.3 | - | 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 |
| 3.0 | - | 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 |

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% NaCl до -1.103 В в среде 3.0%- ного NaCl (табл. 9).

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. 10).

Таблица 10. Зависимость скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном, ванадием и ниобием, в среде электролита NaCl

| Электролит NaCl | Содержание Ti, V, и Nb в сплаве, мас. % | Сплавы с Ti | | Сплавы с V | | Сплавы с Nb | |
|--------------------|--|--|---|--|---|--|---|
| | | $i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ² | $K \cdot 10^3$, г/м ² ·час | $i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ² | $K \cdot 10^3$, г/м ² ·час | $i_{кор} \cdot 10^2$, А/м ² | $K \cdot 10^3$, г/м ² ·час |
| 0.03 | - | 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 |
| 0.3 | - | 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 |
| 3.0 | - | 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 10-20%, 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, которые используются 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 температурных зависимостей изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, 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. Изменение теплоемкости и термодинамических функций 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} , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$; 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 уменьшается и скорость коррозии сплавов растёт.

6. На основе преведённых исследований разработаны составы новых цинковых сплавов и защищены малым патентом Республики Таджикистан (№ TJ1342 от 18.10.2022г).

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В
СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

Публикации в изданиях, входящих в базу цитирования Scopus и web of Science:

1. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С., Алихонова С.Дж. Влияние добавки ванадия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, в среде NaCl//Неорганические материалы. 2023. -Т.59. -№6. -С. 712-718 (Scopus Q3).

Ganiev I.N., **Sharifzoda N.V.**, Berdiev A.E., Davlatzoda F.S., Alikhonova S.J. Effect of vanadium additions on the electrochemical corrosion behavior of zinc alloy TSAMSv 4-1-2.5 in a NaCl medium//Inorganic Materials. 2023. -Т.59. -№ 6. -С. 684-689 (Scopus Q3).

2. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСВ4-1-2,5, легированного титаном, в среде электролита NaCl // Металлы. 2022. -№6. -С. 94-99 (Scopus Q3).

Ganiev I.N., **Sharifzoda N.V.**, Berdiev A.E., Davlatzoda F.S. Corrosion-electrochemical behavior of a TSAMS4-1-2.5 zinc alloy with titanium in an NaCl-containing aqueous solution// Russian Metallurgy (Metally). 2022. - V.2022. -№11. - С. 1422-1426 (Scopus Q3).

Публикации в изданиях входящих в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и РИНЦ

3. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С. Влияние титана на микроструктуру и механические свойства цинкового сплава ЦАМСВ4-1-2,5 с титаном// Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2025. -№2-1(132). - С.60-64.

4. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного титаном // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2025. -№2. - С.128-132.

5. Ganiev I. N., **Sharifzoda N.V.**, Berdiev A.E., Alikhonova S. J. The effect of titanium additive on the corrosion behavior TSAMS4-1-2.5 in a medium of 0.03% NaCl// Материалы всероссийская научно-практ. конф. «Химия. Экология. Урбанистика», с международным участием (19-21 апреля 2023 г.). – Пермь, Пермский национальный исследовательский политехнический университет - 2023. - Т.2. С. 46-49.

Изобретения по теме диссертации

6. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 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).

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

7. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С. Влияние добавки титана на теплофизические свойства цинкового сплава ЦАМСВ4-1-2,5// Межд. научно-практ. конф. «Роль естественно-математических и точных

наук в развитии инновационных технологий и цифровой экономики» (2 – 3 мая 2025г.). -Дангара, Дангаринский государственный университет. -2025. -С.50-54.

8. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с ванадием, в среде электролита 0,03% - ного NaCl// 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, Технический колледж ТТУ имени академика М.Осими. - 2024. -С. 269-274.

9. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С. Теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с титаном// 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. - С.8-11.

10. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСВ4 -1-2,5 с ванадием, в твердом состоянии // Материалы междунар. научно-практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в связи с образованием и производства», посвящ. 20 - летию изучения и развития естественных, математических и точных наук на 2020-2040 (26-27 апреля 2024 г.). – Дангара, Дангаринский государственный университет. -2024. - С.163-167.

11. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С., Алихонова С.Дж. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМС4-1-2,5, с титаном, в среде электролита 3,0 % - ного NaCl // 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. - С.50-53.

12. Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., **Шарифзода Н.В.**, Алихонова С.Дж., Давлатзода Ф.С. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5, легированного титаном// Материалы междунар. научно – практ. конф. «Развитие математических, точных и естественных наук в современных условиях: проблемы и перспективы» (28-29 апреля 2023 г.). - Дангара, Дангаринский государственный университет. - 2023. - С.500-503.

13. Ганиев И.Н., **Шарифзода Н.В.**, Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С., Алихонова С.Дж. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5, с титаном, в среде электролита 0,03%-ного NaCl // Материалы респ. научно-практ. конф. «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан» (22 декабря 2021 г.). – Душанбе, Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. - 2021. - С.55-59.

© Издательство РТСУ

Сдано в набор __. __. 2025. Подписано в печать __. __. 2025.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура литературная.

Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Услов. печ. л. 24.

Тираж 100 экз. Заказ № 183.

Отпечатано в типографии РТСУ,
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе,
ул. Мирзо Турсун-заде, 30