

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи
УДК 620.197:669.017



ИБРОХИМОВ Пайрав Рустамович

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ
ЦИНКОВОГО СПЛАВА Zn_{0.5}Al, ЛЕГИРОВАННОГО
ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальностям 05.17.03 – Технология электрохимических
процессов и защита от коррозии,
05.02.01 – Материаловедение (в машиностроении)

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Обидов Зиёдулло Рахматович

Научный консультант:

доктор химических наук, профессор,
академик НАН Таджикистана
Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	5
ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКА И ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)	10
1.1. Коррозионное поведение цинка в различных средах	10
1.2. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов в различных агрессивных средах	20
1.3. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинка и цинк-алюминиевых сплавов	29
1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования	38
ГЛАВА 2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА Zn0.5Al, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ, В КИСЛЫХ, НЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ	39
2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов	39
2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, в средах различных электролитов	44
2.3. Анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома в растворах электролитов HCl, NaCl и NaOH, при различных значениях pH среды	48
2.4. Анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием марганца в растворах электролитов HCl, NaCl и NaOH, при различных значениях pH среды	58
2.5. Анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием молибдена в растворах электролитов HCl, NaCl и NaOH, при различных значениях pH среды	67
2.6. Обсуждение результатов	77

ГЛАВА 3. ОКИСЛЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА Zn0.5Al, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	87
3.1. Методики исследования окисление сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления	87
3.2. Окисление цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома, в твердом состоянии	89
3.3. Окисление цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием марганца, в твердом состоянии	97
3.4. Окисление цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием молибдена, в твердом состоянии	104
3.5. Обсуждение результатов	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	119
ПРИЛОЖЕНИЯ	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Борьба с коррозией начинается с подбора материала для создаваемого изделия. Требования к коррозионной стойкости материала могут меняться в широких пределах в зависимости от назначения изделия, условий его эксплуатации и планируемого срока службы. Такой подход следует использовать и при выборе защитных покрытий. Может оказаться, например, что для защиты изделия с ограниченным сроком службы экономически более выгодно использовать дешевое покрытие с тем, чтобы задержать развитие коррозии изделия.

Необходимость проведения исследования. Действительно, почти половина всего мирового потребления цинка приходится на долю покрытий для защиты углеродистых стальных изделий, эксплуатируемых в атмосфере и в воде [1-4]. В практике защиты от коррозии стального полуфабриката на сегодняшнее время используют цинк-алюминиевые покрытия типа «гальфан» (Zn5Al, Zn55Al) [5-24] и «гальвалюм» (Zn55Al-1.6Si) [25] в различных агрессивных средах. Поэтому, актуальность исследования определяется необходимостью изучения процессов взаимодействия металлических сплавов с газообразными и агрессивными средами при повышенных температурах и поиска эффективных способов защиты стальных материалов от коррозии.

Степень изученности научной проблемы. К группе широко применяемых коррозионностойких сплавов относятся цинковые сплавы с различными легирующими добавками. В связи с этим, в данном исследовании сосредоточено на эвтектоидном цинковом сплаве Zn0.5Al путём введения в его состав, отдельно легирующего компонента – хрома, марганца и молибдена с целью разработки новых анодных защитных покрытий и литых протекторов, повышения коррозионной стойкости и продления срока службы углеродистых стальных конструкций, изделий и сооружений.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является изучение анодного поведения и окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом в различных коррозионных средах и разработка оптимального состава образцов сплавов, которые предназначены в качестве анодных покрытий и литых протекторов для защиты углеродистых стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного или эрозионного разрушения.

Объекты исследования: цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с хромом (марки ХЧ), марганцем и молибденом (марок МЧ) (по 2% Cr, Mn, Mo).

Предметом исследования являлся цинковый сплав Zn0.5Al, легированный хромом, марганцем и молибденом различной концентрации.

Задачи исследования:

- исследование закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в кислых, нейтральных и щелочных средах различной концентрации от рН среды;
- изучение влияния легирующей добавки хрома, марганца и молибдена на микроструктуру цинкового сплава Zn0.5Al;
- исследование закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса окисления исследуемых сплавов в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- определение фазовых составов продуктов окисления указанных сплавов и установление их роли в механизме коррозионного процесса;
- оптимизация состава тройных сплавов на основе установления их структуры, коррозионно-электрохимических и физико-химических свойств и определение возможных областей их использования.

Методы исследования. Исследование анодного поведения и окисления сплавов проводились микрорентгеноспектральным, потенциостатическим,

металлографическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим методами.

Отраслям исследования является материаловедения и технология синтеза новых анодных и протекторных сплавов на основе цинка для защиты углеродистых стальных материалов от коррозионного разрушения.

Этапы исследования: синтез сплава $Zn_{0.5}Al$ с хромом, марганцем и молибденом различной концентрации; изучение их коррозионно-электрохимических и физико-химических характеристик; исследование микроструктуры и продукты коррозии исследованных сплавов.

Основная информационная и экспериментальная база. Исследования выполнены с помощью современных приборов: сканирующего электронного микроскопа SEM серии AIS 2100; импульсной потенциостат ПИ-50.1.1; металлографического микроскопа ERGOLUX АМС; термогравиметрических весов и прибора ДРОН-3.0.

Достоверность диссертационных результатов. Достоверность результатов исследований обеспечена современными методами исследований и приборов, качественным соответствием полученных диссертационных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Математическая и статистическая обработка экспериментальных результатов выполнялась с использованием компьютерной программы Microsoft Excel.

Научная новизна исследования. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с в кислых, нейтральных и щелочных средах различной концентрации от рН среды установлено, что добавки хрома, марганца и молибдена в пределах 0.01-0.1 мас.% в 2–3 раза повышают коррозионную стойкость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, используемые при анодной и протекторной защите от коррозии изделия и конструкция из углеродистой стали. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область отрицательных значений, особенно в кислых и щелочных средах. Далее, смещение коррозионно-электрохимических

потенциалов в сторону положительных значений имеет место в нейтральной среде для сплавов с хромом. При переходе от легированных хромом сплавов к сплавам с молибденом, далее к сплавам с марганцем скорость коррозии сплавов несколько растёт, соответственно в кислых и нейтральных средах. Рост повышение коррозионной стойкости цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ при легировании его третьим компонентом в щелочной среде происходит по схеме перехода от легированных марганцем сплавов к сплавам с хромом, далее к сплавам с молибденом. Сравнение характеристик цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, обработанного элементом из числа переходных металлов показывает, что сплавы с хромом и молибденом характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с марганцем. Следовательно, введения добавок хрома и молибдена в составе цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ более эффективны в плане разработки новых анодных защитных покрытий и литых протекторов.

Термогравиметрическим методом показано, что механизм окисления сплавов систем $Zn_{0.5}Al-Cr$ (Mn , Mo), в твёрдом состоянии подчиняются формально-кинетическому закону роста оксидной защитной плёнки – гиперболе. С повышением температуры и содержания хрома и молибдена (0.01-0.1 мас.%) в цинковом сплаве $Zn_{0.5}Al$ окисляемость сплавов заметно уменьшается. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} ($кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$). Добавки марганца в пределах изученной концентрации (0.01-1.0 мас.%) несколько повышает окисляемость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$. Эффективная энергия активации процесса окисления сплавов (в диапазоне изученной концентрации) при переходе от сплавов с марганцем к сплавам с молибденом, далее к сплавам с хромом увеличивается.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего хрома, марганца и молибдена, и их роль в механизме коррозионного процесса. Определено, что продукты коррозии исследованных сплавов состоят из смеси защитных оксидных плёнок – ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Mo_2O_3 ,

$ZnO \cdot Cr_2O_3$ и $ZnO \cdot Mo_2O_3$.

Теоретическая ценность исследования. В диссертации изложены теоретические аспекты исследований: доказательства влияния структуры, фазового состава, зависимость температуры, коррозионной среды и концентрации легирующих добавок на анодное поведение и окисление цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$; закономерности изменения параметров высокотемпературной и электрохимической коррозии цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с хромом, марганцем и молибденом.

Практическая ценность исследования. На основании выполненных коррозионных исследований установлены оптимальные концентрации хрома, марганца и молибдена в цинковом сплаве $Zn_{0.5}Al$, отличающихся высокой коррозионной стойкостью. Разработанные оптимальные составы новых анодных защитных сплавных покрытий защищены малым патентом Республики Таджикистан ТД № 1028. Сплавы рекомендуются как эффективных анодных покрытий и литых протекторов для защиты изделий, сооружений и конструкций из углеродистой стали от коррозионно-эрозионного разрушения.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом;
- результаты исследования влияние легирующей добавки хрома, марганца и молибдена на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах различной концентрации от pH среды;
- результаты исследования кинетики окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом, в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов высокотемпературной коррозии цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с хромом, марганцем и молибденом.

Личный вклад соискателя состоит в формулировке цели и задачи исследования, проведение анализа литературных данных по теме

диссертации, интерпретация и обработке экспериментальных результатов исследований, формулировке выводы диссертации. Все экспериментальные данные, включенные в диссертацию, получены лично соискателем или при его непосредственном участии, оформлены в виде публикаций.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих конференциях: Межд. науч.-практ. конф. «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Горно-металлургический институт Таджикистана (Бустон, 2019); Респ. науч.-практ. конф. «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» - XV Нумановские чтения. Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2019); Конф. Чумх. илмӣ-амалии «Муаммоҳои физикаи муосир дар раванди саноатикунонии Чумхурии Тоҷикистон». Донишгоҳи давлатии Хучанд ба номи акад. Б. Гафуров (Хучанд, 2020); Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2020).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации опубликованы 8 научных статей, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан – «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Журнал физической химии (Scopus)», 4 статьи в материалах международных и республиканских конференций и получен 1 малый патент Республики Таджикистан (ТJ № 1028) на составы разработанных сплавов.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общая характеристика работы, обзора литературы, трёх глав, заключение, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 136 страницах компьютерного набора, включая 34 таблицы, 51 рисунок и 126 наименование литературных источников.

ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКА И ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)

1.1. Коррозионное поведение цинка в различных средах

Цинк – металл с низкой температурой плавления ($419\text{ }^{\circ}\text{C}$) и очень низкой температурой кипения ($906\text{ }^{\circ}\text{C}$), высокой плотностью (7.1 г/см^3). Прочность цинка низка ($\sigma = 50\%$). Кристаллическая решетка гексагональная. Аллотропических превращений не имеет [1].

Цинк применяют для горячего и электролитического оцинкования стальных листов, в полиграфической промышленности, для изготовления гальванических элементов и для других назначений. Его используют как добавку в сплавы, в первую очередь в сплавы меди (латуни и т.д.), и как основу для цинковых сплавов, например легкоплавкие припои на основе цинка, цинковые баббиты и т.д., а также как типографский металл [1, 2].

Коррозия высокочистого цинка очень медленно протекает в разбавленных соляных и сернистых кислотах из-за большого перенапряжения формирования водорода. Цинк, содержащий различные примеси легко растворяется с образованием водорода. Особенно, цинк марки промышленной чистоты медленно корродирует в разведенной кислоте [2].

В зависимости от чистоты цинк делится на марки ЦВ (99.99), Ц0 (99.96), Ц1 (99.94), Ц2 (99.9), Ц3 (98.7) и Ц4 (97.5). В составе цинка присутствуют определенные количества примесей Pb, Cd, Fe, Cu, Sn и As, что в итоге определяет различные виды чушкового цинка (таблица 1.1). Следовательно, чушковой цинк имеет различных марок степенной чистоты металлического цинка. На примере цинка ЦВ00 (ХЧ) можно отметить, что суммарное количество примесей составляет 0.003%, а в другой марки цинка Ц3 – 2.5% [1].

Таким образом, цинк и его составляющие сплавы имеют высокой стойкостью к различным видам коррозионного разрушения в воздушной среде

и в других агрессивных кислотных и щелочных средах [1, 2].

Таблица 1.1 – Результаты анализа химического состава чушкового цинка по данным [1], мас.%

Обозначение марки (Zn, не менее)	Примесей, не более					
	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	As
ЦВ00 (Zn 99.997, ХЧ)	0.00001	0.002	0.00001	0.00001	0.00001	-
ЦВ0 (Zn 99.995, МЧ)	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	-
ЦВ1 (Zn 99.992)	0.004	0.002	0.003	0.001	0.001	-
ЦВ (Zn 99.99)	0.005	0.002	0.003	0.001	0.001	0.0005
Ц0А (Zn 99.98)	0.011	0.004	0.003	0.001	0.001	0.0005
Ц0 (Zn 99.975)	0.013	0.004	0.005	0.001	0.001	0.0005
Ц1С (Zn 99.96)	0.015	0.01	0.01	0.001	0.001	-
Ц1 (Zn 99.95)	0.02	0.01	0.01	0.002	0.001	0.0005
Ц2 (Zn 98.7)	1.0	0.2	0.05	0.005	0.002	0.01
Ц2С (Zn 98.6)	1.3	0.003	0.04	0.01	0.01	0.01
Ц3С (Zn 98.5)	1.4	0.2	0.05	0.02	0.04	0.01
Ц3 (Zn 97.5)	2.0	0.2	0.1	0.05	0.005	0.01

В зависимости от природы коррозионной среды коррозионная устойчивость цинка связана с формированием защитные слои на его поверхность, состоящие из оксидов и гидроксидов либо основных солей различной концентрации. В итоге заметно снижается скорость коррозии при образовании защитного слоя, который покрывают всю поверхность цинка. Например, в разных государствах в качестве защитного кровельного покрытия весьма широко применяются лента, которого в составе цинкового сплава содержится до 1% Cu и почти 0.1 % Ti [3]. Следовательно, пока нет данные, позволяющие сопоставить их коррозионную устойчивость с коррозионной устойчивостью традиционно применяющего катаного цинка. Отсюда, новые материалы обладают более ясный цвет в начальном состоянии, что дольше сохраняют свой блеск [4].

Пленки из оксидов цинка часто образуются на поверхности металлического цинка под воздействием атмосферного кислорода, соответственно в сухом воздухе. В связи с присутствием различных примесей в атмосфере и взаимодействием с водой и диоксида углерода, эта образующая плёнка непременно превращается в основном карбонате, гидроксиде и другие составляющие солей цинка [2].

Определено, что продукты коррозии преимущественно состоят из оксида цинка и гидроксиды на открытой воздушной среде. Кроме того, в составе продуктов коррозии также присутствуют примесей сульфата, карбоната и сульфида цинка [2]. Типичные пленки, которые образуются в среде промышленной атмосферы, состав %:

ZnO	37.0	CaCO ₃	1.1
Вода	20.0	MgCO ₃	0.4
ZnSO ₄	5.2	ZnCO ₃	17.4
PbSO ₄	9.0	Fe ₂ O ₃	2.5
Na ₂ SO ₄	1.8	Песок	4.49
ZnCl ₂	0.2		

Значительное влияние на диффузионный процесс образования защитных слоев сильно оказывает pH коррозионной среды. Поскольку, оксид цинка имеет амфотерные свойства, на его коррозионное поведение отрицательно воздействуют кислые и щелочные условия коррозионной среды, которые препятствуют зарождению новых защитных окисных пленок. Влияние pH среды на скорость коррозии металлического цинка представлено на рисунке 1.1, что из него следует повышение скорость коррозии, соответственно при $\text{pH} < 6$ и $\text{pH} > 12.5$. Следовательно, минимальные значения коррозии находится внутри указанного диапазона pH [1, 2].

Электрохимические свойства металлического цинка существенно влияет на его повышения или снижения коррозионного поведения. Цинк отрицател по отношению к $\varphi_{\text{H}^+/\text{H}}$ и других элементов, находящиеся правее от него в электрохимическом ряду напряжений металлов, которые встречаются

в виде влияющих примесей в составе низкосортного цинка, за исключением металлического магния и чистого алюминия. Это обуславливается тем, что металлический цинк по их отношению является анодом и активно взаимодействует при контакте с металлами, которые могут оказывать разрушающее влияние при электрохимическом взаимодействии [1, 2].

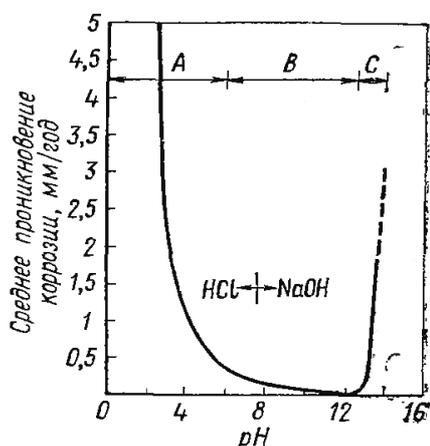


Рисунок 1.1 – Влияние pH среды на скорость коррозии цинка [2]:

A – быстрая коррозия; B – устойчивая плёнка, малая скорость коррозии;
C – быстрая коррозия

Как показано в работах [1, 2] коррозия металлического цинка ускоряется в промышленной атмосфере. Когда сильные росы и туманы выпадают в промышленной атмосфере, то в их составе содержится высокой концентрации кислых веществ, например двуокись серы. Следовательно, плёнка влаги, которая покрывает поверхность металла, могут быть сильноокислая (pH=3). Цинк быстро растворяется в этих условиях, но в процессе атмосферной коррозии величина pH коррозионной среды повышается до достаточной меры, когда снова появляются основные соли, которые обеспечивают продолжению защиты металла. Традиционно образуется основной карбонат, кроме того, может и появляться основной сульфат. Когда снизит pH плёнки, образующие влаги при растворении кислых газов, то опять растворяется защитный слой и снова ускоряется процесс коррозии металла. При коррозии углеродистой стали и металлического цинка в зависимости от степени воздушного загрязнения с

целью объяснения возникновения скорости коррозии, авторами работ [1, 2] проведены ряд испытаний в различных местах и установлены оказывающее влияние индустриальное загрязнение атмосферы.

Скорость коррозии металлического цинка на практике определяется комплексными факторами, необходимые для рассмотрения оценкой вероятности его использования. Существенную роль играет влажность воздуха, поскольку, концентрации оксида углерода и кислорода почти постоянны. С увеличением влажности воздуха при 18-25 °С скорость коррозии возрастает до 0.5-1.1 мкм/год (рисунок 1.2). Следовательно, продукты коррозии металлического цинка не достаточно экранируют состояния поверхность. Далее, с ростом продолжительности процесса постоянно возрастает убыль массы Zn, что достигает цифры 3-20 мкм/год, соответственно при возникающей влажности примерно 75-99% [1, 2].

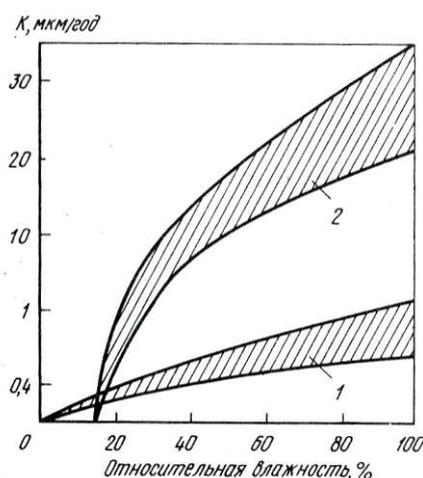


Рисунок 1.2 – Влияние относительной влажности на ускорение коррозии (K) цинка в чистой воздухе (1), соответственно при 0.01 % SO_2 (2) ($T=18-25$ °С)

С изменением относительной влажности промышленная атмосфера вызывает наиболее агрессивную коррозию. Например, при содержании в его составе оксида серы всего составляет 0.01%, а при образующей влажности свыше 15% начинается усиливаться скорость коррозии металлического цинка, где в результате достигает до 17 мкм/год, соответственно при 100% образующей влажности. При этом существенно возрастает коррозии цинка от

повышения концентрации оксида серы (рисунок 1.3) [1].

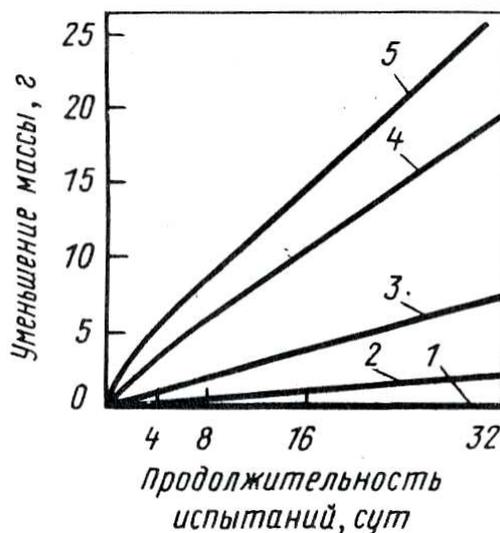


Рисунок 1.3 – Влияние длительности испытаний на коррозию цинка в воздухе с относительной влажностью 100% при содержании SO₂, % (объёмн.): 1 – 0.0; 2 – 0.01; 3 – 0.05; 4 – 0.10; 5 – 0.5 [1]

Результаты опытов [1, 2] подтверждают, что при значении pH < 5 и pH > 12/5 цинк быстро растворяется в коррозионных жидких средах. Установлены величина pH растворов электролитов некоторых широко употребляемых кислот и различных щелочей в количествах концентрации от 0.1н до 0.01н. Результаты подтверждают, что указанные кислоты сильно разрушают металлического цинка, но в случае с щелочами заметная коррозия будет совершаться только при концентрированных растворах электролитов. Цинкат натрия образуется при растворении цинка в растворе едкого натрия [1, 2] (таблица 1.2).

При растворении обычного металлического цинка, содержащие различные примеси на его покрывной поверхности снова выпадают черноватой губчатой массы, ускоряющие реакцию и увеличивающие поверхностной площадь участки, содержащие условная катодные центры (примером служит частицы меди) относительно низкому перенапряжению водорода. Ряд различные металлические примеси, особенно алюминий, заметно замедляют усилению коррозии металлического цинка в различных

кислотах, что обуславливается формированием окисных пленок с улучшенными защитными свойствами [1, 2].

Таблица 1.2 – Величина pH широко применяемых кислот и щелочей [2]

Раствор	Нормальность раствора	pH
<i>Кислоты</i>		
Соляная	0.1	1.1
	0.01	2.0
Серная	0.1	1.2
	0.01	2.1
Щавелевая	0.1	1.6
Муравьиная	0.1	2.3
Уксусная	0.1	2.9
<i>Щелочи</i>		
Гидроокись натрия	0.1	13.0
	0.01	12.0
Гидроокись калия	0.1	13.0
	0.01	12.0
Метасиликат натрия	0.1	12.6
Ортофосфат натрия	0.1	12.0
Карбонат натрия	0.1	11.6
Боракс	0.1	9.2
Бикарбонат натрия	0.1	8.4

Следовательно, свинец или олово сначала замедляют коррозию, затем через какое-то время (несколько часов) осаждаются как губчатой массы. При этом скорость коррозии протекает по такой же схеме, как в случае изменении скоростей коррозии металлического обычного цинка [1, 2].

Цинк по отношению к способу катодной защиты стали имеет рабочий потенциал 200-250 мВ, в то время как рабочий потенциал магния составляет 700 мВ. Значения такого же потенциала цинка применим для агрессивной

морской воды либо другим электролитам с низкой удельного электрического сопротивления. Однако, употребление цинка в коррозионных средах, имеющие более высокие значения удельного сопротивления весьма не оправдано. Однако, при использовании цинка для защиты подземных систем, имеющий высокое удельное сопротивление не наблюдается его существенный эффект. Кроме того, цинк является очень полезным материалом, в плане анодной защите некоторых подземных конструкций, например резервуары, которые помещены в почве с удельными сопротивлениями около 3000 Ом·см. Значительное количество цинковых анодов разработаны для противокоррозионной защиты стальных сооружений газовых магистралей. Следовательно, если применяемые защитные аноды составляет 1200, то 1000 из общего количества принадлежат – цинковые [2]. Следовательно, это является показывающий факт о соответствие почвенных условий, в случае применения цинковых анодов для противокоррозионной защиты больших подземных сооружений (труб и т.д.) [1-4].

Существенное воздействие при условии конденсации образующей влаги на изменение скоростей коррозии металлического цинка оказывает температура воздуха. Во время высыхания плёнки образующей влаги и увеличение температуры заметно снижается стойкость цинка к коррозии. Когда, величина относительная влажность становится равной нулю, тогда цинк независимо от различного состава атмосферы не подвергается коррозию. Уменьшение толщины плёнки относительной влаги значительно вызывает повышению агрессии коррозии. Это происходит из-за облегчения процесса диффузии кислорода, рост кислотности в соответствующей сернистой атмосфере и повышения концентрации в составе солей хлоридов. Графическое изображение результаты эксперимента показывают точку экстремума на кривых изменения скоростей коррозии металлического цинка в зависимости от скорости высыхания и роста толщиной образующей пленки влаги [2] (рисунок 1.4).

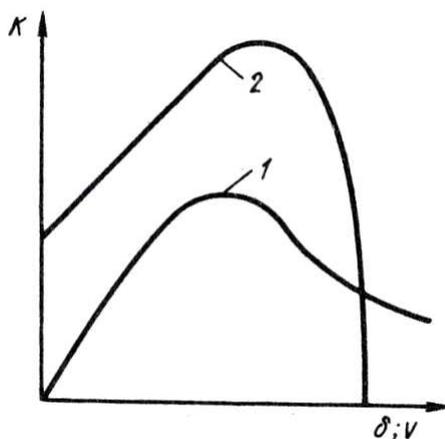


Рисунок 1.4 – Динамика изменения скорости коррозии цинка в зависимости от толщины плёнки влаги (1) и скорости её высыхания (2) [2]

Сведения о коррозионном поведении цинка и изменение его скорость коррозии в изученных типичных атмосферах представляет практический интерес (таблица 1.3) [2].

Таблица 1.3 – Интенсивность коррозии цинка в различных атмосферных условиях [2]

Атмосфера	Содержание загрязнений, мг/(м ² ·сут)		Потери металла	
	SO ₂	NaCl	г/(м ² ·год)	мкм/год
Сельская	< 10	< 0.3	15 – 7	2.1 – 1.0
Городская	10 - 100	< 0.3	43 – 20	6.1 – 2.9
Промышленная	> 100	0.3 – 2000	50 – 17	7.1 – 2.4
Морская	–	> 2000	80 – 40	11.4 – 5.7

Потери цинка определяется под воздействием продолжительности атмосферной среды. Во время эксплуатации цинка на практике традиционно происходит изменение вышеуказанных факторов, что создает серьёзные трудности для оценки критерия опасности вид коррозии цинка. Толщина, образующая на поверхности металлического цинка необходимо выбирать, что она должна удовлетворить требуемого или длительного срока службы изделия. Поэтому, для обеспечения более надежности стальных изделий

выбор цинкового покрытия является необходимыми. Усреднённые данные, полученного в результате выполнения опытного эксперимента весьма представляют интересный факт об изменении скоростей коррозии элемента цинка в соответствующие с конкретными условиями эксплуатации (таблица 1.3) [2].

Кинетика коррозионных процессов не имеет строгая связь с изменениями концентрацией солей в условиях наблюдения в морской среде и подтоварной и пластовой воде, кроме того не обнаружено и в высокоминерализованных водах озёр. Поскольку, скорость коррозии мало отличается от результатов, изложенная к многолетним проведением испытаниям в условиях речной воде. При наблюдении коррозию цинка в среде различных водах выявлено, что температура различно влияет на ход коррозионного процесса. При этом усредненные величины скоростей коррозии металлического цинка составляет в пределах 25-60 мкм/кг [2].

Рабочий потенциал цинка в плане разработки цинкового анода с учетом сопротивление стали при катодной защите становится меньше, что допустимо. Поскольку, ограничение сопротивление стали, и зависящая токовая отдача цинкового анода существенно зависит от реализации потребности катода. Поэтому, цинковые аноды в значительном уровне проявляют саморегулирующийся характер.

В общем, морская вода широко применяется как коррозионная среда, в котором весьма широко используется цинковый анод. Особое его применение для стабильной защиты от химической и электрохимической коррозии отмечается в качестве оболочки корпусов морских различных судов. Кроме того, с помощью цинковых анодов защищают различные виды, буровых установок, разнообразные трубопроводы и изделия из стальных конструкций в морской воде северного моря. Поскольку, в подобных условиях или случаях сочетание характеристики электропроводности воды и коррозионностойкости цинка делают его широкое употребление весьма эффективным.

1.2. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов в различных агрессивных средах

В последнее время в практике цинкования в расплаве цинка все большее распространение получает процесс нанесения цинк-алюминиевых покрытий. Такие покрытия из сплавов цинка с алюминием обладают высокими защитными свойствами во многих агрессивных средах и, кроме того, обеспечивают протекторную защиту стальным изделиям. Последнее играет весьма важную роль, так как в местах глубоких царапин в покрытии (например, в результате механических повреждений), обрезных кромок листа происходит разрушение стального изделия от коррозии, если покрытие не обладает протекторными свойствами [1, 2].

Производства изделий с цинк-алюминиевыми покрытиями позволяет также экономить дорогостоящий и дефицитный цинк. Среди большого количества запатентованных составов для нанесения антикоррозионных цинк-алюминиевых покрытий (содержащих от 5 до 70% Al) на листовой прокат, проволоку, метизы и другие изделия в настоящее время широкое промышленное применение получил сплав (гальвалюм), содержащий 55% Al; 43.4% Zn и 1.6% Si (плотность сплава 3.75 г/см^3) [2].

Другим широко известным покрытием на основе цинк-алюминиевого сплава является «гальфан», оптимальный состав которого следующий: 4.7 – 5.2% Al; 0.02 – 0.05% La + 0.01 – 0.04% Ce (мишметалл); ~95 Zn (плотность сплава составляет 6.61 г/см^3). Содержание других элементов (Pb, Cd, Sn, Sb) в сплаве не должно превышать 0.005% (для каждого из них). Введение в цинк-алюминиевый расплав добавок элементов церий-лантановой группы способствует повышению смачиваемости, исключает или значительно сокращает образование на изделиях дефекта в виде неоцинкованных участков при производстве продукции с покрытием «гальфан». Также сообщается, что при наличии в расплаве дополнительных добавок 0.01% Sn и 0.007% Pb качество покрытия из сплавов Zn с Al ухудшается (снижается его коррозионная стойкость). При введении в

гальфановый расплав добавок магния, стиббума и кремния незначительно повышаются защитные свойства покрытия [2].

В работе [2] сообщается о разработанные тройные сплавы Zn-Al-Sn, Zn-Al-Na и Zn-Al-Mg, то есть, цинк-алюминиевые покрытия с добавками натрия, олова и магния под названием «супер гальва». Сплав на основе цинка (84% Zn) содержит добавки алюминия (15.3%); олова (0.5% Sn) и кремния (0.2% Si). Покрытия на основе тройных сплавов имеют более высокую коррозионную стойкость (например, в атмосфере соляного тумана), чем покрытия из чистого цинка. Также сообщается, что защитные покрытия из цинк-алюминиевого сплава Zn-Al-Na и Zn-Al-Mg имеют хорошее сцепление с основой, лучшие равномерность по толщине и внешний вид, чем традиционные цинковые покрытия. Следовательно, изделия с покрытием «супер гальва» хорошо поддаются деформации и окрашиваются [2].

Обычно цинк-алюминиевые покрытия состоят из тонкого, прилегающего к стальному основанию, слоя интерметаллических соединений Al-Fe-Si-Zn и основного слоя, обогащенного алюминием и цинком. В соответствии с диаграммой состояния системы Zn-Al [26,27] в основном слое наблюдается две фазы: α -фаза (матрица), обогащенная алюминием (до 80%), и диспергированная эвтектоидная β -фаза, обогащенная цинком. Объемное отношение матрицы к эвтектоидной фазе составляет 4:1 (рисунок 1.5) [2].

При быстром охлаждении, характерном для непрерывного нанесения покрытия из сплава «гальвалюм», микроструктура образующегося покрытия находится в неравновесном состоянии. Первой кристаллизуется α -фаза, имеющая дендритную структуру, прослойки которой обогащены цинком. Микроструктура дендритной прослойки, в которой наблюдаются также мелкие включения кремниевой фазы, очень мелкозернистая и выявляется не в полной мере [2].

Структура покрытия из сплава «гальфан» состоит из доэвтектических частиц цинка, вкрапленных в эвтектический сплав (матрицу) Zn-Al. При быстром охлаждении покрытия происходит подавление образования богатых

цинком частиц и возникновение вследствие этого тонкой эвтектической структуры. Отличительной особенностью покрытия «гальфан» является отсутствие интерметаллического диффузионного слоя, что обеспечивает изделиям с таким покрытием высокую степень деформируемости без нарушения сплошности и прочности сцепления покрытия [2].

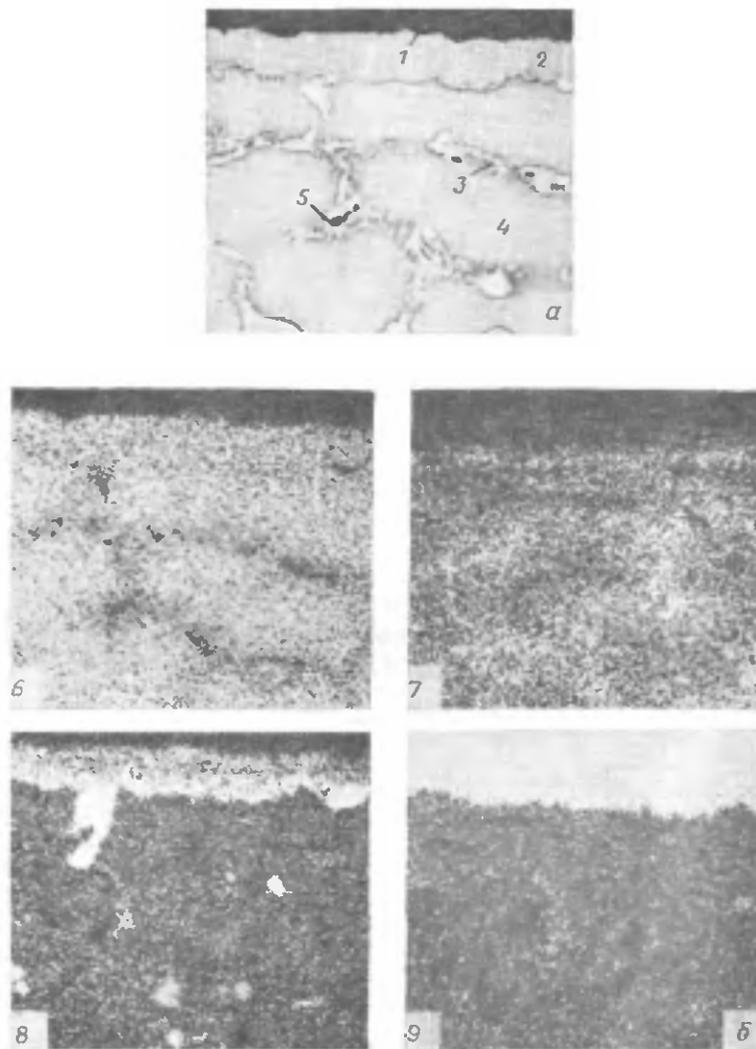


Рисунок 1.5 – Сканограммы покрытия стали, полученные из расплава 55% Al, 43.4% Zn и 1.6% Si, х600 [2]:

a – микроструктура покрытия, снятая в режиме поглощенных электронов;

б – распределение элементов по сечению покрытия;

1 – стальная основа; *2* – диффузионный слой (50Al+14Zn+25Fe+11Si);

3 – фаза, обогащенная Zn(22Al+78Zn); *4* – фаза, обогащенная Al(82Al+18Zn);

5 – 9 – кристаллы Si, Al, Zn, Si, Fe, соответственно; состав фаз, % (по массе)

Авторами [28-55] установлено, что значительное воздействие на питтингостойкость гальфановых покрытий из цинк-алюминиевых сплавов, содержащего щелочноземельного либо редкоземельного металла, однозначно, оказывает их стехиометрический состав. При введении в составе гальфанового покрытия различной концентрации бериллия, магния [28-39], щелочноземельного [40-45] или редкоземельного металла [46-55] определено область концентрации легирующего металла, которого благоприятно повышает коррозионной стойкости Zn-Al покрытия.

Результаты электрохимического исследования легированных цинк-алюминиевых сплавов третьим элементом [46-55] на примере одного состава образцов из цинкового сплава Zn5Al, содержащего по 0.1 мас.% редкоземельного металла показывают, что установленные коррозионно-электрохимические потенциалы весьма эффективно находят решение трансформирования внешней условия определением его значительной воспроизводимости по сопоставлению со значениями потенциалов. При рассмотрении воздействия легирующего компонента на питтинговую коррозию цинкового сплава Zn5Al следует отметить, что при возрастании порядкового номера элемента из редкоземельных групп по месторасположению в таблице химических элементов наблюдается несколько уменьшение питтингостойкость образцов от легированных скандием сплавов к легированным эрбием сплавам. Повышение концентрации электролитов при проведении коррозионно-электрохимических испытаний, как в кислой и щелочной, так и в нейтральной среде при различных значениях pH сказывается на коррозионной стойкости сплавов (таблица 1.4), что можно охарактеризовать по мере повышения агрессивности коррозионной среды. Отсюда, можно рассматривать возможности использования потенциалов, как критерия проявления защитных покровных слоев на поверхности сплавов. Следовательно, коррозионно-электрохимические потенциалы являются очень важными критериями при оценке устойчивости цинк-алюминиевых

покрытий к воздействию питтинговой коррозии.

Таблица 1.4 – Коррозионно-электрохимические потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) цинкового сплава Zn5Al, легированного по 0.1 мас.% редкоземельными металлами, в кислой, нейтральной и щелочной средах [46-55]

Легированный компонент сплава Zn5Al, мас.%	Среда, HCl	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда, NaCl	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда, NaOH	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н (pH=1)	1.102	1.015	3% (pH=7)	1.100	0.965	0.1н (pH=12)	1.180	1.140
Sc		0.985	0.944		1.055	0.950		1.105	1.067
Y		0.990	0.953		1.060	0.955		1.113	1.085
Ce		0.995	0.964		1.071	0.962		1.120	1.093
Pr		1.005	0.970		1.084	0.970		1.130	1.100
Nd		1.008	0.998		1.090	0.987		1.138	1.106
Er		1.012	1.033		1.099	0.995		1.148	1.117
-	0.001н (pH=3)	1.027	0.950	0.03% (pH=7)	1.050	0.915	0.001н (pH=10)	1.130	1.100
Sc		0.935	0.895		1.029	0.895		1.070	1.033
Y		0.940	0.904		1.030	0.900		1.080	1.042
Ce		0.956	0.911		1.035	0.907		1.095	1.055
Pr		0.977	0.923		1.044	0.916		1.107	1.063
Nd		0.988	0.933		1.052	0.924		1.116	1.070
Er		0.996	0.940		1.062	0.936		1.123	1.080

Авторами [46-55] были измерены потенциалы коррозии цинк-алюминиевых сплавов с участием редкоземельных металлов с помощью анодные поляризационные кривые. Из сравнения анодных кривых легированных Zn-Al сплавов, представленные на рисунках 1.6 и 1.7 следует, что потенциалы коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al равные $E_{\text{корр.}} = -1.115$ В и $E_{\text{корр.}} = -1.040$ В оказываются отрицательнее соответствующих потенциалов

коррозии сплавов с иттрием (по 0.05 мас.%) $E_{\text{кор.}} = -1.025$ В и $E_{\text{кор.}} = -0.975$ В.

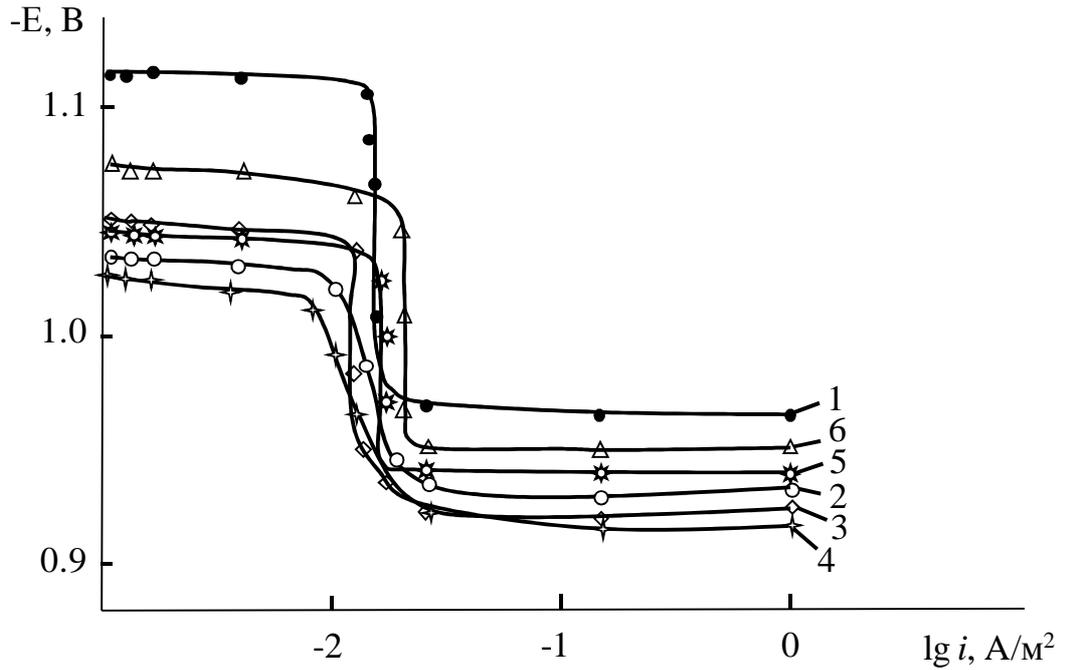


Рисунок 1.6 – Анодные кривые (2 мВ/с) сплава Zn5Al (1), легированного по 0.005 (2), 0.01 (3), 0.05 (4), 0.1 (5) и 0.5 (6) иттрием, в 3%-ного раствора NaCl [50, 54]

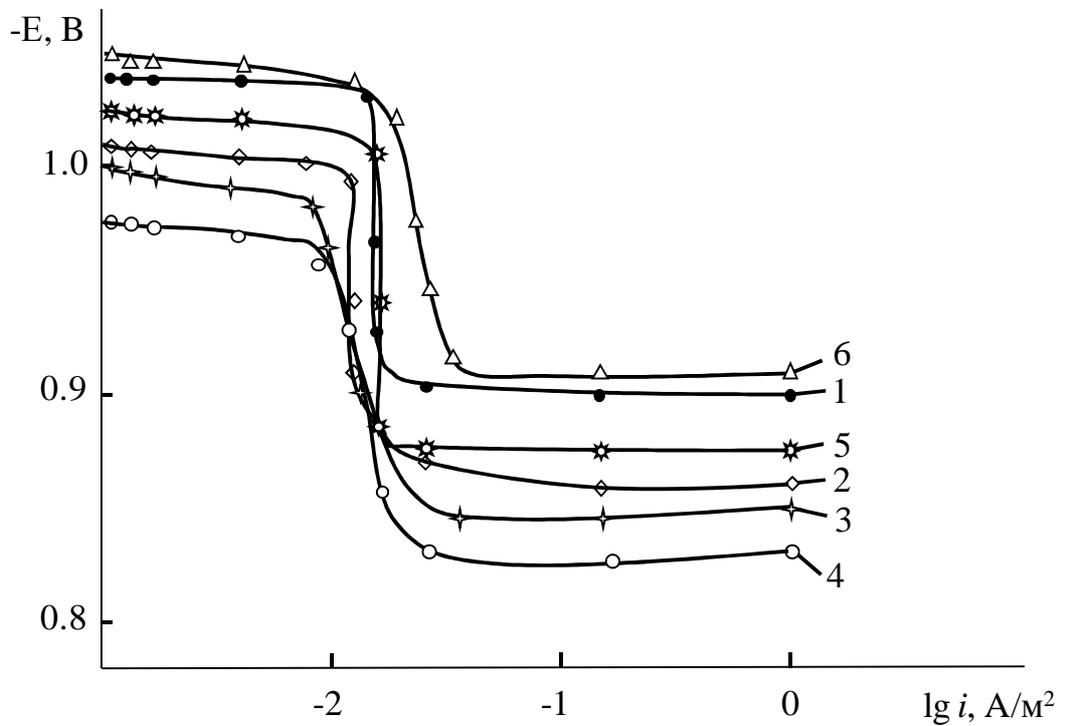


Рисунок 1.7 – Анодные кривые (2 мВ/с) сплава Zn55Al (1), легированного по 0.005 (2), 0.01 (3), 0.05 (4), 0.1 (5) и 0.5 (6) иттрием, в 3%-ного раствора NaCl [50, 54]

Авторами [24] металлографическим анализом сняты микроструктуры цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами различного состава на микроскопе SEM при различных увеличениях. Им установлено отличие микроструктуры сплава Zn55Al от сплава Zn5Al именно соотношением фаз γ -Zn и α -Al, где значительное превышение содержания фаза γ -Zn обнаружено в эвтектоидном сплаве Zn5Al при сравнении с промежуточным сплавом Zn55Al. На примере Zn-Al сплавов, легированных скандием и эрбием можно наблюдать, что снижение размера зерен твердых растворов Zn в Al (фаза α -Al) и Al в Zn (фаза γ -Zn) и последующее их глобуляризации происходит при добавке легирующего компонента (рисунок 1.8) [24, 53].

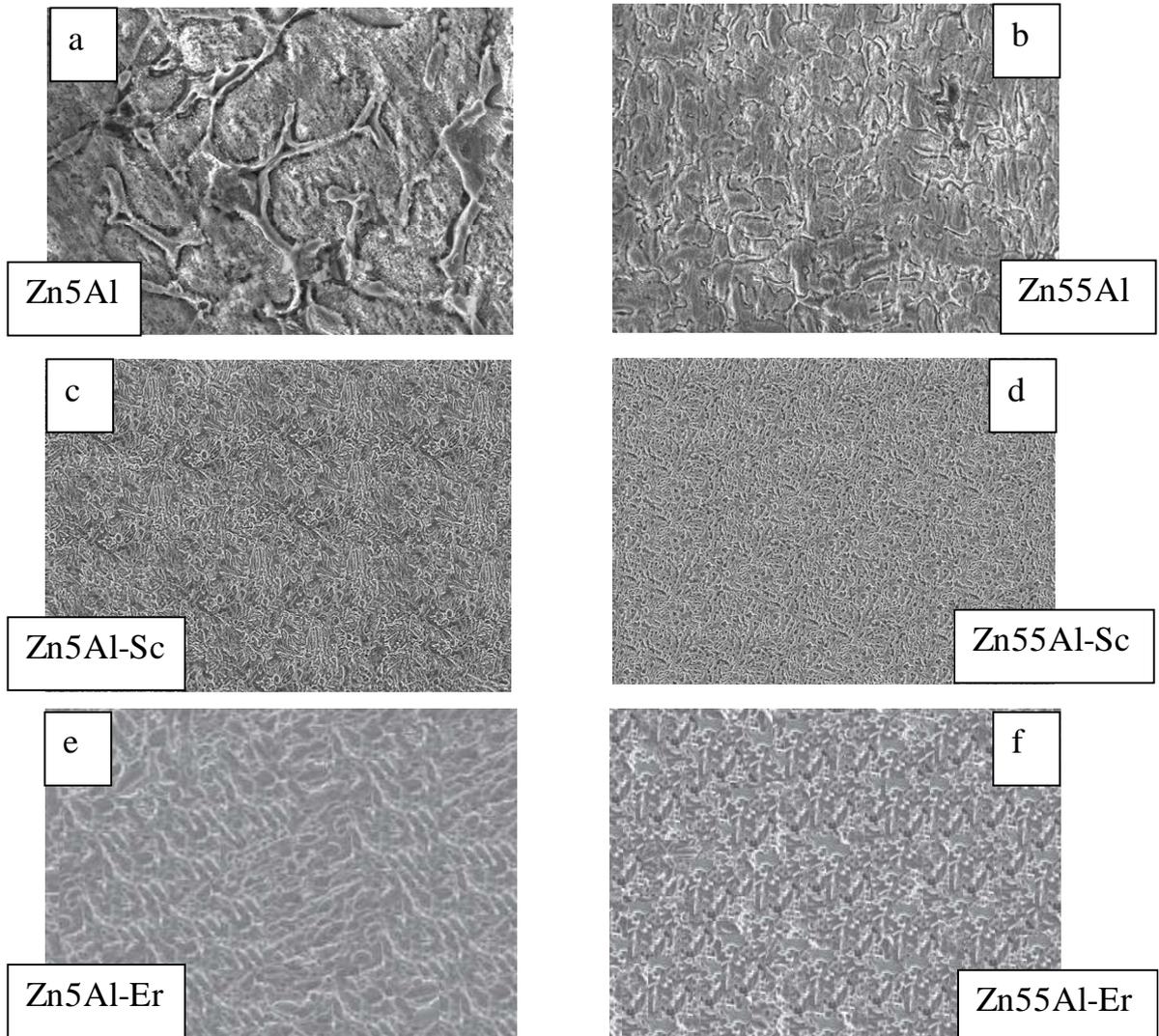


Рисунок 1.8 – Снятие микроструктуры (x500) сплавов Zn5Al (a) и Zn55Al (b), легированных по 0.05% скандием (c, d) и эрбием (e, f) [24, 53]

Плотность тока ($i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$, А/м²) и скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, г·м⁻²·ч⁻¹) Zn-Al сплавов с РЗМ в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации от рН среды рассчитаны из поляризационных кривых с использованием потенциостатического метода исследования [24]. На примере указанного, на рисунках 1.9 и 1.10 одного состава Zn-Al сплава со скандием, иттрием и эрбием можно выявить, что при введении легирующего компонента в составе Zn-Al сплава наблюдается значительное снижение скорости коррозии Zn-Al сплавов, соответственно в диапазоне рН среды 3÷9.

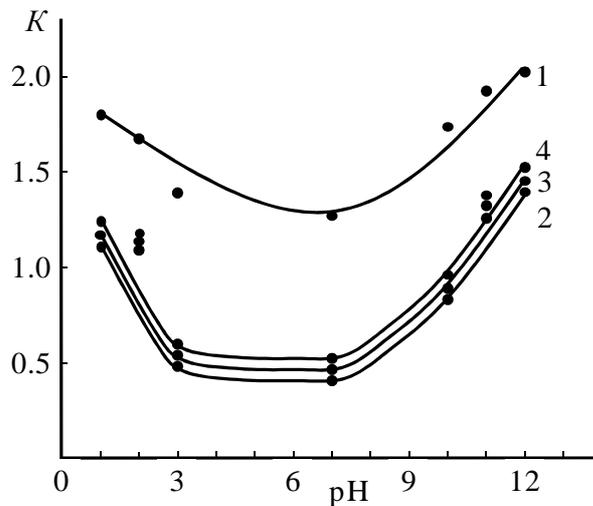


Рисунок 1.9 – Влияние рН среды на скорость коррозии сплава Zn5Al (1), допированного в отдельности по 0.05% скандием (2), иттрием (3) и эрбием (4) [24]

Авторами [56-70] проведены потенциостатического исследования коррозионно-электрохимического поведения Zn-Al сплавов эвтектоидного и эвтектического типа с элементами подгруппы галлия в различной среде раствора NaCl. Величина электроотрицательности легирующего компонента и повышение концентрация ионов хлора заметно сказывается на коррозии сплавов Zn0.5Al и Zn5Al. Эффективное воздействие добавок легирующих компонентов (Ga, In, Tl) на скорость коррозии исходных Zn-Al сплавов на примере проведенные авторами [71, 72] исследования наблюдается при введении в составе исходных сплавов от 0.01 до 0.05 мас.% галлия, индия и таллия, соответственно в среде 3%-ного раствора NaCl (рисунок 1.10).

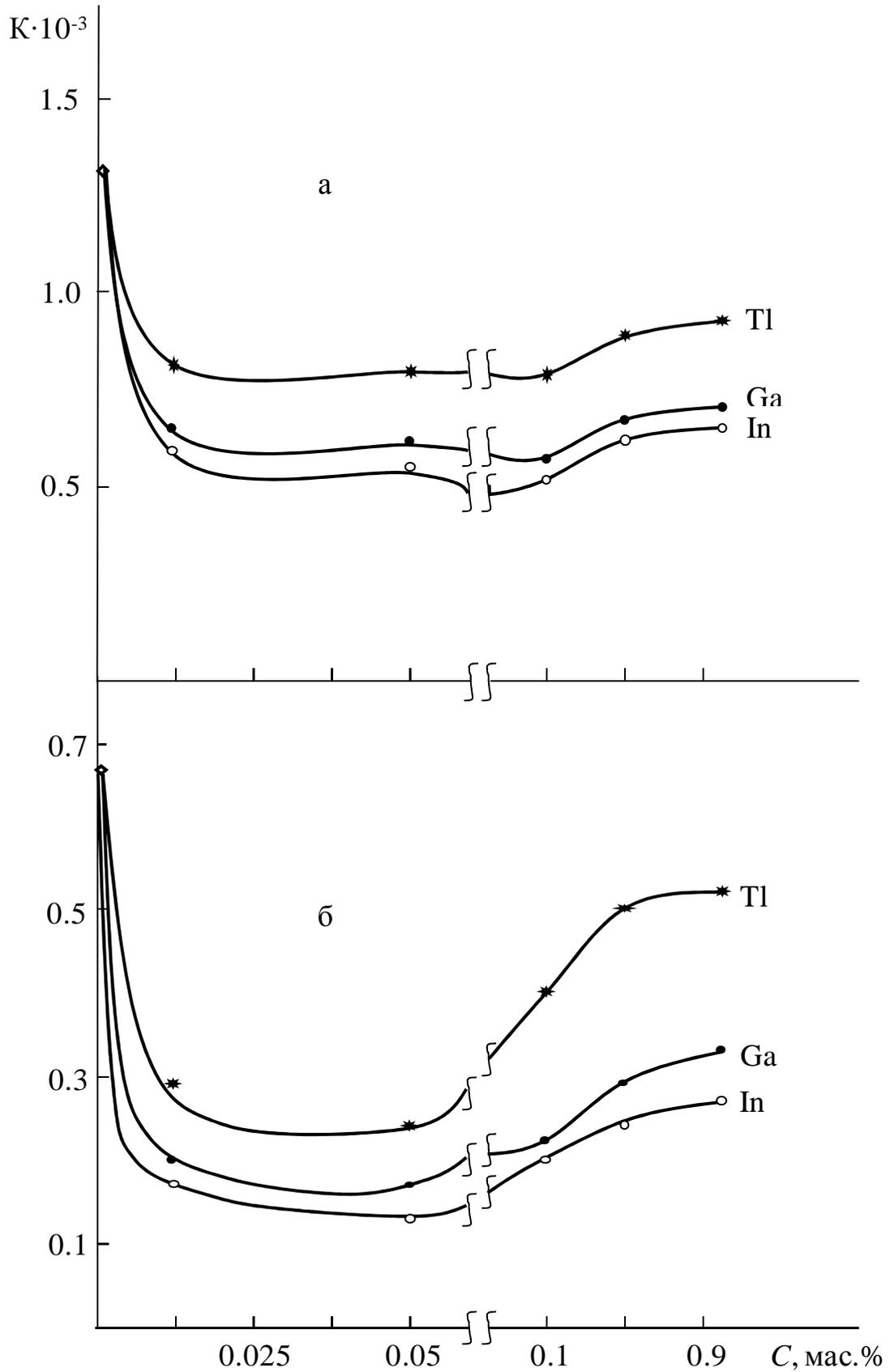


Рисунок 1.10 – Влияние добавок легирующего компонента (Ga, In, Tl) на изменение скоростей коррозии сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), в электролите 3%-ного NaCl [71, 72]

1.3. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинка и цинк-алюминиевых сплавов

Авторами [73] выполнены исследования кинетики окисления чистого цинка (не менее 99.9%) в жидком состоянии при изотермических условиях различной температуры, результаты которого указаны на рисунке 1.11. Повышение температуры при разности 50 и 260 К ускоряет ход процесса окисления цинка. Например, величина скорости окисления цинка при 743 К составляет $5.83 \cdot 10^{-4}$, в то время как при 1003 К возрастает до $11.67 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с). Следовательно, для протекания скорости окисления затрачивается эффективная энергия равной 65.32 кДж/моль [73].

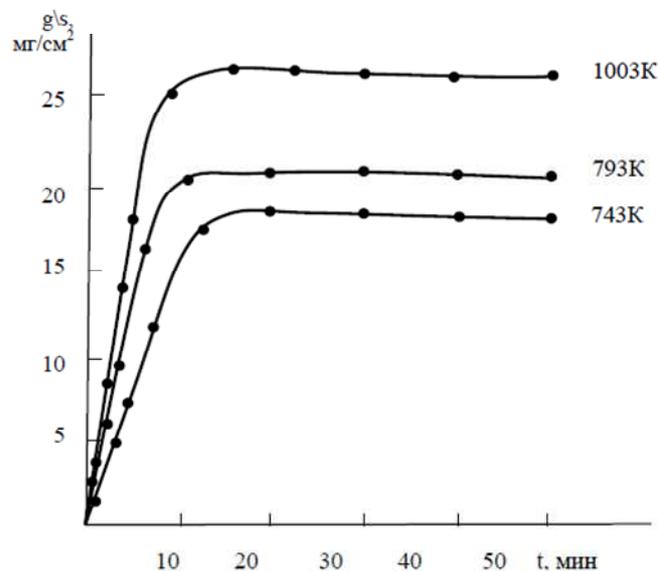


Рисунок 1.11 – Кинетические кривые скорости окисления цинка [73]

Высокотемпературную окислению сплавов системы Al-Zn авторами [74] изучены в жидком состоянии. Отмечено, что при введении цинка различной концентрации в составе алюминия наблюдается, как уменьшение скорости окисления при 1023 К, так и повышение окисляемости сплавов выше этой температуры, то есть температура значительно воздействует на ход процесса окисления. Как показано на изохронне окисления Al-Zn сплавов рост концентрации цинка от 2.5 до 7.5 мас.% в зависимости от температуры окисления заметно способствуют снижению окисляемости алюминия (рисунок 1.12).

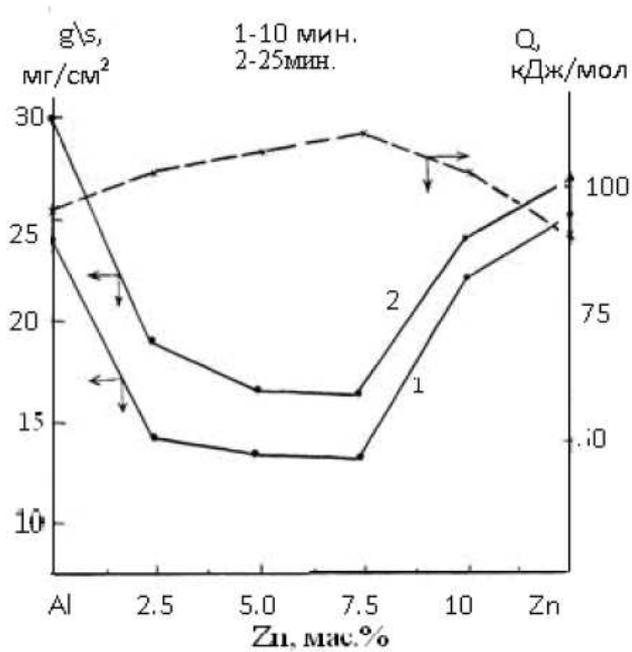


Рисунок 1.12 – Изохронны окисления Al-Zn сплавов в жидком состоянии

Авторами [75, 76] с помощью метода ИКС и РФА удалось расшифровать продукты коррозии Al-Zn сплавов. Защитные окисные пленки образовывавшиеся на поверхности жидкого расплава являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$. Кроме этих смеси окислов также методом ИКС показано образование окисла цинка ZnO . Все продукты высокотемпературной коррозии Al-Zn сплавов образуются, начиная с добавкой 2.5 до 10 мас.% цинка в расплаве алюминия:

Состав сплавов мас.%		Частоты ИК-спектров, см^{-1}	Фазовый состав продуктов окисления
Al	Zn		
100,0		455, 470, 525, 650, 790, 1100	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
97,5	2,5	470, 525, 610, 650, 790, 1090, 430, 1180, 1270	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$
92,5	7,5	455, 470, 490, 610, 650, 790, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$
90,0	10,0	470, 525, 610, 650, 810, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$
0,0	100,0	420, 450, 715, 895, 980, 1380	ZnO

С помощью рентгеноструктурный анализ показано, что покрытия из тройного сплава Zn-Al-Sn состоит из двух смешанных фаз: α -фазы белого цвета и β -фазы черного цвета. Поверхности такого покрытия показал, что в α -фазе содержание алюминия 27-37%, а в β -фазе всего 3-5%. Олово в обеих фазах распределяется практически одинаково равномерно [2].

В работе [2] показано, что с увеличением до 4-7% Al в расплаве цинка коррозионная стойкость покрытия в атмосферных условиях увеличивается (рисунок 1.13). С ростом содержания алюминия (до 21% Al) коррозионная стойкость покрытия понижается, а затем снова увеличивается пропорционально повышению массовой доли алюминия (до 70% Al) в расплаве цинка. Следовательно, в таблице 1.4 приведены данные о коррозионных потерях цинковых, алюминиевых и цинкалюминиевых покрытий в различных атмосферных условиях.

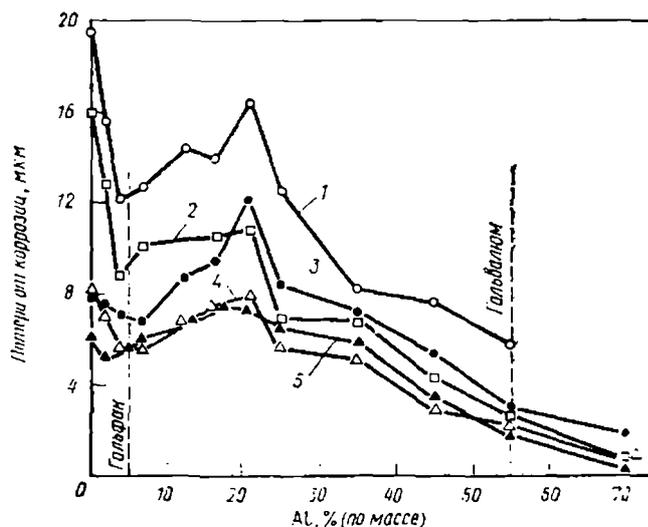


Рисунок 1.13 – Зависимость коррозионной стойкости цинк-алюминиевого покрытия в различной атмосфере (испытания в течение 5 лет) от содержания алюминия в расплаве цинка [2]: 1 – суровая морская; 2 – промышленная (обработка кокса); 3 – морская; 4 – промышленная; 5 – в сельской местности

Исследования [2] показали, что коррозия покрытия «гальвалюм» протекает в две стадии. На первой стадии преимущественно растворяется богатая цинком часть покрытия. Междендритные промежутки постепенно заполняются продуктами коррозии цинка и алюминия. В течение всего

периода обрезная кромка листового стали в результате протекторной защиты покрытия не ржавеет даже в промышленных атмосферах. На второй стадии коррозия цинк-алюминиевого покрытия протекает пассивно, аналогично поведению алюминиевого покрытия [2].

Таблица 1.4 – Данные о коррозии стали с покрытием из цинка, «гальвалюма» (Zn-Al), алюминия в различных атмосферах [2]

Продолжительность испытаний, годы	Коррозионные потери покрытия, мкм			Коррозионная среда
	Zn	Zn-Al	Al	
1.6	8.4	1.8	-	Морская атмосфера (25 м от океана)
3.4	12.7	5.1	0.2	
6.0	-	6.6	2.8	
8.8	-	10.2	3.8	
13.0	-	11.9	5.6	
1.6	4.1	0.17	-	Морская атмосфера (244 м от океана)
3.4	6.9	3.0	1.0	
6.0	9.7	4.6	1.5	
8.8	12.7	6.9	2.5	
13.0	16.5	8.4	3.0	
1.6	2.0	1.0	-	Промышленная атмосфера
3.4	5.0	2.0	0.4	
6.0	10.0	2.5	1.0	
8.8	16.5	3.0	1.3	
13.0	-	4.3	2.0	
1.6	2.0	1.0	-	Сельская атмосфера
3.4	4.5	2.0	0.25	
6.0	7.6	2.5	0.5	
8.8	9.9	3.3	1.3	
13.0	14.5	4.5	2.0	

Таким образом, общая начальная скорость коррозии у цинк-алюминиевого покрытия ниже, чем у чисто цинкового, вследствие меньшей площади активной поверхности цинка в сплаве. Испытания в условиях автомобильных дорог показали, что средняя скорость коррозии сплава Zn-Al

составляет 0.45 мкм/г, а покрытия из цинка – 1.81 мкм/г [2].

Покрытие «гальвалюм» характеризуется также высокой термостойкостью и выдерживает воздействие повышенных (более 350 °С) температур без существенного изменения его отражательной способности и окисления поверхности (таблица 1.5) [2].

Таблица 1.5 – Изменение степени окисления поверхности алюминиевого (Al) и цинк-алюминиевого (Zn-Al) покрытий на стали при нагреве [2]

Вид покрытия	Температура нагрева, °С	Прирост массы покрытия, мг/см ³					
		время испытаний (ч)					
		100	250	500	1000	2000	3000
Al	538	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15
Zn-Al	538	0.2	0.3	0.6	0.65	0.85	1.4
Al	704	0.8	1.4	2.0	1.6	3.8	5.9
Zn-Al	704	0.5	0.6	0.9	1.2	2.1	3.2

Термостойкость покрытия «гальвалюм» значительно выше, чем у покрытий «гальфан» или чистого цинка [77-80]. По данным [2] максимальная рабочая температура для «гальфана» составляет 230 °С, для обычного цинкового покрытия 315 °С, в то время как для покрытия «гальвалюм» она составляет 560 °С.

Другие характеристики покрытия «гальвалюм» и «гальфан», в том числе такие, как окрашиваемость, свариваемость, способность к профилированию, по своим показателям находятся на уровне или превышают показатели для обычных цинковых покрытий [2].

Покрытие «гальфан» характеризуется лучшей свариваемостью и протекторной защитой обрезных кромок, чем «гальвалюм», но по защитной способности уступает последнему (рисунок 1.14) [2].

Механические свойства листов с покрытием «гальвалюм» эквивалентны показателям оцинкованной стали и для продукции обычного качества составляют: $\sigma_T = 262-365$ МПа, $\sigma_B = 345-448$ МПа, $\delta = 20-36\%$ и

HRB = 50-65 ед. для сталей повышенной прочности σ_B достигает 620 МПа, σ_T – более 550 МПа, HRB > 82 ед., а относительное удлинение δ всего 3-6% [2].

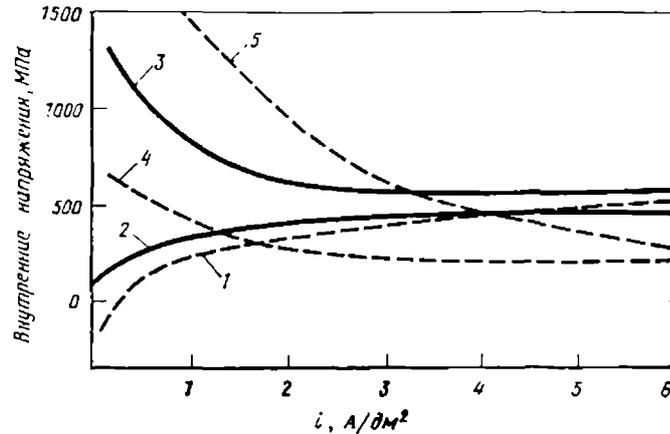


Рисунок 1.14 – Зависимость величины внутренних напряжений цинковых покрытий, полученных из различных электролитов, от плотности тока [2]:
 1 – слабокислый хлоридный, 2 – кислый сульфатный, 3 – цианистый,
 4 – малоцианистый, 5 – щелочной бесцианистый

Адгезионные свойства покрытия «гальвалюм» (изгиб на 180 °С) близки по значениям к аналогичным свойствам обычного цинкового покрытия [2].

Авторами [71, 72, 81-84] изучены влияние элементов подгруппы галлия на кинетику окисления состава сплавов эвтектического (Zn5Al) и эвтектоидного (Zn0.5Al) типа. Установлено, что сплавы с галлием и индием характеризуются наименьшим значением скорости окисления по сравнению с легированным сплавом с таллием. На примере сплава Zn0.5Al с элементами подгруппы галлия [71] можно отметить, что при окислении легированного сплава с галлием и индием различной концентрации заметно уменьшается окисляемость сплавов. Содержание таллия в составе эвтектоидного сплава способствуют некоторому росту скорости окисления, а при этом уменьшается эффективной энергии активации Zn-Al сплавов (рисунок 1.15) [71, 72].

Авторами [85-101] показано, что среди металлов, как легирующего компонента Zn-Al сплавов наибольшее энергии активации обладают сплавы систем Zn5Al-Sc (Ce, Be, Sr) (таблица 1.6) и Zn55Al-Sc (Ce, Be, Sr) [22-25].

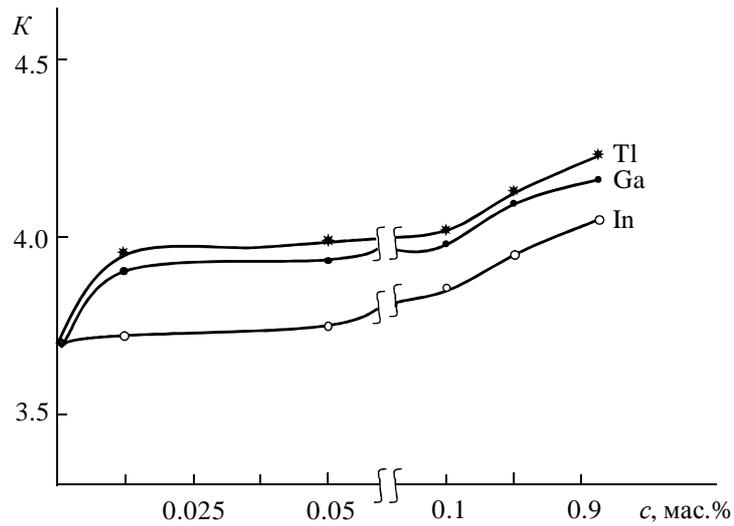


Рисунок 1.15 – Изменение средней скорости процесса окисления ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$) цинкового сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ от добавки (мас.%) галлия, индия и таллия [71, 72]

Таблица 1.6 – Изменение энергии активации процесса окисления эвтектического сплава Zn_{5}Al с различным содержанием редкоземельных, щелочных и щелочноземельных металлов

Легирующий компонент сплава Zn_{5}Al	Энергия активации, кДж/моль					
	Добавки, мас.%					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
-	128	-	-	-	-	-
Sc	-	170	172	175	167	144
Y	-	144	166	168	140	137
Ce	-	166	170	173	163	143
Pr	-	150	160	162	144	139
Nd	-	147	156	159	136	134
Er	-	142	148	155	135	121
-	140	-	-	-	-	-
Be	-	100	79	67	43	35
Mg	-	98	76	66	42	32
Ca	-	96	72	63	36	29
Sr	-	97	74	65	40	31
Ba	-	92	70	61	35	28

Как указано в работах [22-25], если сравнить значение скорости коррозии ($K\cdot 10^{-3}$, $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) Zn-Al сплавов от добавки легирующего

компонента в нейтральной среде коррозионного процесса можно отметить, что при росте концентрации легирующего компонента вплоть до 0.1% коррозионной стойкости Zn-Al сплавов увеличивается. Наибольшее повышение коррозионной стойкости сплавов Zn5Al и Zn55Al достигается легированием с редкоземельными металлами по сравнению с легирующими элементами ПА группы. Величина скорость коррозии промежуточного сплава Zn55Al приобретает меньшее значение, чем у эвтектического сплава Zn5Al. Сплавы системы Zn55Al-РЗМ (Be, Mg, ЦЗМ) имеют наименьшее значение скорости коррозии по сравнению со сплавами системы Zn5Al-РЗМ (Be, Mg, ЦЗМ) (таблица 1.7) [22-25].

Таблица 1.7 – Скорость коррозии Zn-Al сплавов, легированных РЗМ и элементами ПА группы, в нейтральной среде электролита NaCl [22-25]

Легирующий компонент Zn-Al сплавов	Скорость коррозии									
	Zn5Al – компонент					Zn55Al – компонент				
	Добавки компонента, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.33	-	-	-	-	0.271	-	-	-	-
Sc	-	0.51	0.48	0.47	0.62	-	0.146	0.103	0.088	0.161
Y	-	0.57	0.55	0.51	0.65	-	0.154	0.132	0.109	0.168
Ce	-	0.56	0.51	0.48	0.63	-	0.161	0.139	0.117	0.183
Pr	-	0.60	0.57	0.55	0.69	-	0.168	0.146	0.124	0.197
Nd	-	0.62	0.58	0.57	0.75	-	0.176	0.154	0.132	0.197
Er	-	0.64	0.60	0.58	0.78	-	0.183	0.161	0.139	0.205
Be	-	0.54	0.52	0.48	0.64	-	0.161	0.146	0.132	0.146
Mg	-	0.60	0.57	0.57	0.69	-	0.176	0.168	0.154	0.154
Ca	-	0.67	0.64	0.63	0.78	-	0.190	0.183	0.183	0.220
Sr	-	0.58	0.50	0.55	0.67	-	0.168	0.154	0.124	0.205
Ba	-	0.70	0.65	0.65	0.83	-	0.219	0.205	0.190	0.242

Таким образом, основным потребителем листовой продукции с покрытиями «гальфан» и «гальвалюм» (Zn-Al сплавы) является строительная

промышленность, использующая до 90% её количества на изготовление кровли и металлоконструкций в виде профилированных настилов и стеновых панелей в окрашенном и неокрашенном состоянии. Кроме того, листовая сталь с Zn-Al покрытием применяется в машиностроении при производстве изделий бытовой техники: печного оборудования, домашних и промышленных холодильников, сушилок, воздушных кондиционеров, калориферов, торгового оборудования, различных нагревательных устройств (солнечных нагревателей) и др. Также в автомобилостроении цинк-алюминиевые покрытия находят применение в качестве материала для изготовления кузовов грузовых автомобилей, деталей пола машин (днищ), внутренней облицовки автобусов, панелей интерьера, трубок масляного фильтра, деталей стеклоочистителей, деталей выхлопной системы (глушителей) и других устройств, работающих в условиях повышенных температур (паро- и газогенераторов) и агрессивности коррозионной среды.

Сталь с цинк-алюминиевым покрытием не рекомендуется применять при армировании бетона, так как покрытие корродирует при контакте с влажным бетоном. При этом снижается его коррозионная устойчивость в среде щелочи. Также на покрывной поверхности Zn-Al покрытия медь и свинец оказывает отрицательное воздействие при контакте [1, 2].

Различные изделия, как проволока, трубы и листы с покрывным слоем Zn-Al сплава обладают практически те же области применения, что и оцинкованные изделия. Благодаря хорошей деформируемости и способности к окрашиванию Zn-Al сплавные покрытия считаются хорошим материалом для изготовления различных металлоконструкций, трубопроводов и т.д. [1, 2].

Таким образом, применение продукции с цинк-алюминиевым покрытием взамен традиционного цинкового позволяет наряду с увеличением её коррозионной стойкости, экономить до 75% дефицитного цинка и продлевает срока службы стальных изделий от коррозионного разрушения.

1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования

Обсуждение обзора литературы указывает на то, что химические и электрохимические коррозионные характеристики металлов и сплавов играют очень важную роль в машиностроении, гальванотехнике и ряд других отраслей промышленности. Следовательно, в настоящее время проблема коррозии металлов и материалов стала предметом пристального внимания не только исследователей и инженеров, непосредственно работающих в этой области, но и руководство планирующих органов промышленных стран. Поскольку, экономические потери от различной виды коррозии в промышленных странах достигли размеров, сравнимых с вложениями в развитие крупных отраслей производства и даже превосходящие их. Отсюда, потери металлических и стальных материалов из-за различной виды коррозии обусловлено тем, что постоянно растёт производство металлов и материалов различных изделий и конструкций, металлоемкость машин и аппаратов, которых работают в средах повышенной агрессивности, возрасла агрессивность атмосферы и естественных вод из-за промышленных выбросов. В этом плане, цинк-алюминиевые сплавы, так называемые «гальфан» и «гальвалюм» широко применяются в гальванотехнике, машиностроении и металлургии в качестве анодных защитных покрытий и литых протекторов при анодной защите металлических и стальных материалов от коррозионно-эрозионного разрушения.

Таким образом, все вышесказанное подчеркивает важность изучение механизма коррозионного процесса промышленного сплава из семейств гальфановых защитных покрытий и поиска эффективных способов защиты стальных материалов от коррозии. В указанном аспекте актуальным является исследование анодного поведения и окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом с целью разработки анодных покрытий и литых протекторов для защиты различных изделий, сооружений и конструкций из углеродистой стали от коррозионно-эрозионного разрушения.

ГЛАВА 2. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ, В КИСЛЫХ, НЕЙТРАЛЬНЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов

Одной из основных задач в разработке новых сплавов в качестве защитных покрытий углеродистой стали является сэкономить материальных ресурсов при расчете нормативного расхода материалов с учетом выпускаемой продукции, а также сэкономить материальных ресурсов за счет широкого внедрения технологии синтеза и повышения качества полученных сплавов. Это задача непосредственно связана с проблемой получения качественных покрытий из разрабатываемых новых сплавов, так как их структура определяет эксплуатационные характеристики углеродистых стальных конструкций, изделий и сооружений.

Другой актуальной проблемой является растворение различных компонентов в жидких расплавах. Поскольку взаимная растворимость элементов устанавливается тремя факторами (например): химическим (электроотрицательность); кристаллохимическим (кристаллическая решетка); размерным (радиус атома). При растворении любого металла в жидких расплавах разрушается его кристаллическая решетка и его атомов переходит в расплав. При кинетической стадии сначала в решетке происходит разрыв связь атомов металла, затем происходит формирование новой связи атомов с другими атомами или самому атомами металла, находящийся в жидких расплавах. На второй, диффузионной стадии, растворенные атомы диффундируют в объем раствора через пограничный слой жидкого металла. При этом, скорость растворения, движущей силой процесса и величина предельной растворимости компонентов возрастает с повышением температуры. Следовательно, растворение различных добавок в жидких расплавах в итоге определяет энергетические, временные и другие характеристики плавки с целью разработки оптимальных технологических

процессов при плавлении сплавов, их легирования или модифицирования различными компонентами. Поэтому, каждое отклонение от оптимального режима введения легкоплавкого, тугоплавкого, переходного и редкоземельного металла в составе цинкового или алюминиевого сплава приводит к нескольким потерям модифицирующего или легирующего металла при плавке. На основании вышеизложенного, в данном экспериментальном исследовании главное внимание уделено особенностям технологии синтеза цинкового сплава с применением лигатуры алюминия с некоторыми переходными металлами, как хром, марганец и молибден.

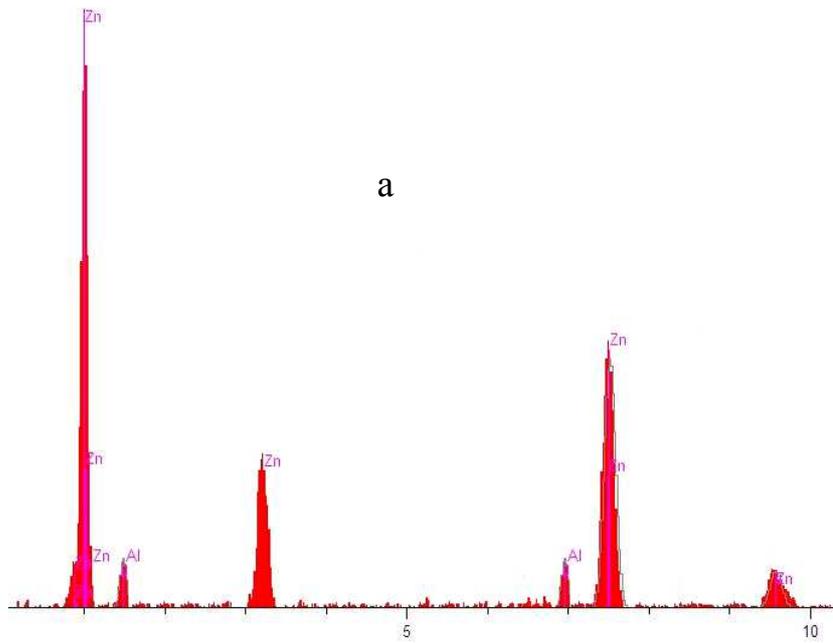
В общем, в зависимости от характера распределения компонентов в соответствующих лигатурных материалах и взаимного их растворения в цинк-алюминиевых расплавах, можно получать заданное количество легирующего элемента в сплаве. В данном случае, добавление заданного количества компонента в составе шихты или расплав цинка осуществляли в виде лигатуры на основе алюминия, согласно диаграмме состояния Al-Cr (Mn, Mo) [26, 27]. Следовательно, один из принципиальных важнейших свойств каждой лигатуры является наиболее низкой температуры плавки соединений двух металлов, образующие лигатуры эвтектического состава, а в редком случае можно, и выбирать лигатуры промежуточного или эвтектоидного состава. Кроме того, введения двойной лигатуры в расплав показывает легче ввести необходимые компоненты, которые отличаются от свойства расплава основы упругости паров, температурой плавления и степени окисления при приготовлении получаемого расплава. Более того, при введении легирующего металла в расплаве основа происходит сильный экзотермический эффект, приводящий к существенному перегреву расплава основы или испарение введенного легирующего металла.

В данном исследовании сосредоточено на эвтектоидном сплаве $Zn_{0.5}Al$ путём введения в него легирующей добавки металлических компонентов – хрома, марганца и молибдена с целью разработки новых анодных защитных металлических покрытий, повышения коррозионной стойкости и увеличения

срока службы углеродистых стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионно-эрозионного разрушения.

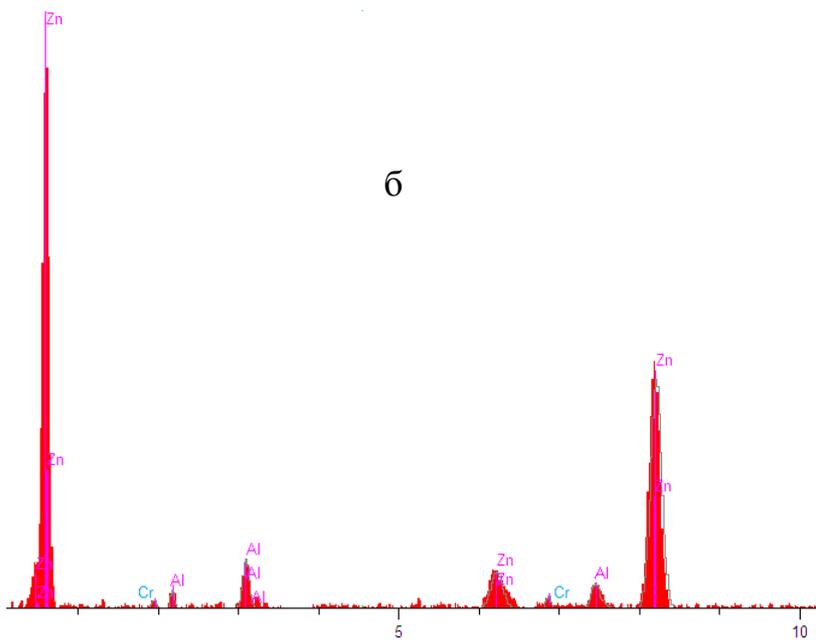
Выбор переходных металлов, как хром, марганец и молибден для легирования эвтектоидного цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ обосновывается их благоприятное влияние на физико-химические и коррозионно-электрохимические свойства цинкового эвтектического сплава $Zn_{5}Al$ [102].

Образцы сплава для коррозионно-электрохимического исследования из гранулированного цинка (ХЧ), алюминия (А7) и его лигатуры с хромом (ХЧ), марганцем и молибденом (МЧ) (по 2% Cr, Mn, Mo) получали под слоем защитного флюса $ZnCl_2$ (0.1–0.2% от массы шихты) в корундовых тиглях, применяя печи СШОЛ в интервале температур 700–850 °С. Взвешивание шихты сплавов различного состава производили на аналитические весы типа АРВ-200. После разогрева печи СШОЛ до нужной температуры расплавляли металлический цинк и алюминий, вводили полученную лигатуру и перемешивали жидкий расплав. Образцы различного состава из каждой синтезируемой плавки отливали в изложницу стержни определенного размера для коррозионно-электрохимических исследований. Химический состав полученных сплавов контролировался взвешиванием до и после сплавления. Дальнейшим исследованиям подвергались сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 0.5–1%. Кроме того, микрорентгеноспектральным анализом [103] с применением сканирующего электронного микроскопа SEM (AIS 2100) выборочно оценивали стехиометрический состав некоторых образцов сплавов, на примере цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего легирующей добавки по 0.1% хрома, марганца и молибдена. Погрешность определения содержания легирующей добавки в составе цинковом эвтектоидном сплаве составляла $\pm 10^{-3}$ % от измеренной величины (рисунки 2.1 и 2.2).



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

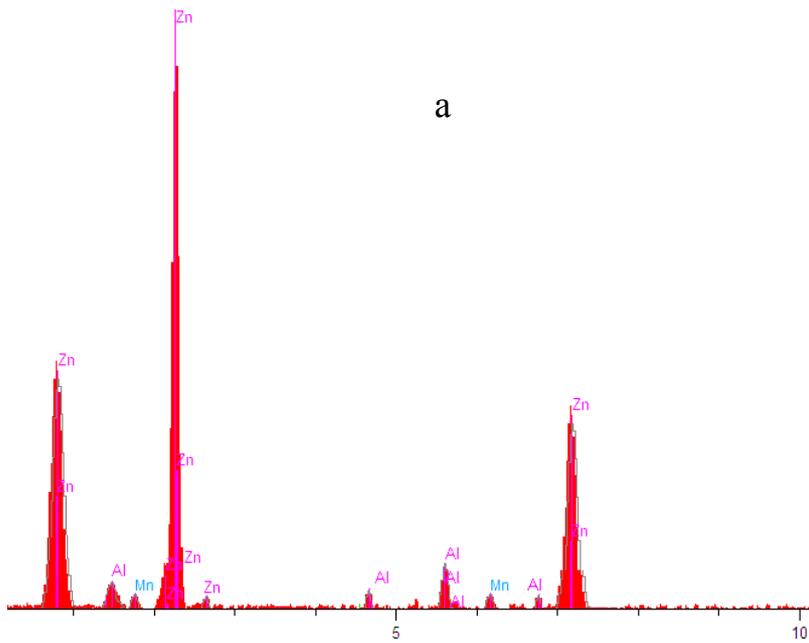
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/	Line	Elt
	wt%	0.503	1.433	57.21	Ka	Al
	wt%	99.497	11.428	324.51	Ka	Zn
Total	wt%					
		100.00				



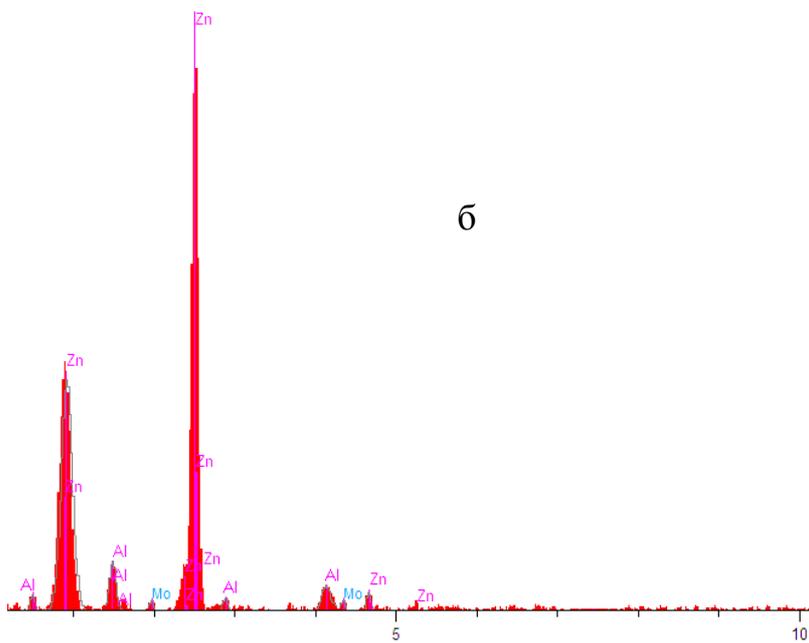
kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	0.500	0.001	26.122	Ka	Al
	wt%	99.402	0.125	70.769	Ka	Zn
	wt%	0.098	0.702	3.109	Ka	Cr
Total	wt%					
		100.000				

Рисунок 2.1 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов цинкового сплава Zn0.5Al (а), легированного 0.1 мас.% хромом (б)



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	0.501	0.008	28.342	Ka	Al
	wt%	99.399	0.133	66.456	Ka	Zn
	wt%	0.100	0.001	5.202	Ka	Mn
Total	wt%	100.000				



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	0.500	0.001	29.990	Ka	Al
	wt%	99.401	0.102	65.659	Ka	Zn
	wt%	0.099	0.006	4.351	Ka	Mo
Total	wt%	100.000				

kV 20.0
 Take off Angle 25.0°
 Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.2 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов состава сплава, содержащего по 0.1 мас.% марганца (а) и молибдена (б)

2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, в средах различных электролитов

Благодаря ряд ценных специфических свойств металлический цинк и алюминий получили широкое использование как защитных покрытий и литых протекторов с целью противокоррозионной защиты различных конструкций и изделий из черных металлов в ходе их эксплуатации в различных агрессивных коррозионных средах: атмосферная, морская и подземная [1-4, 104-106]. Следовательно, для повышения коррозионностойкости цинкового покрытия и увеличения срока эксплуатации металлоконструкций в практике защиты от коррозии стального полуфабриката на сегодняшнее время обширно используют цинк-алюминиевые покрытия типа «гальфан» и «гальвалюм» в различных агрессивных средах, прежде всего газовых кислородсодержащих. Усовершенствованы многообразные технологические процессы нанесения Zn-Al покрытия на поверхности различных деталей и изделий, что дает вероятность повысить коррозионностойкость покрытия, увеличить технико-экономические показатели и возможностью широкой автоматизации технологического процесса [5–7]. Учитывая, что сплавы «гальфан» и «гальвалюм» обладают высокой структурной и электрохимической гетерогенностью, авторы [22–25] используя различные методы исследования, характерные равномерной коррозии и растворения сплавов оценили воздействия легирующих добавок на коррозионную стойкость, электрохимические характеристики, тепловые и термодинамические свойства гальфановых сплавов. Кроме того, авторы [17–21] отметили многообразие и сложность коррозионных процессов в различных средах, особенно при контакте материала с окружающими средами, посредством которые значительно затрудняют разработку теоретических подходов, позволяющих осуществлять в полной мере осознанный выбор состава и способов получения эффективных защитных покрытий нового поколения. Им отмечено влияния агрессивных сред на характер протекания процессов

взаимодействия легированных сплавов. Особенно, имеются информация о коррозионном поведении данных сплавов в средах различных электролитов [28–44]. Природа и концентрация легирующего металла, как убедительно показано в работах [22-25, 71, 72, 107], достаточно сильно, причем по-разному, оказывает влияние на комплекс основных характеристик изучаемой бинарной системы Zn-Al: коррозионно-электрохимических (в тестовых средах, выбранных для испытаний) [22, 23], высокотемпературное окисление [71, 72], осаждение покрытий [107], а также заметно проявляется в анодном поведении изученных двойных и тройных систем [24, 25]. Последнее особо важно, ибо сама коррозионная стойкость покрытий, как следует из данных по потенциалам коррозии и форме вольтамперограмм, прежде всего, определяется кинетикой анодной реакции.

Целью исследований электрохимической коррозии сплавов является оценка их коррозионной стойкости в различных электролитах и возможное влияние на эту стойкость различных факторов, установление механизма коррозионного процесса, определение коррозионно-электрохимических параметров и выявление контролирующего фактора.

При изучении коррозионных процессов широко используют электрохимические методы, т.е. измеряя электродные потенциалы, определяют катодные и анодные поляризационные характеристики сплавов. Поскольку, процесс коррозии металлов и металлических материалов преимущественно протекает согласно электрохимическому механизму. Следовательно, согласно поставленной задаче в настоящей работы использовали потенциостатический метод [108-110] исследования электрохимической коррозии сплавов в кислых, нейтральных и щелочных электролитах. Поскольку, данный метод позволяет в потенциодинамическом режиме оценивать анодное поведение сплавов, используя большинство показателей коррозии.

Измерение коррозионно-электрохимических потенциалов проводили на образцах-электродах формы цилиндры размером 8X140 мм.

Коррозионностойким лаком непроницаемо изолировали нерабочие поверхности электрода-сплава от попадания раствора электролита. При этом не образуется ватерлинии на боковые поверхности образца. Следовательно, состояние поверхности образца-электрода также немаловажно оказывает влияние на его коррозионное поведение, как и концентрации электролита, состав сплава и условия эксперимента. Поэтому, предварительная подготовка поверхности образца-электрода является важнейшим этапом при исследовании коррозионно-электрохимического поведения и обработки результатов их измерений. Перед погружением образца-электрода в рабочий раствор коррозионной среды его торцевую часть шлифовали наждачной бумагой для удаления поверхностного слоя, загрязненного примесями при резке, обезжиривали в течение 1-5 мин. в 10%-ном растворе NaOH, промыли спиртом и погружали в электролитах HCl, NaCl и NaOH. Температура электролита в электрохимической ячейке составляло 20 °С.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки электродного потенциала (2 мВ/с) с применением Потенциостата ПИ-50.1.1 проводили исследования коррозионно-электрохимических характеристик влияния легирующей добавки хрома, марганца и молибдена на анодное поведение эвтектоидного сплава Zn_{0.5}Al, в кислых (рН=1: 0.1н, 2: 0.01н, 3: 0.001н), нейтральных (рН=7: 3%, 0.3%, 0.03%) и щелочных (рН=10: 0.001н, 11: 0.01н, 12: 0.1н) средах электролитов HCl, NaCl и NaOH по методике, подробно описанной в научных работах [111–113]. Потенциалы электродов-сплавов измеряли относительно хлоридсеребряного (х.с.э.) электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода.

Схематическое изображение последовательности операций по снятию потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 0.1 мас.% хромом представлено на рисунке 2.3. При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в

результате питтингообразования (рисунок 2.3, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рисунок 2.3, кривая II) и по пересечению кривых I и II или по изгибу на кривой II определяли величину потенциала репассивации ($E_{\text{реп.}}$). Далее шли в катодную область до значения потенциала -1300 В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (рисунок 2.3, кривая III) путём подщелачивания электродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рисунок 2.3, кривая IV) и по анодным кривым определяли основные электрохимические параметры процесса коррозии сплавов. Расчет плотности тока коррозии сплавов проводили по катодной кривой с учетом тафельской наклонной (b_k) и затем скорость коррозии определяли по формуле:

$$K = i_{\text{корр.}} \cdot k,$$

где k – численный электрохимический эквивалент (1.22 г/А·час) [1-А].

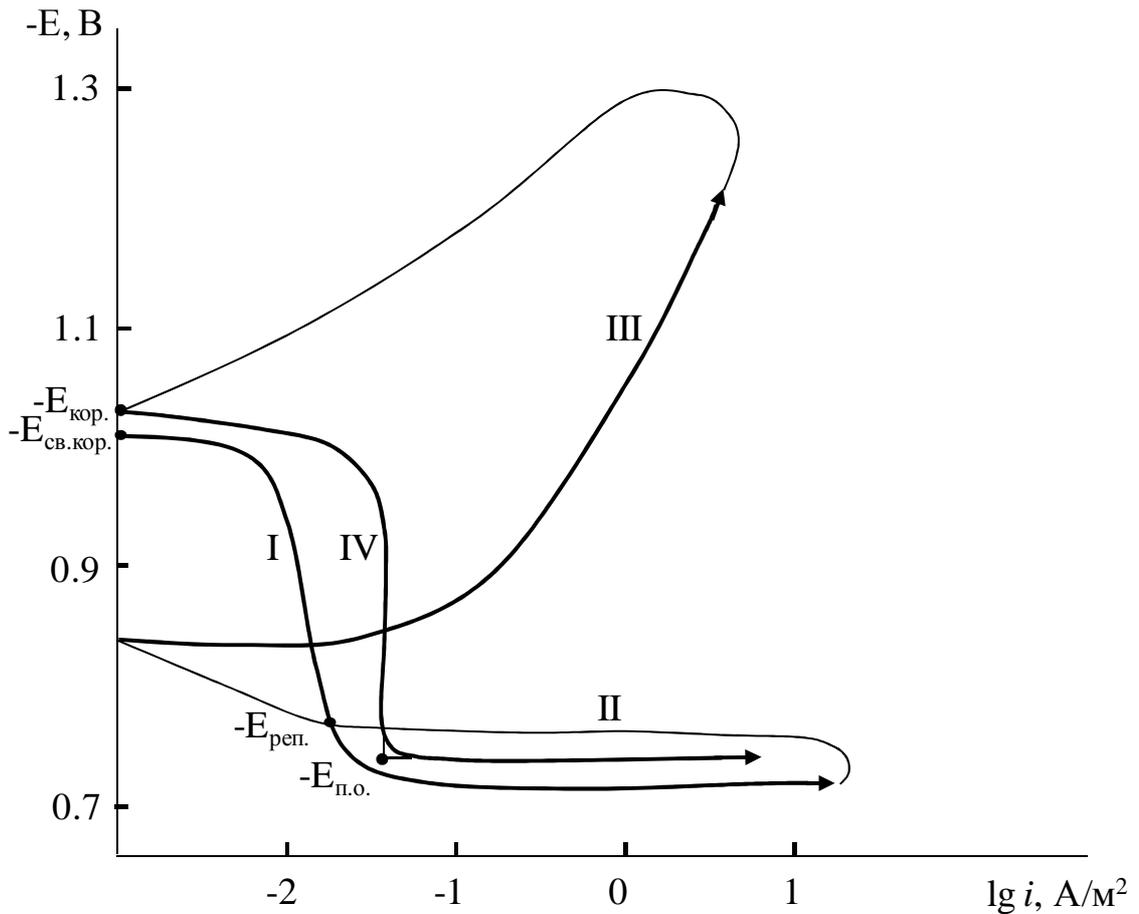


Рисунок 2.3 – Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные и катодные поляризационные кривые цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего 0.1 мас.% хрома, в 3%-ном растворе электролита NaCl

2.3. Анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома в растворах электролитов HCl, NaCl и NaOH, при различных значениях pH среды [2, 5-А]

Широкое употребление Zn-Al сплавов в качестве анодных защитных покрытий углеродистых стальных конструкций, изделий и сооружений (например, сплавы гальфан, гальвалюм или лавегал на основе алюминия) требует изучения влияния различных металлических добавок в таких сплавах на их коррозионную устойчивость в различных средах. Однако, физическая картина процессов формирования легированных Zn-Al сплавов остается неполной, особенно материаловедческий аспект повышения качества эвтектоидного цинкового сплава Zn0.5Al (как защитного покрытия) за счет легирования такими металлами, как хром, остаётся фактически не изученным и в силу этого весьма актуален и с научной точки зрения. Отсюда, механизм действия легирующей добавки хрома на анодную устойчивость цинкового сплава Zn0.5Al различен, и без проведения экспериментальных испытаний невозможно их определить, как преобладающего механизма. Поскольку на поверхности цинкового сплава формируется значительной толщины фазового защитного слоя, играющий роль электродного потенциала в электрохимической системе относительно к компонентам состава электролита, участвующим в коррозионно-электрохимических процессах. Поэтому, при исследовании анодного поведения эвтектоидного цинкового сплава Zn0.5Al в различных коррозионных средах, повышение его анодной устойчивости легированием хромом и разработке новых защитных сплавных покрытий на их основе применяли потенциостатический метод (потенциодинамического режима исследования), позволяющий эффективно выбрать надежные способы противокоррозионной защиты и улучшение качество стойкости анодных сплавов к коррозии в заданных условиях эксплуатации.

Результаты исследования влияния легирующей добавки хрома на изменение потенциала свободной коррозии эвтектоидного цинкового сплава

Zn0.5Al в кислых, нейтральных и щелочных средах показывают, что добавки хрома в диапазоне изученной концентрации (0.01-1.0 мас.%) способствуют смещению указанного потенциала коррозии цинкового сплава в область положительных значений, соответственно с протеканием времени выдержки образцов сплавов до 35-40 мин. Затем вследствие формирования устойчивой окисной пленки на поверхности сплавных электродов наблюдается, что фиксируемые значения потенциалов коррозии становится стационарными. Временную зависимость стационарного потенциала коррозии исследуемых сплавов в указанных средах различных комбинаций составов коррозионной среды определяли в течение 1 часа (таблицы 2.1, 2.2, рисунок 2.4).

Таблица 2.1 – Изменение потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с хромом от времени выдержки, в кислой среде

Среда НСl	Добавки Cr в сплаве, мас.%	Время, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	50	60
0.001н	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	1.086	1.086	1.081	1.073	1.070	1.068	1.068	1.068
	0.05	1.095	1.094	1.088	1.080	1.077	1.075	1.075	1.075
	0.1	1.013	1.013	1.006	1.097	1.093	1.091	1.091	1.091
	0.5	1.134	1.132	1.126	1.118	1.114	1.113	1.113	1.113
	1.0	1.153	1.151	1.145	1.140	1.136	1.135	1.135	1.135
0.01н	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	1.149	1.147	1.143	1.141	1.136	1.135	1.135	1.135
	0.05	1.169	1.167	1.159	1.157	1.152	1.150	1.150	1.150
	0.1	1.188	1.187	1.182	1.181	1.175	1.173	1.173	1.173
	0.5	1.211	1.211	1.205	1.200	1.196	1.195	1.195	1.195
	1.0	1.217	1.216	1.214	1.211	1.208	1.207	1.207	1.207
0.1н	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.246	1.245	1.243	1.236	1.228	1.226	1.226	1.226
	0.05	1.252	1.251	1.251	1.242	1.232	1.231	1.231	1.231
	0.1	1.257	1.257	1.256	1.250	1.246	1.245	1.245	1.245
	0.5	1.286	1.283	1.279	1.271	1.263	1.261	1.261	1.261
	1.0	1.291	1.289	1.286	1.280	1.266	1.265	1.265	1.265

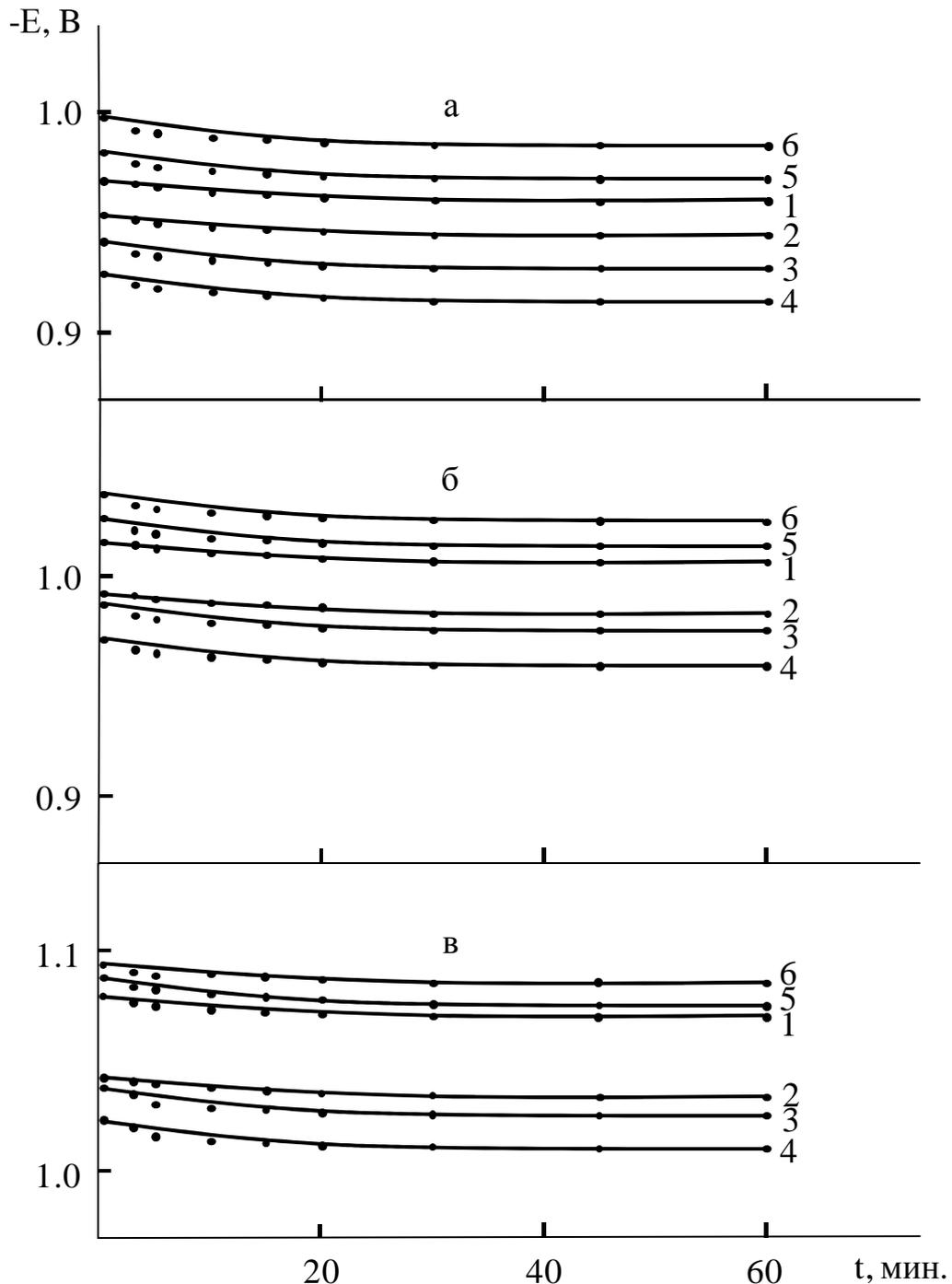


Рисунок 2.4 – Изменение потенциала коррозии от времени выдержки цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), содержащего хрома, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в растворе 0.03% (а); 0.3% (б) и 3%-ного (в) $NaCl$

По результатам коррозионных исследований наблюдается, что чем больше легирующей добавки хрома в составе цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, тем отрицательнее потенциал свободной коррозии. При переходе от среды низкой концентрации электролитов HCl , $NaCl$ и $NaOH$ к среде высокой

концентрации указанных кислых, нейтральных и щелочных электролитов и увеличение концентрационные добавки металлического хрома в составе цинкового сплава Zn0.5Al, зарегистрированные значения потенциалов коррозии становятся несколько отрицательнее (таблицы 2.1, 2.2 и рисунок 2.4). Особенно, более отрицательные значения потенциалов исследуемых сплавов наблюдается в щелочной среде по мере роста концентрации электролита гидроксида натрия от 0.001н до 0.1н. Например, для цинкового сплава Zn0.5Al, содержащего 0.1 мас.% хрома величина потенциала коррозии без потребления тока растет в сторону отрицательных значений от -1.085 В до -1.245 В (таблица 2.2).

Таблица 2.2 – Изменение потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с хромом от времени выдержки, в щелочной среде

Среда NaOH	Добавки Cr в сплаве, мас.%	Время, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	40	50	60
0.001н	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.050	1.049	1.049	1.046	1.043	1.042	1.042	1.042
	0.05	1.067	1.067	1.065	1.064	1.062	1.060	1.060	1.060
	0.1	1.094	1.094	1.093	1.090	1.086	1.085	1.085	1.085
	0.5	1.124	1.122	1.122	1.118	1.116	1.114	1.114	1.114
	1.0	1.148	1.147	1.145	1.141	1.139	1.137	1.137	1.137
0.01н	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	1.071	1.071	1.070	1.069	1.069	1.068	1.068	1.068
	0.05	1.098	1.097	1.097	1.097	1.094	1.093	1.093	1.093
	0.1	1.114	1.112	1.112	1.109	1.197	1.107	1.107	1.107
	0.5	1.153	1.152	1.148	1.144	1.138	1.134	1.134	1.134
	1.0	1.174	1.172	1.171	1.170	1.168	1.165	1.165	1.165
0.1н	0.0	1.219	1.218	1.216	1.214	1.212	1.210	1.210	1.210
	0.01	1.229	1.226	1.223	2.221	1.220	1.218	1.218	1.218
	0.05	1.125	1.225	1.224	1.223	1.224	1.222	1.222	1.222
	0.1	1.255	1.253	1.253	1.251	1.246	1.245	1.245	1.245
	0.5	1.280	1.280	1.280	1.178	1.279	1.277	1.277	1.277
	1.0	1.291	1.290	1.290	1.288	1.287	1.284	1.284	1.284

Представленные на рисунке 2.5б анодные ветви потенциодинамических кривых поляризации цинкового эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$, допированного хромом, в нейтральной среде электролита хлорида натрия, показывают о смещении анодных кривых (2-4) исследованных сплавов в область положительных значений наблюдаемого потенциала при сравнении с анодной кривой (1) цинкового эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$, что свидетельствует об уменьшении растворения анодных сплавов. Из рисунка 2.5а,в наблюдается, что исследованные анодные кривые поляризации, относящиеся к сплавам, легированным хромом, располагаются правее кривой цинкового сплава, то есть кинетика анодного растворения у них несколько больше, чем у базового сплава $Zn_{0.5}Al$ во всех коррозионных средах электролитов HCl и $NaOH$. Следовательно, легированные цинковые сплавы относятся к защитным покрытиям и литых протекторов с более химической активностью легко вступающие при соединении с кислородом. В результате коррозионного процесса на их поверхности мгновенно образуются защитные покрывные пленки. Благоприятное действие легирующей добавки хрома на анодное поведение эвтектоидного цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ не только обуславливается улучшением истинной поверхности сплава-покрытия либо уплотнением защитного покровного слоя продуктами коррозии. Анодная и протекторная устойчивость указанных литых сплавов, кроме химического состава также сильно зависит от характера кристаллизации фаз и модификация их структуры, который значительно изменить их коррозионную стойкость.

В таблицах 2.3-2.5 обобщены результаты исследования влияние легирующей добавки (0.01-1.0%) хрома на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$, в щелочных ($NaOH$), нейтральных ($NaCl$) и кислых (HCl) хлоридных средах различных комбинаций составов коррозионной среды. Потенциалы электродов-сплавов измеряли относительно хлоридсеребряного (х.с.э.) электрода сравнения.

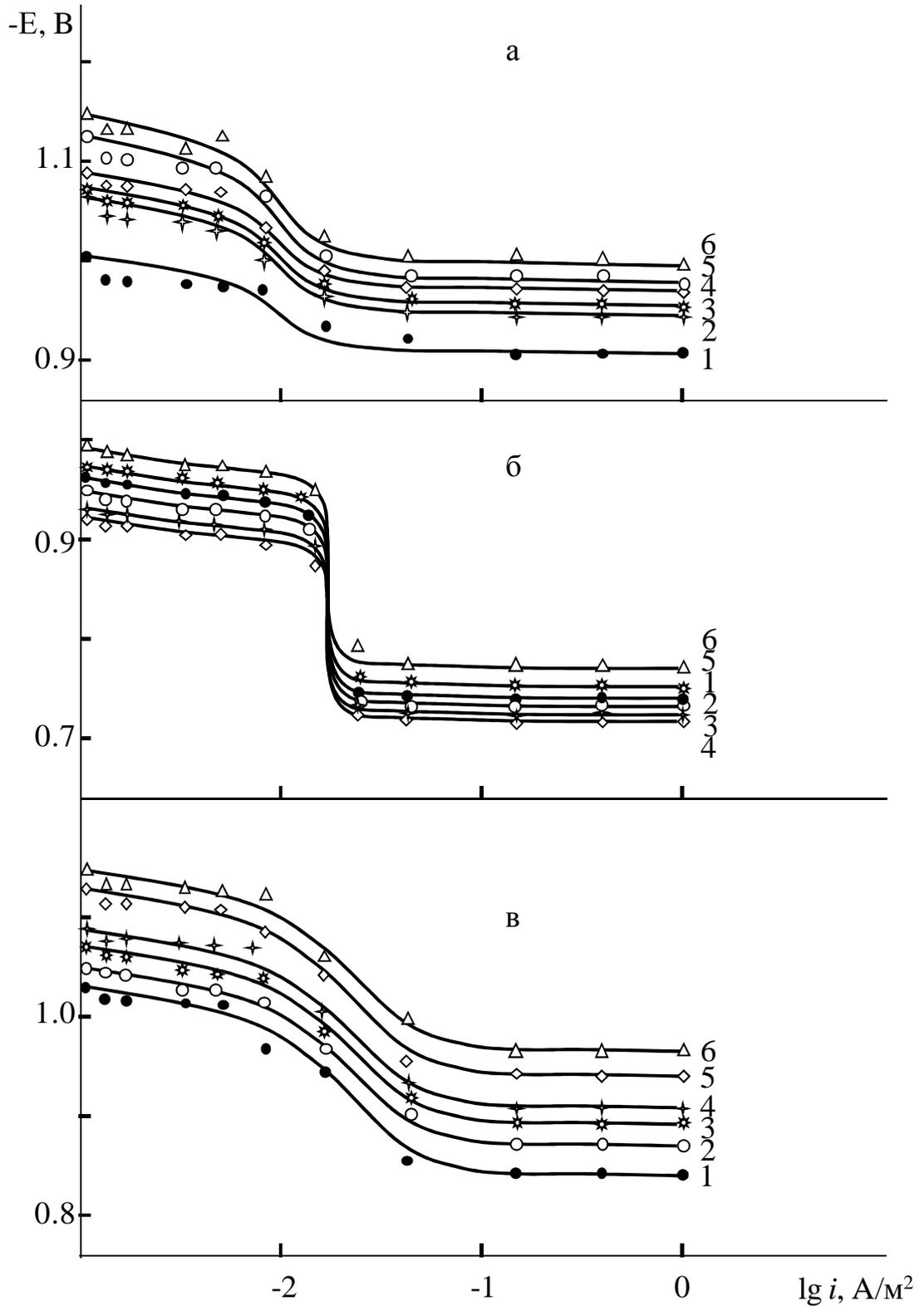


Рисунок 2.5 – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), содержащего хром, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в)

Таблица 2.3 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, в кислой среде

Среда HCl	Добавки Cr в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/m^2	$г/м^2 \cdot ч$
0.001н	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	1.068	1.072	0.949	0.953	0.055	0.67
	0.05	1.075	1.075	0.955	0.962	0.058	0.71
	0.1	1.091	1.093	0.970	0.976	0.067	0.82
	0.5	1.113	1.122	0.978	0.983	0.074	0.90
	1.0	1.135	1.144	0.987	0.992	0.081	0.99
0.01н	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	1.135	1.141	1.012	1.022	0.062	0.75
	0.05	1.150	1.152	1.018	1.027	0.063	0.77
	0.1	1.173	1.180	1.028	1.033	0.076	0.93
	0.5	1.195	1.200	1.041	1.047	0.086	1.02
	1.0	1.207	1.215	1.056	1.063	0.091	1.11
0.1н	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	1.226	1.230	1.063	1.071	0.073	0.89
	0.05	1.231	1.233	1.065	1.075	0.077	0.94
	0.1	1.245	1.248	1.073	1.084	0.089	1.08
	0.5	1.261	1.270	1.088	1.090	0.112	1.37
	1.0	1.265	1.266	1.090	1.093	0.121	1.48

Повышение концентрации кислых и щелочных электролитов значительно влияет на коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома. При этом потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исследованных сплавов последовательно смещаются в область отрицательных значений (таблицы 2.3 и 2.5).

При исследовании цинкового эвтектоидного сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома, в кислой (HCl), нейтральной (NaCl) и

щелочной (NaOH) электролитах отмечается, что величина тока коррозии приобретает меньшее значение, то есть легирование цинкового сплава хромом способствует уменьшению тока коррозии базового сплава до 3 раза. Величина тока коррозии базового цинкового сплава Zn0.5Al с повышением агрессивности коррозионной среды несколько растет. При этом скорость коррозии легированных хромом сплавов значительно уменьшается по сравнению со скоростью коррозии нелегированного цинкового сплава Zn0.5Al во всех исследованных коррозионных средах (таблицы 2.3-2.5).

Таблица 2.4 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, в нейтральной среде

Среда NaCl, мас. %	Добавки Cr в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.03	0.0	0.960	0.968	0.745	0.759	0.037	0.45
	0.01	0.945	0.950	0.737	0.747	0.015	0.18
	0.05	0.930	0.933	0.730	0.740	0.014	0.17
	0.1	0.915	0.922	0.721	0.729	0.020	0.24
	0.5	0.970	0.975	0.755	0.768	0.025	0.30
	1.0	0.985	0.992	0.770	0.783	0.028	0.34
0.3	0.0	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	0.983	0.990	0.748	0.757	0.018	0.22
	0.05	0.975	0.978	0.740	0.743	0.016	0.20
	0.1	0.960	0.960	0.928	0.933	0.022	0.26
	0.5	1.013	1.018	0.775	0.781	0.029	0.35
	1.0	1.025	1.032	0.785	0.790	0.030	0.36
3.0	0.0	1.070	1.086	0.779	0.794	0.055	0.67
	0.01	1.033	1.037	0.765	0.778	0.023	0.27
	0.05	1.025	1.035	0.753	0.770	0.021	0.25
	0.1	1.010	1.030	0.740	0.765	0.025	0.30
	0.5	1.073	1.080	0.785	0.808	0.034	0.41
	1.0	1.086	1.090	0.795	0.822	0.036	0.44

Таблица 2.5 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, в щелочной среде

Среда NaOH	Добавки Cr в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	1.042	1.053	0.871	0.888	0.044	0.54
	0.05	1.060	1.074	0.895	0.907	0.056	0.68
	0.1	1.085	1.090	0.910	0.915	0.059	0.72
	0.5	1.114	1.135	0.942	0.955	0.061	0.74
	1.0	1.137	1.154	0.963	0.978	0.062	0.75
0.01н	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	1.068	1.070	0.902	0.907	0.052	0.63
	0.05	1.093	1.105	0.922	0.937	0.055	0.67
	0.1	1.107	1.112	0.963	0.972	0.066	0.80
	0.5	1.134	1.146	1.041	1.057	0.070	0.85
	1.0	1.165	1.170	1.066	1.073	0.073	0.89
0.1н	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	1.218	1.220	0.938	0.940	0.053	0.65
	0.05	1.222	1.225	0.985	1.000	0.056	0.68
	0.1	1.245	1.252	1.017	1.026	0.069	0.84
	0.5	1.277	1.280	1.097	1.114	0.076	0.93
	1.0	1.284	1.284	1.121	1.138	0.081	0.99

Как показывают результаты исследования (таблицы 2.3-2.5), путем сопоставления либо сравнения значения величины потенциалов коррозии и питтингообразования, используя величиной питтингостойкости ($\Delta E_{п.о.}$) можно оценить анодную устойчивость цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома к питтинговой коррозии. Значения питтингостойкости на примере цинкового сплава Zn0.5Al составляет 0.291 В, а для цинкового сплава, содержащего 0.01 мас.% хрома данная величина приобретает значения 0.268 В, соответственно в 3%-ном электролите хлористого натрия, что свидетельствует о повышении коррозионной

стойкости цинкового сплава, то есть легирующей добавки хрома способствуют самозалечиванию зарождающихся вследствие электрохимической коррозии на поверхности сплавов питтинговых поражений (таблицы 2.3-2.5).

Из рисунка 2.6 наблюдается, что цинковый сплав (кривой 1), содержащий хром различной концентрации (кривые 2-4) корродирует в кислых и щелочных средах более агрессивнее по сравнению с нейтральным. Об этом свидетельствует изменение скоростей коррозии указанных сплавов от рН среды. При использовании соляной кислоты, хлористого и гидроксида натрия для создания кислотной, нейтральной и щелочной коррозионной среды наименьшая скорость коррозии сплавов наблюдается в диапазоне рН = 3÷9. Минимальная значения скорость коррозии принадлежат легированным сплавам, содержащим 0.01-0.1 мас.% хромом. Следовательно, легирование цинкового сплава хромом приводит к снижению скорость коррозии цинкового эвтектидного сплава $Zn_{0.5}Al$ почти в 2-3 раза, в кислых, нейтральных и щелочных средах (рисунок 2.6)

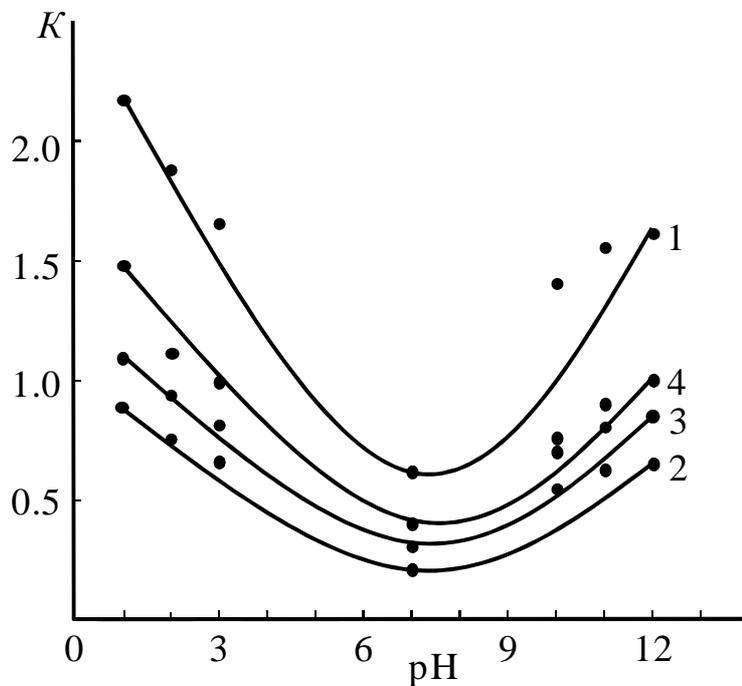


Рисунок 2.6 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), легированного 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) хромом от рН среды

2.4. Анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием марганца в растворах электролитов HCl, NaCl и NaOH, при различных значениях pH среды [7-А]

Коррозия металлических и стальных материалов преимущественно протекает согласно электрохимическому механизму. Вследствие этого, электрохимические методы чаще применяют при исследовании коррозионных процессов. Следовательно, измеряя электродные потенциалы можно определить поляризационные характеристики электрохимической коррозии металлов и сплавов, эксплуатируемых в хлоридсодержащих средах.

При исследовании влияния легирующей добавки (0.01-1.0 мас.%) марганца на анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al применяли потенциостатический метод – ускоренные лабораторные коррозионные испытания, чтобы за короткий срок получить экспериментальные данные, позволяющие оценить анодное поведение указанных синтезированных сплавов, как литых протекторов и защитных покрытий в кислых (pH=1: 0.1н, 2: 0.01н, 3: 0.001н), нейтральных (pH=7: 3%, 0.3%, 0.03%) и щелочных (pH=10: 0.001н, 11: 0.01н, 12: 0.1н) средах электролитов соляной кислоты, хлористого и гидроксида натрия.

Значения электродного потенциала цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием марганца определяли относительно электрода сравнения – хлоридсеребряный (х.с.э.). Потенциодинамические результаты фиксации временная зависимость потенциала коррозии цинкового сплава Zn0.5Al с марганцем наблюдаемые в кислых (pH=1, 2, 3), нейтральных (pH=7) и щелочных (pH=10, 11, 12) средах электролитов HCl, NaCl и NaOH без потребления тока обобщены в таблицах 2.6 и 2.7 (рисунок 2.7). При выдержки образцов сплавов в электролитах соляной кислоты, хлорида и гидроксида натрия различной концентрации в течение 1 часа наблюдается, что величины бестокового потенциала $E_{\text{св.корр.}}$ цинкового сплава Zn0.5Al и сплава с различным содержанием марганца смещаются в сторону положительных значений. Сначала (от 0 до 15 мин) при погружении электрода-сплава в исследованном кислой, нейтральной и щелочной

электролите различной концентрации происходит наибольшее смещение значения исследуемого потенциала в положительную область. Затем (к 30-40 мин) завершается процесс смещение потенциалов и величина потенциала $E_{\text{св.корр.}}$ приобретает стационарное значение. По-видимому, это связано с формированием устойчивой окисной пленки на поверхности электрода – исследованного сплава. Такое поведение исследованных сплавов наблюдается во всех экспериментируемых коррозионных средах (таблицы 2.6, 2.7 и рисунок 2.7).

Таблица 2.6 – Изменение потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с марганцем от времени выдержки, в кислой среде

Среда HCl	Добавки Mn в сплаве, мас. %	Время, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	50	60
0.001н	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	1.094	1.094	1.090	1.081	1.077	1.076	1.076	1.076
	0.05	1.103	1.102	1.097	1.089	1.086	1.085	1.085	1.085
	0.1	1.117	1.117	1.114	1.107	1.105	1.103	1.103	1.103
	0.5	1.140	1.137	1.133	1.125	1.122	1.121	1.121	1.121
	1.0	1.163	1.161	1.152	1.149	1.147	1.145	1.145	1.145
0.01н	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	1.157	1.156	1.154	1.151	1.148	1.146	1.146	1.146
	0.05	1.170	1.170	1.162	1.160	1.156	1.155	1.155	1.155
	0.1	1.201	1.200	1.199	1.191	1.186	1.183	1.183	1.183
	0.5	1.220	1.217	1.216	1.209	1.204	1.200	1.200	1.200
	1.0	1.251	1.250	1.245	1.231	1.222	1.217	1.217	1.217
0.1н	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.248	1.247	1.244	1.241	1.238	1.237	1.237	1.237
	0.05	1.255	1.255	1.253	1.249	1.245	1.244	1.244	1.244
	0.1	1.271	1.270	1.267	1.260	1.257	1.255	1.255	1.255
	0.5	1.299	1.296	1.293	1.290	1.286	1.281	1.281	1.281
	1.0	1.311	1.309	1.307	1.303	1.298	1.290	1.290	1.290

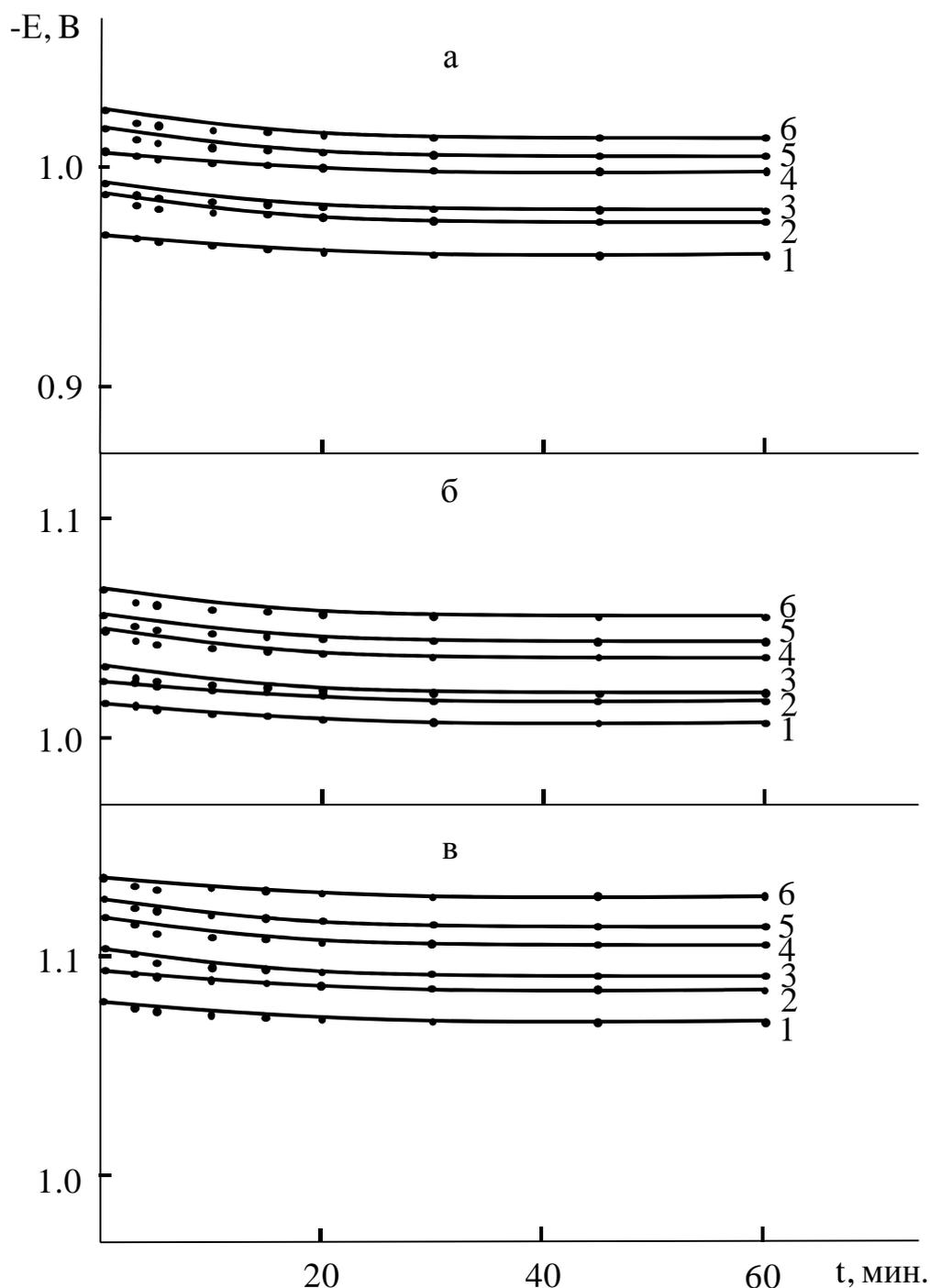


Рисунок 2.7 – Изменение потенциала $E_{\text{св.корр.}}$ от времени выдержки цинкового сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ (1), содержащего марганца, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в электролите 0.03 (а); 0.3 (б) и 3%-ного (в) NaCl

С ростом концентрации растворов электролитов коррозионной среды стационарный потенциал коррозии цинкового сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ с различным содержанием марганца смещается в сторону отрицательных значений под воздействием гидроксид и хлорид-иона (таблицы 2.6, 2.7, рисунок 2.7).

Таблица 2.7 – Изменение потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с марганцем от времени выдержки, в щелочной среде

Среда NaOH	Добавки Mn в сплаве, мас.%	Время, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	40	50	60
0.001н	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.067	1.067	1.066	1.062	1.059	1.058	1.058	1.058
	0.05	1.085	1.084	1.082	1.079	1.076	1.076	1.076	1.076
	0.1	1.115	1.113	1.111	1.106	1.103	1.101	1.101	1.101
	0.5	1.146	1.144	1.141	1.135	1.132	1.130	1.130	1.130
	1.0	1.178	1.175	1.169	1.161	1.155	1.153	1.153	1.153
0.01н	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	1.096	1.095	1.094	1.088	1.085	1.084	1.084	1.084
	0.05	1.022	1.022	1.021	1.013	1.011	1.009	1.009	1.009
	0.1	1.143	1.142	1.140	1.131	1.125	1.123	1.123	1.123
	0.5	1.175	1.173	1.170	1.161	1.155	1.150	1.150	1.150
	1.0	1.207	1.204	1.199	1.190	1.182	1.181	1.181	1.181
0.1н	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	1.241	1.241	1.240	1.238	1.236	1.234	1.234	1.234
	0.05	1.254	1.253	1.251	1.245	1.237	1.238	1.238	1.238
	0.1	1.286	1.284	1.282	1.271	1.263	1.261	1.261	1.261
	0.5	1.313	1.311	1.309	1.302	1.297	1.293	1.293	1.293
	1.0	1.326	1.325	1.321	1.316	1.307	1.300	1.300	1.300

Как видно из графического изображения, анодные кривых потенциодинамической поляризации цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного марганцем различной концентрации, в низкоконтрированном электролите соляной кислоты, хлорида и гидроксида натрия показывают областей анодного растворения и пассивного состояния исследованных сплавов. Наиболее анодной устойчивости цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием марганца к питтинговой коррозии наблюдается в нейтральной среде (рисунок 2.8).

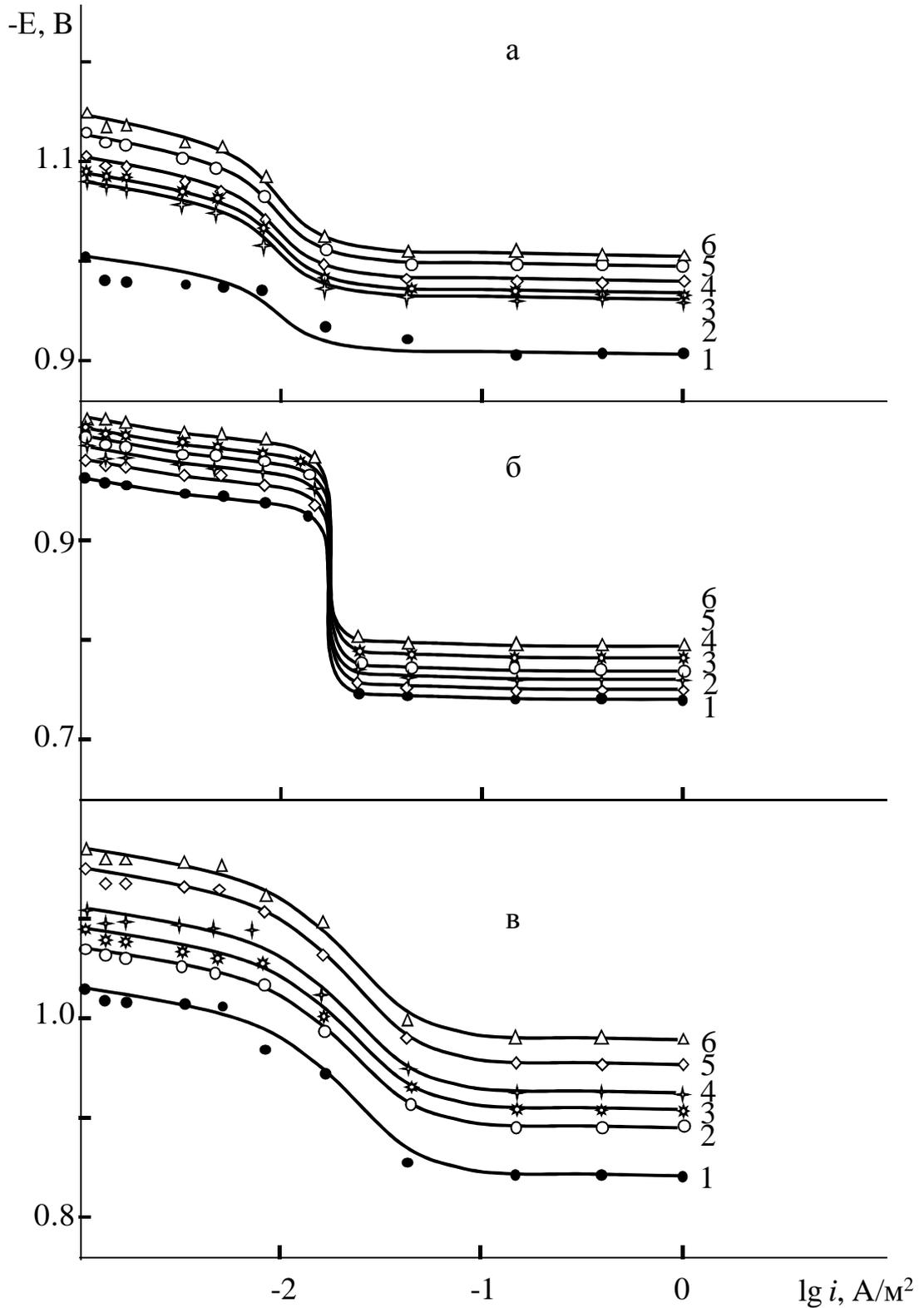


Рисунок 2.8 – Анодные кривых поляризации (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), содержащего марганца, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в)

Величины электродных потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации, характеризующие влияния легирующей добавки марганца на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового эвтектоидного сплава Zn0.5Al, в кислых (рН=1: 0.1н, 2: 0.01н, 3: 0.001н), нейтральных (рН=7: 3%, 0.3%, 0.03%) и щелочных (рН=10: 0.001н, 11: 0.01н, 12: 0.1н) средах находили из анодных кривых потенциодинамической (2 мВ/с) поляризации относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (таблицы 2.8-2.10).

Таблица 2.8 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного марганцем, в кислой среде

Среда НСl	Добавки Mn в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	1.076	1.080	0.960	0.963	0.091	1.11
	0.05	1.085	1.089	0.965	0.972	0.093	1.13
	0.1	1.103	1.105	0.981	0.986	0.096	1.17
	0.5	1.121	1.130	0.995	1.003	0.098	1.20
	1.0	1.145	1.151	1.007	1.012	0.101	1.23
0.01н	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	1.146	1.150	1.020	1.028	0.100	1.22
	0.05	1.155	1.158	1.029	1.037	0.103	1.25
	0.1	1.183	1.185	1.041	1.045	0.106	1.29
	0.5	1.200	1.207	1.050	1.061	0.110	1.34
	1.0	1.217	1.220	1.066	1.073	0.113	1.38
0.1н	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	1.237	1.240	1.070	1.081	0.119	1.45
	0.05	1.244	1.251	1.075	1.085	0.122	1.49
	0.1	1.255	1.260	1.083	1.094	0.123	1.50
	0.5	1.281	1.285	1.098	1.006	0.128	1.56
	1.0	1.290	1.296	1.005	1.013	0.131	1.60

Таблица 2.9 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного марганцем, в нейтральной среде

Среда NaCl, мас. %	Добавки Mn в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/М ²	Г/М ² · ч
0.03	0.0	0.960	0.968	0.745	0.759	0.037	0.45
	0.01	0.975	0.981	0.755	0.767	0.029	0.35
	0.05	0.980	0.995	0.760	0.773	0.020	0.24
	0.1	0.998	1.010	0.774	0.782	0.033	0.40
	0.5	1.005	1.018	0.786	0.795	0.034	0.41
	1.0	1.012	1.020	0.795	0.803	0.035	0.42
0.3	0.0	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	1.017	1.020	0.775	0.780	0.038	0.46
	0.05	1.020	1.040	0.770	0.800	0.036	0.43
	0.1	1.037	1.040	0.797	0.803	0.041	0.50
	0.5	1.043	1.045	0.807	0.812	0.044	0.53
	1.0	1.055	1.059	0.815	0.823	0.045	0.54
3.0	0.0	1.070	1.086	0.779	0.794	0.055	0.67
	0.01	1.085	1.092	0.791	0.800	0.039	0.47
	0.05	1.091	1.095	0.795	0.808	0.037	0.45
	0.1	1.105	1.107	0.805	0.815	0.043	0.52
	0.5	1.113	1.115	0.811	0.823	0.046	0.56
	1.0	1.127	1.130	0.820	0.830	0.047	0.57

Экспериментально установленные потенциодинамические коррозионно-электрохимические потенциалы, характеризующие воздействия легирующей добавки металлического марганца на коррозионное поведение анодного сплава Zn0.5Al, в кислой, нейтральной и щелочной среде различной комбинации концентрационного состава коррозионной среды.

Свидетельствует об этом добавлении марганца в количествах 0.01-1.0 мас.% в составе цинкового эвтектоидного сплава Zn0.5Al. Также отмечено смещение стационарного потенциала (без потребления тока) и электрохимические потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации (с наложением тока) в область отрицательных значений. Введение микролегирующие добавки (0.01-0.1%) марганца в сплаве Zn0.5Al значительно снижает скорость коррозии, что указывают на повышение коррозионной стойкости анодных сплавов под воздействием гидроксид и хлорид-иона (таблицы 2.8-2.10).

Таблица 2.10 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного марганцем, в щелочной среде

Среда NaOH	Добавки Mn в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/м ²	г/м ² · ч
0.001н	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	1.058	1.069	0.887	1.004	0.077	0.94
	0.05	1.076	1.090	0.911	1.023	0.079	0.96
	0.1	1.101	1.106	0.926	0.931	0.083	1.01
	0.5	1.130	1.151	0.958	0.971	0.085	1.03
	1.0	1.153	1.170	0.979	0.994	0.086	1.05
0.01н	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	1.084	1.086	1.008	0.923	0.085	1.04
	0.05	1.009	1.121	0.938	0.953	0.089	1.08
	0.1	1.123	1.128	0.979	0.988	0.090	1.10
	0.5	1.150	1.162	1.057	1.073	0.094	1.15
	1.0	1.181	1.186	1.082	1.089	0.097	1.18
0.1н	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	1.234	1.236	0.954	0.956	0.089	1.08
	0.05	1.238	1.241	1.001	1.016	0.091	1.11
	0.1	1.261	1.268	1.033	1.042	0.093	1.13
	0.5	1.293	1.296	1.013	1.130	0.100	1.22
	1.0	1.300	1.300	1.137	1.154	0.105	1.28

Влияние pH среды на скорость коррозии цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием марганца представлены на рисунке 2.9. Как было отмечено, для создания коррозионной среды использовали кислых (pH=1: 0.1н, 2: 0.01н, 3: 0.001н), нейтральных (pH=7: 3%, 0.3%, 0.03%) и щелочных (pH=10: 0.001н, 11: 0.01н, 12: 0.1н) электролитов HCl; NaCl и NaOH. Добавки (0.01-1.0 мас.%) металлического марганца в эвтектоидном сплаве Zn0.5Al уменьшают его скорость коррозии почти в 1-2 раза. Кислая коррозионная среда по сравнению с нейтральной и щелочной коррозионной среды значительно воздействует на повышение скорость коррозии исследованных сплавов. Наиболее эффективное воздействие легирующей добавки марганца с целью повышения коррозионной устойчивости протекторного или анодного сплава Zn0.5Al проявляется в интервале 0.01-0.05 мас.%. Следовательно, наиболее благоприятное влияние pH среды на скорость коррозии цинкового эвтектоидного сплава Zn0.5Al с марганцем различной концентрации отмечается в интервале pH = 3÷10.

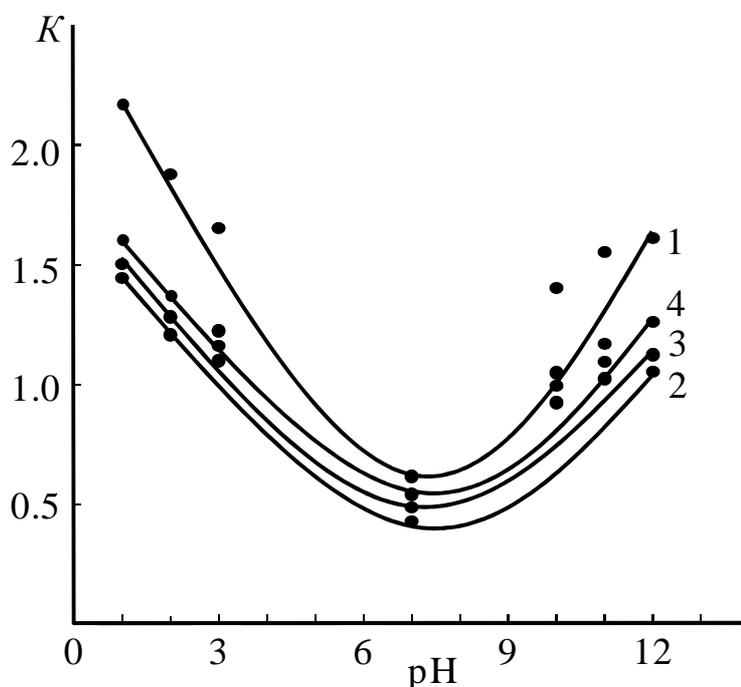


Рисунок 2.9 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) цинкового сплава Zn0.5Al (1), легированного 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) марганцем от pH среды

2.5. Анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием молибдена в растворах электролитов HCl, NaCl и NaOH, при различных значениях pH среды [1-А]

В данном разделе изложены экспериментальные результаты коррозионно-электрохимического исследования влияния добавок молибдена на анодное поведение эвтектоидного сплава Zn0.5Al, в кислых (pH=1: 0.1н, 2: 0.01н, 3: 0.001н), нейтральных (pH=7: 3%, 0.3%, 0.03%) и щелочных (pH=10: 0.001н, 11: 0.01н, 12: 0.1н) средах электролитов HCl, NaCl и NaOH.

Исследования анодного поведения сплавов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки электродного потенциала - 2мВ/с на Потенциостате ПИ-50.1.1. Все электрохимические потенциалы, сняты на анодных кривых потенциодинамической поляризации относительно электрода сравнения – хлоридсеребряный и вспомогательного электрода – платиновый с использованием двухэлектродной ячейки и термостата МЛШ-8. Следовательно, нахождение электродных потенциалов сплавов на кривых поляризации в исследуемых коррозионных средах позволяют ускоренным испытанием установить о повышении или снижении их коррозионной стойкости и рекомендовать их в качестве того или иного материала.

Стационарные значения исследуемых потенциалов свободной коррозии позволяют оценить возможность протекания коррозионного процесса при восстановлении данного окислителя, установить характер взаимодействия сплава со средой и контролирующей фактор процесса, т.е. состояние корродирующего сплава. Изменение потенциалов во времени для исследуемых сплавов фиксировалось в течение 1 часа. Наблюдается смещение значения потенциалов в положительную сторону, что даёт сведения о формировании защитных пленок на металлической поверхности, о степени влияния различных факторов на процесс коррозии, следовательно, поможет в раскрытии механизма коррозии, посредством, которая заканчивается к 30-40 мин (таблицы 2.11, 2.12 и рисунок 2.10).

Таблица 2.11 – Изменение потенциала коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с молибденом от времени выдержки, в кислой среде

Среда HCl	Добавки Mo в сплаве, мас.%	Время, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	50	60
0.001н	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	1.072	1.071	1.069	1.061	1.058	1.057	1.057	1.057
	0.05	1.084	1.082	1.079	1.073	1.065	1.064	1.064	1.064
	0.1	1.100	1.098	1.098	1.083	1.080	1.079	1.079	1.079
	0.5	1.124	1.124	1.123	1.112	1.094	1.093	1.093	1.093
	1.0	1.137	1.135	1.132	1.114	1.109	1.108	1.108	1.108
0.01н	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	1.146	1.144	1.141	1.136	1.125	1.124	1.124	1.124
	0.05	1.155	1.154	1.152	1.147	1.134	1.133	1.133	1.133
	0.1	1.168	1.167	1.165	1.155	1.148	1.147	1.147	1.147
	0.5	1.191	1.191	1.189	1.173	1.166	1.165	1.165	1.165
	1.0	1.203	1.200	1.197	1.186	1.175	1.174	1.174	1.174
0.1н	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.220	1.218	1.217	1.214	1.205	1.204	1.204	1.204
	0.05	1.231	1.231	1.230	1.223	1.212	1.211	1.211	1.211
	0.1	1.235	1.233	1.233	1.221	1.216	1.215	1.215	1.215
	0.5	1.252	1.251	1.250	1.241	1.238	1.237	1.237	1.237
	1.0	1.267	1.264	1.261	1.254	1.245	1.244	1.244	1.244

На примере легированного молибденом цинкового сплава показано последовательность операции результатов электрохимических измерений при снятии катодно-анодной поляризации исследуемого образца-электрода. Пропуская через электрод ток от внешнего источника и тем самым смещая потенциал образца в положительную сторону от стационарного значения потенциала коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$) получили зависимость скорости коррозии электрохимических реакций (в токовых единицах) от потенциала питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$), т.е. поляризационные кривые (рисунок 2.11).

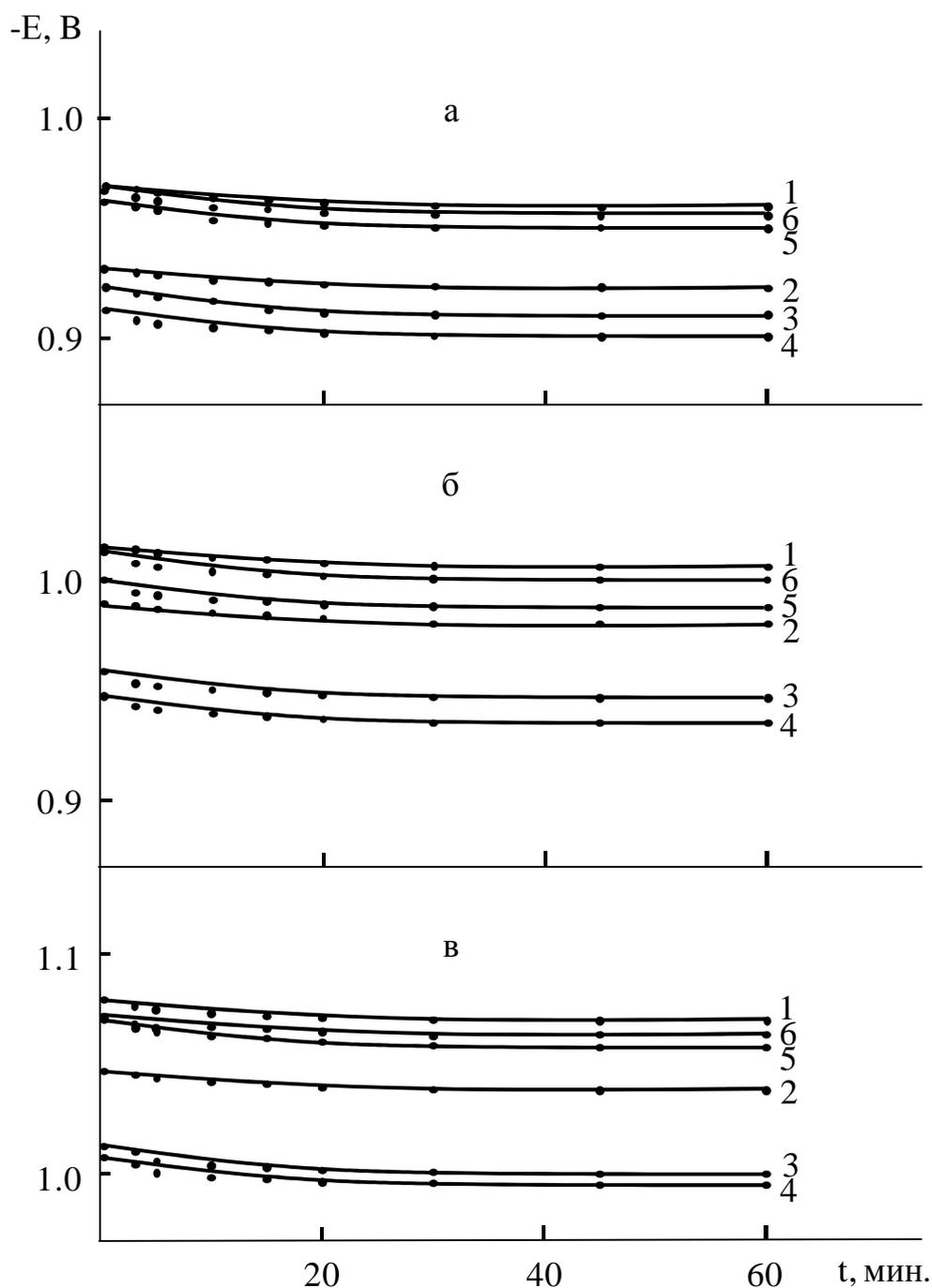


Рисунок 2.10 – Изменение потенциала коррозии от времени выдержки цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), содержащего молибдена, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в электролите 0.03 (а); 0.3 (б) и 3%-ного (в) $NaCl$

В продолжение способа снятия анодные и катодные кривых поляризации следует отметить, что в тех значениях потенциалов, которые находятся вблизи $E_{реп.}$ и $E_{кор.}$ поляризационные кривые обычно не дают истинных сведений о кинетике изучаемых процессов, эту скорость можно

пересчитать на соответствующую плотность тока. В этом случае, непременно ток зависит от нахождения потенциала, и для приобретения анодной поляризационной кривой во всем диапазоне потенциалов в равной мере пригоден потенциостатический метод поляризации. Наконец, исследуемый электрод поляризовали в положительную сторону ($-E_{п.о.}$, В), затем по анодным кривым исследуемых сплавов (на примере рисунок 2.11) далее определяли коррозионно-электрохимические потенциалы цинкового сплава Zn0.5Al, легированного молибденом различной концентрации.

Таблица 2.12 – Изменение потенциала коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с молибденом от времени выдержки, в щелочной среде

Среда NaOH	Добавки Mo в сплаве, мас.%	Время, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	40	50	60
0.001н	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.040	1.040	1.039	1.037	1.035	1.034	1.034	1.034
	0.05	1.063	1.062	1.060	1.057	1.054	1.052	1.052	1.052
	0.1	1.090	1.089	1.087	1.083	1.078	1.077	1.077	1.077
	0.5	1.122	1.120	1.117	1.112	1.109	1.106	1.106	1.106
	1.0	1.143	1.142	1.140	1.135	1.131	1.129	1.129	1.129
0.01н	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	1.066	1.066	1.065	1.062	1.060	1.060	1.060	1.060
	0.05	1.092	1.091	1.089	1.089	1.086	1.085	1.085	1.085
	0.1	1.114	1.112	1.110	1.105	1.101	1.099	1.099	1.099
	0.5	1.149	1.146	1.143	1.139	1.131	1.126	1.126	1.126
	1.0	1.182	1.179	1.174	1.168	1.160	1.157	1.157	1.157
0.1н	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	1.219	1.218	1.218	1.217	1.215	1.215	1.215	1.215
	0.05	1.228	1.227	1.226	1.224	1.220	1.219	1.219	1.219
	0.1	1.252	1.251	1.248	1.245	1.240	1.238	1.238	1.238
	0.5	1.288	1.286	1.282	1.278	1.274	1.269	1.269	1.269
	1.0	1.301	1.299	1.294	1.289	1.281	1.276	1.276	1.276

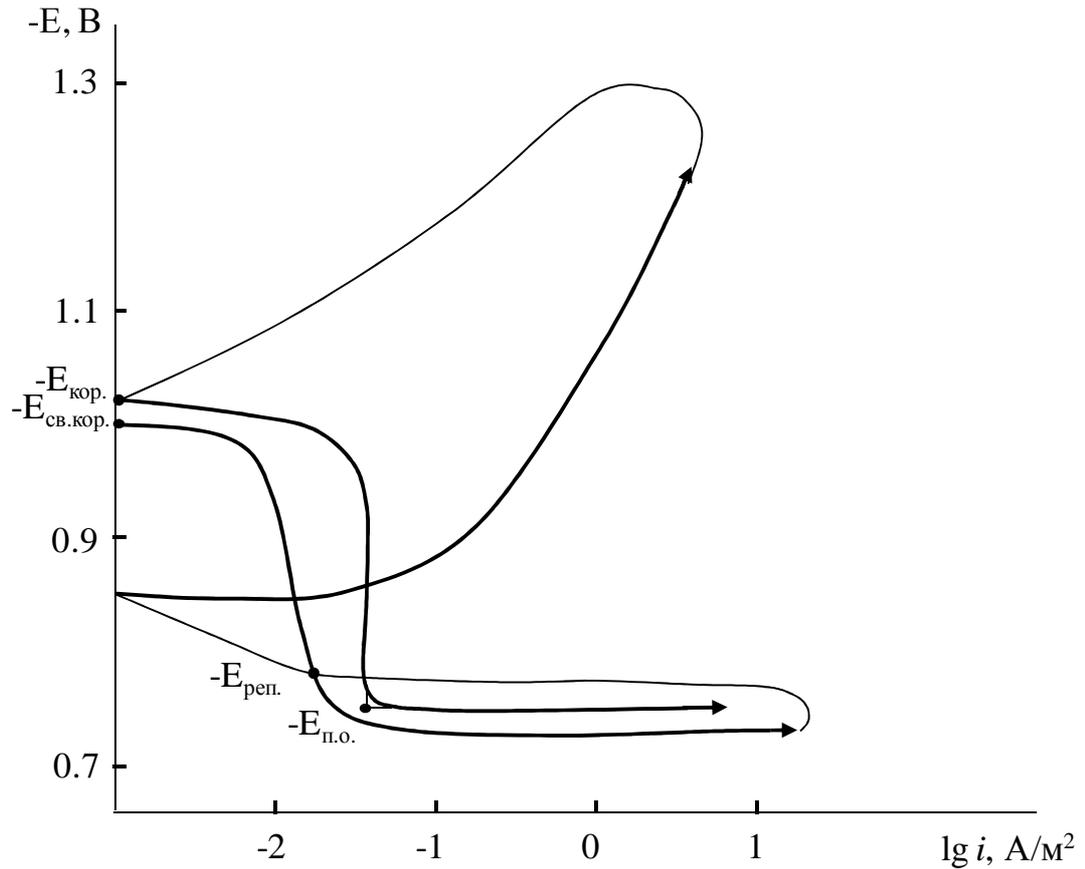


Рисунок 2.11 – Потенциодинамические (2 мВ/с) кривые поляризации цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного 0.05 мас.% молибденом, в 3%-ном электролите NaCl

Анодные ветви кривых поляризации цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного молибденом в нейтральной среде по сравнению с анодными кривыми поляризации указанных сплавов в кислых и щелочных средах, подтверждают о смещении кривых (2-6) исследованных сплавов в положительную сторону значениях потенциалов по сравнению с исследуемой кривой (1) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, особенно значительное смещение потенциала наблюдается на анодные ветви кривых поляризации (2-4), что свидетельствует об уменьшении растворения анодных сплавов. Следовательно, кривые (2-6) тройных сплавов $Zn_{0.5}Al-Mo$ в кислой и щелочной среде располагаются правее кривой (1) двойного сплава $Zn_{0.5}Al$, что указывает о смещении электрохимических потенциалов в отрицательную область (рисунок 2.12).

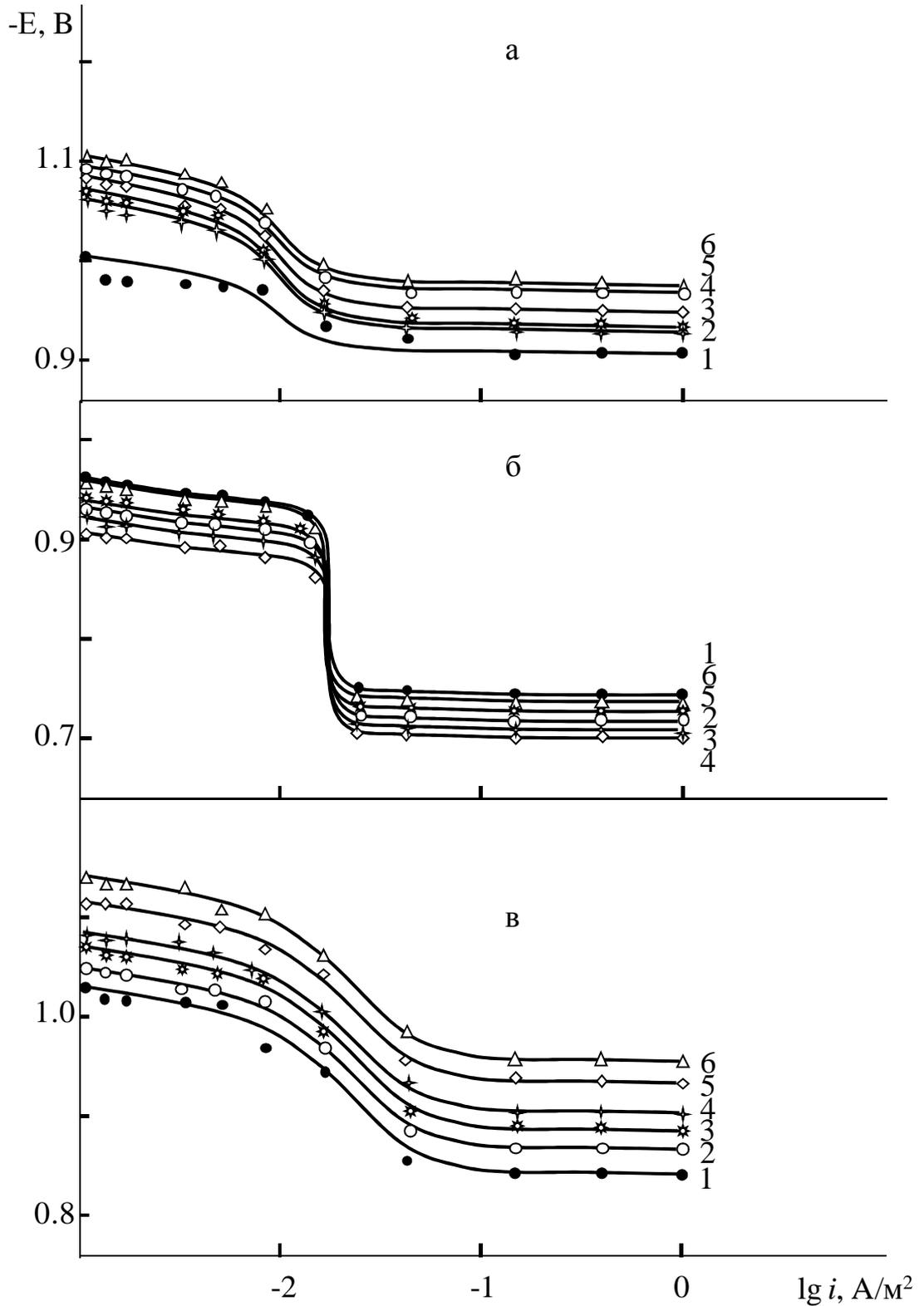


Рисунок 2.12 – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) цинкового сплава Zn_{0.5}Al (1), содержащего молибден, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в)

Как видно из экспериментальных данных таблицы 2.13 и 2.14 установившийся потенциал $E_{\text{св.корр.}}$ и потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходного цинкового сплава Zn0.5Al по мере повышения концентрации электролитов соляной кислоты и гидроксида натрия смещается в отрицательную область значений. Указанные электрохимические потенциалы, по мере роста легирующей добавки молибдена в цинковом сплаве и концентрации хлорид и гидроксид-иона в электролитах HCl и NaOH также смещаются в область отрицательных значений (таблицы 2.13, 2.14).

Таблица 2.13 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного молибденом, в кислой среде

Среда HCl	Добавки Mo в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{корр.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{корр.}}$	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{корр.}}$
0.001н	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	1.057	1.060	0.928	0.933	0.068	0.83
	0.05	1.064	1.065	0.935	0.942	0.074	0.90
	0.1	1.079	1.083	0.952	0.965	0.090	1.10
	0.5	1.093	1.096	0.968	0.973	0.105	1.28
	1.0	1.108	1.114	0.975	0.988	0.118	1.44
0.01н	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	1.124	1.133	0.992	1.002	0.076	0.93
	0.05	1.133	1.135	1.005	1.011	0.087	1.06
	0.1	1.147	1.153	1.010	1.023	0.103	1.25
	0.5	1.165	1.174	1.018	1.027	0.112	1.36
	1.0	1.174	1.175	1.026	1.033	0.124	1.51
0.1н	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	1.204	1.210	1.040	1.045	0.089	1.09
	0.05	1.211	1.215	1.045	1.057	0.096	1.17
	0.1	1.215	1.215	1.053	1.064	0.120	1.46
	0.5	1.237	1.240	1.068	1.078	0.137	1.67
	1.0	1.244	1.248	1.075	1.082	0.151	1.84

Таблица 2.14 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного молибденом, в щелочной среде

Среда NaOH	Добавки Mo в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/м ²	г/м ² · ч
0.001н	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	1.034	1.045	0.863	0.880	0.045	0.55
	0.05	1.052	1.066	0.887	0.899	0.057	0.69
	0.1	1.077	1.082	0.902	0.907	0.058	0.71
	0.5	1.106	1.117	0.934	0.947	0.060	0.73
	1.0	1.129	1.140	0.955	0.970	0.061	0.74
0.01н	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	1.060	1.062	0.900	0.905	0.051	0.62
	0.05	1.085	1.097	0.914	0.929	0.054	0.66
	0.1	1.099	1.104	0.955	0.962	0.065	0.79
	0.5	1.126	1.138	1.032	1.048	0.069	0.84
	1.0	1.157	1.162	1.058	1.065	0.072	0.88
0.1н	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	1.215	1.218	0.930	0.934	0.052	0.63
	0.05	1.219	1.220	0.967	0.980	0.055	0.67
	0.1	1.238	1.244	0.989	0.995	0.068	0.83
	0.5	1.269	1.272	1.000	1.011	0.075	0.91
	1.0	1.276	1.280	1.110	1.128	0.080	0.97

При добавлении в составе цинкового сплава Zn0.5Al молибдена (0.01-0.1 мас.%) отмечается заметное смещение стационарного потенциала и потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации в область положительных значений, соответственно в электролите NaCl. Введение молибдена в концентрации до 1.0 мас.% в цинковом сплаве Zn0.5Al также последовательно смещает данные электрохимические потенциалы в положительную область. Следовательно, электрохимические потенциалы коррозии и питтингообразования цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием молибдена снижаются с ростом концентрации хлорид-иона, что указывает на повышение коррозионной устойчивости анодных сплавов во

времени воздействия хлорид-ионов (таблица 2.15).

Таблица 2.15 – Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава Zn0.5Al, легированного молибденом, в нейтральной среде

Среда NaCl, мас.%	Добавки Mo в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.03	0.0	0.960	0.968	0.745	0.759	0.037	0.45
	0.01	0.922	0.937	0.738	0.755	0.019	0.23
	0.05	0.910	0.926	0.715	0.722	0.018	0.22
	0.1	0.900	0.905	0.700	0.705	0.023	0.28
	0.5	0.953	0.961	0.740	0.752	0.029	0.35
	1.0	0.957	0.958	0.742	0.762	0.031	0.37
0.3	0.0	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	0.980	0.995	0.752	0.765	0.026	0.32
	0.05	0.948	0.950	0.758	0.772	0.025	0.31
	0.1	0.935	0.941	0.745	0.760	0.030	0.36
	0.5	0.989	1.005	0.760	0.768	0.035	0.43
	1.0	1.000	1.011	0.770	0.780	0.037	0.45
3.0	0.0	1.070	1.086	0.779	0.794	0.055	0.67
	0.01	1.039	1.048	0.764	0.785	0.028	0.34
	0.05	1.000	1.020	0.750	0.780	0.027	0.33
	0.1	0.991	0.996	0.718	0.723	0.032	0.39
	0.5	1.058	1.064	0.805	0.811	0.039	0.47
	1.0	1.063	1.075	0.820	0.827	0.041	0.50

Плотность тока коррозии базового цинкового сплава Zn0.5Al в зависимости от превышения хлорид-иона в электролите составляет 0.037; 0.050 и 0.055 А/м²; для сплава, содержащего 0.05 мас.% молибдена эта величина составляет 0.018; 0.025 и 0.027 А/м² соответственно в электролите 0.03%; 0.3% и 3%-ного NaCl. Отмечено, что высокие значения коррозионной устойчивости принадлежат легированным сплавам с молибденом, а минимальные значения коррозионной устойчивости относятся сплаву Zn0.5Al (таблица 2.15). Установленная зависимость закономерно согласована

с интенсивными изменениями скоростей коррозии цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием молибдена (рисунок 2.13).

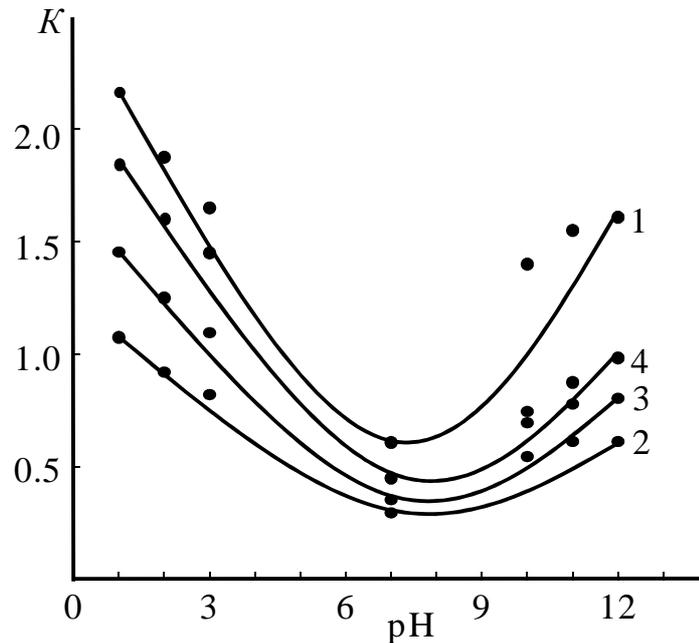


Рисунок 2.13 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) цинкового сплава Zn0.5Al (1), легированного 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) молибденом от pH среды

Динамика изменения скорости коррозии эвтектоидного сплава Zn0.5Al, легированного молибденом различной концентрации можно наблюдать в кислой, нейтральной и щелочной pH среды по значениям различной концентрации электролитов HCl, NaCl и NaOH. Легирующий компонент наиболее активно повышает анодную устойчивость сплава к коррозии, добавки 0.01÷0.1 мас.% которых значительно измельчают структуру покрытия, что в итоге уменьшается скорость коррозии базового сплава Zn0.5Al в 2.0–2.5 раза. Дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента до 1.0 мас.% её несколько увеличивает, как в кислой среде, так и в щелочной среде. Повышение концентрационного роста хлорид-иона в исследованном электролите HCl заметно приводит к увеличению скорости коррозии анодных сплавов. Минимальное значение скорости коррозии цинкового сплава Zn0.5Al с молибденом зафиксированы в интервале pH = 3÷10 (рис. 3).

2.6. Обсуждение результатов

Коррозионные испытания позволяют решать как практические, так и теоретические задачи. Чаще приходится решать практические задачи подбора соответствующих коррозионностойких материалов для конкретных условий эксплуатации, определения условий и областей применения новых материалов, установления причин и видов коррозии действующего оборудования и различных материалов. Прежде всего, теоретические задачи изучают механизмы коррозионного процесса при воздействии различных факторов на процесс коррозии и разработку методов предотвращения или снижения скорости коррозии до допустимой величины.

В зависимости от решаемой задачи в настоящей работе использовали ускоренные лабораторные испытания на коррозионную стойкость эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом. Поскольку, ускоренные лабораторные испытания являются последним достижением современной технологии в плане оценки коррозионно-электрохимических характеристик защитных покрытий углеродистых стальных материалов и отражают унифицированные и воспроизводимые условия и позволяют провести оценку коррозионной стойкости разрабатываемых анодных защитных покрытий и литых протекторов.

Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки электродного потенциала (2 мВ/с) с применением Потенциостата ПИ-50.1.1 выявили закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик влияния легирующей добавки хрома, марганца и молибдена на анодное поведение эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислых (рН=1: 0.1н, 2: 0.01н, 3: 0.001н), нейтральных (рН=7: 3%, 0.3%, 0.03%) и щелочных (рН=10: 0.001н, 11: 0.01н, 12: 0.1н) средах электролитов HCl , $NaCl$ и $NaOH$.

Стабилизация пассивного состояния после кинетики анодного растворения в ходе потенциодинамической поляризации анодных кривых достигается для цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием

легирующей добавки (Cr, Mn, Mo). Величина плотности тока анодного растворения до пассивного состояния для легированных сплавов с хромом, марганцем и молибденом составляет меньшее значение по сравнению с исходном сплаве Zn0.5Al. Полученная зависимость хорошо согласована с изменениями скоростей коррозии эвтектоидного сплава Zn0.5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, соответственно в испытываемых коррозионных средах (рисунки 2.5, 2.6, 2.8, 2.9 и 2.11-2.13; таблицы 2.3-2.5, 2.8-2.10 и 2.13-2.15).

При добавлении (по 0.5 и 1.0 мас.%) хрома, марганца и молибдена в базовом цинковом сплаве Zn0.5Al наблюдается заметное смещение значения коррозионно-электрохимических потенциалов в отрицательную сторону, в частности установленные потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в ходе выполнения опытов в кислой и щелочной среде. Однако, данная зависимость в нейтральной среде показывает о смещение указанных потенциалов в область положительных значений (таблицы 2.3-2.5, 2.8-2.10 и 2.13-2.15).

В зависимости от роста концентрации хрома, марганца и молибдена в цинковом сплаве и их величины электрохимических потенциалов коррозии значения тока и скорость коррозии тройных сплавов несколько повышается. Независимо от этого, все концентрационные добавки легирующего металла способствуют уменьшению скорости коррозии базового цинкового сплава. Особенно, добавки хрома и молибдена (0.01-0.1%) значительно уменьшают скорость коррозии эвтектоидного сплава Zn0.5Al почти в 2–3 раза; в сплаве с добавками марганца эта величина составляет 1.5–2 раза. Более того, указанные составы анодных сплавов более устойчивы к влиянию питтинговой коррозии, особенно в кислой (0.001н HCl), нейтральной (0.03-, 0.3-, 3% NaCl) и щелочной (0.001н NaOH) среде (таблицы 2.3-2.5, 2.8-2.10, 2.13-2.15 и рисунки 2.6, 2.9, 2.13).

Обобщенные, экспериментальные данные в таблицах 2.16-2.18 показывают, что с ростом концентрации хлорид и гидроксид-иона в растворах электролитов соляной кислоты, хлорида и гидроксида натрия и

легирующей добавки переходного металла (Cr, Mn, Mo) в цинковом сплаве (Zn0.5Al) стационарный потенциал коррозии и потенциал питтингообразования неоднотипным характером смещаются в сторону отрицательных (в кислой и щелочной среды) и положительных (в нейтральной среде) значений. При сравнении легирующих элементов (Cr, Mn, Mo) цинкового сплава Zn0.5Al отмечено, что данные электрохимические потенциалы от хрома к марганцу увеличивается, далее к молибдену уменьшается во всех исследуемых электролитах (таблицы 2.16-2.18).

Таблица 2.16 – Потенциалы (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с хромом, марганцем и молибденом, в кислой среде

Среда	Добавки Cr в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mn в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mo в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
0.001н HCl	0.0	1.045	0.912	0.0	1.045	0.912	0.0	1.045	0.912
	0.01	1.068	0.949	0.01	1.076	0.960	0.01	1.057	0.928
	0.05	1.075	0.955	0.05	1.085	0.965	0.05	1.064	0.935
	0.1	1.091	0.970	0.1	1.103	0.981	0.1	1.079	0.952
	0.5	1.113	0.978	0.5	1.121	0.995	0.5	1.093	0.968
	1.0	1.135	0.987	1.0	1.145	1.007	1.0	1.108	0.975
0.01н HCl	0.0	1.110	0.980	0.0	1.110	0.980	0.0	1.110	0.980
	0.01	1.135	1.012	0.01	1.146	1.020	0.01	1.124	0.992
	0.05	1.150	1.018	0.05	1.155	1.029	0.05	1.133	1.005
	0.1	1.173	1.028	0.1	1.183	1.041	0.1	1.147	1.010
	0.5	1.195	1.041	0.5	1.200	1.050	0.5	1.165	1.018
	1.0	1.207	1.056	1.0	1.217	1.066	1.0	1.174	1.026
0.1н HCl	0.0	1.190	1.030	0.0	1.190	1.030	0.0	1.190	1.030
	0.01	1.226	1.063	0.01	1.237	1.070	0.01	1.204	1.040
	0.05	1.231	1.065	0.05	1.244	1.075	0.05	1.211	1.045
	0.1	1.245	1.073	0.1	1.255	1.083	0.1	1.215	1.053
	0.5	1.261	1.088	0.5	1.281	1.098	0.5	1.237	1.068
	1.0	1.265	1.090	1.0	1.290	1.005	1.0	1.244	1.075

Таблица 2.17 – Потенциалы (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с хромом, марганцем и молибденом, в щелочной среде

Среда	Добавки Cr в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mn в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mo в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
0.001н NaOH	0.0	1.025	0.845	0.0	1.025	0.845	0.0	1.025	0.845
	0.01	1.042	0.871	0.01	1.058	0.887	0.01	1.034	0.863
	0.05	1.060	0.895	0.05	1.076	0.911	0.05	1.052	0.887
	0.1	1.085	0.910	0.1	1.101	0.926	0.1	1.077	0.902
	0.5	1.114	0.942	0.5	1.130	0.958	0.5	1.106	0.934
	1.0	1.137	0.963	1.0	1.153	0.979	1.0	1.129	0.955
0.01н NaOH	0.0	1.048	0.892	0.0	1.048	0.892	0.0	1.048	0.892
	0.01	1.068	0.902	0.01	1.084	1.008	0.01	1.060	0.900
	0.05	1.093	0.922	0.05	1.009	0.938	0.05	1.085	0.914
	0.1	1.107	0.963	0.1	1.123	0.979	0.1	1.099	0.955
	0.5	1.134	1.041	0.5	1.150	1.057	0.5	1.126	1.032
	1.0	1.165	1.066	1.0	1.181	1.082	1.0	1.157	1.058
0.1н NaOH	0.0	1.210	0.920	0.0	1.210	0.920	0.0	1.210	0.920
	0.01	1.218	0.938	0.01	1.234	0.954	0.01	1.215	0.930
	0.05	1.222	0.985	0.05	1.238	1.001	0.05	1.219	0.967
	0.1	1.245	1.017	0.1	1.261	1.033	0.1	1.238	0.989
	0.5	1.277	1.097	0.5	1.293	1.013	0.5	1.269	1.000
	1.0	1.284	1.121	1.0	1.300	1.137	1.0	1.276	1.110

В практике коррозионных испытаний оценили величина питтингостойкости $\Delta E_{\text{п.о.}}$ металлов и сплавов, устанавливаемых при сопоставлении экспериментальные данные стационарного потенциала $E_{\text{св.кор.}}$ и потенциала питтингообразования $E_{\text{п.о.}}$ по завершению электрохимического процесса катодно-анодной поляризации. В данном случае, при легировании базового цинкового сплава Zn0.5Al с переходными металлами полученные

значения питтингостойкости свидетельствуют о повышении коррозионной устойчивости базового сплава, то есть легирование цинкового сплава третьим компонентом способствует залечиванию зарождающихся на поверхности сплавов питтинговых очагов (таблицы 2.16-2.18).

Таблица 2.18 – Потенциалы (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al с хромом, марганцем и молибденом, в нейтральной среде

Среда	Добавки Cr в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mn в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mo в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
0.03% NaCl	0.0	0.960	0.745	0.0	0.960	0.745	0.0	0.960	0.745
	0.01	0.945	0.737	0.01	0.975	0.755	0.01	0.922	0.738
	0.05	0.930	0.730	0.05	0.980	0.760	0.05	0.910	0.715
	0.1	0.915	0.721	0.1	0.998	0.774	0.1	0.900	0.700
	0.5	0.970	0.755	0.5	1.005	0.786	0.5	0.953	0.740
	1.0	0.985	0.770	1.0	1.012	0.795	1.0	0.957	0.742
0.3% NaCl	0.0	1.007	0.760	0.0	1.007	0.760	0.0	1.007	0.760
	0.01	0.983	0.748	0.01	1.017	0.775	0.01	0.980	0.752
	0.05	0.975	0.740	0.05	1.020	0.770	0.05	0.948	0.758
	0.1	0.960	0.928	0.1	1.037	0.797	0.1	0.935	0.745
	0.5	1.013	0.775	0.5	1.043	0.807	0.5	0.989	0.760
	1.0	1.025	0.785	1.0	1.055	0.815	1.0	1.000	0.770
3% NaCl	0.0	1.070	0.779	0.0	1.070	0.779	0.0	1.070	0.779
	0.01	1.033	0.765	0.01	1.085	0.791	0.01	1.039	0.764
	0.05	1.025	0.753	0.05	1.091	0.795	0.05	1.000	0.750
	0.1	1.010	0.740	0.1	1.105	0.805	0.1	0.991	0.718
	0.5	1.073	0.785	0.5	1.113	0.811	0.5	1.058	0.805
	1.0	1.086	0.795	1.0	1.127	0.820	1.0	1.063	0.820

Химический состав оказывает наиболее существенное влияние на питтингостойкость изученных сплавов, что об этом свидетельствуют

сравнение результатов исследования легированного цинкового сплава Zn0.5Al хромом, марганцем и молибденом. Для всех рассмотренных нами концентраций легирующего элемента имеется конкретная область концентрации (0.01-0.1 мас.% Cr, Mn, Mo), в концентрационном диапазоне которой на величину питтингостойкость исследованного сплава значительное воздействие оказывает легирование (таблицы 2.16-2.18).

В работе [102] изучены влияния хрома, марганца и молибдена на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового эвтектического сплава Zn5Al, в тех же условиях, подобные проведенные нами исследования. Сопоставление результаты нами полученных данных с данными, изученной в работе [102] на примере скорость коррозии исследованных сплавов, свидетельствует о том, что цинковый эвтектоидный сплав Zn0.5Al по сравнению со сплавом эвтектического состава Zn5Al [102] имеет наименьшее значения скорость коррозии. Следовательно, скорость коррозии эвтектоидного сплава Zn0.5Al, содержащего хрома, марганца и молибдена в 1.5-2.0 раза уменьшается по сравнению со сплавом Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом (таблица 2.19).

Таблица 2.19 – Зависимость скорости коррозии (K , г/м²·ч) цинковых сплавов Zn0.5Al и Zn5Al [102] от легирующей добавки хрома, марганца и молибдена, в нейтральной среде электролита 3%-ного NaCl

Сплав	Добавки легирующего компонента, мас.%					
	-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Zn0.5Al (1)	0.67	-	-	-	-	-
(1) – Cr	-	0.27	0.25	0.30	0.41	0.44
(1) – Mn	-	0.47	0.45	0.52	0.56	0.57
(1) – Mo	-	0.34	0.33	0.39	0.47	0.50
Zn5Al (2)	1.33	-	-	-	-	-
(2) – Cr	-	0.40	0.51	0.57	0.62	-
(2) – Mn	-	0.56	0.59	0.63	0.67	-
(2) – Mo	-	0.80	0.81	0.84	0.86	-

Механизмом питтинговой коррозии исследованных сплавов является нарушение пробоя пассивного состояния защитного покрытия при достижении потенциала и дальнейшая коррозия в отдельно взятых точках, которая поддерживается автокаталитически в ходе изменения в вершине питтинга коррозионной среды. Поэтому, возможности потенциостатических методов исследования в потенциодинамическом режиме позволяют оценить роль электродного потенциала в поведении анодного сплава в пассивном состоянии. Увеличение анодной устойчивости сплавных защитных покрытий зависит от времени нахождения в агрессивной среде: чем больше время, тем ниже скорость анодного растворения. Это обусловлено образованием вторичных малорастворимых продуктов коррозии на поверхности сплавов, препятствующих питтинговой коррозии сплава-покрытия.

Значения тока коррозии эвтектоидного цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ при росте присутствия хлорид-иона в электролите HCl и гидроксид-иона в электролите $NaOH$ становится больше, чем в электролите $NaCl$ под воздействием хлорид-иона. При легировании цинкового сплава хромом, марганцем и молибденом значения указанной величина становится меньше, несмотря на повышение концентрации хлорид и гидроксид-иона в электролитах соляной кислоты, хлорида и гидроксида натрия. Отмечено, что сплавы, легированные хромом, марганцем и молибденом обладают максимальные значения коррозионной стойкости по сравнению с эвтектоидном сплаве $Zn_{0.5}Al$ (таблицы 2.3-2.5, 2.8-2.10, 2.13-2.15).

Динамика изменения скорость коррозии эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом можно наблюдать (рисунки 2.6, 2.9, 2.13) в кислых ($pH=1; 2; 3$), нейтральных ($pH=7$) и щелочных ($pH=10; 11; 12$) средах электролитов соляной кислоты ($0.1n; 0.01n; 0.001n HCl$), хлорида натрия ($3%; 0.3%; 0.03% NaCl$) и гидроксида натрия ($0.001n; 0.01n; 0.1n NaOH$). Следовательно, на примере легированного цинкового сплава по 0.01 мас.% хромом, марганцем и молибденом (рисунок 2.14) можно отметить, что легирующие компоненты эффективно снижают скорость коррозии базового сплава $Zn_{0.5}Al$ в 2–3 раза. Легирующий компонент

повышает анодную устойчивость сплавного цинкового покрытия к коррозии, добавки (0.01÷0.1 мас.%) которых значительно измельчают структуру сплава-покрытия. Дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента до 1.0 мас.% несколько увеличивает скорость коррозии сплавов, как в кислой среде, так и в щелочной среде. Повышение концентрации хлорид и гидроксид-иона в электролитах HCl и NaOH также заметно приводит к росту скорости коррозии анодных сплавов. Минимальное значение скорости коррозии сплава Zn0.5Al с хромом, марганцем и молибденом зафиксированы в диапазоне pH = 3÷10 (рисунок 2.14).

Сравнение результатов влияние pH среды на скорость коррозии исследованных сплавов свидетельствует, что при переходе от легированных сплавов с хромом к сплавам с марганцем сначала несколько повышается скорость коррозии, затем к легированным сплавам с молибденом эта величина снова уменьшается (рисунок 2.14). Следовательно, все легирующие компоненты (Cr, Mn, Mo) в концентрационном количестве (0.01-1.0 мас.%) способствуют значительное уменьшение скорости коррозии цинкового сплава. Среди указанных переходных металлов для выбора эффективного легирующего компонента вводимого в составе цинкового сплава Zn0.5Al считаются хром и молибден (рисунки 2.6, 2.9, 2.13, 2.14). Полученная зависимость хорошо согласована с изменениями микроструктуры цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома, марганца и молибдена, снятые на современном микроскопе ERGOLUX AMC при ×500, по методике, описанной в работе [114] (рисунок 2.15).

Исследование микроструктуры полученных образцов сплавов показало, что добавки хрома, марганца и молибдена оказывают модифицирующее воздействие на структуру цинкового сплава Zn0.5Al, приводящие к снижению размера зёрен твердых растворов Zn в Al (α -Al) и Al в Zn (γ -Zn). Повышение содержания легирующего компонента (Cr, Mn, Mo) в образцах наблюдается и его глобуляризация (рисунок 2.15).

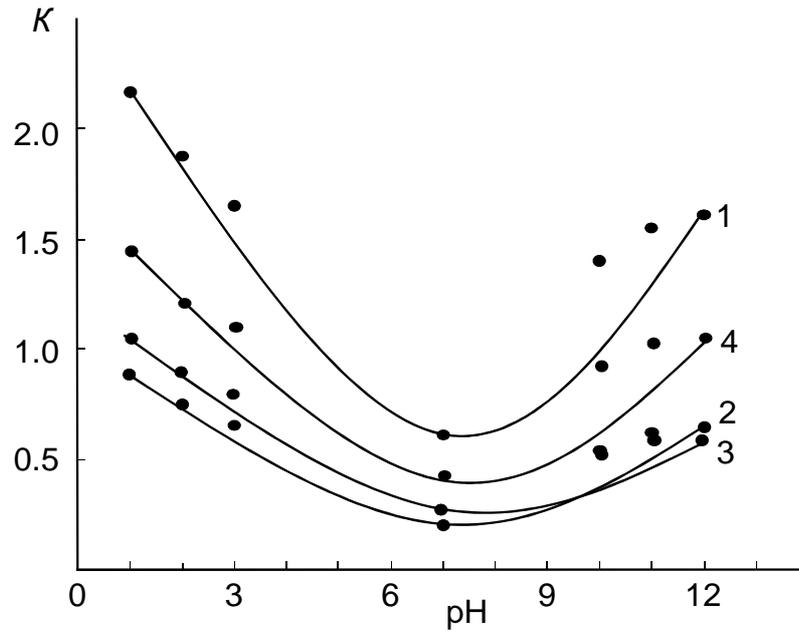


Рисунок 2.14 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) цинкового сплава Zn0.5Al (1), содержащего по 0.01 мас.% хрома (2), марганца (4) и молибдена (3) от pH среды

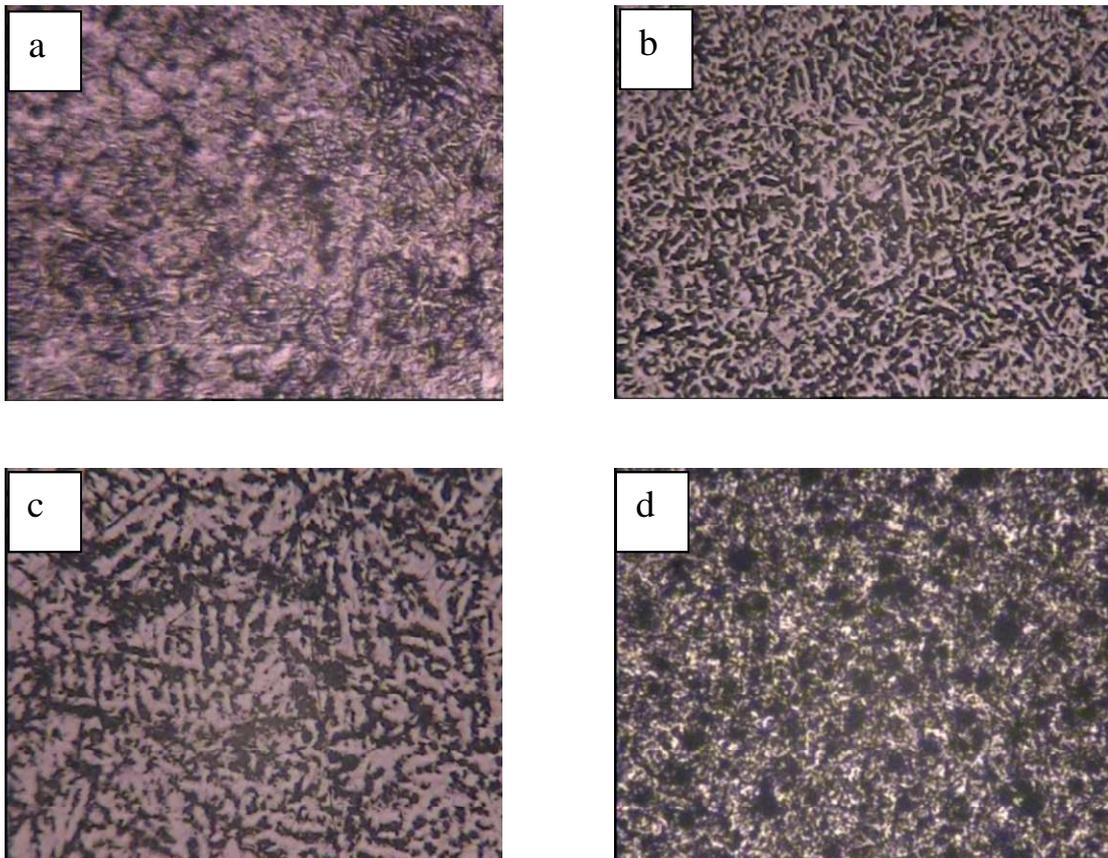


Рисунок 2.15 – Микроструктуры (x500) цинкового сплава Zn0.5Al (a), содержащего по 0.1 мас.% хрома (b), марганца (c) и молибдена (d)

Таким образом, на основании проведенные исследования изложены экспериментальные результаты исследования влияние легирующей добавки хрома, марганца и молибдена на анодное поведение эвтектоидного сплава Zn0.5Al, в кислых (рН=1: 0.1н, 2: 0.01н, 3: 0.001н), нейтральных (рН=7: 3%, 0.3%, 0.03%) и щелочных (рН=10: 0.001н, 11: 0.01н, 12: 0.1н) средах электролитов HCl, NaCl и NaOH. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки электродного потенциала – 2 мВ/с выявлено, что для всех образцов сплавов системы Zn0.5Al-Cr (Mn, Mo) в кислых и щелочных средах наблюдается смещение электрохимических потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в область отрицательных значений. Однако, добавки легирующего металла (0.01÷0.1% Cr, Mo) способствуют смещению установленных электрохимических потенциалов цинкового сплава в сторону положительных значений, в нейтральной среде. Данная зависимость обуславливается кинетикой анодного растворения сплавов по мере формирования защитной окисной плёнки на их поверхности. Обусловлено зависимость состояние пассивности поверхности исследуемых сплавов от стационарного потенциала коррозии и времени наблюдения во всех исследованных средах. Установлено, что при добавлении хрома, марганца и молибдена различной концентрации в цинковом сплаве Zn0.5Al наблюдается повышение анодной устойчивости сплавов к электрохимической коррозии, особенно в кислой (0.001н), нейтральной (0.03%) и щелочной (0.001н) среде электролитов HCl, NaCl и NaOH. Показано благоприятное влияние хрома, марганца и молибдена (0.01÷0.1 мас.%) на анодное поведение базового цинкового сплава Zn0.5Al (в 2–3 раза уменьшается скорость коррозии), соответственно в диапазоне рН среды от 3 до 10. Указанные составы разработанных сплавов рекомендуются как анодных покрытий и литых коррозионностойких протекторов для защиты различных конструкций и изделий из углеродистых сталей от коррозионного или эрозионного разрушения.

ГЛАВА 3. ОКИСЛЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методики исследования окисление сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления

Развитие науки и техники привело к широкому проникновению в нашу жизнь металлов и сплавов, зачастую эксплуатирующихся в крайне жёстких условиях, например, работающих при высоких температурах и агрессивной коррозионной среды. Поэтому, вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах, вследствие которого изменяются их свойства, являются ключевыми в современном материаловедении. Следовательно, испытания высокотемпературного окисления многокомпонентных металлических сплавов, в атмосфере воздуха, безусловно, представляет особый интерес к науке и технике. Следовательно, высокотемпературное окисление, являясь основой газовой коррозии, сложным процессом определяет законы роста оксидных пленок на сплавах. Окисляющим газом в воздушной среде, кроме кислорода могут и быть углерод и серосодержащие газы. При разрушении оксидных пленок ускоряется окисление сплавов [115-117].

Цинк-алюминиевые сплавы широко используются в различных областях техники. В связи с чем, изучению их различных свойств посвящено нескольких работ для различных целей эксплуатационного назначения [118-122]. Также имеются данные о кинетике окисления цинка и сплавов на его основе кислородом воздуха [21-24, 71, 72]. Особенно, в работе [102] изучены высокотемпературное окисление цинкового эвтектического сплава $Zn_{5}Al$ с различным содержанием хрома, марганца и молибдена, которые как близки по составу объекта нашего исследования цинкового эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом, так и в одинаковых условиях испытаний. Следовательно, в работе [102] показано о положительное влияние переходных металлов (Cr, Mn, Mo) на физико-химические свойства цинкового эвтектического сплава $Zn_{5}Al$. В связи с чем,

в данном исследовании сосредоточено на цинковом эвтектоидном сплаве Zn0.5Al и легирование сплава с хромом, марганцем и молибденом в количествах концентрации 0.01-1.0 мас. %.

Образцы сплава для исследования из полученных сплавов (в пр. 2.1 подробно описано о синтезе сплавов) на установке электроэрозионной резки отрезали образцы диаметром 8 и длиной 4 мм. Затем образцы шлифовали наждачной бумагой для удаления поверхностного слоя, загрязненного примесями при резке и обезжиривали в течение 10-15 с в 10%-ном растворе NaOH. Навеска образца составляла 1.25 г, что обеспечивает погрешность определения изменения массы $\pm 0.5\%$.

Методом термогравиметрии исследовали взаимодействие с кислородом воздуха цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в интервале температур 523–623 К в твердом состоянии. Термогравиметрическое исследование проводили на установке [117, 123], состоящей из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000–1200⁰ С в окислительной среде до постоянного веса. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и для получения информации о составе фаз изучали ее методом рентгенофазового анализа [124-126]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием медного $K\alpha$ -излучения. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3–4 капли спирта. Затем каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счетчика аппарата и определяли продуктов окисления исследованных сплавов.

3.2. Окисление цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома, в твердом состоянии [4-А]

Исследование окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, в количествах концентрации 0.01-1.0 мас.% проводили методом термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов в изотермических условиях. Окисление сплавов изучали в атмосфере воздуха при температурах 523, 573 и 623 К.

Кинетические кривые окисления сплава Zn0.5Al, легированного хромом различной концентрации представлены на рисунках 3.1 и 3.2. С увеличением температуры удельная привес всех образцов (g/s) возрастает в наблюдаемой времени (t). В первые 10-12 минут окисления сплавов протекает наиболее интенсивно и носит прямолинейный характер, что свидетельствует о том, что защитные свойства образующейся тонкой оксидной пленки на поверхности исследуемых образцов сплавов не проявляются на ранних стадиях процесса окисления. Дальнейшее выдерживание образцов сплавов при указанных температурах приводит к формированию плотного защитного оксидного слоя, состоящего из оксидов цинка, алюминия и хрома, который способствует торможению процесса окисления.

Приведенные кривые процесса окисления (рисунки 3.1, 3.2) указывают на то, что процесс окисления исследуемых сплавов не подчиняется параболическим законом роста оксидной пленки в выбранном температурном интервале исследования. Дальнейшее увеличение времени окисления сплавов до 60 мин (в данном случае на кривых процесса окисления показано только 30 минут) не приводит к дальнейшему окислению сплавов и, соответственно, к росту их удельной массы, и в этих условиях оксидная пленка обладает достаточно хорошими защитными свойствами. Следовательно, кинетические кривые приобретают гиперболический вид, что свидетельствует нелинейность квадратичных кривых зависимостей $(g/s)^2 - t$ (рисунок 3.3) и аналитических зависимостей $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 4$ (таблица 3.1).

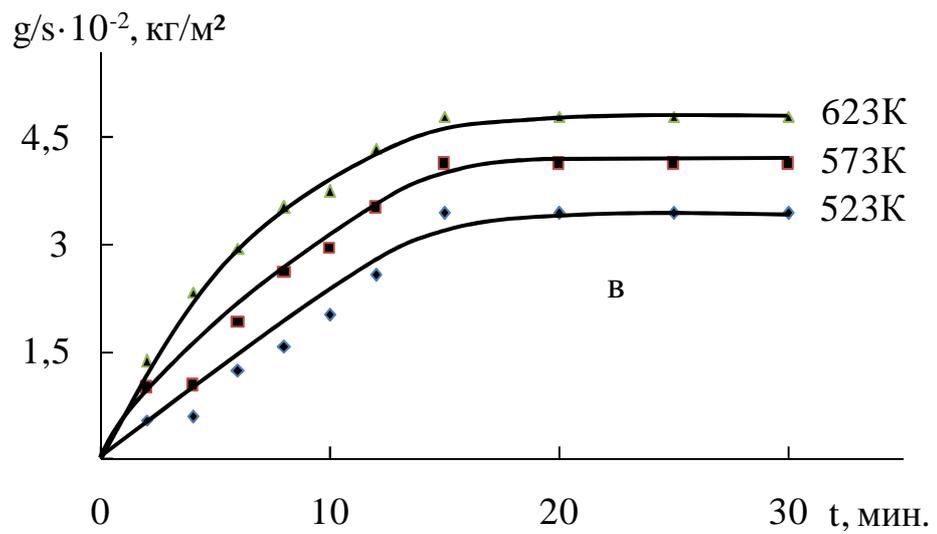
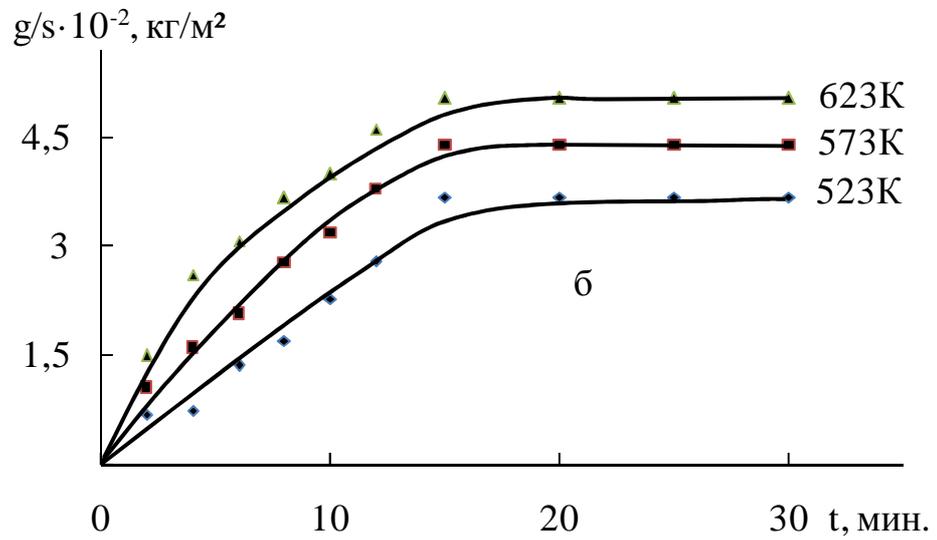
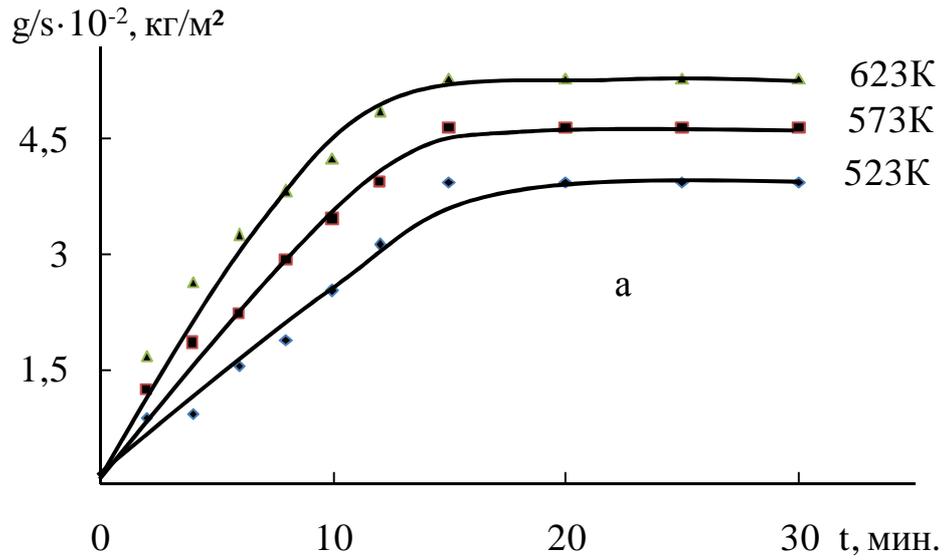


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al (а), легированного хромом, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

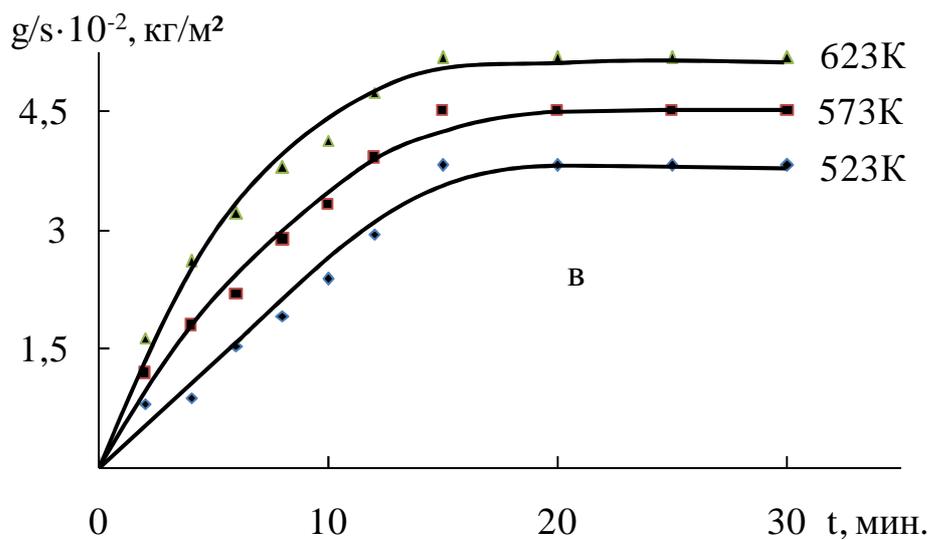
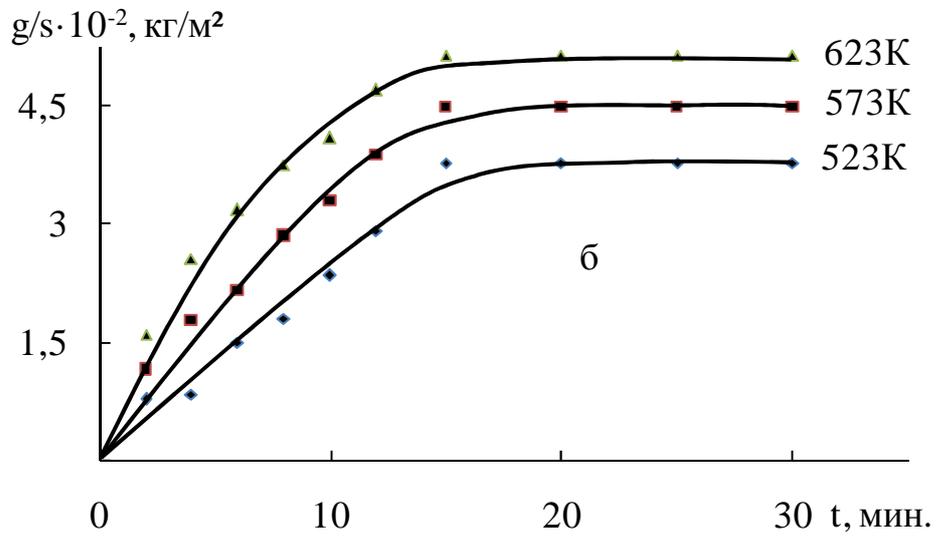
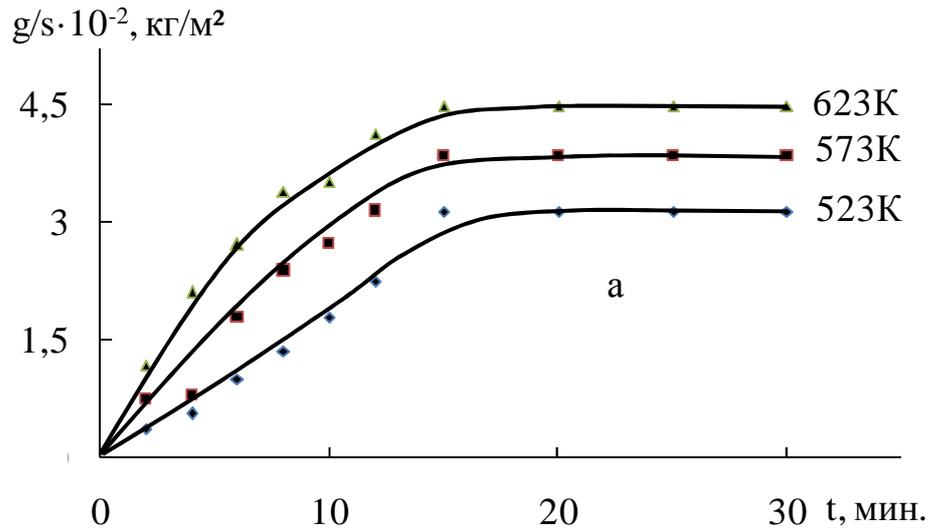


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного хромом, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

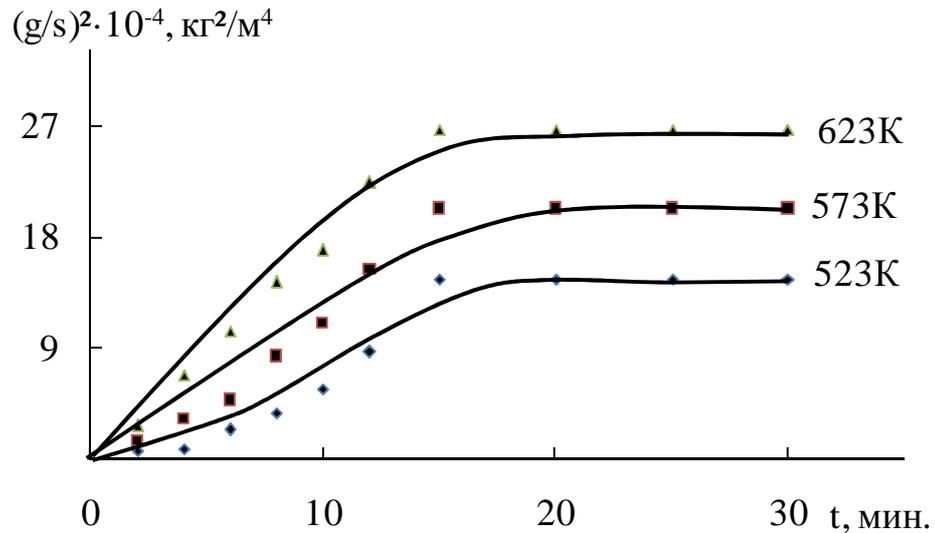


Рисунок 3.3 – Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного 1.0 мас.% хромом

Таблица 3.1 – Уравнения математической обработки кинетических кривых окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного 1.0 мас.% хромом

Добавки хрома в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности R^2 , %
0.0	523	$y = -0.000x^4 - 0.000x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.011x^3 + 0.237x^2 - 0.249x$	0.994
	573	$y = -0.000x^4 - 0.014x^3 + 0.272x^2 - 0.697x$	0.991
	623	$y = -0.000x^4 - 0.018x^3 + 0.303x^2 - 0.905x$	0.988

Установленные из кинетических кривых процесса окисления сплавов (вычислением по касательным, проведенным от начала координат к кривым) минимальные значения истинной скорости окисления и рассчитанные (по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$) максимальные

величины эффективной энергии активации процесса окисления соответствуют цинк-алюминиевым сплавам, содержащим 0.01; 0.05 и 0.1 мас.% хрома. Легирующие добавки 0.5 и 1.0 мас.% хрома также способствуют несколько уменьшению окисляемости базового цинкового сплава Zn0.5Al (рисунок 3.4, таблица 3.2).

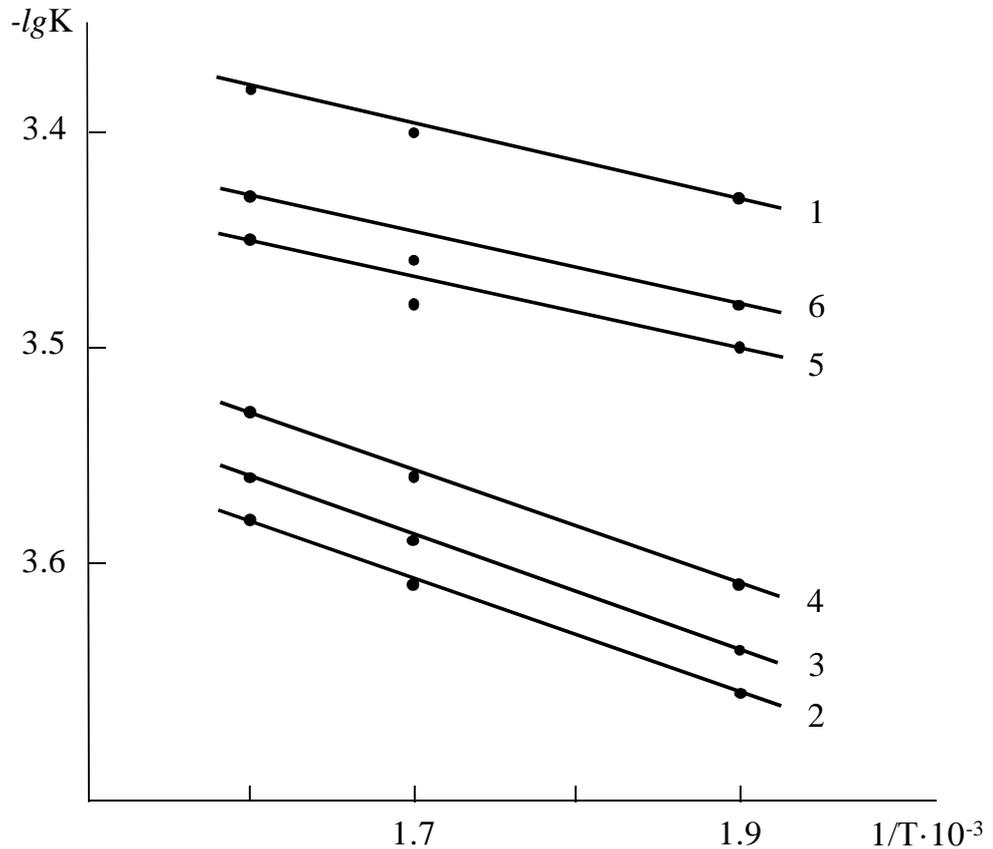


Рисунок 3.4 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для цинкового сплава Zn0.5Al (1), легированного хромом, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

Истинная скорость окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 0.01 мас.% хромом изменяется от 3.91 до 2.45 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, а величина эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне 168.4÷187.7 кДж/моль, при температуре 573 К. Значения данных величин для всех образцов сплавов от роста легирующей добавки (0.01-1.0 мас.%) хрома в цинковом эвтектоидном сплаве Zn0.5Al изменяется от 3.91 до 3.42 $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ и от 168.4 до 172.4 кДж/моль, соответственно скорость окисления и энергия активации сплавов при температуры 573 К (таблица 3.2).

Таблица 3.2 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al с хромом, в твёрдом состоянии

Добавки Cr в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($K, 10^{-4}$), $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$	Эффективная энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	2.16	187.7
	573	2.45	
	623	2.60	
0.05	523	2.25	185.2
	573	2.56	
	623	2.71	
0.1	523	2.46	181.0
	573	2.75	
	623	2.91	
0.5	523	3.13	176.5
	573	3.27	
	623	3.58	
1.0	523	3.28	172.4
	573	3.42	
	623	3.73	

С увеличением концентрации хрома в количествах 0.01-0.1 мас.% величины эффективной энергии активации повышаются, и скорость окисления сплавов снижается. Большие добавки (0.5 и 1.0 мас.%) хрома по сравнению с малыми добавками (0.01-0.1 мас.%) хрома, соответственно в цинковом эвтектидном сплаве обладают повышенное значение скорости окисления и меньшее значение энергии активации, но в итоге не превышают

окисляемость базового цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (таблица 3.2). По-видимому, оксиды легирующего компонента по сравнению с оксидом цинка имеют высокие значения энтальпия образования и вследствие этого значительно защищают поверхность сплавов от окисления.

Кинетические кривые процесса окисления сплавов системы $Zn-Al-Cr$ характеризуются монотонным снижением истинной скорости окисления и повышением эффективной энергии активации при содержании легирующего компонента в базовом сплаве $Zn_{0.5}Al$ до 0.1 мас.%. Однако, добавки 0.5 и 1.0 мас.% хрома несколько увеличивают склонность к окислению базового сплава, но последние по абсолютной величине не превышает окисляемость базового сплава $Zn_{0.5}Al$ (рисунок 3.5).

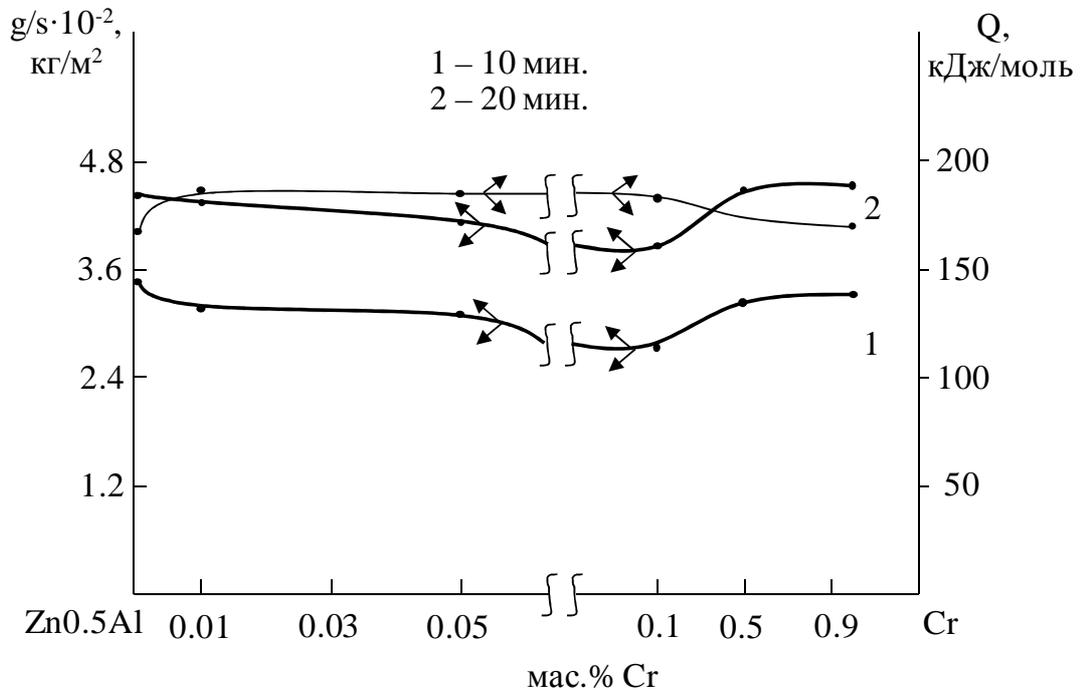


Рисунок 3.5 – Изохронны окисления (573 К) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием хрома

Состав продуктов окисления исследуемых сплавов определяли методом рентгенофазового анализа. Результаты, показанные на штрихрентгенограммы продукты окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного 0.5 мас.% хромом, подтверждают, что продукты окисления сплавов состоят из оксидов ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 и $ZnO \cdot Cr_2O_3$. (рисунок 3.6).

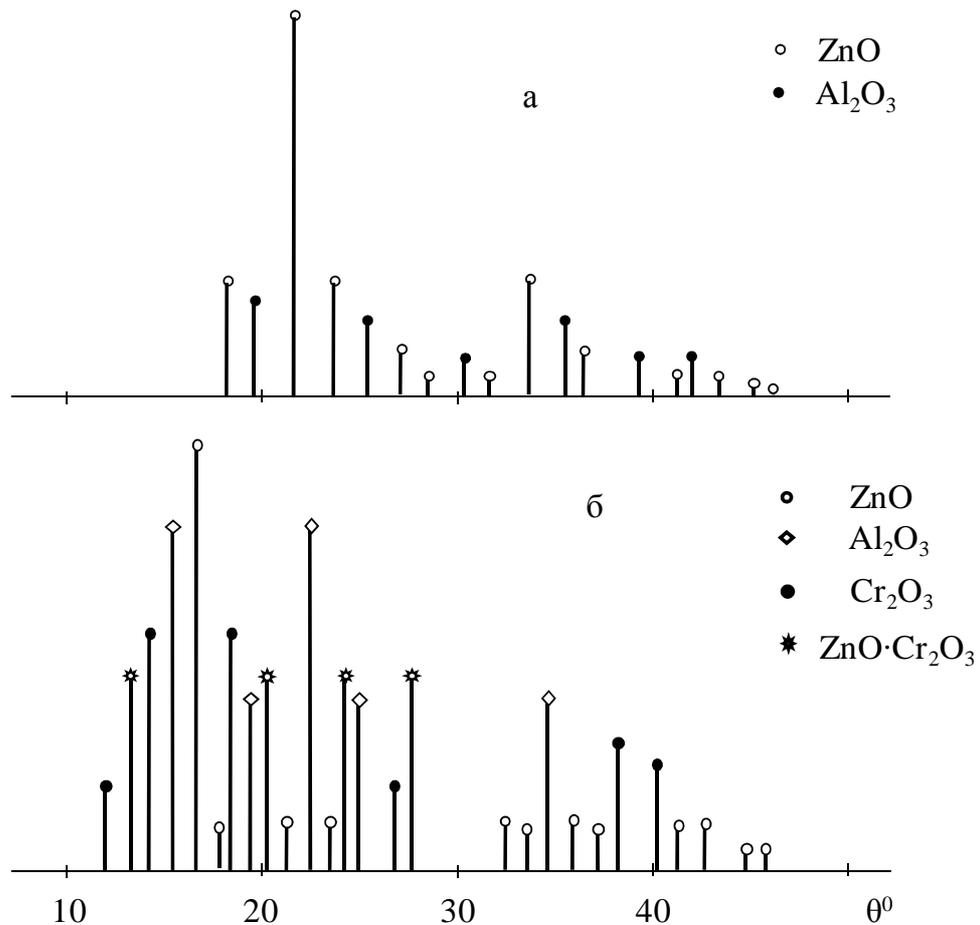


Рисунок 3.6 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава Zn0.5Al (а), легированного 0.5 мас.% хромом (б)

В целом, методом термогравиметрии исследовано взаимодействие с кислородом воздуха цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома, в интервале температур 523–623 К в твердом состоянии. При различных температурах определены значения скорости окисления базового сплава Zn0.5Al и сплава, легированного хромом, с кислородом газовой фазой. Поведение сплавов при исследованных температурах значительно отличается от окисления базового сплава Zn0.5Al. Определены кинетические параметры процесса окисления сплавов. Показано, что добавки хрома в пределах 0.01–0.1 мас.% значительно уменьшают окисляемость базового сплава Zn0.5Al. Рассчитана эффективная энергия активации сплавов.

3.3. Окисление цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием марганца, в твердом состоянии [8-А]

При изучении окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного марганцем различной концентрации было установлено, что процесс образования оксидных пленок на их поверхности начинается при низких температурах. По данным термического анализа построены кинетические кривые изменения удельной массы образцы сплавов (g/s) в зависимости от времени взаимодействия (t) с кислородом газовой фазы и от температуры (рисунки 3.7, 3.8).

Все кинетические кривые имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 5–15 минут с последующим замедлением процесса. В это время по мере активного окисления сплавов рост удельной массы подчиняется линейному закону. Для всех сплавов отмечается увеличение скорости процесса окисления в начальном этапе с повышением температуры (рисунки 3.7, 3.8).

По мере образования прочной оксидной пленки на поверхности образцов, происходит изменение характера окислительного процесса с линейного на гиперболический (рисунки 3.7-3.9). Следовательно, данная зависимость подтверждается того факт о нелинейности квадратичных кривых окисления $(g/s)^2 - t$ (рисунок 3.9) согласно уравнению $(y=Kt^n)$ математической обработки кривых окисления сплавов (таблица 3.3). Далее, скорость реакции окисления резко уменьшается, и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30 мин. Взаимодействие цинкового сплава Zn0.5Al, легированного марганцем, с кислородом газовой фазой при исследованных температурах значительно отличается от окисления базового сплава Zn0.5Al: для кривых окисления легированных сплавов характерна определенная высота уровня, при которой начинает происходить замедление скорости процесса окисления. С повышением содержания марганца соответственно меняется угол наклона кривых. Максимальной высотой обладают сплавы, содержащие 0.5–1.0 мас.% марганца. Их окисление

происходит по механизму тонких пленок, и уже при небольших толщинах начинают проявляться их защитные свойства. Эти свойства обусловлены минимальной концентрацией вакансий в образуемом слое, по которым происходит перенос окислителя (воздух) к поверхности реагирования (рисунки 3.7-3.9).

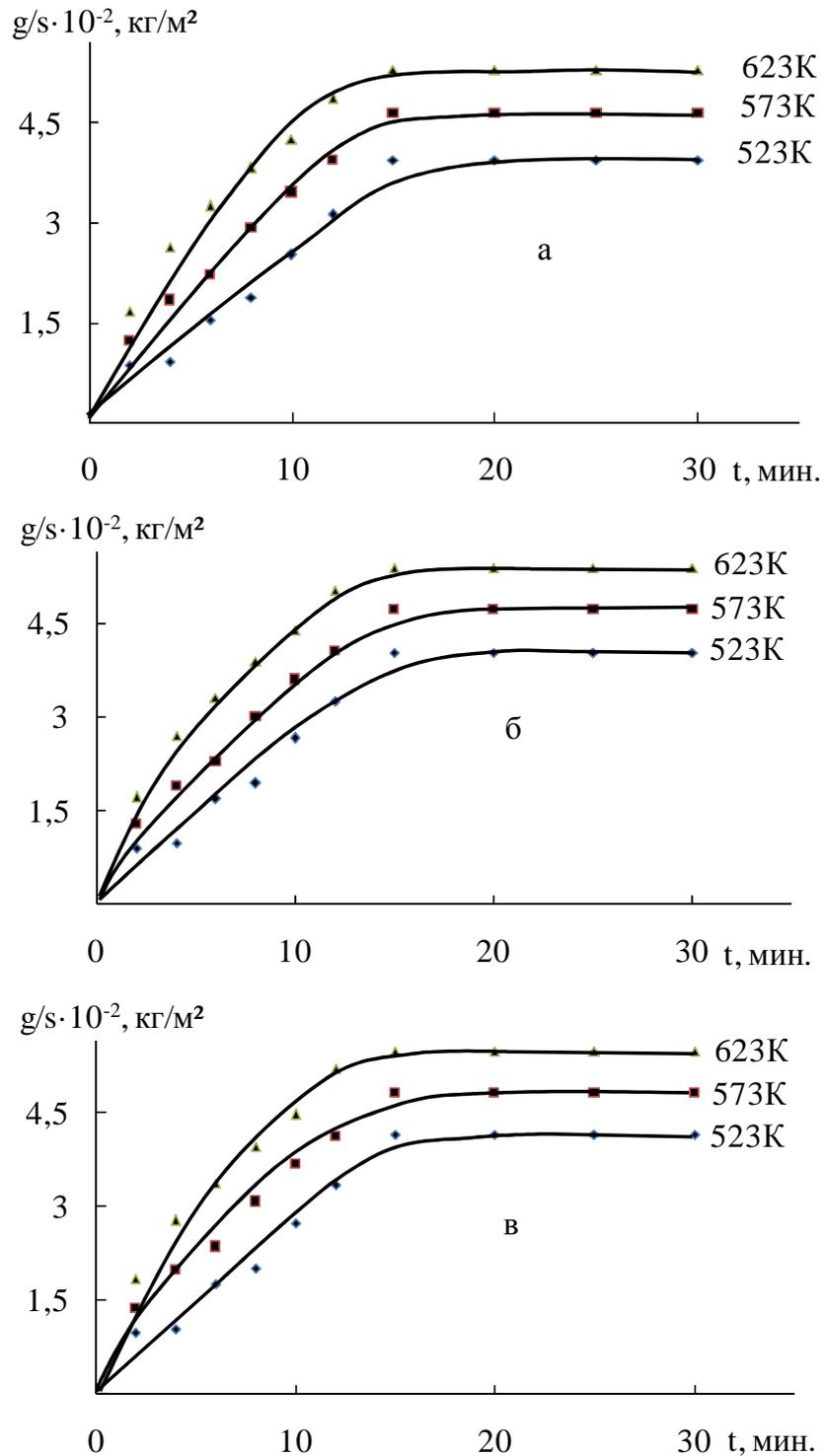


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al (а), легированного марганцем, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

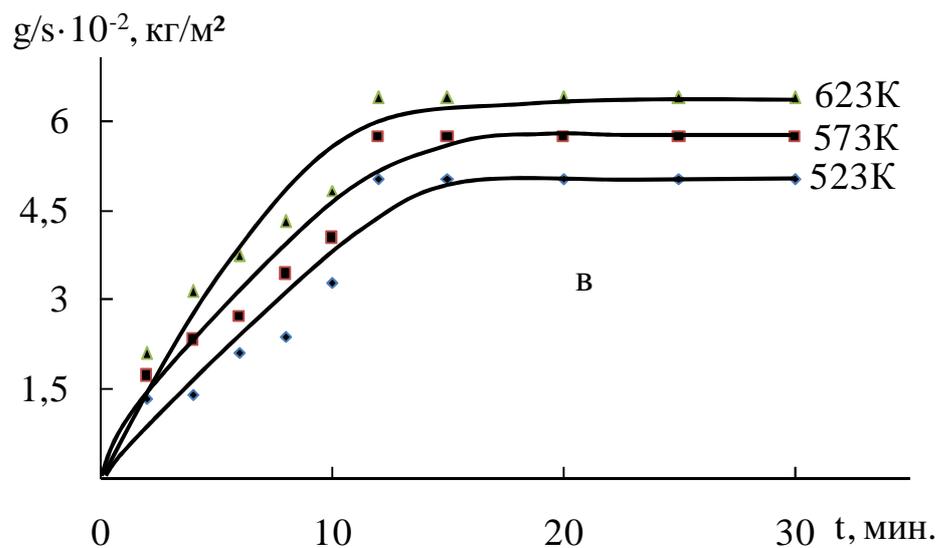
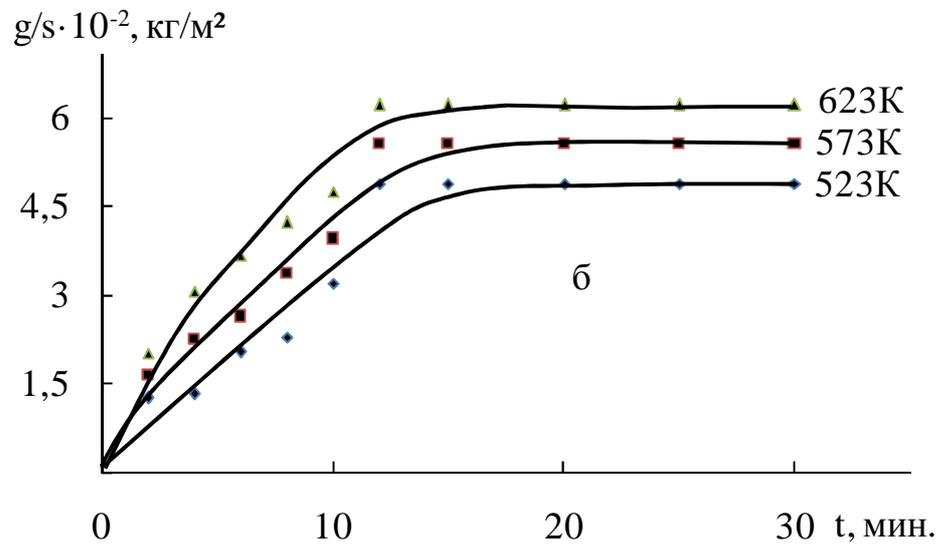
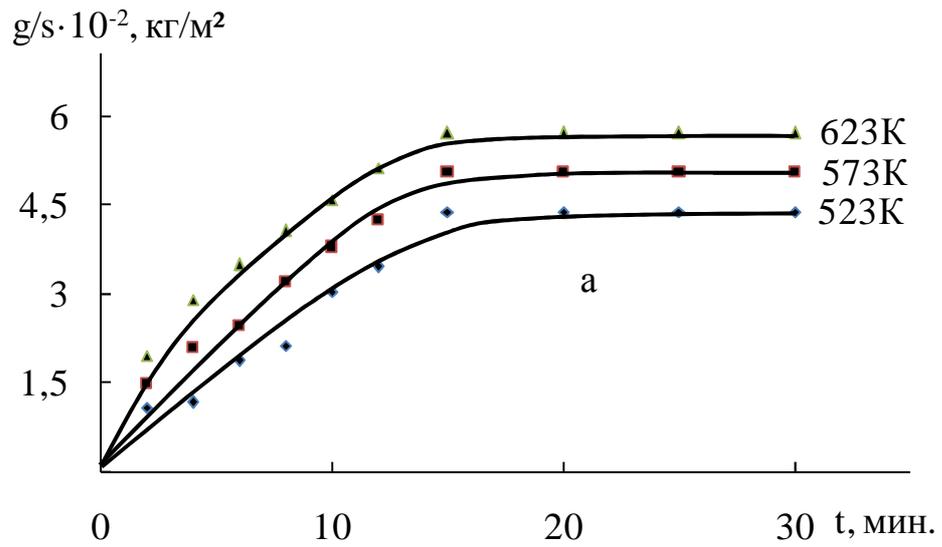


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного марганцем, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

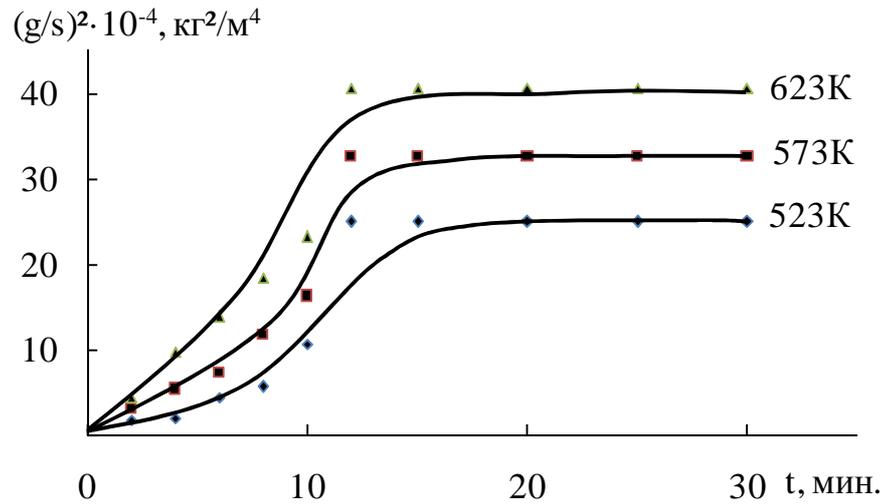


Рисунок 3.9 – Квадратичные кривые процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 1.0 мас.% марганцем

Таблица 3.3 – Уравнения математической обработки кривых процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 1.0 мас.% марганцем

Добавки марганца в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности $R^2, \%$
0.0	523	$y = -0.000x^4 - 0.000x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.258x^2 - 0.265x$	0.989
	573	$y = -0.000x^4 - 0.028x^3 + 0.291x^2 - 0.715x$	0.990
	623	$y = -0.000x^4 - 0.031x^3 + 0.324x^2 - 0.933x$	0.993

Для всех исследуемых образцов были рассчитаны кинетические параметры окисления, представленные в таблице 3.4. Значение скорости окисления базового сплава Zn0.5Al и образцов, легированных марганцем, при температурах 523, 573 и 623 К составляет соответственно от $3.68 \cdot 10^{-4}$ до $5.13 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ в зависимости от содержания марганца.

Таблица 3.4 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al с марганцем, в твердом состоянии

Добавки Mn в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления ($K, 10^{-4}$), $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$	Эффективная энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	3.77	161.8
	573	4.00	
	623	4.31	
0.05	523	3.88	159.0
	573	4.07	
	623	4.45	
0.1	523	4.02	154.5
	573	4.28	
	623	4.74	
0.5	523	4.25	150.7
	573	4.57	
	623	5.04	
1.0	523	4.34	147.3
	573	4.66	
	623	5.13	

Кривые процесса окисления в координатах $\lg K-1/T$ представлены прямыми линиями (рисунок 3.10). Наибольший угол наклона, по которым была рассчитана эффективная энергия активации исследуемых сплавов, имеет базовый сплав.

Кинетические кривые окисления сплавов Zn0.5Al-Mn характеризуются монотонным повышением скорости окисления и снижением энергии активации при содержании марганца в цинковом сплаве Zn0.5Al до 0.1 мас.%. Добавки 0.5 и 1.0 мас.% марганца заметно увеличивают склонность к окислению цинкового сплава Zn0.5Al (рисунок 3.5).

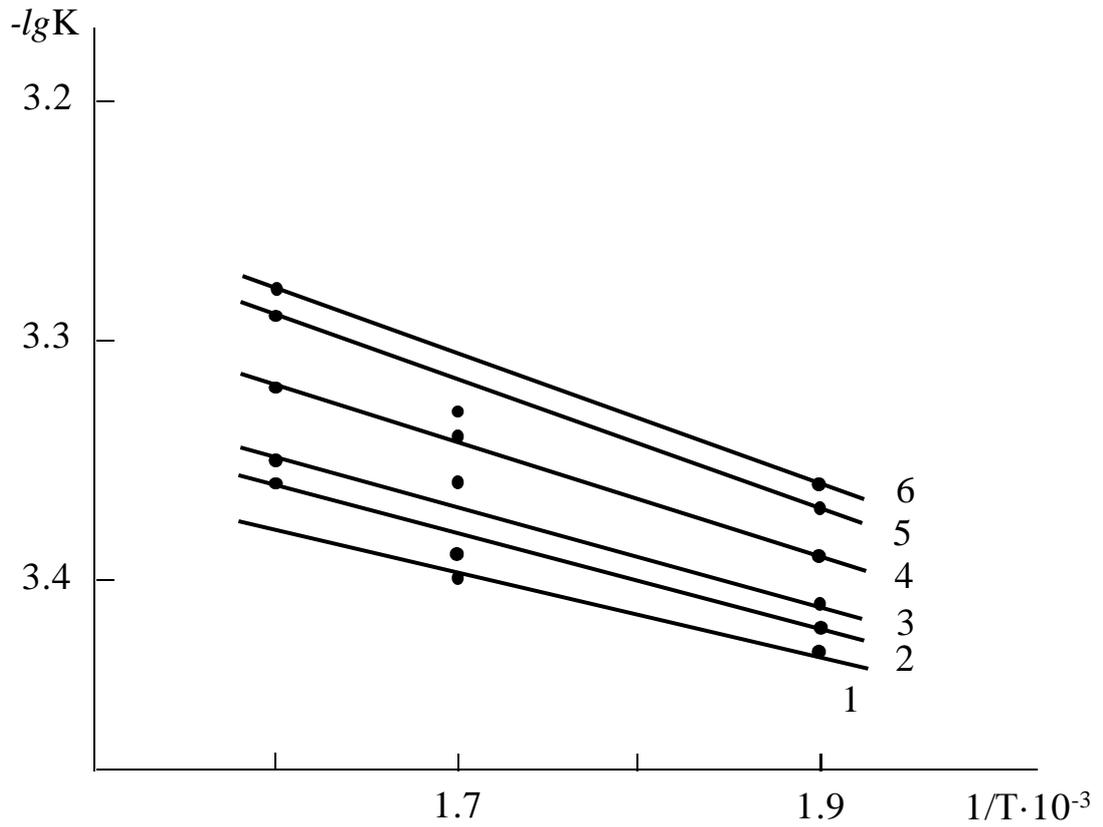


Рисунок 3.10 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), легированного марганцем, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

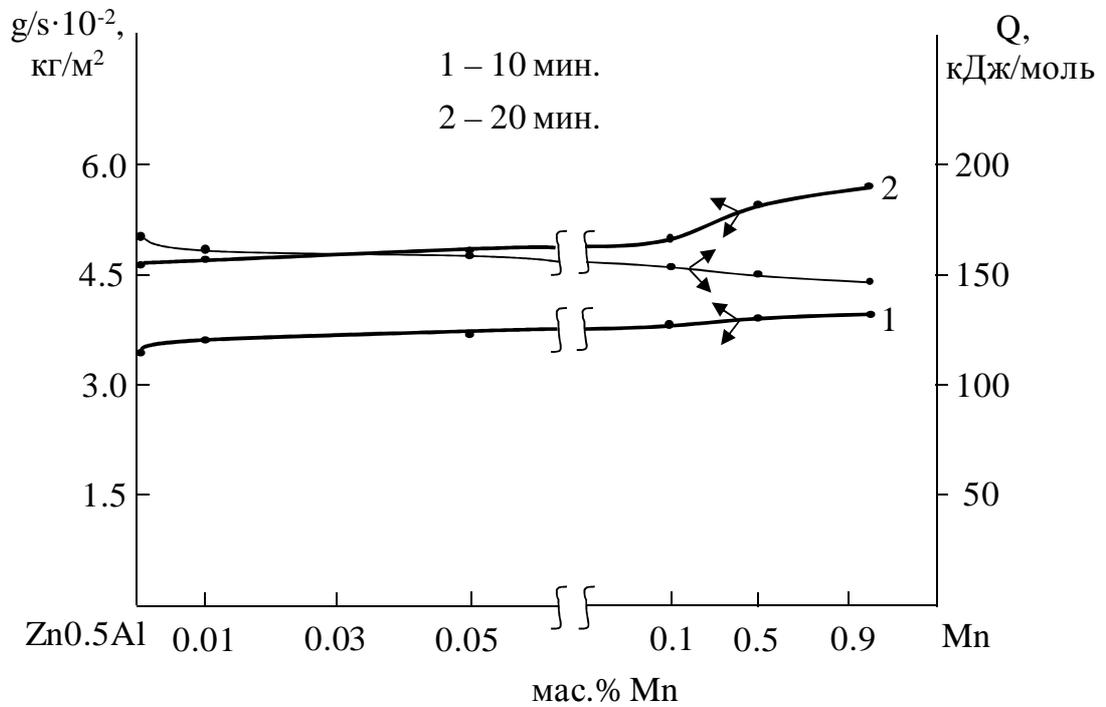


Рисунок 3.11 – Изохронны окисления (573 К) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием марганца

С учетом того, что все компоненты состава сплавов относятся к активным металлам, то при окислении алюминия образуется тонкая, но прочная оксидная пленка, защищающая поверхность реагирования от дальнейшего окисления, чего нельзя сказать об устойчивых оксидных пленках цинка и марганца. Приведенные данные указывают на повышение скорости окисления легированных марганцем сплавов по сравнению с базовым сплавом Zn0.5Al (таблица 3.4). Следовательно, методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 0.5 мас.% марганца. Установлено, что при окислении образуются смеси оксидов цинка, алюминия и марганца (рисунок 3.12).

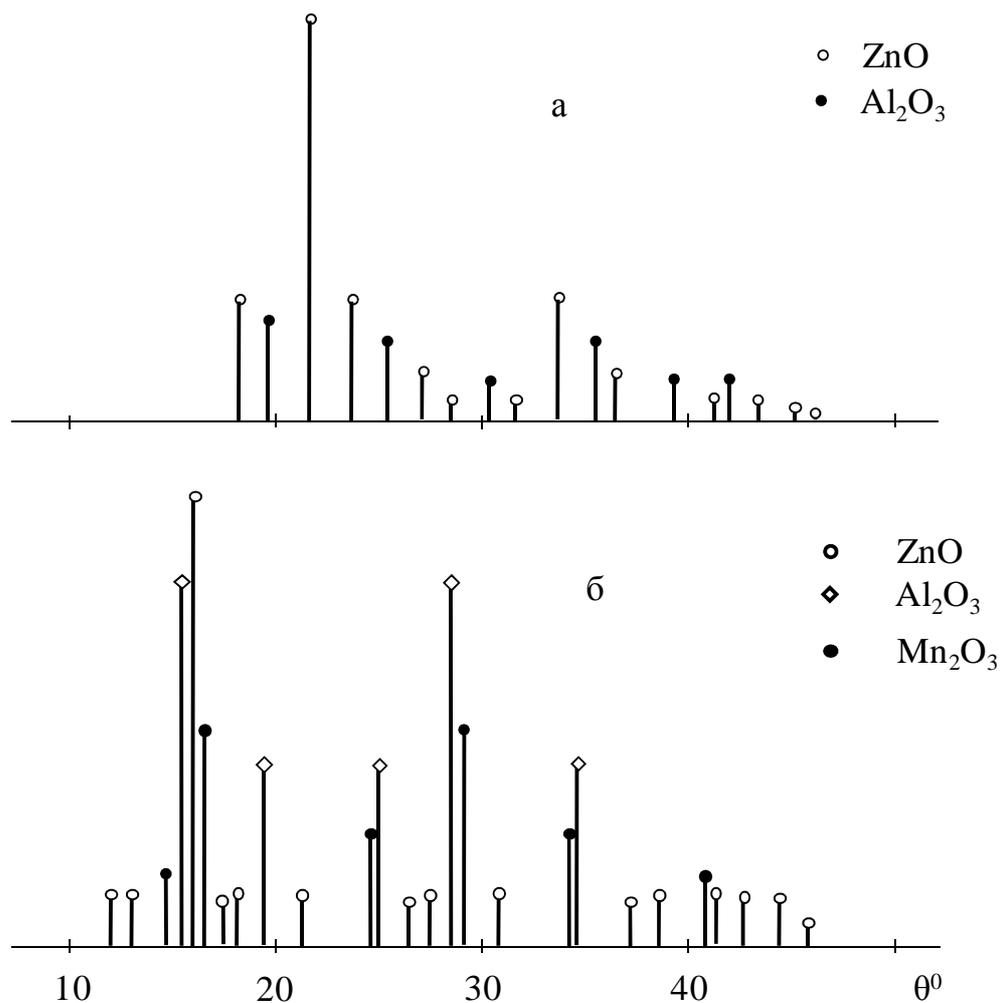


Рисунок 3.12 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 0.5 мас.% марганцем

3.4. Окисление цинкового сплава Zn0.5Al с различным содержанием молибдена, в твердом состоянии [3, 6-А]

Термогравиметрическое исследование влияния легирующей добавки молибдена на кинетику окисления сплава Zn0.5Al, в атмосфере воздуха проводилось при температурах 523, 573 и 623 К. С повышением температуры удельная масса всех образцов (g/s) возрастает в зависимости от времени (t). Сначала процесс окисления исследованных сплавов интенсивно протекает до 12 мин по линейному закону. Затем, по мере проявления защитной способности оксидной пленки линейная зависимость переходит в гиперболу. Следовательно, при окислении сплавов наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной плёнки, которая при $t = 30$ мин полностью предотвращает процесс окисления. По мере роста толщины оксидной пленки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растёт. Добавки молибдена в количествах до 0.1 мас.% благоприятно влияют на окисляемость цинкового сплава Zn0.5Al. Дальнейшее увеличение концентрации молибдена до 1.0 мас.% повышает окисляемость исходного цинкового сплава (рисунки 3.13 и 3.14).

В таблице 3.5 приведены результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости $(g/s)^2-t$ для цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 0.5 мас.% молибденом (рисунок 3.15). Характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости, так как в уравнении $y = Kx^n$ значение n изменяется от 2 до 4 (таблица 3.5).

Сплавы, содержащие 0.01–0.1 мас.% молибдена характеризуются наибольшим значением эффективной энергии активации по сравнению со сплавом Zn0.5Al. Истинная скорость окисления данных сплавов изменяется от 3.91 до $2.85 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), а величины эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне 168.4–183.5 кДж/моль, при температуре 573 К. Дальнейшее легирование цинкового Zn0.5Al молибденом в количествах 0.5 и 1.0 мас.% нецелесообразно, поскольку несколько повышает окисляемость исходного цинкового сплава Zn0.5Al (таблица 3.6).

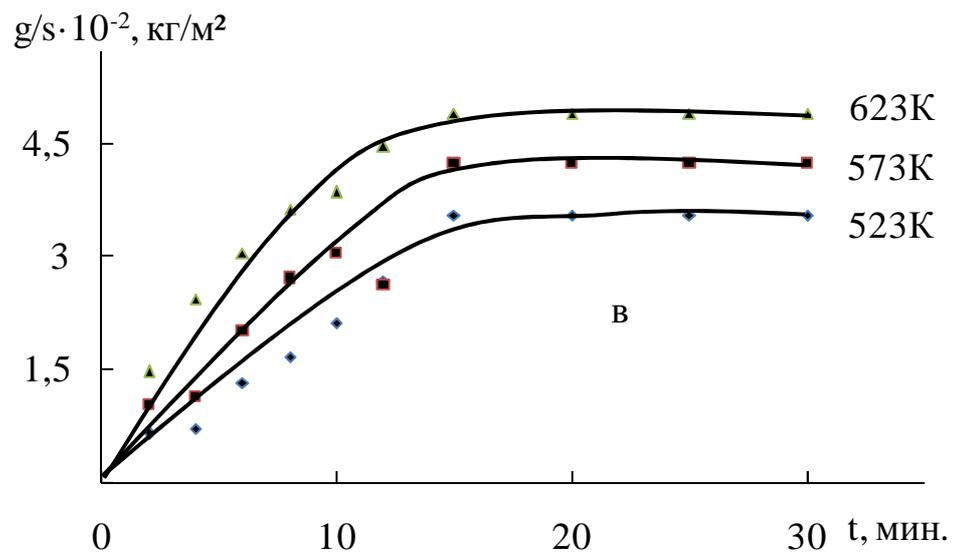
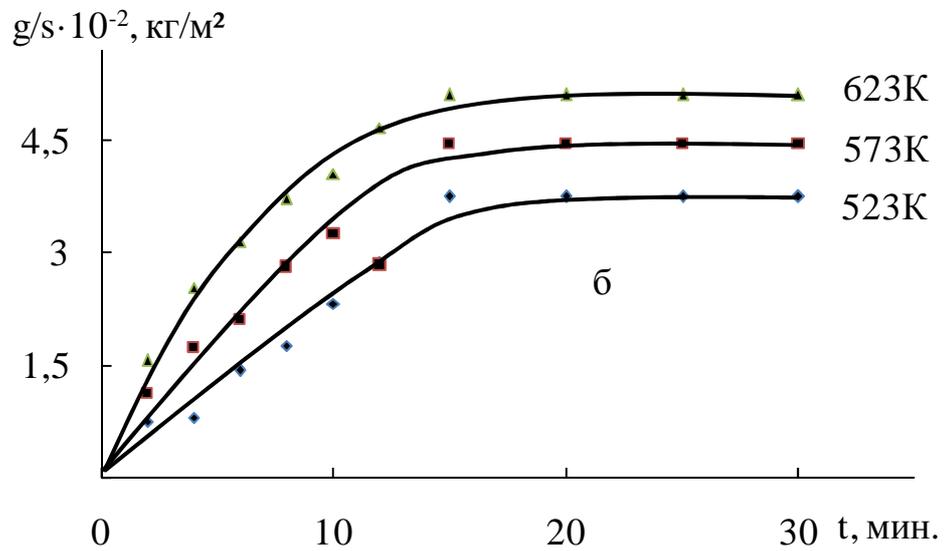
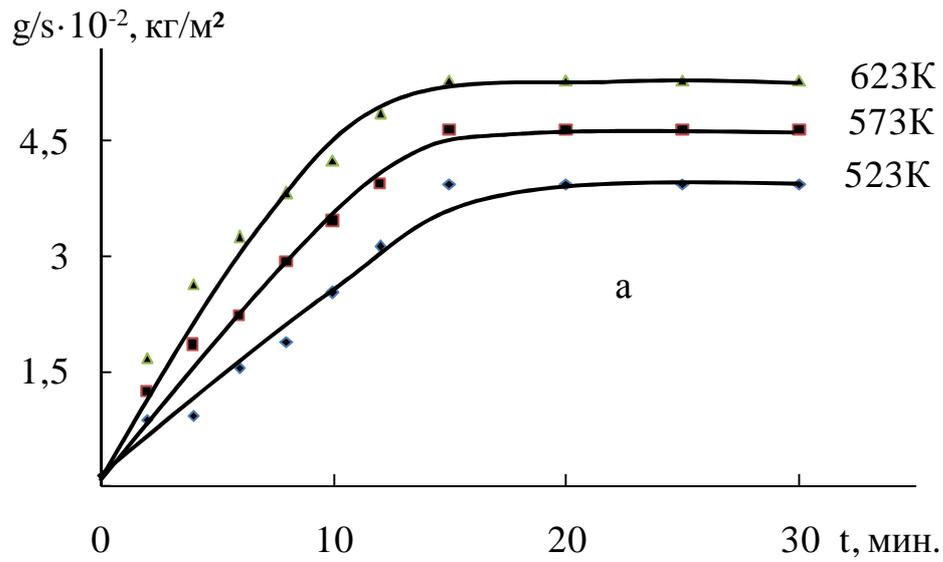


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al (а), легированного молибденом, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

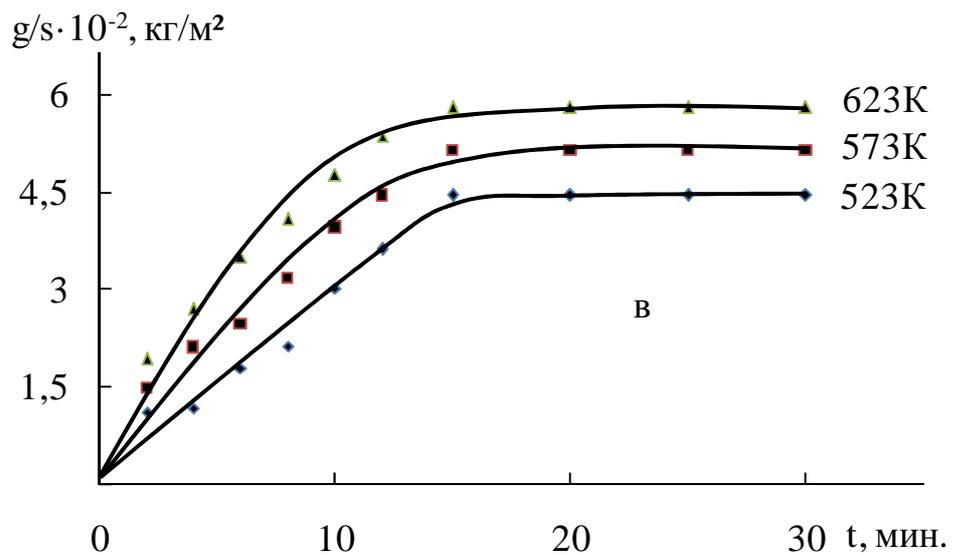
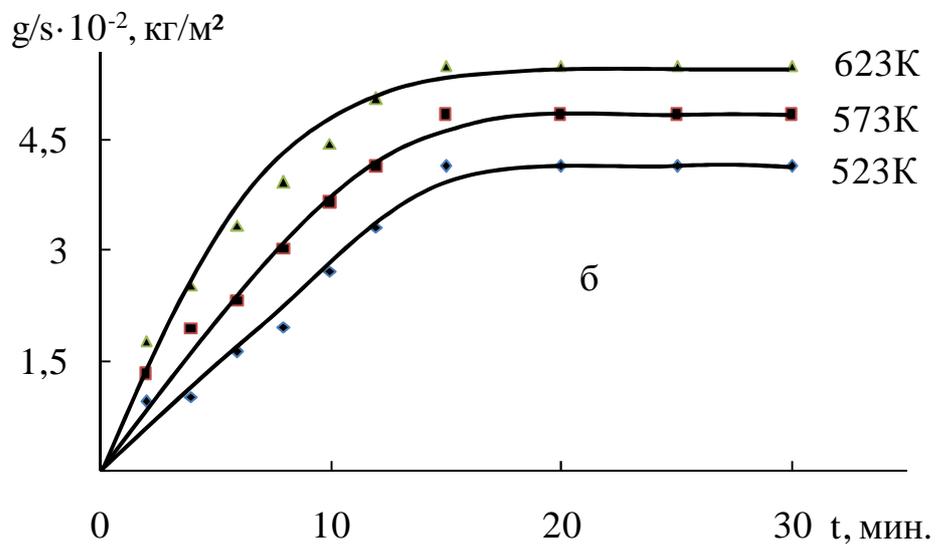
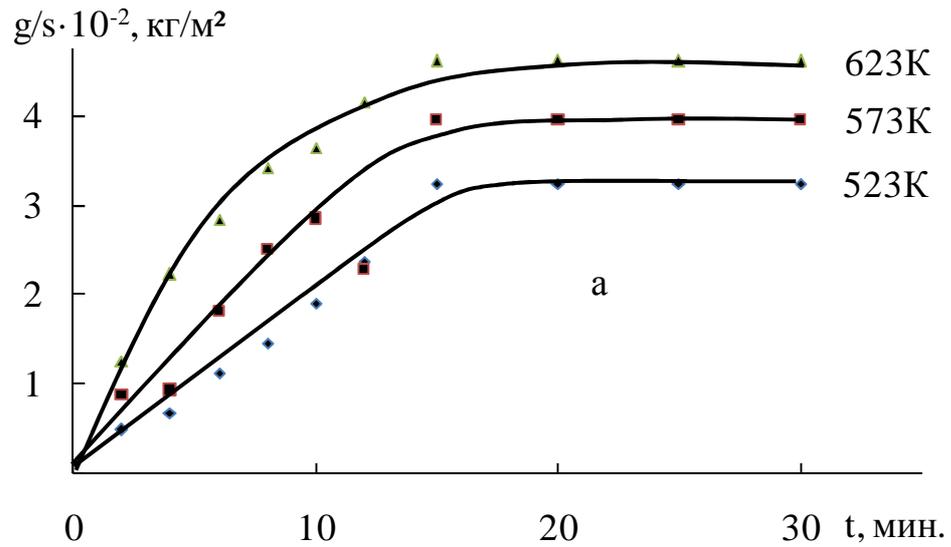


Рисунок 3.14 – Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного молибденом, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

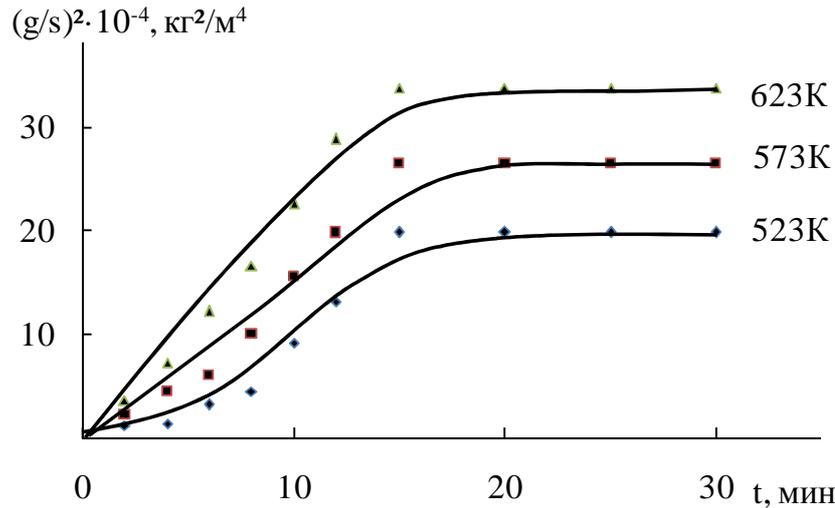


Рисунок 3.15 – Квадратичные кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 1.0 мас.% молибденом

Таблица 3.5 – Уравнения математической обработки кривых процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного молибденом

Добавки Мо в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности R ² , %
0.0	523	$y = -0.000x^4 - 0.000x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.017x^3 + 0.333x^2 - 0.304x$	0.993
	573	$y = -0.000x^4 - 0.019x^3 + 0.342x^2 - 0.738x$	0.990
	623	$y = -0.000x^4 - 0.021x^3 + 0.353x^2 - 0.965x$	0.986

Результаты исследования показывают, что легирование цинкового сплава Zn_{0.5}Al молибденом (в диапазоне 0.01-0.1 мас.%) способствует значительному уменьшению скорости окисления. С ростом температуры и по мере повышения легирующей добавки молибдена (0.5 и 1.0 мас.%) отмечается увеличение окисляемости сплавов, а процесс протекает с диффузионными затруднениями в оксидной плёнке (рисунок 3.16).

Таблица 3.6 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с молибденом, в твердом состоянии

Добавки Mo в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления K , 10^{-4} , $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$	Эффективная энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	3.10	175.2
	573	3.24	
	623	3.54	
0.05	523	2.93	178.7
	573	3.04	
	623	3.30	
0.1	523	2.57	183.5
	573	2.85	
	623	3.03	
0.5	523	3.86	160.3
	573	3.98	
	623	4.47	
1.0	523	4.15	148.6
	573	4.48	
	623	4.95	

В целом, методом термогравиметрии исследована зависимость скорости окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ от содержания молибдена и температуры. Показано, что скорость окисления сплавов с ростом температуры и концентрации молибдена (до 0.1%) снижается (таблица 3.6). Получены полиномы кривых окисления сплавов и с их помощью установлено, что окисление протекает по гиперболическому механизму (рисунок 3.15). Рентгенофазовым анализом определено, что при окислении образуются смеси оксидов ZnO , Al_2O_3 , Mo_2O_3 и $ZnO \cdot Mo_2O_3$ (рисунок 3.17)

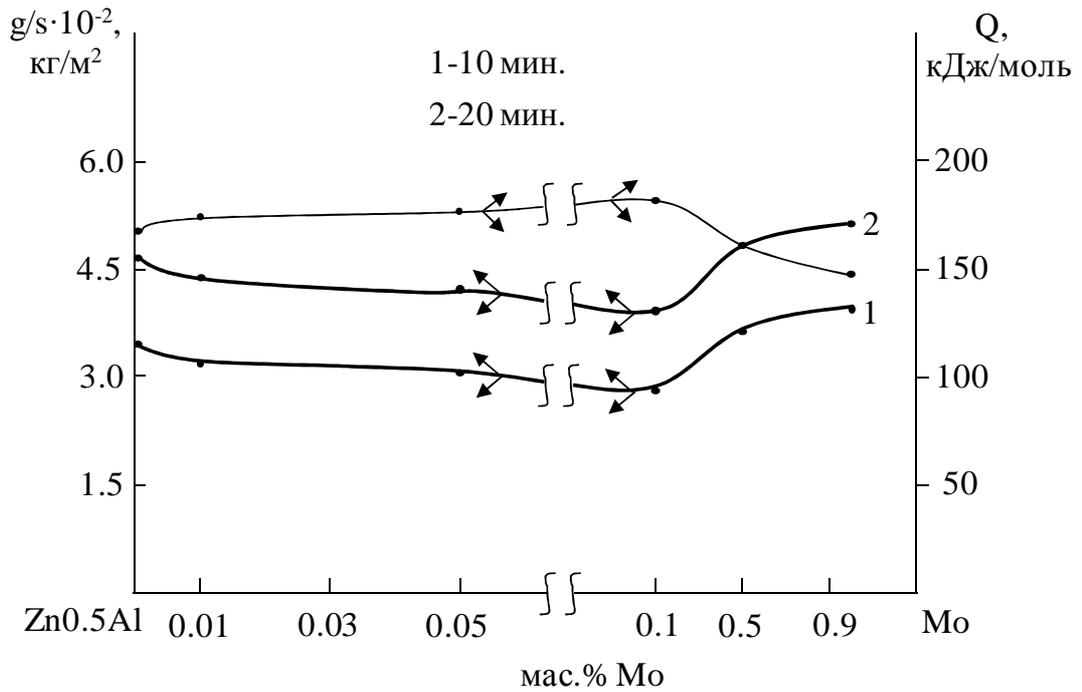


Рисунок 3.16 – Изохронны окисления (573 К) цинкового сплава Zn55Al с различным содержанием молибдена

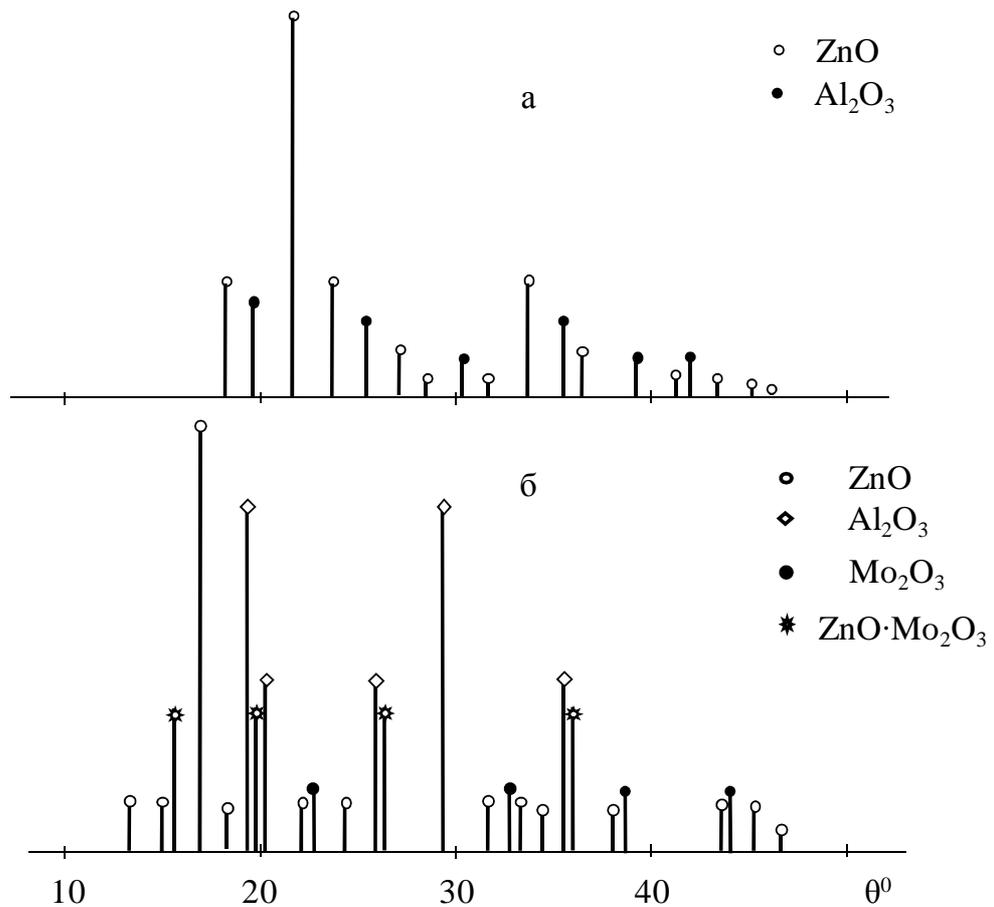


Рисунок 3.17 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 0.5 мас.% молибденом

3.5. Обсуждение результатов

Прогресс во многих областях науки, техники и особенно, технологии практически невозможен без необходимых справочных данных, используемых при постановке задач для исследований, проектирования и эксплуатации материалов и изделий. Это в большой мере относится и к материаловедению, где основными справочными данными являются свойства элементов.

Широкое использование Zn-Al сплавов в анодных протекторах и защитных покрытиях обусловлено их термической устойчивостью, высокой коррозионной стойкостью [1-7]. Введение третьего компонента приводит к изменению коррозионной стойкости гальфановых Zn-Al сплавов [21-24]. Для повышения коэффициента полезного использования анодных протекторов и покрытий из Zn-Al сплавов при защите от коррозии необходимо дополнительное легирование более электроотрицательными металлами [71, 72]. Поскольку, металлы, имеющие значительную электроотрицательность часто используют как легирующие добавки для смещения коррозионного потенциала металла – основы в область отрицательных потенциалов. Кроме того, в работе [102] сообщается о положительном влиянии переходных металлов (Cr, Mn, Mo) на физико-химические и коррозионно-электрохимические свойства эвтектического цинкового сплава Zn₅Al. Учитывая данную особенность, в качестве легирующего компонента эвтектоидного цинкового сплава Zn_{0.5}Al был выбран металлический хром, марганец и молибден в количествах концентрации 0.01-1.0 мас. %.

Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2 - t$ процесса окисления эвтектоидного цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного по 1.0 мас. % переходными металлами (Cr, Mn, Mo), кинетические кривые не укладываются на прямые линии и показывают, что процесс окисления сплавов не подчиняется закону роста оксидной пленки – параболу, а протекает по характеру гиперболу. О чём свидетельствуют результаты аналитической обработки квадратичных кривых окисления сплавов, которые

представлены в таблице 3.7 на примере цинковых сплавов Zn0.5Al-Cr (Mn, Mo). Кривые зависимости $(g/s)^2 - t$ подчиняются уравнению $y = Kt^n$, в котором n меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого сплава (рисунок 3.18).

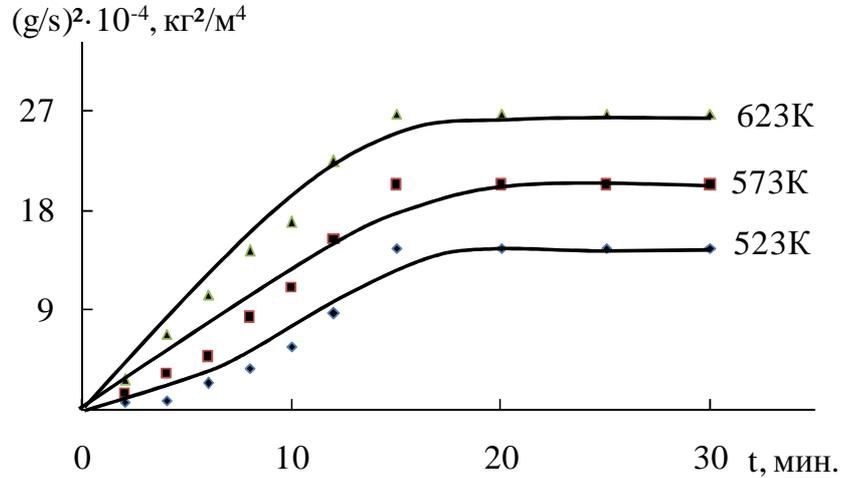


Рисунок 3.18 – Квадратичные кривые процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 1.0 мас.% хромом

Таблица 3.7 – Уравнения математической обработки кинетических кривых процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного по 1.0 мас.% хромом, марганцем и молибденом, в твердом состоянии

Добавки легирующего компонента в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции R, %
0.0	523	$y = -0.000x^4 - 0.000x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.000x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0 Cr	523	$y = -0.001x^4 - 0.011x^3 + 0.237x^2 - 0.249x$	0.994
	573	$y = -0.000x^4 - 0.014x^3 + 0.272x^2 - 0.697x$	0.991
	623	$y = -0.000x^4 - 0.018x^3 + 0.303x^2 - 0.905x$	0.988
1.0 Mn	523	$y = -0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.258x^2 - 0.265x$	0.989
	573	$y = -0.000x^4 - 0.028x^3 + 0.291x^2 - 0.715x$	0.990
	623	$y = -0.000x^4 - 0.031x^3 + 0.324x^2 - 0.933x$	0.993
1.0 Mo	523	$y = -0.001x^4 - 0.017x^3 + 0.333x^2 - 0.304x$	0.993
	573	$y = -0.000x^4 - 0.019x^3 + 0.342x^2 - 0.738x$	0.990
	623	$y = -0.000x^4 - 0.021x^3 + 0.353x^2 - 0.965x$	0.986

Результаты исследования свидетельствуют, что изменение роста окисления анодных сплавов обуславливается от строения электронной и кристаллической структуры и других важнейших свойств легирующего элемента (Cr, Mn, Mo) в исходном цинковом сплаве Zn0.5Al. Следовательно, при сравнении зависимость скорости окисления сплавов от содержания легирующей добавки и температуры исследования, можно отметить, что при переходе от сплавов с хромом к сплаву с молибденом окисляемость сплавов уменьшается, а далее к сплавам с марганцем эта величина несколько увеличивается. Повышение температуры исследования также заметно влияет на ход протекания процесса окисления сплавов, то есть с ростом температуры наблюдается повышение скорость окисления как для эвтектоидного цинкового сплава Zn0.5Al, так и для образцов, легированных хромом, марганцем и молибденом, соответственно при температурах 523 и 623 К. Данная величина при температуре 573 К составляет среднее значение истинной скорости окисления сплавов, который при росте температуры до 623 К увеличивается, а затем уменьшается при низкой температуре 523 К (рисунки 3.19, 3.20).

Сопоставление нами экспериментально полученные данные с данными, изученной в работе [102] показывают, что эвтектоидный цинковый сплав Zn0.5Al по установленному значению эффективной энергии активации процесса окисления превосходят эвтектическому цинковому сплаву Zn5Al. Следовательно, сплав Zn0.5Al, легированный хромом, марганцем и молибденом по сравнению со сплавом Zn5Al, содержащим указанным легирующим металлом имеет высокое значение энергии активации. Наблюдается, что в обоих сплавах при легировании третьим компонентом величина эффективной энергии активации при переходе от содержания хрома к марганцу уменьшается, далее от содержания молибдена снова увеличивается (таблица 3.8). Отсюда, можно выявить, что переходные металлы (Cr, Mn, Mo) закономерно влияют на окисляемость цинковых сплавов эвтектоидного (Zn0.5Al) и эвтектического (Zn5Al) состава (рисунки 3.19, 3.20).

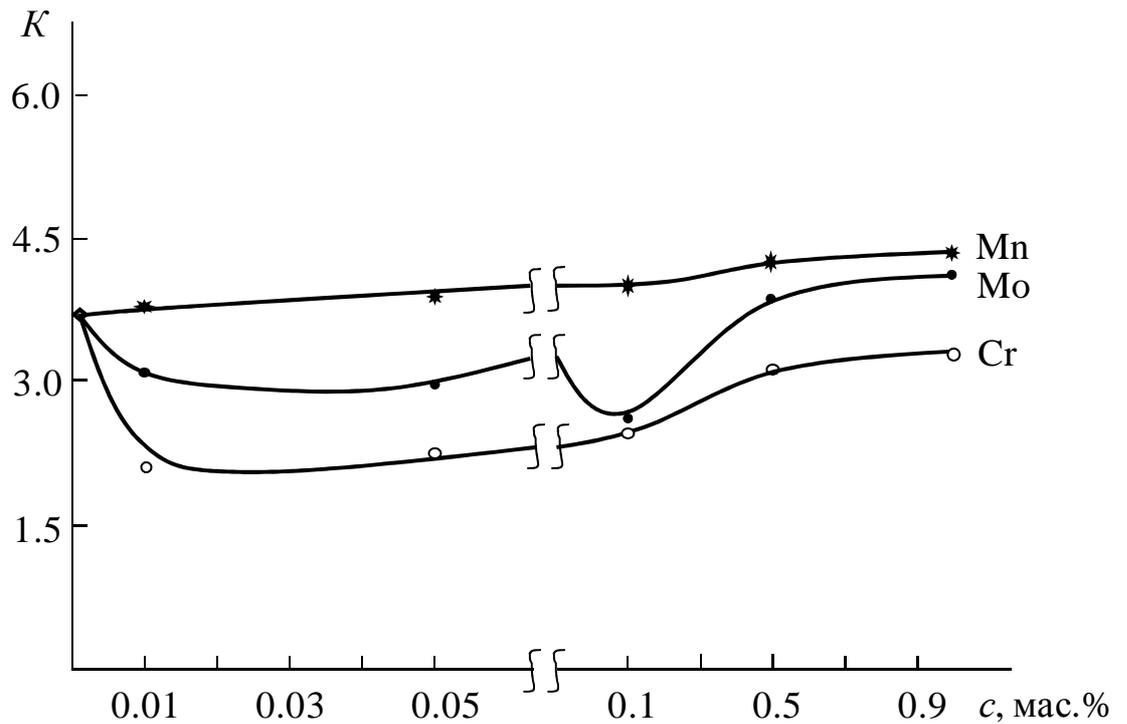


Рисунок 3.19 – Сравнение зависимости изменения скорости окисления ($K, 10^{-4}, \text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$) цинкового сплава Zn0.5Al от содержания хрома, марганца и молибдена при температуре 523 К

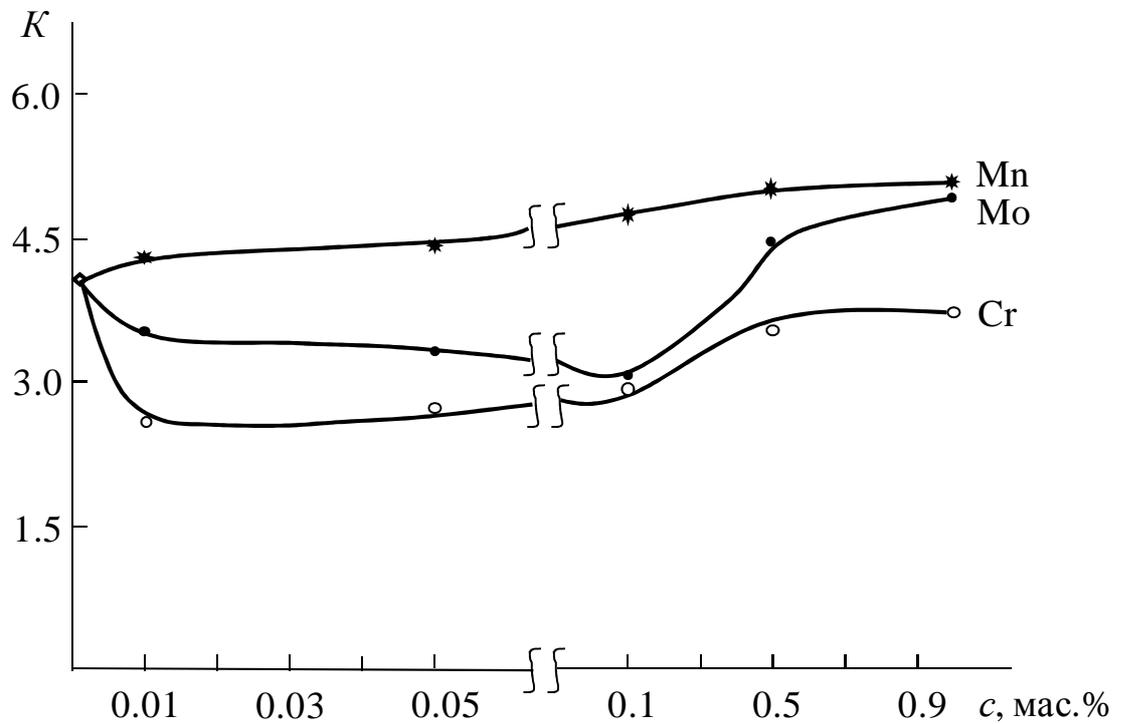


Рисунок 3.20 – Сравнение зависимости изменения скорости окисления ($K, 10^{-4}, \text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$) цинкового сплава Zn0.5Al от содержания хрома, марганца и молибдена при температуре 623 К

Таблица 3.8 – Сравнение изменение эффективной энергии активации процесса окисления эвтектоидного и эвтектического цинковых сплавов Zn0.5Al и Zn5Al [102] от содержания хрома, марганца и молибдена

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплавов Zn0.5Al и Zn5Al	Эффективная энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
523 573 623	Zn0.5Al	168.4	-	-	-	-	-
	Cr	-	187.7	185.2	181.0	176.5	172.4
	Mn	-	161.8	159.0	154.5	150.7	147.3
	Mo	-	175.2	178.7	183.5	160.3	148.6
523 573 623	Zn5Al	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	-

Процесс окисления сплавов определяется процессом диффузии его компонентов через оксидную пленку. Все это в целом изменяет кинетику процесса. Оксиды легирующих компонентов, входя в состав оксидов цинка, затрудняют либо облегчают диффузию ионов цинка, тем самым замедляют или ускоряют общий процесс окисления.

Приведенные на рисунке 3.21 штрихрентгенограммы продуктов окисления эвтектоидного цинкового сплава Zn0.5Al, легированного по 0.5 мас. % хромом, марганцем и молибденом, показывают, что продукты окисления сплавов состоят из смеси оксидов ZnO, Al₂O₃, Cr₂O₃, Mn₂O₃, Mo₂O₃, ZnO·Cr₂O₃ и ZnO·Mo₂O₃. При окислении сплавов с другими изученными концентрациями образуются аналогичные продукты. Такие оксиды также обнаружены в случае со сплавом эвтектического состава [102].

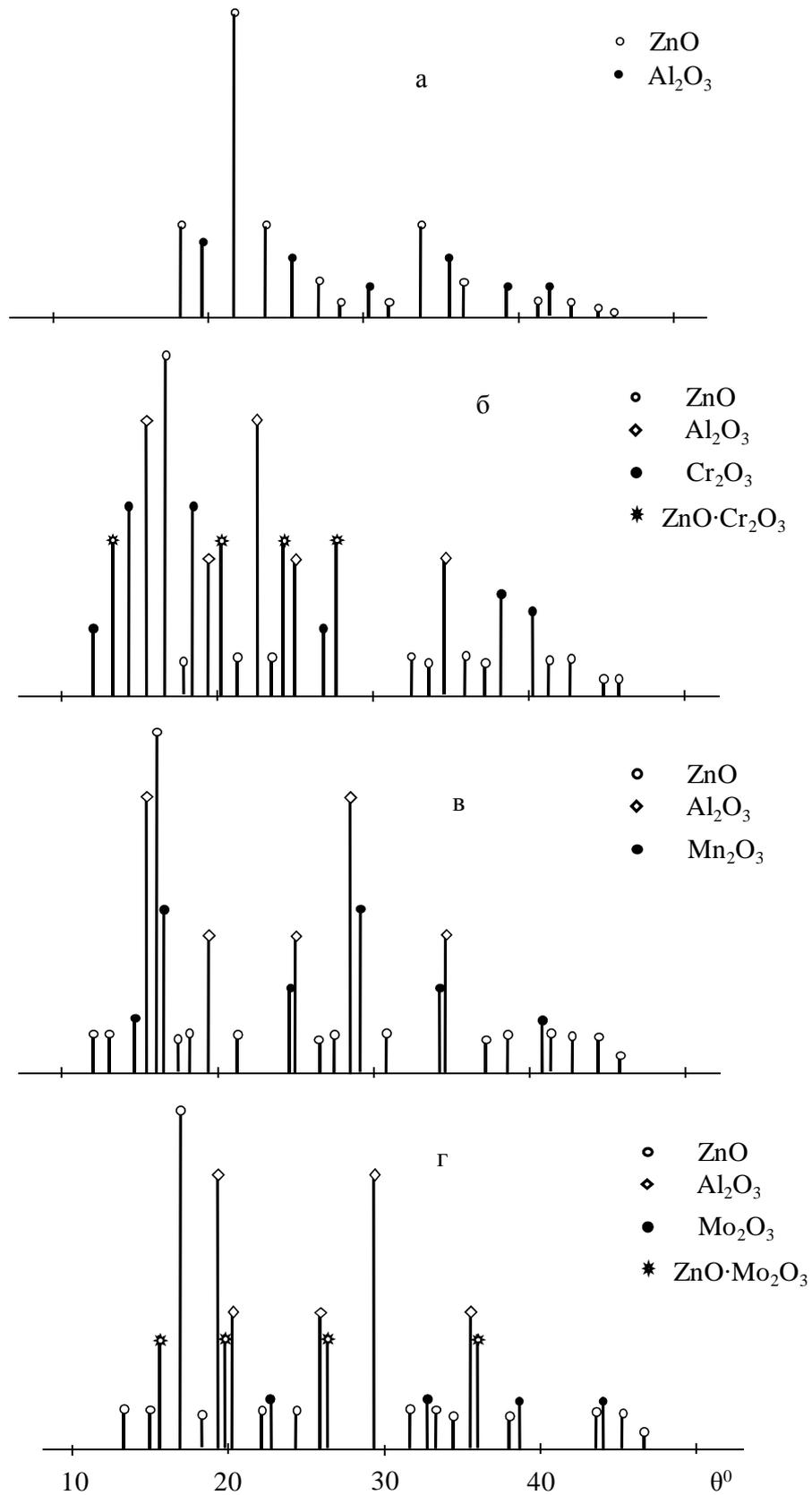


Рисунок 3.21 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ (а), легированного по 0.5 мас.% хромом (б), марганцем (в) и молибденом (г)

Таким образом, атом кислорода, принимая электрон или электроны от атома металла, образует с ним молекулу оксида. Эта молекула диффундирует вдоль поверхности, занимая своё место в решётке оксидной плёнки, толщина которой не превышает нескольких ангстрем. Активные центры в основном находятся на границах зёрен, поверхности посторонних включений и кристаллографических плоскостях с наивысшей атомной плотностью.

В целом, методом термогравиметрии исследовано взаимодействие с кислородом воздуха цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом, в интервале температур 523–623 К в твердом состоянии. При различных температурах определены значения скорости окисления базового сплава $Zn_{0.5}Al$ и сплава с переходными металлами и кислородом газовой фазой. Поведение легированных сплавов при исследованных температурах значительно отличается от окисления базового цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$. Установлено, что значения истинной скорости окисления и величины эффективной энергии активации процесса окисления сплавов, содержащих хром и молибден, характеризуются высокой энергией взаимодействия компонентов в твердом состоянии. Определены кинетические параметры процесса окисления сплавов. Показано, что легирующие добавки 0.5 и 1.0 мас.% марганца и молибдена незначительно увеличивают окисляемость базового сплава. Рассчитана эффективная энергия активации сплавов. Состав продуктов окисления устанавливали методом рентгенофазового анализа. В результате исследования установлен гиперболический механизм окисления сплавов. При легировании цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ хромом или молибденом (0.01–0.1 мас. %) значительно снижается окисляемость сплавов. Наиболее перспективным для устойчивого к окислению защитного покрытия изделия из углеродистой стали, считается цинковый сплав $Zn_{0.5}Al$, легированный (по 0.01÷0.1 мас.%) хромом, марганцем и молибденом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с), в кислых (рН=1: 0.1н; 2: 0.01н; 3: 0.001н), нейтральных (рН=7: 3%; 0.3%; 0.03%) и щелочных (рН=10: 0.001н; 11: 0.01н; 12: 0.1н) средах электролитов HCl, NaCl и NaOH установлено, что добавки хрома, марганца и молибдена в количествах концентрации 0.01-0.1 мас.% в 2–3 раза уменьшают скорость коррозии цинкового сплава Zn0.5Al. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область отрицательных значений. Определено, что при переходе от легированных хромом сплавов к сплавам с молибденом скорость коррозии сплавов снижается, а далее к сплавам с марганцем несколько растёт. Установлено, что повышение анодной устойчивости цинкового сплава Zn0.5Al достигается его легированием хромом, марганцем и молибденом в диапазоне рН коррозионной среды от 3 до 10. Среди легирующих металлов хром и молибден более эффективно повышают коррозионной стойкости анодного сплава Zn0.5Al [1, 2, 5, 7-А].

2. Методом термогравиметрии исследовано взаимодействие с кислородом воздуха цинкового сплава Zn0.5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в интервале температур 523-623 К в твердом состоянии. Показано, что добавки хрома и молибдена в пределах 0.01-0.1 мас.% значительно уменьшают окисляемость цинкового сплава Zn0.5Al и им принадлежат самые максимальные значения эффективной энергии активации процесса окисления. Добавки 0.01-1.0 мас.% марганца несколько увеличивают склонность к окислению цинкового сплава. Установлено, что механизм окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости с истинной скоростью порядка 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹. Выявлено, что наиболее перспективным для устойчивого к окислению защитного покрытия изделия из углеродистой стали, считается сплав Zn0.5Al, содержащий по 0.01, 0.05 и

0.1 мас.% хром и молибден [3, 4, 6, 8-А].

3. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием хрома, марганца и молибдена и их роль в механизме коррозионного процесса. Определено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды ZnO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Mo_2O_3 , $ZnO \cdot Cr_2O_3$ и $ZnO \cdot Mo_2O_3$ [3, 4, 6, 8-А].

4. Металлографическим методом исследовано микроструктуры цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с хромом, марганцем и молибденом. Показано, что добавки легирующего компонента оказывают модифицирующее влияние на структуру цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, приводящие к уменьшению размера зерен твердых растворов цинка в алюминии ($\alpha-Al$) и алюминия в цинке ($\gamma-Zn$). С ростом легирующего компонента (Cr, Mn, Mo) в образцах наблюдается и его глобуляризация. Выявлено, что хром и молибден значительно измельчают структуру цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$. Сплав, содержащий марганец также обладает мелкозернистую структуру, чем исходный сплав. Оптимальные составы, разработанных новых коррозионностойких сплавов как анодных защитных покрытий и литых протекторов, защищены малым патентом Республики Таджикистан № ТЈ 1028 [9-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

– результаты исследования рекомендуются для специалистов в области коррозии и защиты металлов, гальванотехнике, металлургии, а также материаловедов и производителей, занимающихся проблемами защиты металлических конструкций и оборудования от коррозионного разрушения;

– разработанные оптимальные составы новых сплавов $Zn_{0.5}Al$ с хромом, марганцем и молибденом рекомендуются в качестве анодных защитных покрытий и литых протекторов для повышения коррозионной стойкости и увеличения срока службы изделия, сооружения и конструкция из углеродистой стали [1 – 9-А].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

- [1]. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
- [2]. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
- [3]. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков. – М.: Цветметинформация, 1977. – 51 с.
- [4]. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл. – М.: Металлургия, 1971. – 494 с.
- [5]. Amini, R.N. Galfan I and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Irani, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental Journal of Chemistry.– 2014.– Vol. 30.– No. 3.– P. 969-973.
- [6]. Проскуркин, Е.В. Новые виды защитных покрытий из цинка и его сплавов с алюминием / Е.В. Проскуркин, Н.А. Каряка. – М.: И-Т Черметинформация, 1990. – 36 с.
- [7]. Lin, K.L. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the batch-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 1. Zn and 5% Al-Zn coatings / K.L. Lin, C.F. Yang, J.T. Lee // Corrosion. – 1991. – V. 47. – N 4. – P. 9-13.
- [8]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 276, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №0900343; заявл. 19.05.09; опубл. 02.12.09, Бюл. 56, 2009.– 2 с.
- [9]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 309, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000422; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.

[10]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 310, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000423; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.

[11]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 317, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева / №1000427; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.

[12]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 318, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев, Р.Н. Амини / №1000428; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.

[13]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 319, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.И. Ганиева / №1000429; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.

[14]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 422, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, А. Сафаров, М. Джураева / №1100559; заявл. 09.02.11; опубл. 18.05.11, Бюл. 62, 2011.– 2 с.

[15]. Патент Исламской Республики Иран № IR 27467. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев / Приоритет изобретения от 18.12.2014г.

[16]. Тенденции развития производства листовой стали с цинк-алюминиевыми покрытиями. Обзор. – М.: Информсталь. – Выпуск 1 (358), 1991. – 43 с.

[17]. Lin, K.L. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the bach-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 2. 55% Al-Zn coatings / K.L. Lin, C.F. Yang, J.T. Lee // Corrosion. – 1991. – V. 47. – N 4. – P. 17-30.

[18]. Проскуркин, Е.В. Новые цинк-алюминиевые покрытия / Е.В. Проскуркин, Л.М. Каряка // Информ. ВИНТИ. М.: ВИНТИ (1991).

[19]. Андреев, Ю.Я. Динамика коррозионного разрушения горячего алюмоцинкового покрытия типа «гальвалюм» на стальных трубах в горячей водопроводной воде / Ю.Я. Андреев, Я.Н. Липкин, С.В. Самаричев // Труды 3-го Международного симпозиума по алюмоцинковым покрытиям. – 1991.

[20]. Амини, Р.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием: монография / Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Берлин: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 178 с.

[21]. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Берлин: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 156 с.

[22]. Амонова, А.В. Физико-химические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Амонова Азиза Валиевна. – Душанбе, 2016. – 156 с.

[23]. Алиханова, С.Дж. Коррозия сплавов Zn5Al и Zn55Al с церием, празеодимом и неодимом: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Алиханова Сурайё Джамшедовна. – Душанбе, 2017. – 135 с.

[24]. Рахимов, Ф.А. Влияния молибдена на коррозионно-электрохимическое 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.

[20]. Поздеева, Н.А. Изучение коррозионно-электрохимического поведения алюминия, легированного цинком и оловом для использования в качестве протектора стали: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.14 / Поздеева Наталья Александровна. – Москва, 2000. – 128 с.

[26]. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Metallurgia, 1979. – 604 с.

[27]. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем /

А.Е. Вол. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литер. – 3-х том - 1, 1976. – 755 с.

[28]. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2010. – Т.53. – № 2. – С. 131-134.

[29]. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука». – Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан. – 2011. – С. 376-379.

[30]. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – Караганда. Казахстан. – 2011. – С. 168-171.

[31]. Обидов, З.Р. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. мат. IV Межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». – Днепропетровск. Украина. – 2011. – С. 171-177.

[32]. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additives beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // Mater. Intern. Conf. on «Euromat-2011». – Montpellier. France. – 2011. – P. 823.

[33]. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Be и Zn55Al-Be, в нейтральной среде NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Современный научный вестник. – 2011. – № 13 (109). – С. 98-104.

[34]. Amini, R.N. Anodic behavior of Zn-Al-Be alloys in the NaCl solution and the influence of Be on structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. –

2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 127-131.

[35]. Амини, Р.Н. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 4 (137). – С. 78-82.

[36]. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2010. – С. 138-140.

[37]. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Mat. 17th Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements. – Annecy. France. – 2010. – P. 78.

[38]. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Mg и Zn55Al-Mg, в нейтральной среде NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Восточное партнерство». Прага. – 2011. – Т. 6. – С. 12-17.

[39]. Amini, R.N. Potentiodynamical research of Zn-Al-Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 110-114.

[40]. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия Zn5Al в среде NaCl / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т.51. – № 9. – С. 691-695.

[41]. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of strontium-doped Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2012. – Vol. 48. – No. 3. – P. 352-355.

[42]. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов Zn5Al, Zn55Al,

легированных кальцием, в растворах NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т.83. – № 6. – С. 692-695.

[43]. Алиев, Д.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 1(134). – С. 55-58.

[44]. Алиев, Д.Н. О влиянии щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых покрытий / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник Таджикского технического университета.– 2011.– № 2(14).– С. 14-17.

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

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

[47]. Амонова, А.В. Влияние добавок скандия на анодное поведение сплава Zn5Al в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета.– 2010.– № 1(9).– С. 40-43.

[48]. Амонова, А.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного эрбием / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, А.Б. Бадалов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– № 6.– С. 486-489.

[49]. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев и др. // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– № 7.– С.557-560.

[50]. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита $NaCl$ / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010.– № 3(140).– С.91-95.

[51]. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного церием, в среде электролита // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 2010.– № 3(140).– С. 96-100.

[52]. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Материалы Международной науч.- практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения.– Караганда. Казахстан. – 2011.– С. 178-180.

[53]. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия.– 2013.– № 2.– С. 247-254.

[54]. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. мат. Всеросс. между. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону».– ТюмГНГУ.– 2015.– Т. 3.– С. 65-68.

[55]. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплавов $Zn_{55}Al$ и $Zn_{55}Al$ с РЗМ цериевой подгруппы: монография / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Изд. дом: LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2014. – 100 с.

[56]. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного галлием, в среде электролита $NaCl$ / З.Р. Обидов, Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, М.К. Эшбоева // Сб. матер. Всеросс. междунар. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону ТюмГНГУ».– Тюмень. – 2015. – Т. 4. – С. 60-62.

[57]. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава $Zn+0.5\% Al$, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев,

Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. тез. докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки». – Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе. – 2015. – С. 30.

[58]. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного галлием, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан». – Институт химии АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 144-146.

[59]. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия и таллия на потенциал свободной коррозии сплава $Zn+0.5\% Al$, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. VII межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТГУ. – 2014. – С. 192-193.

[60]. Одинаева, Н.Б. Влияние индия на потенциал свободной коррозии сплава $Zn+0.5\% Al$, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – ТНУ. – 2013. – С. 30-32.

[61]. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного индием, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета. – 2014. – № 4 (28). – С. 73-76.

[62]. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного индием и таллием, в нейтральной среде / Н.Б. Одинаева, У.Ш. Якубов, З.Р. Обидов // Сб. статей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – Ч. 1. – Пенза. – 2017. – С. 30-32.

[63]. Одинаева, Н.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. респ. научно-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для

машиностроения». – ТГПУ им. С. Айни. – 2014. – С. 35-36.

[64]. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного таллием, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Сб. матер. респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 77-79.

[65]. Одинаева, Н.Б. Потенциодинамическое исследование сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.Н. Амини // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57. – № 8. – С. 686-689.

[66]. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава $Zn5Al$, легированного галлием / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев // Сб. матер. межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Тюмень. – Т. 2. – 2016. – С. 226-228.

[67]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава $Zn5Al$, легированного галлием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. – ТГУ. – 2016. – Т. 1. – № 1 (33). – С. 21-25.

[68]. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава $Zn5Al$, легированного индием / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посв. 70-летию образования Института химии. – 2016. – С. 158-160.

[69]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава $Zn5Al$, легированного индием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.Б. Бободжонов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. – № 1-2. – С. 86-89.

[70]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, З.Р. Обидов // Сб. статей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – в 2-х частях. – Ч.1. – Пенза. – 2017. – С. 249-251.

[71]. Одинаева, Н.Б. Коррозия сплава Zn+0.5% Al с галлием, индием и таллием: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Одинаева Насиба Бекмуродовна. – Душанбе, 2018. – 121 с.

[72]. Сафарова, Ф.Р. Влияние элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение сплавов Zn5Al и Zn0.5Al: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Сафарова Фарзона Раджабалиевна. – Душанбе, 2019. – 146 с.

[73]. Эшов, Б.Б. Окисления сплавов системы алюминий-цинк / Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева, Ф.У. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2002. – Т. XIV. – № 11-12. – С. 50-55.

[74]. Эшов, Б.Б. Взаимодействие жидких металлов подгруппы галлия с кислородом газовой фазы / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Тез. докл. Межд. науч.-практ. конф. «Научно-техническое нововведение и вопросы охраны окружающей среды». – Душанбе-Худжанд. – 1996. – С. 51-52.

[75]. Эшов, Б.Б. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием: автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.04 / Эшов Бахтиёр Бадалович. – Душанбе, 1998. – 25 с.

[76]. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с некоторыми элементами второй группы периодической системы Д.И. Менделеева / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Б.Б. Эшов // Известия РАН. Мет. – 1995. – № 2. – С. 38-42.

[77]. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов. – М.: Metallurgy, 1982. – 352 с.

[78]. Amini, R.N. Influence of beryllium and magnesium on enthalpy of dissolution of Zn-55Al and Zn-5Al alloys / R.N. Amini, A.B. Badalov, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Materials International conference on «Calorimetry and

thermal effects in catalysis». – Montpellier. France. – 2012. – P. 128.

[79]. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева.– М.: Химия.– 1975. – 816 с.

[80]. Обидов, З.Р. Энтальпия растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М.Б. Разози и др. // Сб. матер. Межд. конф. «Достижения высшей школы». – Белгород, 2011. – Т. 30. – С. 10-13.

[81]. Сафарова, Ф.Р. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 3. – С. 258-264.

[82]. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – Таджикский технический университет им. М.С. Осими. – 2018. – № 1 (41). – С. 113-119.

[83]. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, И. Латипов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017.– № 4 (169). – С. 90-98.

[84]. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 165-171.

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

[86]. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д.

Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан».– Душанбе, 2012.– С. 8-9.

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

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

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

[90]. Obidov, Z.R. Effect of scandium doping on the oxidation resistance of Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87. – N 4. – P. 702-703.

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

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

[93]. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.Бердиев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 131-133.

[94]. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного магнием, кислородом газовой фазы /Р.Н.Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 133-135.

[95]. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного бериллием, кислородом газовой фазы /Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.Бердиев // Матер. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». – ТТУ им. М.Осими. – 2011. – С. 48-50.

[96]. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного магнием, кислородом газовой фазы /Р.Н.Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Мат. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства».– ТТУ им. М.Осими.– 2011.– С. 52-53.

[97]. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных барием / З.Р. Обидов // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2015. – № 31 (57). – С. 51-54.

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

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

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

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

[102]. Рахимов, Ф.А. Физико-химические свойства сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Рахимов Фируз Акбарович. – Душанбе, 2019. – 140 с.

[103]. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; в 2 кн.– пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

[104]. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ. – под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.

[105]. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. – М.: Металлургия, 1976. – 301 с.

[106]. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 640 с.

[107]. Атрашкова, В.В. Осаждение цинк-молибденовых покрытий / В.В. Атрашкова, В.К. Атрашков, А.А. Герасименко // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – № 3. – С. 67–71.

[108]. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин; под ред. акад. Я.М. Колотыркина. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.

[109]. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин; под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

[110]. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

[111]. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Берлин: LAP

LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 288 с.

[112]. Колотыркина, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.

[113]. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – Берлин: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 208 с.

[114]. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.

[115]. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

[116]. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1975. – 365 с.

[117]. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 116 с.

[118]. Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V., Valiev R.Z., Kogtenkova O.A., Baretzky B. // *Mat. Lett.* 2012. Vol. 84. P. 63–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>

[119]. Uesugi T., Takigawa Y., Kawasaki M., Higashi K. // *Lett. on mat.* 2015. N 5 (3). P. 269–275. <http://www.lettersonmaterials.com>

[120]. Maniram S.G., Satender D., Manoj Sh., Upadhyay N.C. // *IOSR Jour. of Mech. and Civil Eng.* 2013. Vol. 10. Issue 2. P. 39–42. <http://www.iosrjournals.org>

[121]. Tuck C.D.S., Whitehead M.E., & Smallman R.E. // *Corr. Sci.* 1981. N 21(5). P. 333–352. doi:10.1016/0010-938x(81)90071-8

[122]. Baca R., Juárez G., Solache H., Andraca J., Martinez J., Garcia O., Kryshab T. and Peña-Sierra R. // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng.* 2010. (8) 012043. doi:10.1088/1757-899X/8/1/012043

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

[124]. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986. – 200 с.

[125]. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1979. – 863 с.

[126]. Ушанский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Ушанский и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

[1-А]. **Иброхимов, П.Р.** Анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного молибденом, в кислой среде / П.Р. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Ф.А. Рахимов, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2019. – № 4 (177). – С. 89-92.

[2-А]. **Иброхимов, П.Р.** Влияние добавок хрома на анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, в щелочной среде / П.Р. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Ф.А. Рахимов, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2020. – № 1 (178). – С. 49-53.

[3-А]. **Иброхимов, П.Р.** Кинетика окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного молибденом, в твёрдом состоянии / П.Р. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Ф.А. Рахимов, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2020. – № 2 (179). – С. 49-55.

[4-А]. **Обидов, З.Р.** Кинетика окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, в твердом состоянии / З.Р. Обидов, П.Р. Иброхимов, Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 1. – С. 1-3.

[5-А]. **Иброхимов, П.Р.** Влияние добавок хрома на коррозионное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, в нейтральной среде / П.Р. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» - XV Нумановские чтения. Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. –

Душанбе. – 2019. – Ч. 1. – С. 227-228.

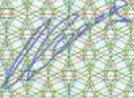
[6-А]. **Иброхимов, П.Р.** Окисление сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного молибденом / П.Р. Иброхимов, И.Н. Ганиев, Ф.А. Рахимов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Межд. науч.-практ. конф. «Проблемы разработки месторождений полезных ископаемых». Горно-металлургический институт Таджикистана. – Бустон. – 2019. – С. 43-45.

[7-А]. **Иброхимов, П.Р.** Влияние марганца на анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислой среде / П.Р. Иброхимов, Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, П.Р. Пулотов, З.Р. Обидов // Конф. Чумх. илмй-амалии «Муаммоҳои физикаи муосир дар раванди саноатикунонии Чумхурии Тоҷикистон». Донишгоҳи давлатии Хучанд ба номи акад. Б. Ғафуров. – Хучанд. – 2020. – С. 143-144.

[8-А]. **Иброхимов, П.Р.** Окисление цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного марганцем / П.Р. Иброхимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2020. – С. 116-117.

[9-А]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1028. Цинк-алюминиевый сплав / **П.Р. Иброхимов**; заявитель и патентообладатель: П.Р. Иброхимов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Ф.А. Рахимов, Р.У. Нематуллоев / № 1901292; заявл. 28.03.19, опубл. 10.10.19, бюл. 153, 2019. – 3 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ШАҲОДАТНОМА		
Шаҳрваид	Иброҳимов П.Р.	
муаллифи ихтирон	<i>ХУЛАИ РӮҲ - АЛЮМИНИЙ</i>	
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ ТҶ 1028	дода шудааст.
Дорандаи нахустпатент	Донишгоҳи давлатии Хучанд ба номи академик Бобоҷон Ғафуров	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Раҳимов Ф.А., Немагуллоев Р.У., Ғаниев И.Н., Обидов З.Р.	
Аввалияти ихтироъ	28.03.2019	
Таърихи рузи пешниҳоди ариза	28.03.2019	
Аризаи №	1901292	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	10 октябри с. 2019 ба қайд гирифта шуд	
Нахустпатент	28 март аз с. 2019 то 28 март с. 2029	
Эътибор дорад аз	28 март с. 2019 то 28 март с. 2029	
Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳуқуқи амтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуңгузори ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		 М. Исмоилзода