

*На правах рукописи*



**РАХИМОВ Фируз Акбарович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Zn5Al  
С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ**

**02.00.04 – Физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

**Душанбе – 2019**

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

**Научный руководитель:** **Обидов Зиёдулло Рахматович** – кандидат технических наук, доцент

**Научный консультант:** **Ганиев Изатулло Наврузович** – доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан

**Официальные оппоненты:** **Зарипова Мохира Абдусаломовна** – доктор технических наук, доцент кафедры «Теплотехника и теплоэнергетика» Таджикского технического университета имени академика М.С.Осими;

**Курбонова Мукадас Завайдовна** – кандидат химических наук, заведующий кафедрой «Методики преподавания химии» Таджикского национального университета.

**Ведущая организация:** Горно – металлургический институт Таджикистана, кафедра «Разработка месторождений полезных ископаемых»

Защита состоится: «09» декабря 2019 г. в 9.00 часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: [dissovet@ikai.tj](mailto:dissovet@ikai.tj)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им В.И. Никитина АН Республики Таджикистан : [www.ikai.tj](http://www.ikai.tj) ; [www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 года

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



**С.Р. Усманова**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Современный научно-технический прогресс обеспечивает высокие темпы развития цветной металлургии. Цинку в общем объеме производства цветных металлов промышленного назначения принадлежит четвертое место. Цинк и сплавы на его основе, различные цинковые соединения получили широкое применение для конструкционных и неконструкционных целей благодаря специфическим свойствам. Наиболее широко цинк-алюминиевые сплавы используются для изготовления литых защитных протекторов морских судов и металлических сооружений. В последние годы цинк-алюминиевые сплавы находят широкое применение для покрытия им металлических листов, изделий, изготовления полуфабрикатов и т.д.

Расширение номенклатуры цинк-алюминиевых изделий выдвигает новые требования к их свойствам и ставит технологические задачи перед специалистами, занимающимися производством и применением цинк-алюминиевых сплавов. Однако цинк-алюминиевые сплавы – единственный из широко применяемых сплавов промышленного назначения, сведения о физико-химических свойствах, технологии и областях применения которого имеют ограниченный характер, а также перспективных направлений, обеспечивающих повышение эффективности использования цинк-алюминиевых покрытий.

Таким образом, вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются продукты их химических и электрохимических реакций с компонентами окружающей среды. Потребность понимать и предсказывать эти процессы взаимодействия сплавов с целью повышения их анодной устойчивости представляет огромный научный и практический интерес.

**Цель работы** заключается в исследовании влияния добавок хрома, марганца и молибдена на тепловые, термодинамические, кинетические и анодные свойства сплава  $Zn_{5}Al$  и разработке оптимального состава сплавов, которые предназначены как анодного эффективного покрытия для повышения устойчивости металлических конструкций, изделий и сооружений.

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

- исследовать закономерности изменения удельной теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия) сплава  $Zn_{5}Al$ , легированного хромом, марганцем и молибденом, в зависимости от температуры;
- изучить влияния легирующих добавок (Cr, Mn, Mo) на микроструктуру и свойства сплава  $Zn_{5}Al$ ;
- исследовать влияния добавок хрома, марганца и молибдена на кинетику высокотемпературного окисления сплава  $Zn_{5}Al$ , в твёрдом состоянии;
- определить фазовый состав продуктов окисления исследованных сплавов и установить их роль в механизме окисления;

- оптимизировать состава сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом по комплексу критерию качеств для их применения как анодного эффективного покрытия для повышения устойчивости металлических конструкций, изделий и сооружений.

**Методы исследования и использованная аппаратура.** В качестве исходного материала использовали цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с хромом (марки ХЧ), марганцем (марки МЧ) и молибденом (марки МЧ) (по 2% Cr, Mn, Mo). Исследования проводились микрорентгеноспектральным (сканирующий электронный микроскоп SEM серии AIS 2100), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1.1), металлографическим (микроскоп SEM), рентгенофазовым (ДРОН-3.0) и термогравиметрическим методами.

**Научная новизна работы.** На основе экспериментальных исследований установлена температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом. Установлены кинетические и энергетические параметры процесса окисления тройных сплавов, в твёрдом состоянии. Определены фазовые составляющие продуктов окисления исследованных сплавов и показана их роль в механизме высокотемпературного окисления. Выявлена влияния легирующих добавок (Cr, Mn, Mo) на микроструктуру и свойства сплава Zn5Al. Установлены закономерности изменения анодных характеристик сплава Zn5Al от содержания легирующего компонента, в кислой (HCl), нейтральной (NaCl) и щелочной (NaOH) средах, при различных значениях pH среды.

**Практическая значимость работы.** На основе проведённых экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации хрома, марганца и молибдена в сплаве Zn5Al, отличающихся анодной устойчивостью. Сплавы могут использоваться в качестве анодного защитного покрытия металлических изделий, конструкций и сооружений.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных покрытий, которые защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- ✓ результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом;
- ✓ результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом;
- ✓ результаты исследования кинетики высокотемпературного окисления сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом, в твёрдом состоянии, в атмосфере воздуха;
- ✓ результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления сплава Zn5Al с переходными металлами (Cr, Mn, Mo) при высоких температурах.

- ✓ результаты исследования анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в кислых, нейтральных и щелочных средах, в зависимости от pH среды.

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

**Степень достоверности и апробация работы.** Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на: Междунар. конф. «Нефть и газ Западной Сибири).- ТюмГНГУ. Россия (Тюмень, 2013); Междунар. научно-практ. конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази.- Институт химии АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); Всероссийской научно-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону». ТюмГНГУ (Тюмень, 2015).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 12 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации и получено 2 патента Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 140 страницах компьютерного набора, включает 45 таблиц, 75 рисунка. Список литературы включает 131 наименование.

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

**В первой главе** описаны тепловые и термодинамические характеристики цинка, алюминия, хрома, марганца, молибдена и цинк-алюминиевых сплавов, структурные составляющие и фазы в оксидных плёнках на основе цинк-алюминиевых сплавов, особенности кинетики высокотемпературного окисления цинка и его сплавов, анодное поведение цинка и покрытий на его основе в различных средах. На основе выполненного обзора отмечено, что подобные физико-химические исследования проведены с участием сплавов Zn5Al и Zn55Al с редкоземельными и щелочноземельными металлами. Однако, анализ литературы и поиск в сети интернета свидетельствует об отсутствии экспериментальных данных по физико-химическим исследованиям сплава Zn5Al с переходными металлами (хром, марганец, молибден).

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

**Во второй главе** приведены результаты исследования температурной зависимости теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом.

**Третья глава** посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом, в твердом состоянии.

**В четвертой главе** приведены результаты экспериментального исследования анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в кислых, нейтральных и щелочных средах и отражены физико-химические основы повышения анодной устойчивости сплавов в зависимости от pH среды.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

### ***ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ***

## **ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Zn5Al С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ**

***Синтез сплавов. Методики исследования и схема установки для измерения теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения».*** Для изучения физико-химических свойств и структуры сплавов в качестве объекта исследования применяли Zn – марки ХЧ (ГОСТ: 24231-80), Al – марки А7 (ГОСТ: 11069-2001), Cr – марки ХЧ (ГОСТ: 4459-78), Mn – марки ХЧ (ГОСТ: 4459-78), Mo – марки МЧ (ГОСТ: 2544-82). Лигатуры алюминия с хромом, марганцем и молибденом (по 2 мас.% Cr, Mn, Mo) предварительно получали в вакуумной печи сопротивления. Образцы исследуемых сплавов синтезировали в корундовых тиглях в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650–750 °С. Шихты из образцов синтезируемых сплавов взвешивали на весы марки АРВ-200 с достоверностью  $0.1 \cdot 10^{-4}$  кг. После выдержки до 35 минут при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Образцы сплавов перед опытом очищали от формирующегося оксида на поверхности. Составы образцов сплавов контролировался микрорентгеноспектральным анализом на современном приборе SEM типа AIS2100 (Южная Корея). Из синтезированных сплавов в графитовые изложницы отливали цилиндрические образцы высотой 30мм и диаметром 16 мм.

В данной работе измерение теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения» производилось на установке, в основу работы которой положен метод С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой.

Для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона - Рихмана. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Если взять два металлических стержня определенной формы, то сравнивая кривые охлаждения (температуры как функции времени) этих образцов, один из которых служит эталоном (его теплоемкость и скорость

охлаждения должны быть известны), можно определить теплоемкость другого, определив скорость его охлаждения.

Количество теплоты  $\delta Q$ , теряемое предварительно нагретым телом массы  $m$  при его охлаждении на  $dT$  градусов, будет

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (1)$$

где  $C_p^0$ —удельная теплоемкость вещества, из которого состоит тело.

Потеря энергии происходит через поверхность тела. Следовательно, можно считать, что количество теплоты  $\delta Q_s$ , теряемое через поверхность тела за время  $d\tau$ , будет пропорционально времени, площади поверхности  $S$  и разности температур тела  $T$  и окружающей среды  $T_0$ :

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) S d\tau. \quad (2)$$

Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) S d\tau. \quad (3)$$

Выражение (3) можно представить в виде

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S. \quad (4)$$

Полагая, что  $\alpha$ ,  $T$  и  $T_0$  в малом интервале температур не зависят от координат точек поверхности образца, нагретых до одной температуры и при одинаковой температуре окружающей среды, напишем соотношение (4) для двух образцов:

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 a_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 a_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (5)$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталоны и любого другого), имеющих одинаковые размеры  $S_1 = S_2$  и состояния поверхностей (тогда их коэффициенты теплоотдачи предполагают равными  $\alpha_1 = \alpha_2$ ):

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2. \quad (6)$$

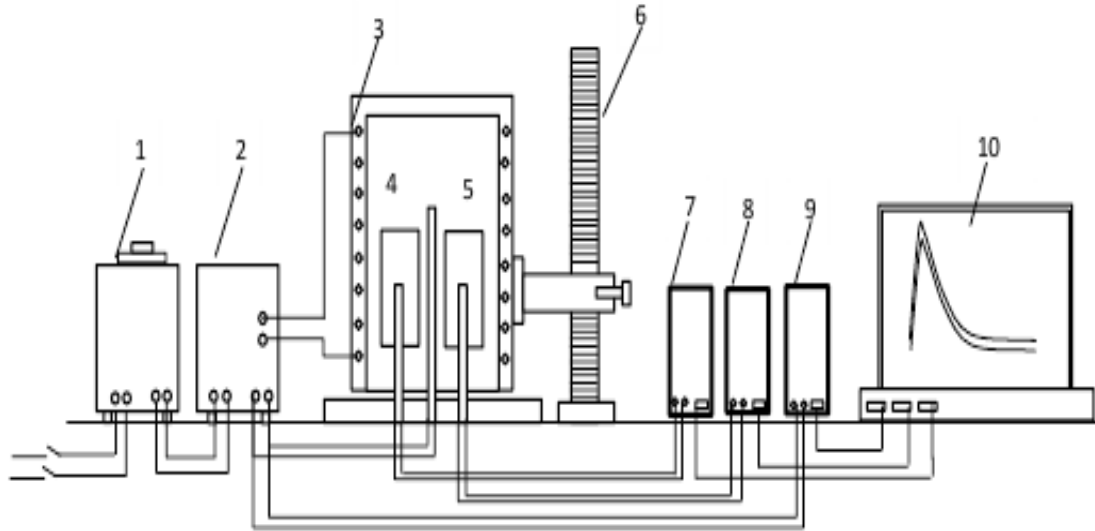
Следовательно, зная массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , скорости их охлаждения  $\left(\frac{dT}{d\tau}\right)$  и удельную теплоемкость эталона  $C_{p_1}^0$ , можно вычислить теплоёмкость другого вещества  $C_{p_2}^0$  по:

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2}. \quad (7)$$

Для оправданности такого допущения экспериментально были установлены зависимости температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Полученные значения теплоёмкости хорошо согласуются с литературными данными. Температурный диапазон измерения - до 600 К. Погрешность измерения теплоёмкости по данной методике не превышает 6%.

Измерение теплоемкости проводилось на установке, схема которой представлена на рисунке 1. Установка состоит из следующих узлов: 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 (4 и 5). Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру (7), который подсоединен к компьютеру (8).



**Рисунок 1** – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения»: 1-автотрансформатор; 2-терморегулятор; 3-электропечь; 4-образец измеряемый; 5-эталон 6-стойка электропечи; 7-цифровой термометр измеряемого образца; 8-цифровой термометр эталона; 9-цифровой термометр общего назначения; 10-регистрационный прибор (компьютер).

Включаем электропечь (3) через автотрансформатор (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям цифрового многоканального термометра (7) отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере (8). Далее измеряемый образец (4) и эталон (5) одновременно выдвигаем из электропечи (3). С этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра (7) на компьютере (8) через фиксированное время (от 0,1 до 20 с). Охлаждаем образец и эталон ниже  $30^{\circ}\text{C}$ .

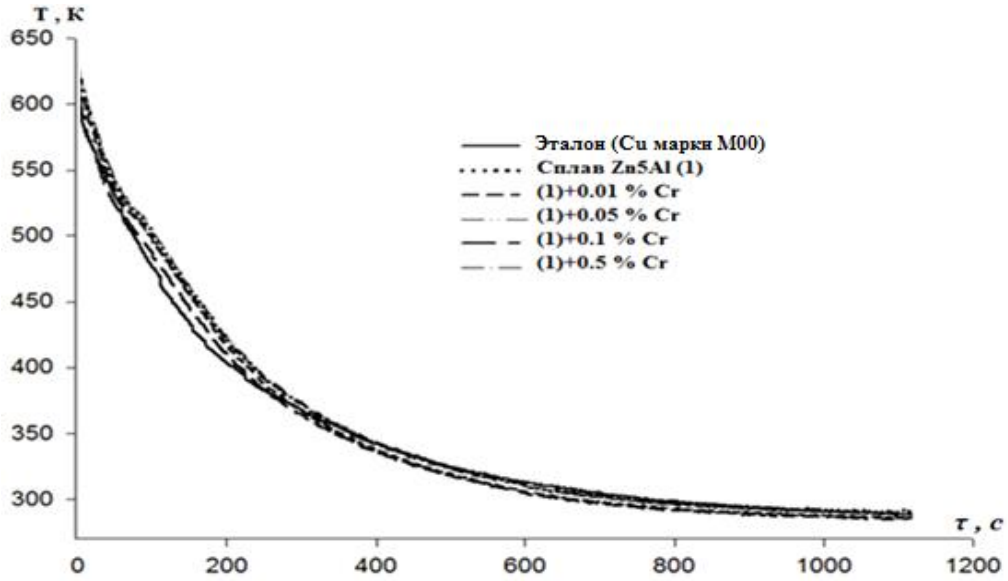
***Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом***

Температурную зависимость теплоёмкости сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, изучали в режиме «охлаждения» в интервале температур 298.15-600K.

На рисунке 2 представлены экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплава Zn5Al, легированного хромом, которые описываются уравнением:



$$T = a \exp(-b\tau) + c \exp(-k\tau) \quad (8)$$

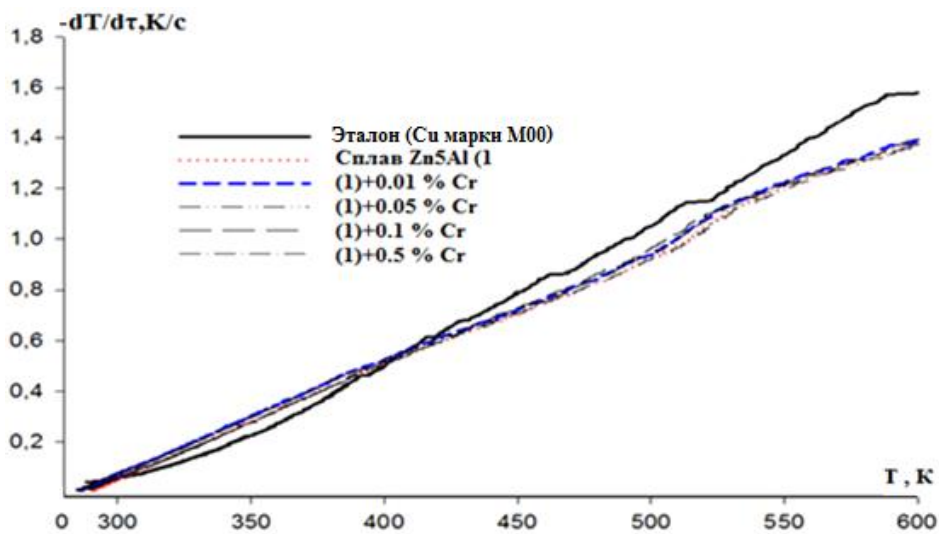


**Рисунок 2** – Зависимость температуры ( $T$ ) от времени охлаждения ( $\tau$ ) для образцов из сплава Zn5Al с хромом и эталона (Cu марки М00).

Проводя дифференцирование уравнения (8) по  $\tau$ , получим уравнение для определения скорости охлаждения сплава Zn5Al, легированного хромом, вида:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (9)$$

По данному дифференцированному уравнению были рассчитаны скорости охлаждения образцов из сплавов, которые приведены на рисунке 3. Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  уравнении (9) для исследованных сплавов приведены в таблице 1. Результаты экспериментов обработаны программе MS Excel, графики построены с помощью программы Sigma Plot. При этом коэффициент корреляции составлял не менее 0.990.



**Рисунок 3** – Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из сплава Zn5Al, легированного хромом и эталона (Cu марки М00).

**Таблица 1** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнение (9) для сплава Zn5Al с хромом

Содержание хрома в сплаве, мас. %	$a, K$	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	$p, k$	$K, c^{-1}$	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Сплав Zn5Al (1)	326.26	4.46	288.04	1.24	1.46	3.57
(1)+0.01% Cr	326.25	4.46	283.54	1.26	1.46	3.56
(1)+0.05% Cr	329.55	4.43	288.37	6.68	1.45	1.92
(1)+0.1% Cr	309.54	4.49	285.23	7.43	1.39	2.11
(1)+0.5% Cr	323.28	4.56	291.65	1.48	1.47	4.32
Эталон (Cu марки M00)	267.49	5.88	332.47	1.38	1.57	0.046

Для вычисления удельной теплоёмкости сплава Zn5Al, легированного хромом использовали значения скорости охлаждения эталона (Cu M00) и сплавов по уравнению (7).

Температурная зависимость теплоёмкости сплава Zn5Al, легированного хромом описывается уравнением:

Температурной зависимости удельной теплоемкости сплава Zn5Al и сплавов, легированных хромом описываются уравнением (10).

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (10)$$

**Таблица 2** – Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  в уравнении (10) для сплава Zn5Al с хромом и эталона из меди

Содержание хрома в сплаве мас. %	$a, Дж/кг \cdot K$	$b, Дж/кг \cdot K^2$	$c \cdot 10^{-3}, Дж/кг \cdot K^3$	$d, Дж/кг \cdot K^2$
Сплав Zn5Al (1)	572.96	-2.16	6.36	4.54
(1)+0.01%Cr	593.78	-2.21	6.64	4.79
(1)+0.05% Cr	504.15	-1.77	5.72	4.16
(1)+0.1% Cr	588.44	-2.28	1.18	5.39
(1)+0.5% Cr	576.52	-2.13	6.40	4.68
Эталон (Cu-марки M00)	324.4543	0.2751	2.87	1.42

Результаты экспериментальных данных удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функции легированных хромом, марганцем и молибденом сплава Zn5Al и эталона из меди, установленные в режиме «охлаждения» обобщены в таблицах 3 и 4.

Показано, что добавки указанных легирующих компонентов в пределах изученной концентрации плавно повышают удельную теплоёмкость и термодинамические функции цинкового сплава Zn5Al, в диапазоне проведения эксперимента 300-600 К.

**Таблица 3** - Зависимости удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для сплава Zn5Al с хромом и эталона (Сu-марки М00)

Т, К	Добавки хрома в сплаве Zn5Al, мас.%					
	Эталон	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
	Удельная теплоёмкость, Дж/кг·К					
300	384.99	374.39	396.71	373.27	402.88	386.60
400	397.66	435.58	462.69	442.05	477.38	448.10
500	408.01	515.01	546.61	525.50	566.13	525.19
600	416.87	585.44	619.75	598.67	636.77	589.73
Энтальпия, кДж/кг						
300	0.711	0.495	0.733	0.689	0.744	0.714
400	39.87	32.96	43.43	41.23	44.50	42.20
500	80.17	82.83	93.87	89.59	96.69	90.85
600	121.41	153.46	152.39	145.99	157.12	146.82
Энтропия, Дж/кг·К						
300	0.0023	0.0016	0.0024	0.0023	0.0024	0.0023
400	0.1149	0.0941	0.1248	0.1184	0.1278	0.1213
500	0.2048	0.2045	0.2370	0.2260	0.2439	0.2295
600	0.2800	0.3328	0.3435	0.3286	0.3539	0.3314
Энергия Гиббса, кДж/кг						
300	-0.0022	-0.0015	-0.0022	-0.0021	-0.0023	-0.0022
400	-6.107	-4.699	-6.501	-6.153	-6.6409	-6.3246
500	-22.24	-19.46	-24.64	-23.42	-25.28	-23.92
600	-46.58	-46.22	-53.72	-51.19	-55.23	-52.03

Таким образом, изучена удельная теплоёмкость и изменений термодинамических функций сплава Zn5Al с различным содержанием хрома, марганца и молибдена. Проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия указанных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются, соответственно от роста температуры и состава образцов сплавов, а величины энергии Гиббса при этом снижаются. Установлено, что во всем диапазоне исследованных температур наблюдается повышение удельной теплоёмкости сплавов. Если сравнить значений удельной теплоёмкости легирующих компонентов, то следует отметить, что по мере перехода от легированных хромом сплавов к сплавам с марганцем, далее к сплавам, легированным молибденом – теплоёмкость снижается. Величины энтальпии и энтропии сплавов также аналогично теплоёмкости изменяется от сплавов с

хромом к сплавам с марганцем и к сплавам с молибденом, но в итоге их значений несколько растёт, а величина энергии Гиббса уменьшается (таблицы 3 и 4).

**Таблица 4** - Зависимость удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для цинкового сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом и эталона (Cu- марки М00)

Объекты исследования, мас. %	Т, К						
	300	350	400	450	500	550	600
Удельная теплоёмкость, Дж/кг·К							
Сплав Zn5Al (1)	374.39	401.00	435.58	474.72	515.01	553.06	585.44
(1) + 0.1 Cr	402.88	436.32	477.38	521.99	566.13	605.73	636.77
(1) + 0.1 Mn	458.73	479.61	523.89	583.77	651.45	719.13	779.01
(1) + 0.1 Mo	453.79	489.52	520.10	546.62	570.15	591.79	612.63
Эталон (Cu)	384.99	391.67	397.66	403.07	408.01	412.57	416.87
Энтальпия, кДж/кг							
Сплав Zn5Al (1)	0.495	15.07	32.96	55.32	82.83	115.65	153.46
(1) + 0.1 Cr	0.74	21.68	44.50	69.48	96.69	126.01	157.12
(1) + 0.1 Mn	0.85	24.19	49.20	76.84	107.71	141.99	179.49
(1) + 0.1 Mo	0.84	24.44	49.71	76.39	104.31	133.37	163.48
Эталон (Cu)	0.711	20.13	39.87	59.89	80.17	100.69	121.41
Энтропия, Дж/кг·К							
Сплав Zn5Al (1)	0.0016	0.0464	0.0941	0.1467	0.2045	0.2670	0.3328
(1) + 0.1 Cr	0.0024	0.0669	0.1278	0.1866	0.2439	0.2998	0.3539
(1) + 0.1 Mn	0.0028	0.0750	0.1410	0.2070	0.2720	0.3370	0.4020
(1) + 0.1 Mo	0.0028	0.0755	0.1429	0.2057	0.2645	0.3199	0.3723
Эталон (Cu)	0.0023	0.0622	0.1149	0.1620	0.2048	0.2439	0.2800
Энергия Гиббса, кДж/кг							
Сплав Zn5Al (1)	-0.0015	-1.200	-4.699	-10.69	-19.46	-31.23	-46.22
(1) + 0.1 Cr	-0.0023	-1.758	-6.641	-14.51	-25.28	-38.88	-55.23
(1) + 0.1 Mn	-0.0026	-1.980	-7.390	-16.10	-28.05	-43.25	-61.73
(1) + 0.1 Mo	-0.0026	-1.984	-7.465	-16.20	-27.97	-42.60	-59.91
Эталон (Cu)	-0.0022	-1.651	-6.107	-13.05	-22.24	-33.47	-46.58

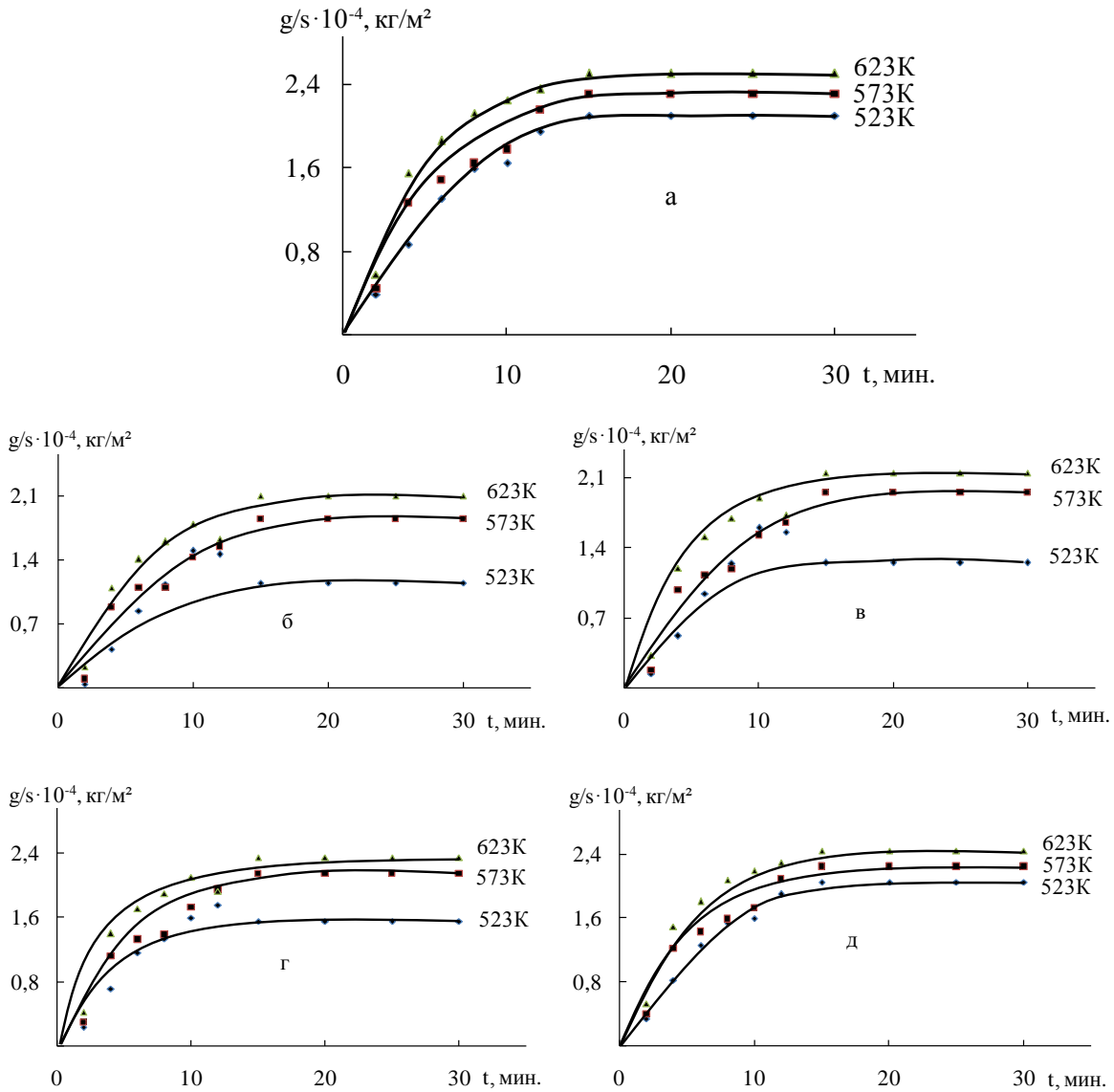
В целом, на основании выполненных экспериментальных исследований можно заключить, что полученные уравнений зависимостей теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) от температуры для цинкового сплава Zn5Al с различным содержанием хрома, марганца и молибдена описывают свойства исследованных групп сплавов с точностью  $R^2_{\text{корр.}} = 0.997 - 0.999$ .

### ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Zn5Al С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

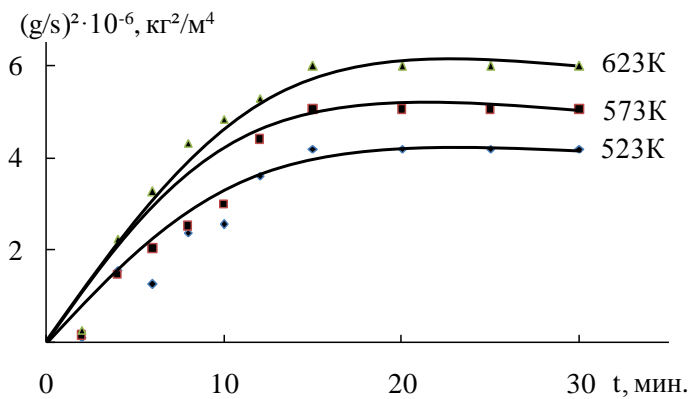
**Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления.** Кинетику окисления сплавов изучали термогравиметрическим методом, в твёрдом состоянии. Для проведения исследования использована установка, состоящие из печи угольного сопротивления с чехлом из окиси алюминия. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающимися крышками, имеющими отверстия для газопроводящей трубки, термопары и тигля с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке к пружине из молибденевой проволоки. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли, диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм, перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200 °С в окислительной среде до постоянного веса. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа. Для получения информации о составе фаз в продуктах окисления использовали метод рентгенофазового исследования порошка. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0, а дифрактограммы снимали с использованием медного  $K_{\alpha}$  - излучения. Химический анализ сплавов проводился на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея).

#### **Влияние хрома, марганца и молибдена на кинетику окисления сплава Zn5Al**

Исследование влияния добавок легирующих элементов на кинетику окисления сплава Zn5Al, в атмосфере воздуха проводилось при температурах 523, 573 и 623 К. В Кинетические кривые процесса окисления сплавов на примере сплава Zn5Al с хромом представлены на рисунках 4 и 5. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t). Процесс окисления сплавов интенсивно протекает в первые 10-12 минут и носит прямолинейный характер, то есть защитные свойства образующегося тонкой оксидной плёнки на поверхности исследуемых образцов сплавов проявляется в ранних стадиях процесса окисления. Истинная скорость процесса окисления исследованных сплавов изменяется от  $3.55 \cdot 10^{-4}$  до  $2.54 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, а величины эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне 128.4÷173.5 кДж/моль, соответственно при изученной температуре 523 К (таблица 5). Далее, в связи с формированием плотного защитного оксидного слоя, состоящего из оксидов цинка, алюминия и хрома, процесс окисления затормаживается и кривые приобретают гиперболический вид, о чём свидетельствуют непрямолинейность квадратичных кривых зависимостей (g/s)<sup>2</sup>-t (рисунок 5) и аналитических зависимостей  $y = Kt^n$ , где  $n = 2 \div 4$  (таблица 6), которые указывают, что процесс окисления сплавов не подчиняются параболическим законом роста оксидной плёнки, в выбранном температурном интервале исследования (рисунки 4, 5 и таблицы 5, 6).



**Рисунок 4** - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al (а), легированного хромом, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в); 0.1 (г); 0.5 (д).



**Рисунок 5** - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас. % хрома.

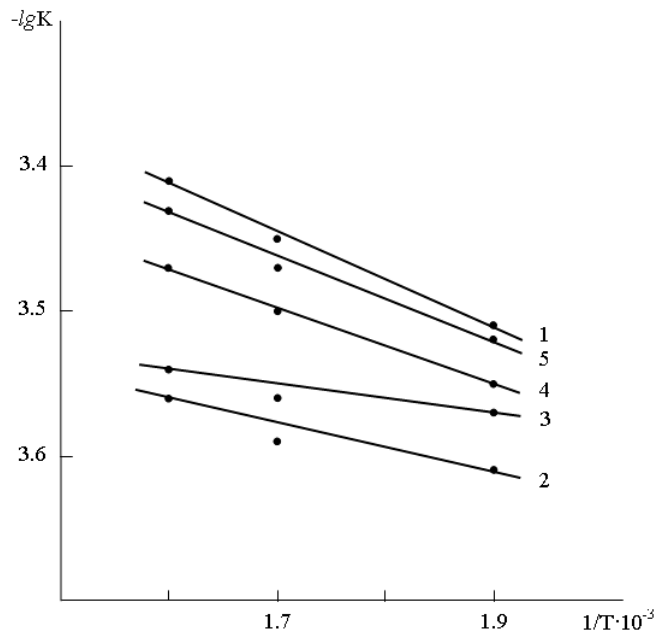
**Таблица 5** - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии

Добавки хрома в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	523	3.07	128.4
	573	3.55	
	623	3.91	
0.01	523	2.47	173.5
	573	2.54	
	623	2.71	
0.05	523	2.67	171.0
	573	2.74	
	623	2.83	
0.1	523	2.81	166.3
	573	3.13	
	623	3.37	
0.5	523	3.00	159.4
	573	3.35	
	623	3.67	

**Таблица 6** – Результаты математической обработки кривых окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии

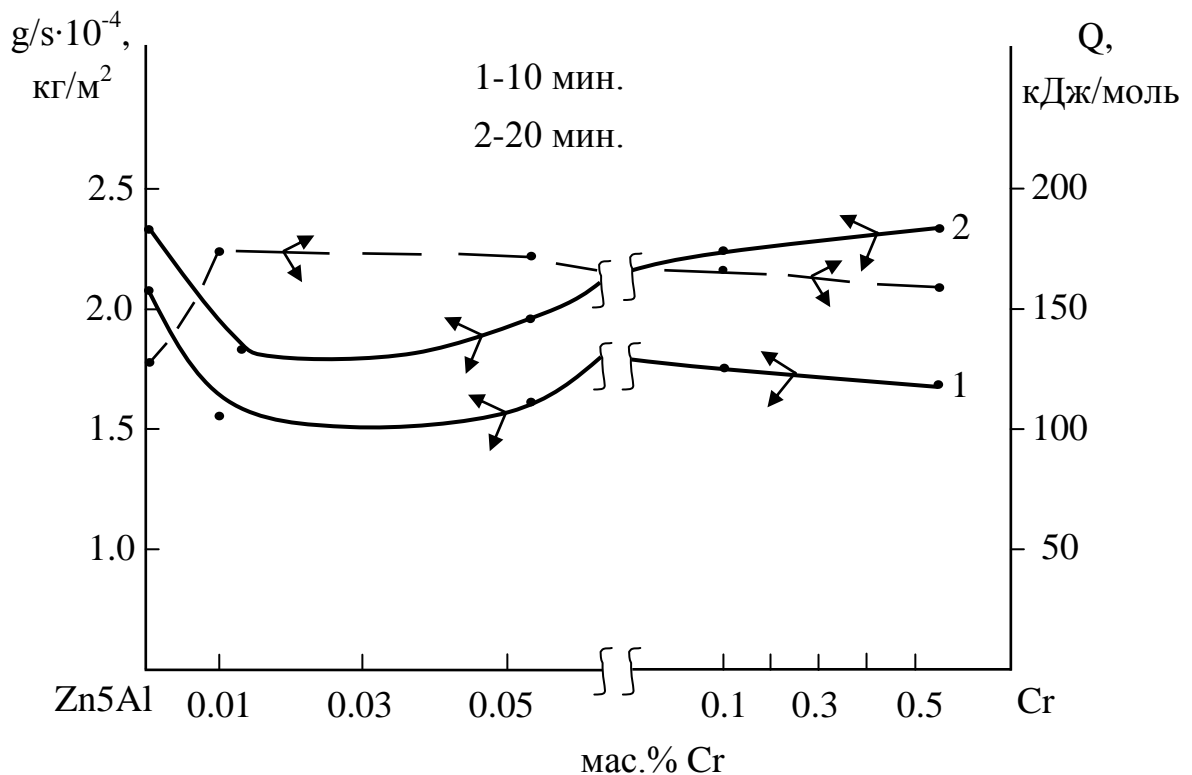
Добавки хрома в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации $R^2$ , %
-	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.017x^2 + 0.337x$	0.993
	573	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.022x^2 + 0.371x$	0.989
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.618x$	0.995
0.5	523	$y = -2E - 06x^4 - 0.002x^3 + 0.032x^2 + 0.145x$	0.990
	573	$y = -3E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.035x^2 + 0.173x$	0.987
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.002x^3 - 0.092x^2 + 0.255x$	0.996

На рисунке 6 приведена зависимость  $\lg K - 1/T$  для сплава Zn5Al, легированного хромом различного состава. Как видно, при исследованных температурах процесс окисления протекает по гиперболической зависимости. Все кривые легированных хромом сплавов находятся слева от кривых сплава Zn5Al, что показывает уменьшение скорости окисления исходного сплава в 1-2 раза.



**Рисунок 6** - Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава  $Zn_5Al$  (1), содержащего хром, мас.‰: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5).

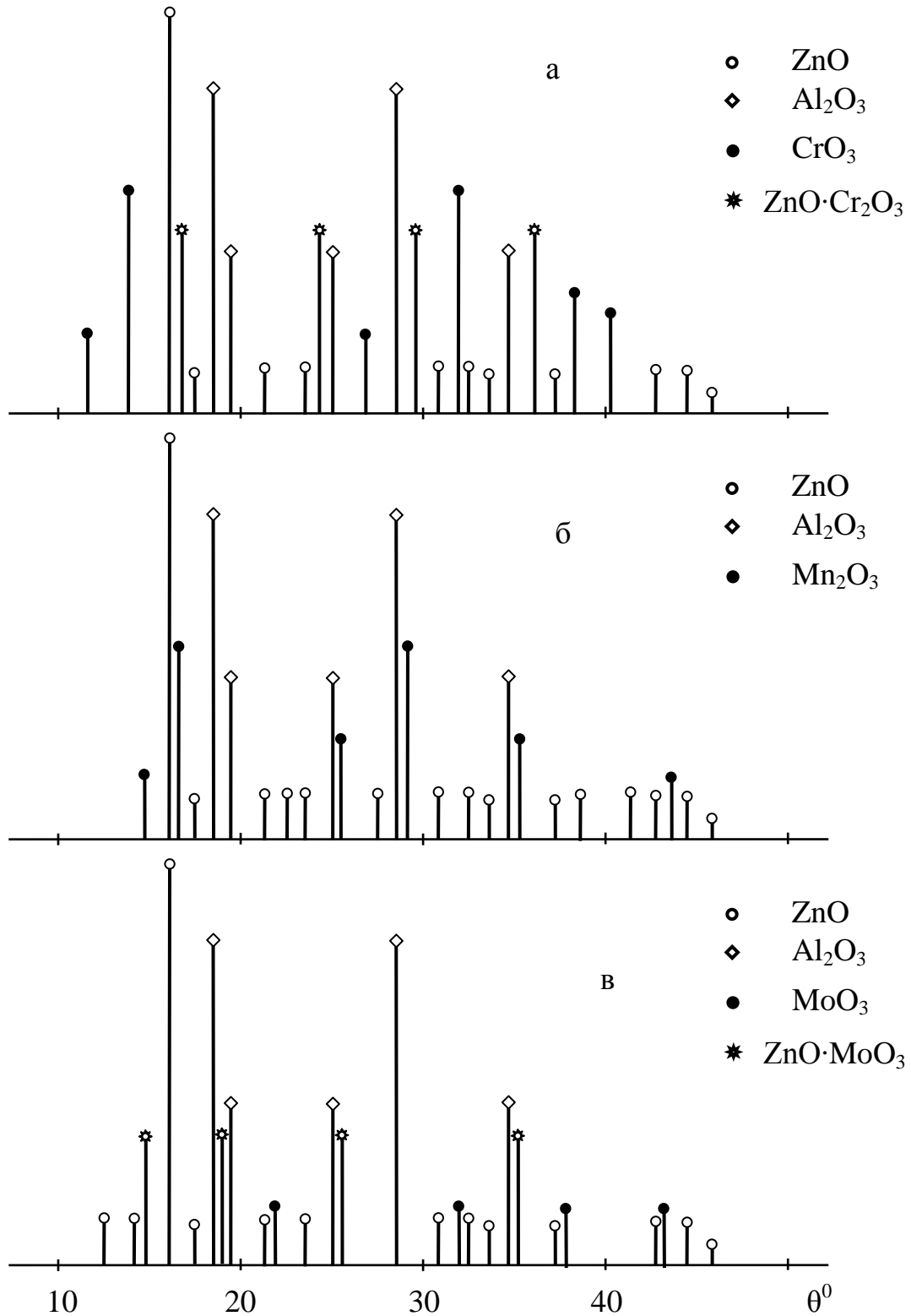
Согласно изохроне окисления, при температуре 573 К цинк-алюминиевый сплав  $Zn_5Al$ , легированный хромом до 0.05 мас.‰, проявляет повышенную устойчивость к окислению. Зависимость температуры процесса окисления наблюдается в динамике изменения удельной массы, отмечаемой при температуре 573 К в течение 10 и 20 минут, соответственно (рисунки 4, 7).



**Рисунок 7** - Изохроны процесса окисления (573К) сплава  $Zn_5Al$ , легированного хромом.



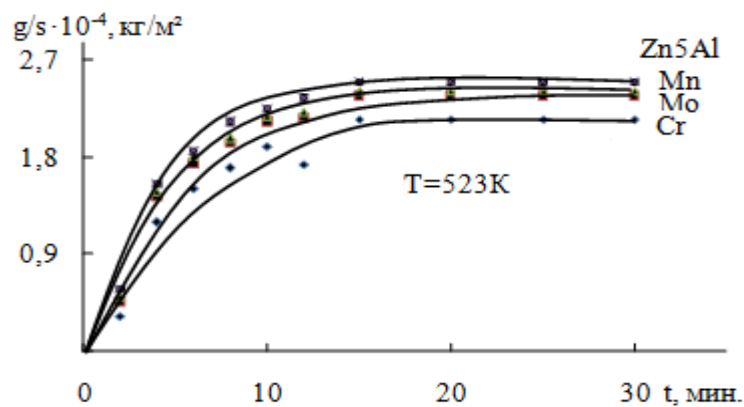
Продукты окисления, образующиеся при окислении сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом, исследованы методом рентгенофазового анализа. На примере сплава, содержащего 0.5 мас.% легирующего компонента показано, что при окислении образуются оксиды ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO·MoO<sub>3</sub> (рисунок 8).



**Рисунок 8** - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn5Al, содержащего по 0.5 мас.% хрома (а), марганца (б) и молибдена (в).

Кинетические параметры процесса окисления сплавов зависят от структуры оксидной плёнки. Дальнейшее окисление сплавов до 1 часа (в данном случае на кривых процесса окисления показано только 30 минут) не приводит к росту удельной массы. Минимальное значение истинной скорости окисления и максимальное величины эффективной энергии активации процесса соответствуют сплавам, содержащего 0.01 и 0.05 мас.% хрома, которые характеризуются высокой энергией взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии (рисунки 4, 5 и 9, таблица 5).

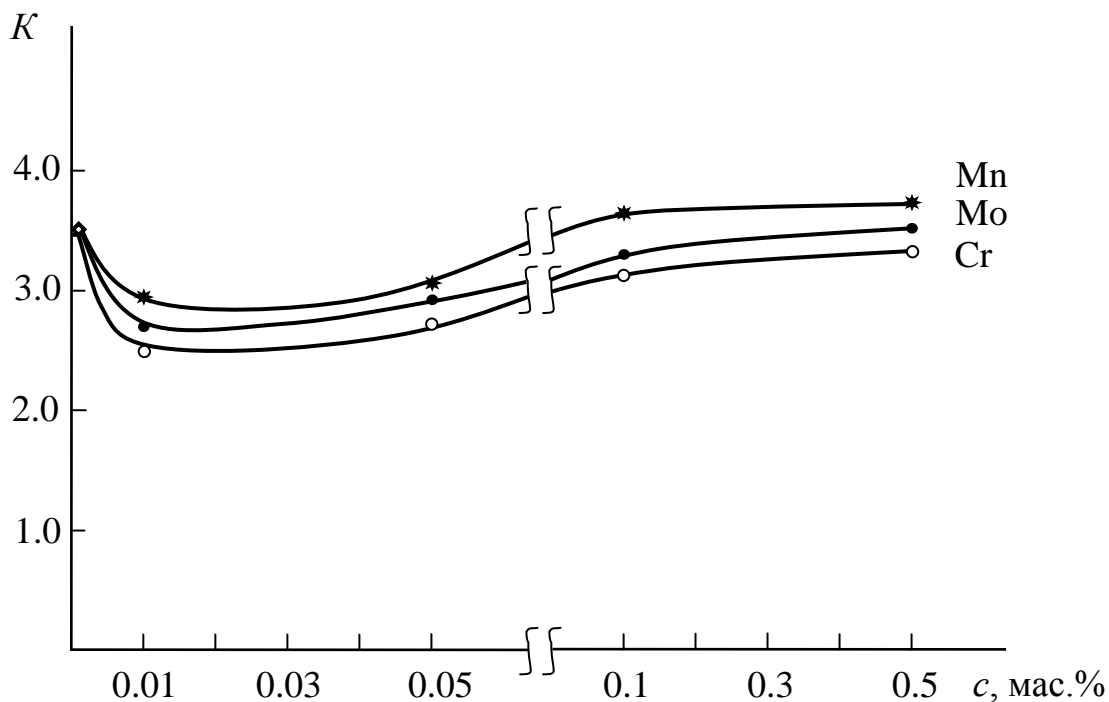
Сравнение результаты исследования влияния добавок хрома, марганца и молибдена на кинетику окисления сплава Zn5Al показывают, что при переходе от легированных сплавов хромом к сплавам с марганцем наблюдается увеличение истинной скорости окисления исследованных сплавов (рисунок 9), что сопровождается снижению эффективной энергии активации данного процесса (таблица 7). Далее по мере перехода от марганца к молибдену окисляемость сплавов уменьшается и при этом повышается энергии взаимодействия исследованных сплавов в пределах изученной концентрации. Среди легирующего компонента сплава Zn5Al наиболее эффективны в плане разработки устойчивого анода к окислению являются хром и молибден (рисунок 10).



**Рисунок 9** – Кинетические кривые (523K) процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего по 0.05 мас.% хром, марганец и молибден.

**Таблица 7** - Сравнение зависимости эффективной энергии активация процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al от содержания легирующих элементов

Температура, К	Легирующий компонент сплава Zn5Al	Энергия активации, кДж/моль					
		Добавки компонента, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
523 573 623	-	128.4	-	-	-	-	-
	Cr	-	173.5	171.0	166.3	159.4	-
	Mn	-	160.5	158.0	125.2	122.5	-
	Mo	-	167.4	163.6	134.3	129.6	-



**Рисунок 10** - Сравнение зависимости изменений средней истинной скорости окисления ( $\text{K} \cdot 10^{-4}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ) сплава Zn5Al от содержания ( $c$ , мас.%) хрома, марганца, молибдена.

В целом, при экспериментальном исследовании кинетики окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, установлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплав Zn5Al с хромом, а максимальные относятся к сплавам с марганцем. Цинк-алюминиевый сплав Zn5Al с молибденом занимают промежуточное положение. Показано, что легирующие компоненты значительно снижают окисляемость исходного сплава Zn5Al в пределах 0.01-0.05 мас.% Cr, Mn, Mo, и их можно считать наиболее перспективными для использования как устойчивых анодных покрытий металлических конструкций и изделий, работающих при высоких температурах.

#### **ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВА Zn5Al, ЛЕГИРОВАНИЕМ ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ**

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. Вследствие физико-химического взаимодействия защитных покрытий и металлических материалов с кислотой, нейтральной и щелочной средах изменяются их свойства.

Сведения об исходных материалах, синтезе сплавов и химическом анализе исследуемых сплавов, подробно описаны в главе 2. Из полученных

сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в электролитах HCl, NaCl и NaOH.

Потенциостатическое исследование анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, проводилось в кислой (0.001н, 0.01н, 0.1н HCl), нейтральной (0.03, 0.3, 3%-ного NaCl) и щелочной (0.001н, 0.01н, 0.1 NaOH) средах, в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1.

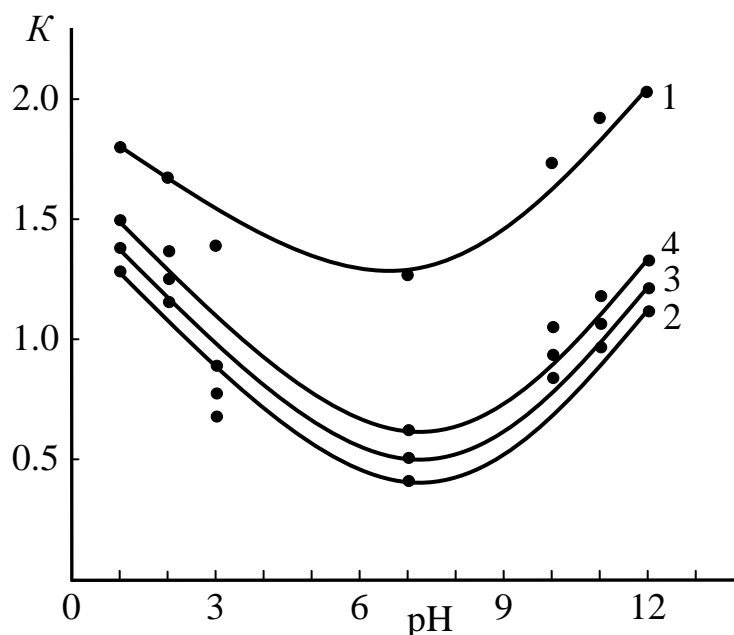
В качестве примера в таблице 8 обобщены результаты, проведённых исследований анодного поведения сплавов в различных средах. Потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn5Al с переходными металлами снижаются с ростом агрессивности среды, что показывает об уменьшении анодной устойчивости сплавов, соответственно в кислых и щелочных средах. (таблица 8).

**Таблица 8** - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ( $-E_{св.корр.}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ , В) сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Cr в сплаве, мас. %	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	Добавки Mn в сплаве, мас. %	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	Добавки Mo в сплаве, мас. %	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$
		В			В			В	
0.01н HCl	-	1.060	0.985	-	1.060	0.985	-	1.060	0.985
	0.01	1.044	0.970	0.01	1.037	0.962	0.01	1.030	0.954
	0.05	1.031	0.958	0.05	1.028	0.950	0.05	1.020	0.943
	0.1	1.022	0.940	0.1	1.016	0.937	0.1	1.010	0.930
	0.5	1.010	0.927	0.5	1.000	0.920	0.5	0.991	0.919
0.3% NaCl	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935
	0.01	1.058	0.910	0.01	1.038	0.880	0.01	0.970	0.905
	0.05	1.044	0.890	0.05	1.017	0.860	0.05	0.966	0.880
	0.1	1.028	0.875	0.1	0.995	0.840	0.1	0.955	0.860
	0.5	1.008	0.860	0.5	0.965	0.821	0.5	0.930	0.845
0.01н NaOH	-	1.150	1.050	-	1.150	1.050	-	1.150	1.050
	0.01	1.137	1.035	0.01	1.128	1.031	0.01	1.120	1.026
	0.05	1.126	1.027	0.05	1.116	1.020	0.05	1.110	1.014
	0.1	1.111	1.012	0.1	1.100	1.010	0.1	1.090	1.000
	0.5	1.092	1.005	0.5	1.080	1.000	0.5	1.072	0.992

На рисунке 11 представлен зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al, содержащего хрома, марганца и молибдена (0.01-0.5 мас.%) от pH среды, рассчитанные по значениям плотности токов коррозии указанных сплавов,

снятых в электролитах 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCl, 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH. Так, наблюдается плавное снижение скорости коррозии при легировании исходного сплава Zn5Al, дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии, но по абсолютной величине последние не превышает скорость коррозии исходного сплава. В общем, добавки хрома, марганца и молибдена снижают скорости коррозии сплава Zn5Al, во всех исследованных средах (рисунок 11).



**Рисунок 11** - Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3} (\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1})$  сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05 мас.% хрома (2), марганца (3) и молибдена (4) от pH среды.

В целом, из результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что исследования анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в щелочной 0.001н (pH=10) NaOH, нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой 0.001н (pH=3) HCl средах показывают повышения анодной устойчивости сплава Zn5Al с оптимальной концентрацией легирующих компонентов по 0.01 и 0.05 мас.% (Cr, Mn, Mo). Скорость коррозии данных сплавов в 2÷3 раза ниже, чему исходного сплава Zn5Al и их можно рекомендовать в качестве защитных покрытий для металлических изделий, работающих в различных агрессивных средах.

### ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» изучена температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом. Используя значение удельной теплоёмкости сплавов, рассчитаны их термодинамические функции: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Установлено, что с повышением содержания легирующего компонента (Cr, Mn, Mo) и ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава Zn5Al увеличиваются, а значения энергии Гиббса при этом уменьшается.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Выявлено, что сплав Zn5Al с марганцем имеет минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплав Zn5Al, легированный хромом - максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления; сплав Zn5Al с молибденом занимает промежуточное положение. Установлено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость сплава Zn5Al.

3. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления сплава Zn5Al, содержащего хром, марганец и молибден и их роль в механизме процесса окисления. Определено, что при окислении сплавов образуются оксиды ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, ZnO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO·MoO<sub>3</sub>.

4. Потенциодинамическим исследованием анодного поведения сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом в кислых (0.001н HCl (pH=3)), нейтральных (0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7)) и щелочных (0.001н (pH=10) NaOH) средах. Показано возможность повышения анодной устойчивости сплава Zn5Al при легировании его хромом, марганцем и молибденом до 0.05 мас.% (скорость коррозии уменьшается в 2-3 раза). Составы разработанных в качестве анодных защитных покрытий сплавов защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан ТД № 793 и 992.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

### *Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации:*

1. **Рахимов, Ф.А.** Влияния молибдена на коррозионно-электрохимические свойства сплава Zn5Al, в нейтральной среде / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Т.М. Умарова, В.Д. Абулхаев // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук.– 2017.– № 3 (168).– С. 70-75.

2. **Рахимов, Ф.А.** Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2018.– Т. 61.– № 9-10.– С. 783-787.

3. **Рахимов, Ф.А.** Влияние хрома на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций сплава Zn5Al / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Э. Отаджонов // Вестник СибГИУ. – 2019.– № 4.– С. 33-39.

4. **Рахимов, Ф.А.** Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного марганцем / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук.– 2019. –№2– С. 204-209.

5. **Рахимов, Ф.А.** Влияния марганца и молибдена на потенциал коррозии сплава Zn5Al, в нейтральной среде / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник современных исследований.– 2017.– № 7-1 (10).– С. 170-175.

***Изобретения по теме диссертации:***

6. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 793, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / заявитель и патентообладатели: З.Р. Обидов, **Ф.А. Рахимов**, Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева / заявка №1601022; заявл. 31.03.2016; опубл. 12.10.2016.

7. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 992, МПК С22С 21/00. Цинк-алюминиевый сплав / заявитель и патентообладатели: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, **Ф.А. Рахимов**, Э.Р. Сироджидинов, В.Д. Абулхаев и др. / заявка №1901276; заявл. 29.01.2019; опубл. 03.05.2019.

***Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:***

8. **Рахимов, Ф.А.** Теплоёмкость сплава Zn5Al, легированного хромом / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, П.Р. Иброхимов // Матер. Респ. научно-практической конференции «Роль естественно-математических и общетехнических наук в подготовке инженеров для горно-металлургической отрасли». Горно-металлургический институт Таджикистана.– 2019.– С. 76-78.

9. **Рахимов, Ф.А.** Теплоёмкость сплава Zn5Al, легированного марганцем / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.У. Нематуллоев // Матер. Респ. научно-практической конференции «Роль естественно-математических и общетехнических наук в подготовке инженеров для горно-металлургической отрасли». Горно-металлургический институт Таджикистана.– 2019.– С. 79-81.

10. **Рахимов, Ф.А.** Теплоёмкость сплава Zn5Al, легированного молибденом / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Дж.Х. Джайлоев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения». Российско-Таджикский (Славянский) университет.– 2019.– С. 267-270.

11. **Рахимов, Ф.А.** Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного молибденом, в твёрдом состоянии / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ш.А. Назаров// Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы индустриализации Республики Таджикистан: проблемы и стратегии». Технологического университета Таджикистана.– 2019.– Ч. 1.– С. 42-48.

12. **Рахимов, Ф.А.** Влияния марганца на потенциал свободной коррозии сплава Zn5Al, в среде электролита NaCl / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. Межд. науч.-практ. конф. «Технологии XXI века: проблемы и перспективы».– Кемерово.– 2017.– С. 22-30.

13. **Рахимов, Ф.А.** Влияния молибдена на потенциал свободной коррозии сплава Zn5Al, в среде электролита NaCl / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Дж.Х. Джайлоев // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посв. 70-летию образования Института химии. Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.– 2016.– С. 152-154.

14. **Рахимов, Ф.А.** Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного молибденом, в среде электролита NaCl / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. статей II Межд. науч.-Инновационные технологии в науке и образовании». Пенза.- 2017.- С. 53-56.