

**АМОНОВА АЗИЗА ВАЛИЕВНА**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
СПЛАВОВ  $Zn_{5Al}$  и  $Zn_{55Al}$ , ЛЕГИРОВАННЫХ  
СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ**

**02.00.04 - физическая химия**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

*Научные руководители:*

доктор химических наук, академик АН

Республики Таджикистан, профессор

**Ганиев Изатулло Наврузович,**

кандидат технических наук, доцент

**Обидов Зиёдулло Рахматович**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>4</b>
<b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА, АЛЮМИНИЯ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА (обзор литературы).....</b>	<b>9</b>
1.1. Теплофизические свойства цинка, алюминия и редкоземельных металлов.....	9
1.2. Некоторые особенности окисления цинка и его сплавов.....	17
1.3. Структурные составляющие и фазы в оксидных плёнках на основе цинк-алюминиевых сплавов.....	18
1.4. Коррозионное и анодное поведение цинка и покрытий на его основе.....	22
1.5. Сплавы цинка с алюминием в качестве защитного покрытия.....	25
1.6. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	29
<b>ГЛАВА 2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦИНК- АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ .....</b>	<b>30</b>
2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел.....	30
2.2. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al.....	35
2.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием.....	39
2.4. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного скандием, иттрием и эрбием.....	53
2.5. Обсуждение результатов.....	71

<b>ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ.....</b>	<b>74</b>
3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления.....	74
3.2. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твердом состоянии.....	86
3.3. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием, в твердом состоянии.....	95
3.4. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием, в твердом состоянии.....	104
3.5. Обсуждение результатов.....	117
<b>ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ Zn5Al И Zn55Al ЛЕГИРОВАНИЕМ СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ.....</b>	<b>121</b>
4.1. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.....	121
4.2. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al легированием скандием, иттрием и эрбием.....	124
4.3. Повышение анодной устойчивости сплава Zn55Al легированием скандием, иттрием и эрбием.....	131
4.4. Обсуждение результатов.....	141
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>147</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>148</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ.....</b>	<b>155</b>

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность работы.* Наиболее ценную и значительную часть основных производственных фондов любых промышленно развитых стран представляют изделия, сооружения и конструкции металла, и их антикоррозионная защита позволяет снизить экономические потери от коррозии и обеспечивает дальнейший технический прогресс. Знание основных закономерностей взаимодействия компонентов в сплавах дают оценить те или иные возможности прогнозировать свойства сплавов и определить области их использования.

Стремительно растёт производство металлов и обратно этому растёт экономические потери, связанные с коррозионным разрушением. Этому способствовало то обстоятельство, что получили развитие такие металлоемкие отрасли промышленности, как металлургический, химический, нефтяной, авиационный и машиностроительный комплекс. Этим отраслям характерна высокая температура, давления, агрессивная среда, а также условия при котором воздействия агрессивной среды сопровождается большим динамическим и статическим нагрузкам. Одним из важнейших требований этих отраслей является стойкость материалов и оборудования в агрессивных средах, ибо это и определяет срок службы и надёжность оборудования [1].

Расширение интереса исследователей в последнее время к цинк-алюминиевым сплавам связано с их широким применением, как покрытий для защиты от коррозии различных конструкций. Широко используемый из них известен под названием Гальфан I (цинк + 5 мас.% алюминия) и Гальфан II (цинк +55 мас.% алюминия) [2].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок скандия, иттрия и эрбия на термодинамические функции и теплофизические свойства гальфановых сплавов Zn5Al и Zn55Al, исследованию их анодного поведения, кинетики процесса окисления сплавов для определения их оптимального состава.

**Цель работы** заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, рекомендуемых в качестве антикоррозионных покрытий металлических изделий, сооружений и конструкций из стали.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- исследованы термодинамические и теплофизические свойства сплавов;
- изучены кинетика и механизмы процессов окисления сплавов в твердом состоянии;
- определены фазовые составляющие продуктов окисления сплавов и их роль в процессе коррозии;
- установлены закономерности изменения анодные характеристики сплавов в различных агрессивных средах;
- разработаны оптимальные составы цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием, которые защищены тремя патентами Республики Таджикистан.

**Научная новизна работы.** На основе экспериментальных исследований установлена температурная зависимость теплофизических характеристик и термодинамических функции сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием. Определены кинетические параметры и механизм процесса окисления тройных сплавов. Установлены закономерности изменения анодных характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания легирующего компонента в среде электролитов NaCl, HCl и NaOH, а также от pH среды.

**Практическая значимость работы** заключается в разработке и оптимизации состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, отличающиеся коррозионной стойкостью и защитой их малыми патентами Республики Таджикистан.

Тема диссертационной работы входит в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015г.» и в «Программу внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015г.».

***Методы исследования:***

- метод микрорентгеноспектрального анализа состава сплавов на сканирующем электронном микроскопе SEM (в Открытом университете Исламской Республики Иран);
- исследование теплофизические свойства сплавов в режиме «охлаждения»;
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления сплавов;
- метод рентгенофазового анализа продуктов окисления сплавов;
- потенциостатический метод исследования сплавов в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50.1.1.

***Основные положения, выносимые на защиту:***

- результаты исследования температурных зависимостей теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием;
- закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием;
- результаты исследования продуктов окисления тройных сплавов, установлении их роли в процессе окисления, определении механизма окисления сплавов в твердом состоянии;
- закономерности изменения анодных характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, в зависимости от pH среды.

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

**Степень достоверности и апробация работы.** Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях и семинарах: VI Междунар. научно-практ. конф. «Нумановские чтения». Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2009); Респуб. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Таджикский технический университет (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2009); Респуб. научно-теорет. конф. «Молодежь и современная наука». Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан (Душанбе, 2010); IV Междунар. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2010); Респуб. научно-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и технике». Технологический университет Таджикистана (Душанбе, 2010); Респуб. научно-практ. конф. «Академик М. Осими и развития образования». ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); Респуб. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии». Таджикский национальный университет (Душанбе, 2011); Междунар. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии»- Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); Респуб. научно-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); V Междунар. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ».- ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); Респуб. научно-практ. конф. «Пути инновационного совершенствования обучения технологических дисциплин в учебных заведениях».- ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2011); IV Респуб. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин».- Таджикский горно-металлургический университет (Чкаловск, 2011); Респуб. научно-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан» (Душанбе, 2012); Респуб. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания».- ТГПУ им. С.Айни (Душанбе,

2012); Междунар. конф. «Нефть и газ Западной Сибири).- ТюмГНГУ. Россия (Тюмень, 2013); Междунар. научно-практ. конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази.- Институт химии АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); Респуб. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки». Филиал НИТУ «МИСиС» в городе Душанбе (Душанбе, 2015); Всероссийской научно-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону». ТюмГНГУ (Тюмень, 2015); Респуб. конф. «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан».- ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2015).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 21 работа, в том числе 6 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерство образования и науки Российской Федерации – «Журнал физической химии», «Известия вузов. Цветная металлургия», «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник ТТУ им. М.С. Осими» и получено 3 патента Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

**Объём и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 160 страницах компьютерного набора, включает 51 таблицу, 84 рисунка. Список литературы включает 87 наименований.

# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА, АЛЮМИНИЯ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА (обзор литературы)

## 1.1. Теплофизические свойства цинка, алюминия и редкоземельных металлов [3-13]

*Теплофизические свойства цинка [3-11].* При нормальном давлении вплоть до  $T_{пл} = 692,73\text{К}$  цинк имеет г.п.у. структуру решетки с периодами при 298К:  $a = 0,26649\text{ нм}$  и  $c = 0,49468\text{ нм}$  (отношение  $c/a - 1,856$  заметно выше идеального для г.п.у. решетки значения, равного 1,633) [3, 4]. Более поздняя работа [3, 5] дает значения:  $a = 0,26635\text{ нм}$  и  $c = 0,36351\text{ нм}$  при 273К.

Цинк обладает существенной анизотропией линейного теплового расширения (рисунок 1.1). Структура поверхности Ферми цинка изучена достаточно хорошо, в её основе лежит поверхность Ферми для свободных электронов в г.п.у. двухвалентном металле, хотя отклонение отношения параметров решетки от идеального значения, а также спин-орбитальное взаимодействие приводят к некоторым заметным новым особенностям [3, 7, 11].

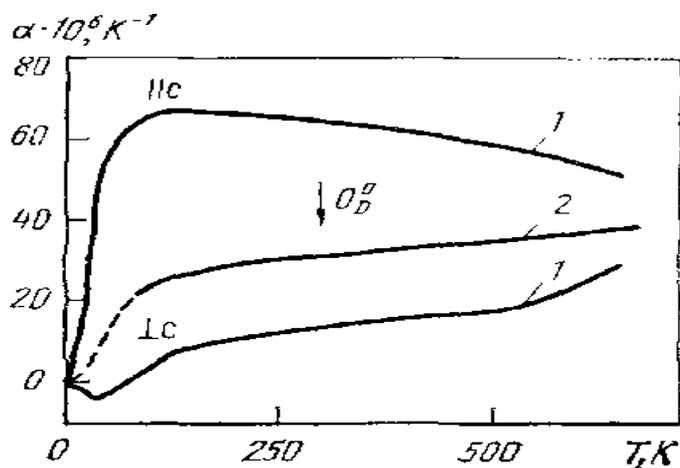


Рисунок 1.1. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения  $\alpha$  цинка [3, 7].

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

вкладов. Коэффициент электронной теплоемкости цинка  $\gamma_e = 0,633$  мДж/(моль\*К<sup>2</sup>) [3, 6].

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

*Теплофизические свойства алюминия [3-11].* Около температуры плавления и при стандартном давлении алюминий обладает г.ц.к. структуру [3-5].

Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) алюминия от температуры имеет стандартный для металлов характер с сильно выраженной нелинейностью ниже и более слабым ростом выше неё. С приближением к температуре плавления заметно наблюдается небольшое возрастание [3].

На рисунке 1.2 и в таблице 1.1 представлены сведения о теплоемкости алюминия [3, 5]. Пересекая в области  $\theta_D^0$  классическое значение  $3R$  теплоемкость увеличивается с приближением температуры к точке плавления, затем наблюдается слабо выраженный скачок и  $C_p^{жс}/3R = 1,23$ . Коэффициент электронной теплоемкости алюминия  $\gamma_e = 1,35$  мДж/(моль\*К<sup>2</sup>) [3].

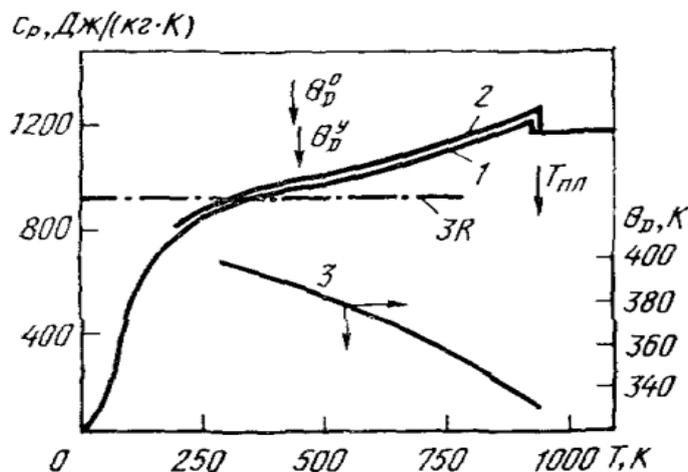


Рисунок 1.2. Температурная зависимость удельной теплоемкости ( $C_p$ )

алюминия: 1—[60], 2—[63], 3—данные [66] от температуры Дебая ( $\theta_D$ ).

Температурная зависимость удельного электросопротивления алюминия имеет протяженный линейный участок (примерно от 150 до 600К) и возрастание  $d\rho/dT$  при приближении к точке плавления (таблица 1.1).

Приведенные в таблице 1.1 результаты [3, 5-10] необходимо отнести к алюминию чистотой 99,999%, которые охарактеризованы погрешностью в 1% ниже 400 К, 2% в интервале 400 К- $T_{пл}$  и 3% – жидком состоянии металла.

Таблица 1.1

## Теплофизические свойства алюминия [3, 5-10]

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

\*<sup>1</sup> Данные требуют уточнения. \*<sup>2</sup> Числитель – данные, полученные из произведения  $\lambda = adcp$ , знаменатель – данные, рекомендованные [3] (см. [5]) \*<sup>3</sup> Числитель – данные, рекомендованные в работе [6], нескорректированные на тепловое расширение, знаменатель – то же, скорректированные.

Температуропроводность алюминия характеризуется высокими абсолютными значениями и имеет отрицательный температурный коэффициент выше 150К и положительный соответственно в твердой и жидкой фазе, [3, 6, 7].

Результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости цинка и алюминия обобщены в работах [12, 13].

Авторами [12, 13] экспериментально получены зависимость температуры образцов от времени охлаждения. Кривые охлаждения цинка марки Ц1 и алюминия марки А7 представлены на рисунках 1.3 и 1.4. Уравнения, описывающие кривые охлаждения приведены в подрисуночных подписях. При этом погрешность не превышает  $\pm 1\%$ .

Были получены уравнения изменения удельной теплоемкости от температуры для алюминия в температурном интервале 293-873 К (1.1) и цинка в -293-693 К (1.2) которые имеют следующий вид:

$$C_p^{Al} = 699.84 + 96.02 \cdot 10^{-2}T - 12 \cdot 10^{-4}T^2 + 0.864 \cdot 10^{-6}T^3 \quad (1.1)$$

$$C_p^{Zn} = 325.44 + 36.9 \cdot 10^{-2}T - 7 \cdot 10^{-4}T^2 + 0.76 \cdot 10^{-6}T^3 \quad (1.2)$$

В таблицах 1.2 и 1.3 приведена температурная зависимость удельной теплоёмкости цинка марки Ц1 и алюминия марки А7.

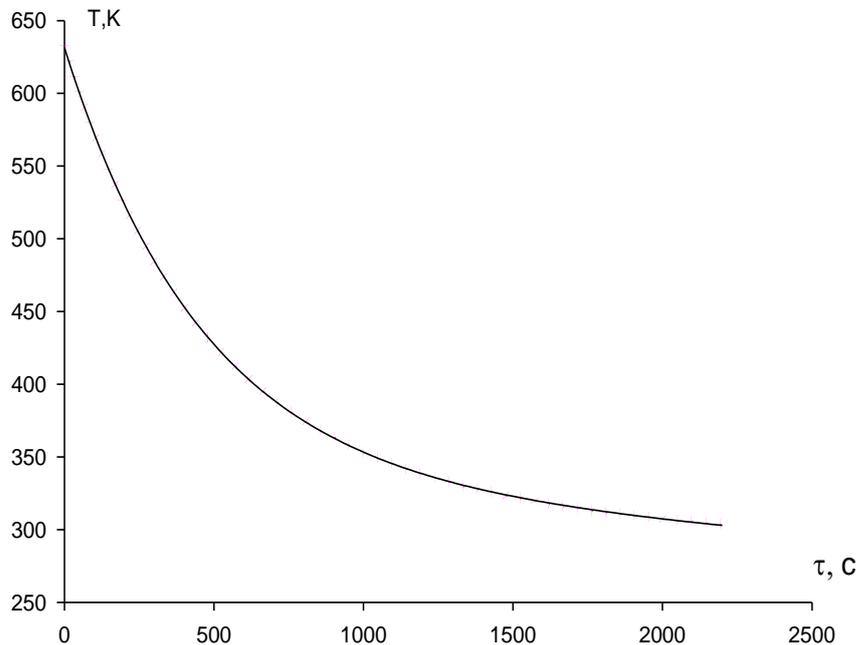


Рисунок 1.3. Зависимость времени охлаждения от температуры для цинка (точка, эксперимент, сплошная линия, вычисленная по формуле:  $T = 294.3630 \exp(-0.0022 \tau) + 337.2707 \exp(-5.2544 \cdot 10^{-5} \tau)$  [12, 13].

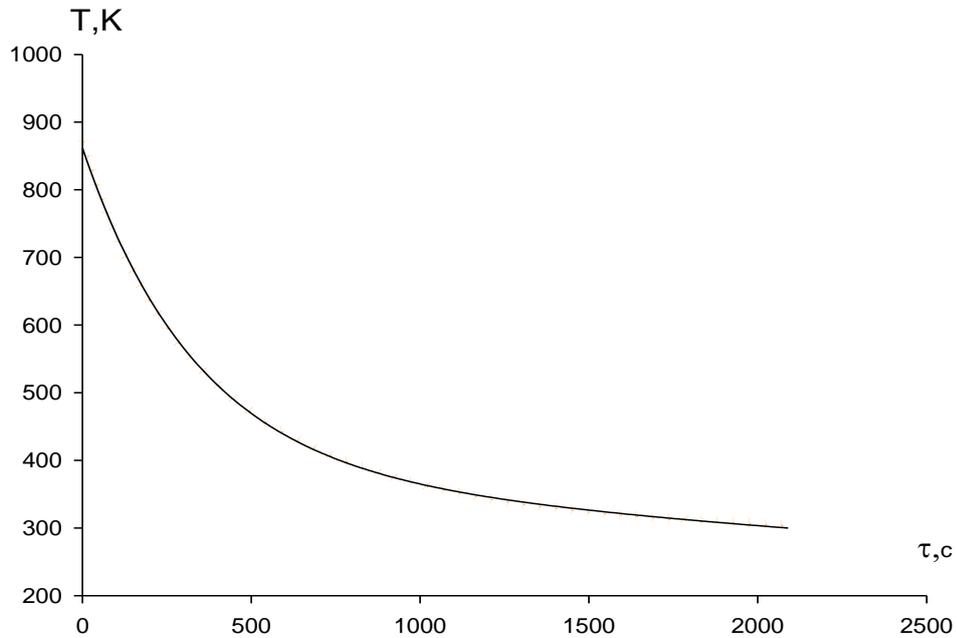


Рисунок 1.4. Зависимость времени охлаждения от температуры для алюминия (точка, эксперимент, сплошная линия, вычисленная по формуле:  
 $T = 477.3270 \exp(-0.0030 \tau) + 384.5595 \exp(-0.0001 \tau)$  [12, 13].

В таблицах 1.2 и 1.3 приведена температурная зависимость удельной теплоёмкости цинка марки Ц1 и алюминия марки А7.

Таблица 1.2

Зависимость изменения удельной теплоёмкости от температуры для Zn марки Ц1 [12, 13]

$T, K$	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_{\bar{e}},$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P -$ $C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_{\bar{e}}$ + $\Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}},$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}} -$ $C_P,$ Дж/(кг·К)
608.57	379.04	6.27	25.156	410.47	442	31.53
532.50	378.34	5.48	18.190	401.92	424	22.08
473.33	377.54	4.87	15.633	398.04	412	13.96
426.00	376.64	4.39	13.829	394.86	405	10.14
387.27	375.66	4.00	12.386	392.05	399	6.95
355.00	374.59	3.35	11.268	389.51	396	6.49
327.69	373.43	3.37	10.297	387.1	392	4.9
304.28	372.19	3.13	9.488	384.81	389	4.19
284.00	370.85	2.92	8.768	382.54	385	2.46

Таблица 1.3

Зависимость изменения удельной теплоёмкости от температуры для Al  
марки А7 [12, 13]

$T, K$	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_{\bar{e}},$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P -$ $C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_{\bar{e}}$ $+ \Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_P$ экс., Дж/(кг·К)	$C_P$ экс. - $C_P,$ Дж/(кг·К)
857.78	914.71	45.03	157.31	1117.05	1186	68.95
772.00	912.55	40.53	134.04	1087.12	1124	36.88
701.82	910.17	36.84	117.29	1064.30	1081	16.70
643.33	907.58	33.77	104.54	1045.89	1051	5.11
593.85	904.77	31.18	94.39	1030.34	1028	-2.34
551.42	901.75	28.95	86.01	1016.71	1009	-7.71
514.67	898.52	27.02	79.09	1004.63	994	-10.63
482.50	895.09	25.33	73.18	993.60	981	-12.60
454.12	891.46	23.84	68.03	983.33	969	-14.33
428.89	887.63	22.52	63.60	973.75	959	-14.75
406.32	883.61	21.33	59.68	964.62	950	-14.62
386.00	879.40	20.26	56.16	955.82	941	-14.82
367.62	875.00	19.30	53.03	947.33	933	-14.33
350.91	870.43	18.42	50.24	939.09	926	-13.09
335.65	865.67	17.62	47.74	931.03	920	-11.03
321.67	860.75	16.89	45.41	919.73	913	-6.73
308.80	856.65	16.21	43.30	916.16	907	-9.16
293.93	850.40	15.43	40.90	906.73	900	-6.73

Для меди алюминия и цинка температурная зависимость теплоемкости выше Дебаевской температуры описывается так [13]:

$$C_P = A + B\beta T + C\gamma_e T + \frac{D}{T^2} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) + C_t + C_m, \quad (1.3)$$

По данным [13] при сравнении уравнение (1.3) с экспериментально полученными закономерностями наблюдается, тот факт, что влияния образования вакансий магнитными и структурными переходами незначительны.

*Теплофизические свойства редкоземельных металлов [3-5]*

Скандий открывает собой ряд переходных металлов и вместе с тем является представителем ряда редкоземельных элементов. Скандий обладает малой плотностью (наименьшей среди переходных металлов) и достаточно высокой температурой плавления. При температуре ниже 1610 К он обладает гексагональной плотноупакованной структурой с параметрами решетки при комнатной температур:  $a=0.33088$  нм,  $c=0.52680$  нм,  $d=2.989$  г/см<sup>3</sup> при 297К, и  $V=15.039$  см<sup>3</sup>/моль. Выше 1610 К решетка скандия переходит в кубическую модификацию с периодом  $a=0.4541$  нм [3, 4].

Сведения о теплоемкости скандия выше 273 К обобщены в справочниках [3, 5] и представлены в таблице 1.4. Отметим, что выше 1000К теплоемкость существенно превышает классическое значение Дюлонга-Пти  $C_p^D = 3R$ . Погрешность приведенных значений до 1000К и при более высоких температурах ~10 %.

Таблица 1.4

Теплофизические свойства скандия [3, 5]

T, К	d г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ м <sup>2</sup> /с	$\lambda \cdot 10^2$ Вт/м·К	$P \cdot 10^8$ Ом·м	L <sub>0</sub>
100	-	-	-	-	12.2	-
200	-	-	-	-	30.3	-
300	2.99	568	9.35	15.8	52	1.12
400	2.98	586	9.15	15.9	72	1.17
500	2.97	598	9.01	16.0	91	1.18
600	2.96	611	8.88	16.0	109	1.18
700	2.95	627	8.75	16.2	124	1.17
800	2.94	669	8.65	16.5	138	1.16
900	2.93	694	8.60	16.9	151	1.15
1000	2.92	752	8.50	17.2	163	1.15
1200	2.89	815	8.40	18.2	186	1.15
1400	2.87*	881	8.30	19.4	204	1.13
1600	2.83*	884	8.00	19.9	218	1.12
1610 <sub>α</sub>	2.83*	983	8.00*	20.0*	219*	-
1610 <sub>β</sub>	-	983	-	-	-	-
1814 <sub>s</sub>	-	978	-	-	-	-

*Теплофизические свойства иттрия [3, 4, 6].* Также как и скандий, иттрий при высоких и средних температурах имеет гексагональную плотноупакованную структуру со следующими параметрами решетки при 290 К:  $\alpha = 0.36482$  нм,  $c = 0.57318$ ,  $V = 19.893$  м<sup>3</sup>/г и  $d = 4.469$  г/см<sup>3</sup> при 297 К. При 1761 К= $T_{\alpha-\beta}$  решетка иттрия преобразуется в кубическую о.ц.к. с периодом  $a=0.411$  нм [3, 4, 6].

Сведения о теплоемкости иттрия представлены в таблице 1.5. Следует, что при пересечении в районе классического значения  $3R'$ , температурная зависимость теплоемкости «насыщается» и остается почти постоянной до 800 К. Однако при более высоких температурах вновь начинает возрастать и для иттрия в жидком состоянии почти вдвое превышает классическое значение. Коэффициент электронной теплоемкости иттрия  $\gamma_e=8.5$  мДж/(моль К<sup>2</sup>) [3].

Таблица 1.5

Теплофизические свойства иттрия [3]

T, К	d, г/см <sup>3</sup>	C <sub>p</sub> Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6, \text{ м}^2/\text{с}$		
			$\alpha_{  }$	$\alpha_{\perp}$	$\alpha_{cp}$
100	4.495	-	-	100	4.495
200	4.484	-	-	200	4.484
300	4.471	298	11.2	300	4.471
400	4.459	305	10.9	400	4.459,
500	4.446	313	10.7	500	4.446,
600	4.432	321	10.5	600	4.432
700	4.417	329	10.4	700	4.417
800	4.401	338	10.5	800	4.401
900	4.383	346	10.6	900	4.383
1000	4.365	355	10.7	1000	4.365
1200	4.325	372	10.8	1200	4.325
1400	4.28 <sup>*1</sup>	389	10.4	1400	4.28 <sup>*1</sup>
1600	4.24 <sup>*1</sup>	406	10.0	1600	4.24 <sup>*1</sup>
1751 <sub><math>\alpha</math></sub>	-	419 <sup>*2</sup>	-	1751 <sub><math>\alpha</math></sub>	-
1751 <sub><math>\beta</math></sub>	-	393 <sup>*2</sup>	-	1751 <sub><math>\beta</math></sub>	-
1795 <sub>s</sub>	-	393 <sup>*2</sup>	-	1795 <sub>s</sub>	-

## 1.2. Некоторые особенности окисления цинка и его сплавов

Сплавы цинка с алюминием находят применения в различных сферах как конструкционный материал, в частности в авиации, автомобилестроении, товарах народного потребления [14-16].

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

Этот факт говорит об образовании оксидной пленки с низкой защитной способностью, хотя известно, что оксид алюминия обладает высокими защитными характеристиками (таблица 1.6). Согласно некоторым исследованиям цинк при низких температурах увеличивает жаростойкость алюминия [11, 17, 18].

Таблица 1.6

Основные характеристики алюминия, цинка и их оксидов [11, 17, 18]

Металлы	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$	$P_o$ при $t_{пл.}$ , кг/м <sup>3</sup>	$P$ , Па при 1000 К	$\delta_o$ , мК/м при $t_{пл.}$	$\varphi^\circ$ , В при 25 $^\circ\text{C}$
Al	660	2500	2365	$9 \cdot 10^{-4}$	870	-1.66
Zn	419.5	911	6575	$1.2 \cdot 10^{-4}$	782	-0.76
Оксиды	$\Delta H_{298}$ кДж/моль	$\Delta S_{298}$ Дж/(моль·К)	$\Delta G_{1000}$ кДж/моль	$V_{ок.}/V_{Me}$		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1674	51.1	-1360.5	1.31		
ZnO	-348.3	43.5	-254.0	1.58		

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

Согласно теории коррозии [17-20] сплавы алюминия в большинстве коррозионных процессах представляются многоэлектродными короткозамкнутыми элементами.

В работах [21, 22] проведено исследования по определению основных закономерностей изменения коррозионных потенциалов твердых растворов. С учетом данных авторов [21, 22] и других можно предположить, что добавки алюминия к цинку приводит к разблагораживаю потенциала твердого раствора, в случае не разрушении пассивной пленки. Литые цинк-алюминиевые сплавы богатые алюминием характеризуется низким сопротивлением против коррозии в морской воде. Обогащение сплава цинком также приводит к ухудшению коррозионной стойкости сплавов в морской воде. Причиной такого поведения цинк-алюминиевых сплавов является смещение электрохимического потенциала в отрицательную сторону при легировании алюминия цинком.

### **1.3. Структурные составляющие и фазы в оксидных пленках на основе цинк-алюминиевых сплавов**

*Система ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.* Является частной системой более сложных систем, имеющих значение для металлургии цинка [23], латуни, шлаки и огнеупоры (таблица 1.7) [24]. Ориентировочная диаграмма системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, представленная на рисунке 1.5, заимствована нами из справочника [24].

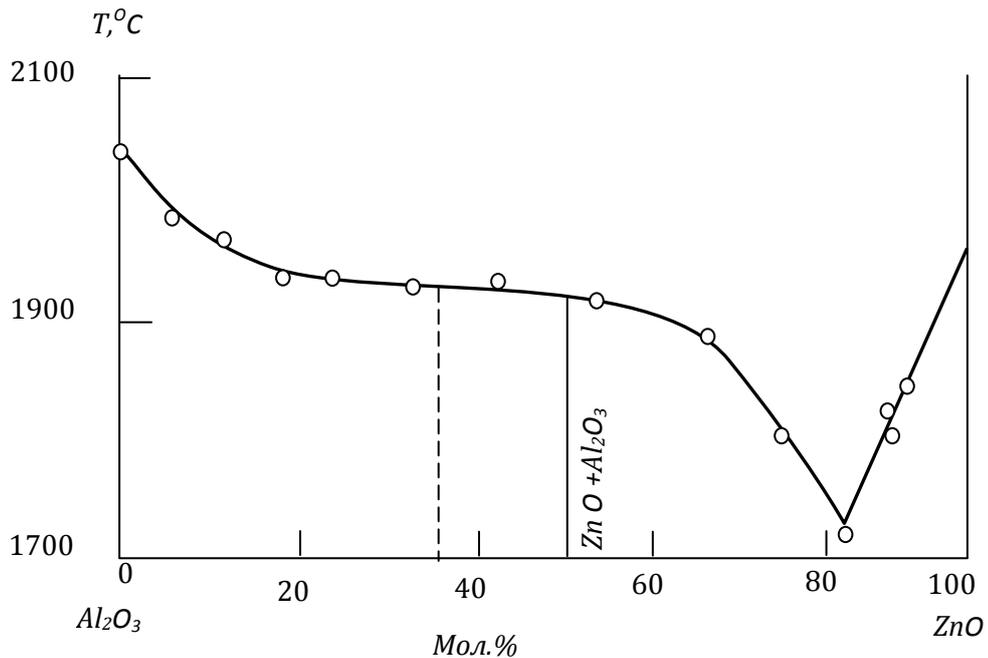
При разложении в интервале температур 750-1200°C нестехиометрической шпинели обнаружены соединения, богатые глиноземом: 4ZnO·11Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с гексагональной структурой (a=5.678, c=13.72 Å) и 6ZnO·94Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые кристаллизуются в моноклинной сингонии (a=9.30, b=5.63, c=12.10 Å, β=100°49),

а также для составов с соотношением  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO} > 99$  обнаружена  $\Theta$  - фаза, представленная моноклинной сингонией ( $a= 5.62$ ,  $b= 2.91$ ,  $c= 11.78 \text{ \AA}$ ,  $\beta= 104^\circ 09$ ).

Таблица 1.7

Кристаллические фазы в системе  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Соединение	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Форма кристаллов	Nq	Np	2Vo°	Двупреломление	Оптический знак	Цвет	Спайность	Погасание
ZnO	5.53-5.7	Призмы гексагональные	2.0 2	2.00	0	0.016	+	Красный	120 (0.001 )	Прямое
ZnO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.58	Кубическая система, октаэдри	1.8 0	-	-	-	-	-	(III)	-

Рисунок 1.5. Диаграмма состояния системы  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [24].

Система  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  изучена в работе [24]. Равновесная диаграмма данной системы построена (рисунок 1.6) Тороповым и Васильевой [24].

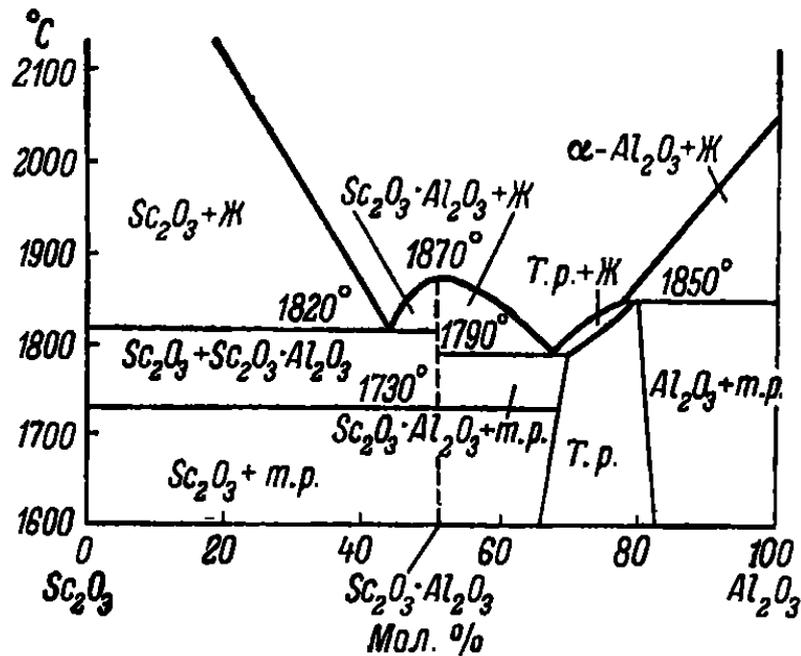


Рисунок 1.6. Диаграмма фазовых равновесий системы  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  [24].

Обнаружено соединение перовскитового типа  $\text{ScAlO}_3$ , устойчивое в интервале температур от ( $T_{\text{пл}} - 1870^\circ$ ) до  $1730^\circ$ , ниже которой диссоциируются на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и твердый раствор. Твердый раствор в свою очередь, по-видимому, с ромбоэдрической ячейкой существует как в субсолидусной области (приблизительно 35-60 моль. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), так и в примыкающей к ликвидусу области (65-80 моль. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [24].

Такие твердые растворы, примыкающие к  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , были обнаружены также Шнейдером с сотрудниками. Оксидам редкоземельных элементов характерны твердые растворы. Однако Тороповым Н. и Васильевой В. в высокотемпературной области твердые растворы не обнаружены. Они получили соединение  $\text{ScAlO}_3$  в метастабильном состоянии путем кристаллизации переохлажденных расплавов [24].

Система  $Y_2O_3-Al_2O_3$ . Данная система перспективна как материал для полупроводниковой техники. Авторы [24] показали, что в данной системе образуются три устойчивых химических соединения:  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  и  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  (рисунок 1.7).

В работе [24] установлено две полиморфные модификации  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  с использованием высокотемпературного микроскопа. Триклинной сингонии обладают низкотемпературной форме – кристаллы. Температурный интервал устойчивости соединения  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  находится между  $1875$  и  $1835^{\circ}$ .  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  при  $1875^{\circ}$  плавится с разложением на  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  и жидкость, а при  $1835^{\circ}$  распадается на смесь соединений  $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  и  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  (рисунок 1.7).

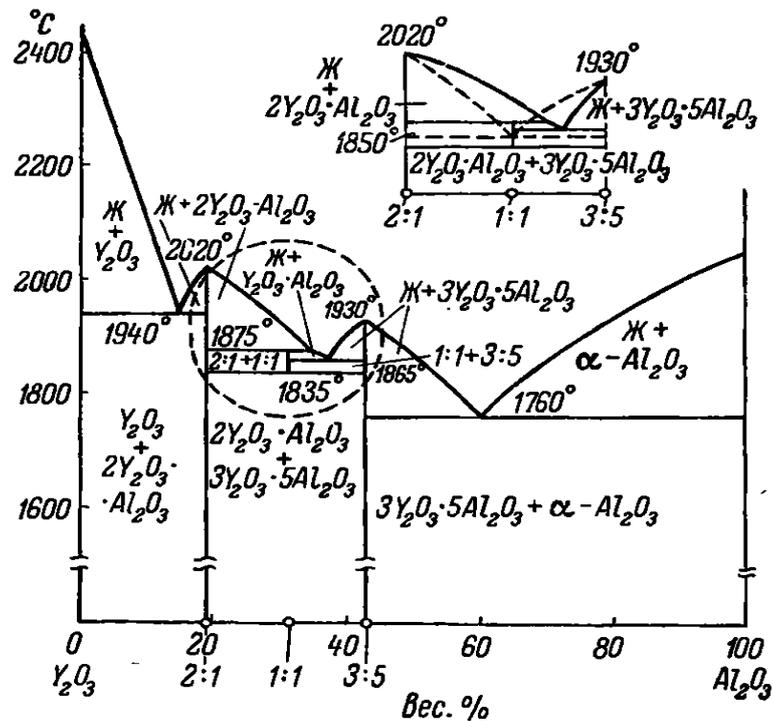


Рисунок 1.7. Диаграмма фазовых равновесий системы  $Y_2O_3-Al_2O_3$  [24].

В работе [24] указывается, что в системе  $Y_2O_3-Al_2O_3$  имеется некоторая близость в значениях межплоскостных расстояний и интенсивность линий в рентгенограммах оксидов  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$  и  $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$  и предполагается о существование твердых растворов между ними.

#### **1.4. Коррозионное и анодное поведение цинка и покрытий на его основе**

Сведения о влиянии легирующих добавок на электрохимическое поведение цинка ограничены. Однако имеются достаточные сведения о свойствах различных марок цинка и его сплавов, которые позволяют прогнозировать их поведение в коррозионном процессе. Основными примесями цинка являются свинец, железо, кадмий, медь, олово, мышьяк. Суммарное содержание примесей составляет от 0.003 до 2.5%. Среди указанных примесей медь и железо при повышенных содержаниях способствуют повышению скорости коррозии цинка в 2-2,5 раза в средах, содержащих ионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  [2, 14, 16, 25-34].

Результаты многолетних исследований по использованию цинка в различных отраслях промышленности при многообразии агрессивных сред и условий их коррозионного воздействия дают возможность сделать ряд обобщений, важных для практики.

Как отмечалось выше, атмосфера воздуха не является сильной агрессивной средой. Однако и здесь чистота цинка влияет на скорость коррозии. В мало агрессивных средах с ростом концентрации примесей в цинке наблюдается повышение скорости коррозии последовательно до 2,0 раз. В средах с повышенной агрессивностью чистота цинка в вопросах его стойкости против коррозии не играет главную роль, а в некоторых случаях скорость коррозии растёт по мере увеличения чистоты цинка приблизительно на порядок.

Коррозионная стойкость цинка различной марки в морской и пресной воде почти одинаковы и немного ниже атмосферного. Легирующие элементы по-разному влияют на сопротивление цинка к коррозии. В атмосферной среде элементы, обладающие положительным потенциалом (катодные металлы), чем цинк снижают скорость коррозии.

Это объясняется с тем, что при контакте катодный металл-цинк коррозия протекает быстрее на металлическом цинке, и формирование защитной пленки происходит мгновенно. Пленка при мгновенном образовании обладает

достаточной плотностью, без дефектов структуры и тем самым с высокими защитными свойствами.

Вышеизложенные относятся при протекании коррозии в нейтральных средах. В средах содержащих активных ионов в растворах кислот и щелочей защитная пленка не предохраняет от коррозии. В таких условиях катодные добавки (Fe, Pb, Cu и др.) ускоряют коррозию цинка, а анодные (Al, Mg и др.) растворяются избирательно.

Как правило легирующие элементы, относящиеся к катодным компонентам сплава накапливаются на поверхности, вызывая язву. В этом случае при неформировании защитной пленки, коррозия тока увеличивается, и коррозия цинка с течением времени усиливается.

Не менее важным, при создании новых сплавов наряду с повышением прочности и технологичности является повышение коррозионной стойкости путем легирования металлами способствующими этому.

В основном повышение достигается введением катодных металлов - Pb, Cu, Cd, концентрация которых составляет до 1%. Анодные элементы, Al и Mg концентрация которых составляет 0.01-0.05%, вводятся с катодными добавками [2, 14, 16, 25-34].

Зависимость анодного потенциала сплавов алюминия с цинком от температуры отжига и состава, в растворе электролита NaCl, приведена на рисунке 1.8 [25].

Присутствия 1% Zn в алюминии достаточно, чтобы чистый алюминий стал катодом по отношению к этому сплаву. Сплавы систем Al-Zn подвергаются ток по межкристаллитной коррозии и по напряжением. Сплавы с повышенным содержанием цинка склонны к коррозии под напряжением [25-34].

Авторами [17] изучали коррозионную стойкость сплавов алюминия с цинком в среде 0.8 N и 2 N растворах HCl и NaOH соответственно.

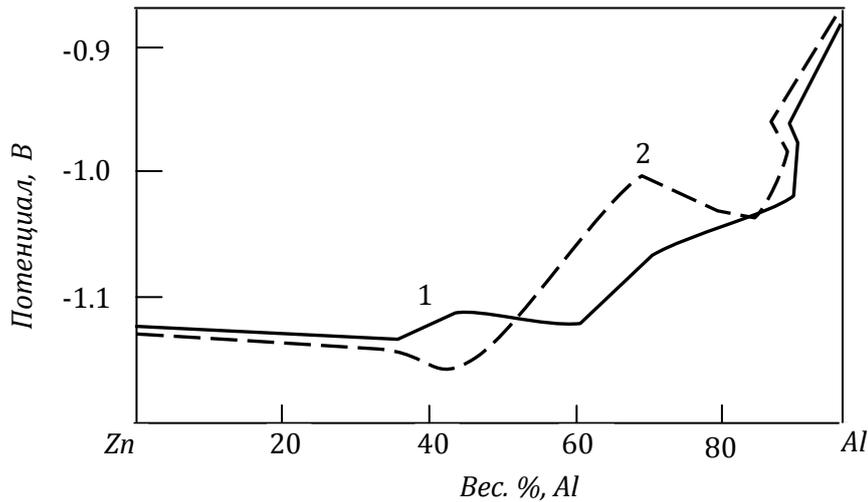


Рисунок 1.8. Зависимость анодного потенциала сплавов алюминий с цинком от температуры отжига и составу, в растворе электролита NaCl: 1- отожжен при 375°C; 2- при 200°C [25].

Полученные ими данные об изменении с составом коррозионной стойкости алюминиево-цинковых сплавов представлены в виде кривых линий на рисунке 1.9. Показателем интенсивности коррозии является количество выделившегося водорода. Подвергнутые испытанию сплавы являлись отожженными в водороде при 220°C в течение 12 часов. Одинаковые сплавы эвтектического и около эвтектического составов являются самыми коррозионностойкими в исследованных средах. В растворе HCl сплавы, содержащие, до 75% цинка, характеризуются повышенными коррозионными свойствами. Самым коррозионностойким сплавом является сплав на основе цинка с содержанием его около 95%.

В щелочных (2N NaOH) растворах коррозионное поведение сплавов имеет другую картину. В сплавах, содержащих до 25% цинка, скорость коррозии не меняется. При увеличении концентрации цинка выше указанного скорость коррозии растет. В данной среде самыми слабыми в коррозионном отношении оказываются сплавы, содержащие 65-80% цинка. Как в предыдущей среде, сплав, содержащий ~ 95% цинка, оказался самым коррозионно-устойчивым.

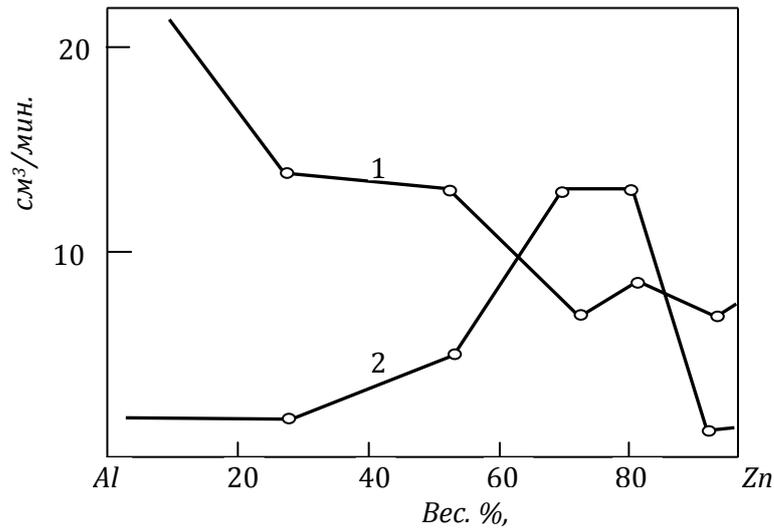


Рисунок 1.9. Коррозионная стойкость алюминий-цинковых сплавов в 0.8N растворе HCl (кривая 1) и в 2N растворе NaOH (кривая 2) [17].

О влиянии режима термообработки на коррозию сплавов 50% Al и 60% Al в 3% жидком электролите NaCl, в результате которого образуются продукты белого цвета, сообщается в работах [25-28]. Прирост массы сплава с 50% Al закаленном в воде, составил 70 г/м<sup>2</sup>. Этот показатель у сплава, охлажденного со скоростью 1.21 к/с, составлял 145 г/м<sup>2</sup> за одно и то же время. Сплав 60% Al характеризуется приращением веса 100 г/м<sup>2</sup> независимо от режима термообработки и условий процесса.

### 1.5. Сплавы цинка с алюминием в качестве защитного покрытия

Защитные покрытия на основе цинка являются наиболее распространенными. Для увеличения коррозионной стойкости покрытий, улучшения их внешнего вида, усиления технологических и механических свойств покрытий из легирующих элементов цинка наиболее часто используется алюминий. Стойкость покрытия повышает кадмий (< 0.2%). Для улучшения внешнего вида покрытия вводят олово (< 1%); как кадмий, оно играет такую же роль. Блестящие покрытия получаются при одновременном введении в расплав алюминия и олова. При использовании тройной композиции (Zn+Al+Sn) проявляется высокая анодная активность, что позволяет применять данную композицию в природных средах для эффективного протекторного действия [14].

Цинковые покрытия, легированные редкими элементами получают в настоящее время все более широкое применение [14]. Их незначительное содержание (0.001-0.01%) позволяет существенно повысить коррозионную стойкость цинковых покрытий и улучшить их механические свойства. Добавки теллура, рения, церия усиливают пластичность покрытий - уменьшают скорость коррозии при 20-80°C в 1.5-2.0 раза цинкового покрытия в потоке морской воды (1.5-3.0 м/с), а также снижают растрескиваемость оцинкованных изделий при растяжении и сжатии в процессе изгиба (рисунок 1.10). Таким образом, влияние оказывают добавки 0.1 % Се и 0.001% В. Коррозионная стойкость покрытия с увеличением температуры от 20 до 80°C снижается примерно в 1.5 раза. Коррозионная стойкость легированных редкоземельными элементами цинковых покрытий сохраняется высокой при увеличении скорости потока среды.

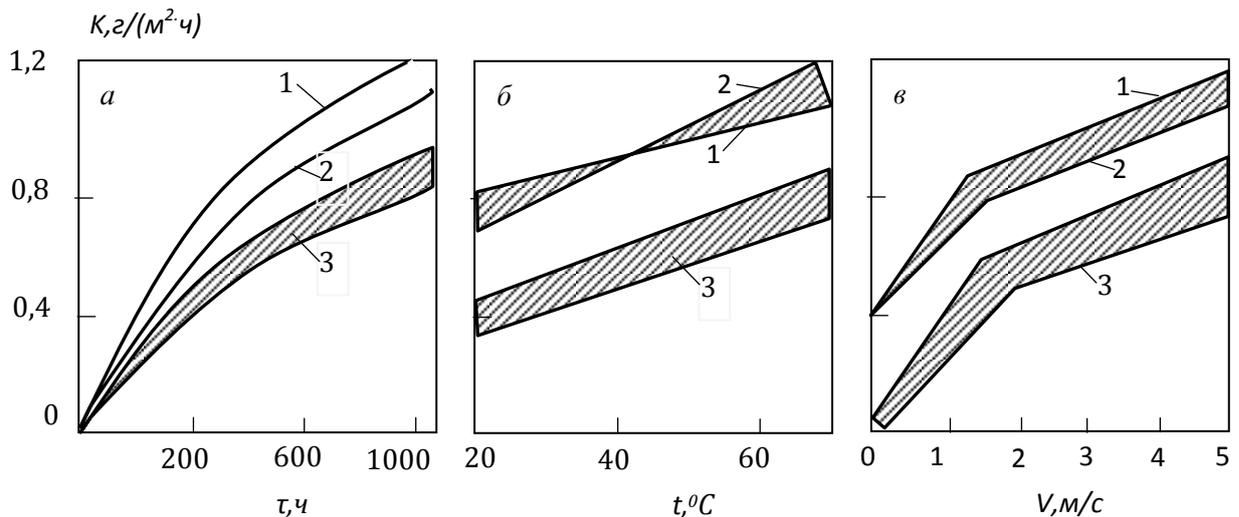


Рисунок 1.10. Влияние длительности испытаний (а), температуры (б) и скорости потока морской воды (в) на скорость коррозии покрытия (к), полученного в расплавах: 1-цинк неотожженный; 2-цинк отожженный; 3 - цинк с редкими элементами (0,001-0,01 % Те, Се, Ре и В) [14].

При добавлении в цинковый сплав 0.001% Те, 0.01% Ре или 0.1% Се отмечаются высокие значения коррозионной стойкости сплавов. Также коррозионную стойкость эффективно повышают добавки рения, несколько меньше - церия и бора [14].

Легирование редкими элементами сдвигает потенциал покрытия в целом в отрицательную сторону (рисунок 1.11а). В данном случае разница в потенциалах фазовых составляющих уравновешена, при котором покрытие проявляет протекторные (анодные) свойства. В условиях анодной поляризации (рисунок 1.11б) тестируемость легированных редкоземельными элементами покрытий, выше, чем у обычного цинка, что приводит к обнажению стальной подложки. Отмечается, что скорость разрушения нелегированного цинка примерно в два раза выше, чем покрытий из рассмотренных сплавов.

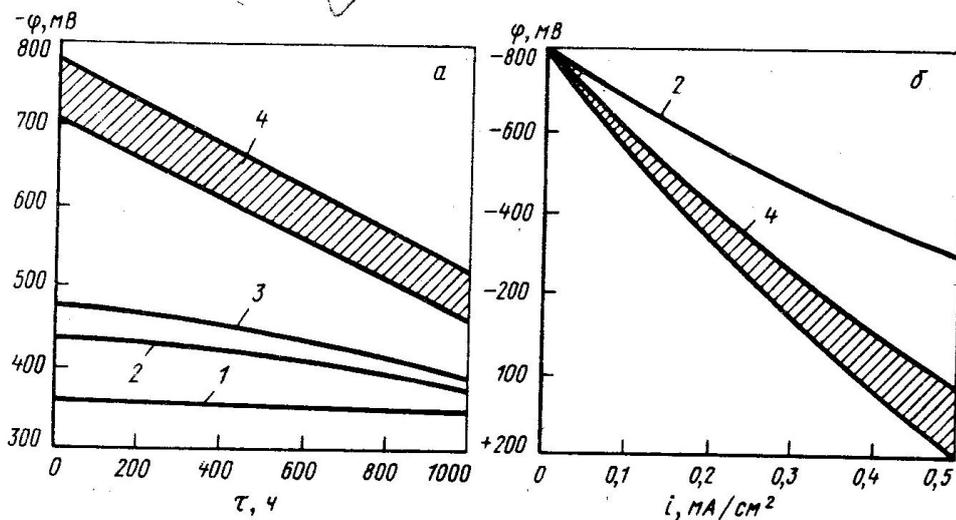


Рисунок 1.11. Влияние длительности испытания (а) и анодной плотности тока (б) на потенциалы: 1- стали 10; 2 - цинкового покрытия, полученного в расплаве цинка неотожженного; 3 - то же, отожженного; 4 - цинка с редкоземельными элементами [14].

Алюминий по своим химическим свойствам является очень активным, однако он покрывается защитной пленкой в присутствии окислителей, что резко понижает его химическую активность. В зависимости от условий, коррозионная стойкость алюминия меняется (рисунок 1.12). Алюминий в сильно загрязненной атмосфере во много раз быстрее проявляет коррозионные свойства, чем в чистом воздухе. В мягкой и горячей воде алюминий является наиболее стойким.

Покрытия, стойкие к любым атмосферным явлениям, создаются на основе сплавов цинка и алюминия (Zn/Al15, Zn/Al5), что можно объяснить быстрым

заполнением пор изделий продуктами коррозии цинка. Контакт цинка и алюминия безопасен, следовательно, цинк при растворении защищает алюминий электрохимически. Также широкое применение находят покрытия из алюминия для защиты от газовой коррозии стали и железа (рисунок 1.13).

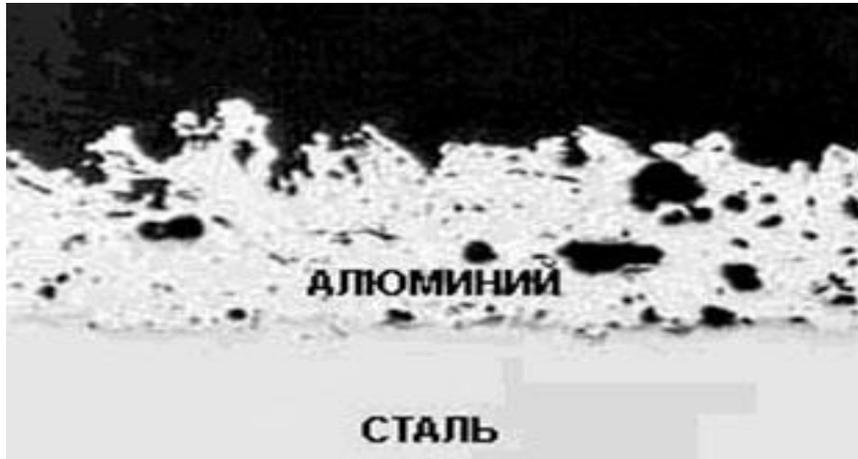


Рисунок 1.12. Формирование алюминиевого покрытия на стальной основе [14].

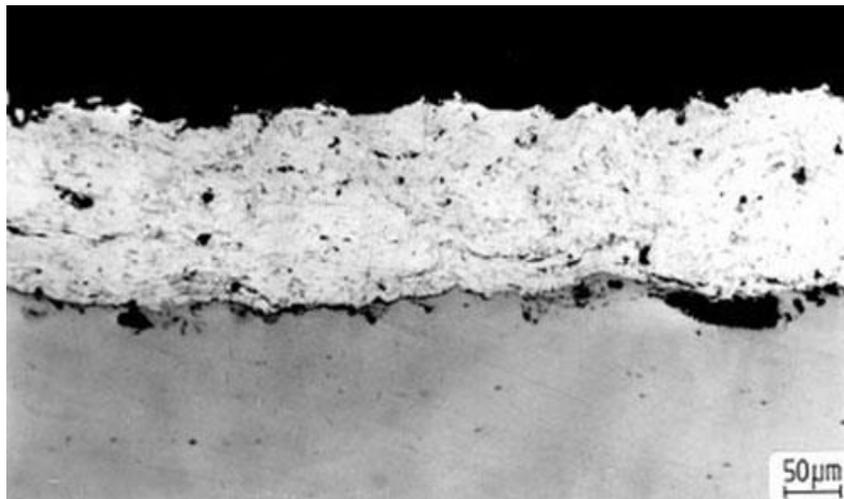


Рисунок 1.13. Цинк-алюминиевое покрытие [14].

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

### 1.6. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

В настоящее время находят широкое применение во многих отраслях промышленности элементы II и III группы периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева, также широко используются сплавы на их основе. Цинк-алюминиевые сплавы являются основой многих защитных покрытий и коррозионностойких сплавов.

Обзор литературы по данному вопросу показывает, что исследования кинетики окисления чистых элементов II и III группы периодической таблицы носят ограниченный характер. В литературе имеются сведения по кинетике окисления сплавов алюминия с магнием и цинком, в среде электролита NaCl, изучено их электрохимическое поведение, однако эти сплавы используются при разработке протекторных сплавов.

Физико-механические свойства и диаграммы состояния сплавов систем Zn-Al и Al-Zn-Sc (Y) хорошо изучены. Однако для сплавов тройных систем, особенно с добавками эрбия, подробные данные практически отсутствуют.

Широкое применение цинк-алюминиевых сплавов требует систематических исследований коррозионно-электрохимических и физико-химических свойств твёрдых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием. Однако обзор литературы свидетельствует, что термодинамические и теплофизические свойства, кинетика окисления и электрохимическое поведение сплавов Zn5Al (Гальфан I) и Zn55Al (Гальфан II) со скандием, иттрием и эрбием практически не изучены.

Из вышеизложенного следует, что исследование кинетики окисления, электрохимических и теплофизических свойств, термодинамических функций сплавов Zn5Al (сплав цинка с 5 мас.% алюминия) и Zn55Al (сплав цинка с 55 мас.% алюминия), легированных скандием, иттрием и эрбием, которые применяются в качестве покрытий металлических изделий и конструкций, с установлением закономерности их изменения, является актуальной задачей и имеет как прикладной, так и фундаментальный характер.

## **ГЛАВА 2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ**

### **2.1. Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел**

В настоящее время в связи с широким применением алюминиевых сплавов в различных областях промышленности, возрастает интерес исследователей к ним.

Нами не найдены сведения о температурных зависимостях теплоёмкости сплава алюминия с РЗМ в сети Интернет и в общедоступной технической литературе. С другой стороны, имеется крайне недостаточное количество работ, посвященных исследованиям чистых металлов, основанных на результатах, полученных в режиме «нагрева». Поддержание достаточно ровного изменения температуры объекта в режиме «нагрева» является крайне трудоемким процессом по чисто физическим показателям, поскольку данный процесс характеризуется целой цепочкой внешних факторов (теплопроводностью окружающей среды, питанием печки и пр.), то есть эксперимент является многофакторным. Режим «охлаждения» образца с этой точки зрения является наиболее простым и удобным.

Обычно измерения теплоемкости проводят на установке ИТС-400, которая применяется при исследованиях температурных зависимостей удельной теплоемкости [35-40].

Измерение теплоемкости сплавов в данной работе проводилось на установке, разработанной авторами (Малый патент Республики Таджикистан № ТЖ 510), которая представлена на рисунке 2.1. Принцип работы установки подробно описан в работах [41, 42].

На скамье смонтирована электропечь 4, по которой она может перемещаться влево и вправо. Образец 5 является цилиндром диаметром 16 мм и высотой 30 мм, в котором с одного края высверлен канал (тоже может перемещаться), в него вмонтирована термопара 6. Концы термопары прикрепляются к измерителю

Digital Multimeter UT71B7, позволяющему производить на компьютере 8 в виде таблицы прямую фиксацию результатов измерений. Измерения температуры проводятся с точностью  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Результаты измерений обрабатываются в программе MSExcel. Переведя температуру в шкалу Кельвина, строится график зависимости температуры охлаждения ( $T$ ) образца от времени  $T=f(\tau)$ , по оси ординат откладывается температура  $T$ , а по оси абсцисс - время ( $\tau$ ). Построение графиков производилось с использованием программы Sigma Plot. Необходимо подбирать такую зависимость, чтобы коэффициент регрессии составлял не менее 0,998.

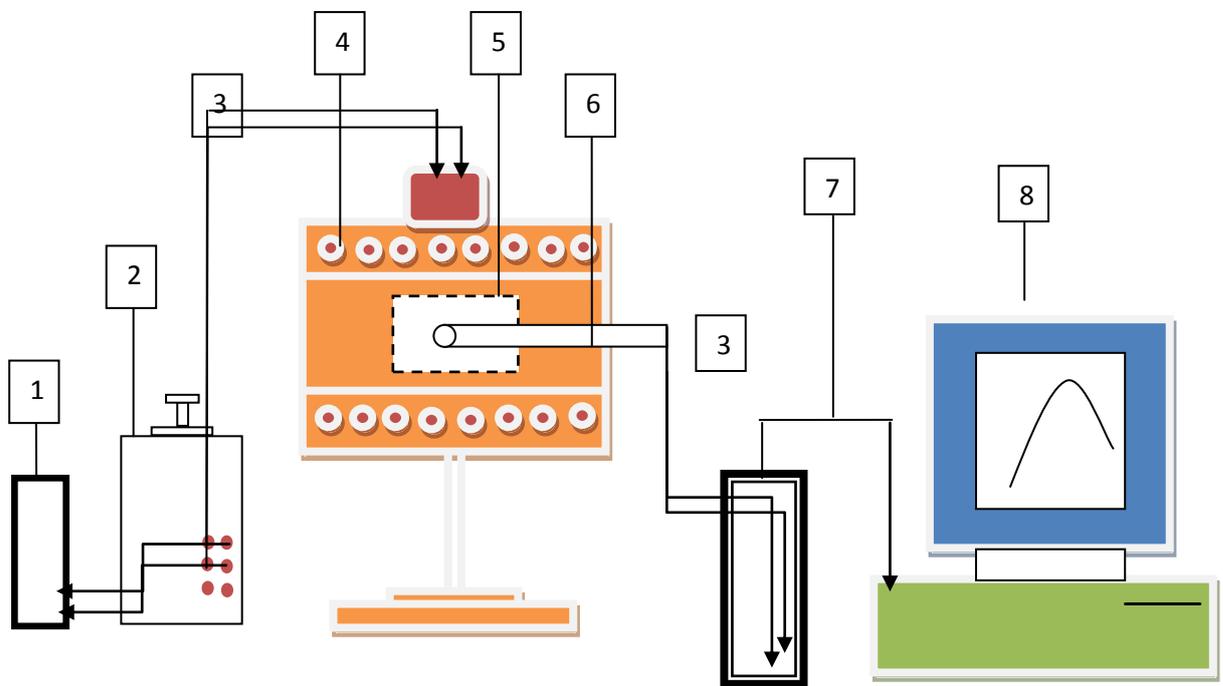


Рисунок 2.1. Схема установки для измерения теплоёмкости металлов и сплавов [41, 42].

Для различных интервалов температур экспериментальное измерение теплоемкости считается главным способом по определению термодинамических свойств веществ. Для расчета изменения энтропии и энтальпии веществ в пределах температур от 0 до  $T$  используют интегралы от теплоёмкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad (2.1)$$

Энергия Гиббса равна:  $G(T) = H(T) - TS(T)$  (2.2)

Принцип измерения теплоемкости основан на том, что проходящий через среднее сечение тепломера тепловой поток направлен на разогрев ампулы и испытуемого образца. Количество проходящего через тепломер теплового потока рассчитывается по тепловой проводимости тепломера и перепаду температуры на тепломере, которые определяются из независимых градуировочных экспериментов на медном образце. Температурный диапазон - до 400°С. Погрешность методики не превышает 6%.

В настоящей диссертационной работе использовался закон охлаждения Ньютона для измерения удельной теплоемкости металлов. Любые тела будут охлаждаться, если имеют температуру выше окружающей среды, причем процесс охлаждения и его скорость зависят от коэффициента теплоотдачи и величины теплоемкости тел [3, 42].

Имея два металлических определенной формы стержня, то при сравнении их кривых охлаждения (температуры, как функции времени), причем один из является эталоном (его скорость охлаждения и теплоемкость должны быть известными значениями), можно рассчитать теплоемкость другого, определяя скорость его охлаждения. Теряемое предварительно нагретым телом массой  $m$  количество теплоты  $dQ$  при его охлаждении на  $dT$  градусов, можно рассчитать по формуле:

$$dQ = cm dT, \quad (2.3)$$

где  $c$  – удельная теплоемкость вещества, которым представлено данное тело.

Через поверхность тела образца происходит потеря энергии. Таким образом, можно считать, что теряемое через поверхность тела количество теплоты  $dQ_s$  за время  $d\tau$  будет прямо пропорционально разности температур тела  $T$  и окружающей среды  $T_0$ , площади поверхности  $S$  и времени:

$$dQ_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau \quad (2.4)$$

При выделении телом тепла, когда температура всех его точек одинаково изменяется, применимы формулы:

$$dQ = dQ_s \quad \text{и}$$

$$Cm dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau \quad (2.5)$$

Формулу (2.5) также можно выразить в виде:

$$Cm \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0)S \quad (2.6)$$

Считая, что  $C$ ,  $c$ ,  $b$ ,  $T$  и  $T_0$  не зависят в малом интервале температур от точек поверхности образца и их координат, принимая, что образцы и окружающая среда нагреты до одинаковой температуры, для двух образцов соотношение (2.6) примет следующий вид:

$$C_1 m_1 S_2 \alpha_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 S_1 \alpha_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.7)$$

При использовании этой формулы для двух образцов (эталон и любого другого), имеющих одинаковые размеры  $S_1 = S_2$  и состояния поверхностей (тогда их коэффициенты теплоотдачи) предполагают, что  $b_1 = b_2$ :

$$C_1 m_1 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_2 m_2 \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2. \quad (2.8)$$

Таким образом, зная удельную теплоемкость  $C_1$ , скорости охлаждения  $\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1$  образцов и массы образцов  $m_1$  и  $m_2$ , можно рассчитать теплоёмкость другого вещества  $C_2$  и скорость его охлаждения  $\left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2$ :

$$C_2 = C_1 \frac{m_1}{m_2} \frac{S_2}{S_1} \frac{\alpha_2}{\alpha_1} \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_1 \left/ \left( \frac{dT}{d\tau} \right)_2 \right., \quad (2.9)$$

где  $m_1$  и  $m_2$ , соответственно массы эталона и образца,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — их коэффициенты теплоотдачи и  $S_1$  и  $S_2$  — их площади поверхности. Обычно при использовании формулы (2.9) допускается, что  $\alpha_1 = \alpha_2$ .

Для оправданности такого допущения авторами [3] были получены зависимости температуры исследованных образцов от времени охлаждения для меди и алюминия [42]. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [60, 63].

В таблицах 2.1, 2.2 помещены наиболее достоверные термодинамические функции твердого алюминия в интервале 300-800К [42]: энергии Гиббса, энтальпии, энтропии и истинной удельной теплоемкости. В таблицах также для

сравнения представлены полученные экспериментальные данные и результаты работы [3] по теплоемкости.

Измеренное авторами [42] методом калориметрии (от 303 до 371 К) среднее значение удельной теплоемкости алюминия (марки А5N) равно 826,14 Дж/кг·К, а рассчитанное по формуле (2.12) составляет 892,4 Дж/кг·К.

Таблица 2.1

Сравнительные значения удельной теплоемкости (Дж/кг·К)  
алюминия марки А5N [42]

Т, К	Данные для алюминия марки А5N	
	по [42]	по[3]
300	854.62	985
400	949.48	1020
500	1044.58	1085
600	1132.48	1140
700	1205.74	
800	1256.92	

Таблица 2.2

Сравнительные значения термодинамических величин для алюминия марки А5N  
с данными для алюминия неизвестной марки [42]

Т, К	H(T)-H(0), Дж/моль·К		S(T), Дж/моль К		G(T), Дж/моль·К	
	Al, [3]	Al марки А5N	Al, [3]	Al марки А5N	Al, [3]	Al марки А5N
300	4.610	6.098	28.501	103.81	13.134	-23.20
400	7.117	8.397	35.703	110.77	17.911	-31.21
500	9.738	11.089	41.547	116.74	22.072	-38.07
600	12.473	14.030	46.531	122.07	25.743	-43.28
700	15.340	17.190	50.948	126.91	29.033	-46.32
800	18.365	20.520	54.984	131.31	32.028	-46.71

Отмечается, что с увеличением степени чистоты алюминия повышается его удельная теплоемкость. Например, для особо чистого алюминия удельная теплоемкость  $C = 1256.92 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ , тогда как выявлено, что значения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии уменьшаются со снижением содержания примесей.

Как видно из таблицы 2.1, расхождение между данными авторов [3, 42] для теплоемкости и справочными данными составляет для Al менее 1%.

Для исследования сплав Zn5Al, содержащий РЗМ до 0,5 мас.%, получали в печи сопротивления марки СШОЛ. Количество РЗМ контролировалось в сплавах с помощью микроанализатора к электронному растровому микроскопу Южно-Корейского производства серии AIS-2100. Изучаемые объекты представляли собой цилиндры высотой 30 мм и диаметром 16 мм.

## 2.2. Температурная зависимость термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al

Большое научное значение представляет исследование тепловых свойств сплавов Zn5Al и Zn55Al, а применение их в качестве защитных покрытий, несомненно, дополнено практическим интересом, особенно в свете их широкого использования. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о термодинамических свойствах сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Исходя из этого, нами в настоящей работе исследованы удельные теплоемкости сплавов марок Zn5Al и Zn55Al в широком интервале температур методом охлаждения. Исследования были проведены на установке, которая подробно описана в работах [41, 42]. Полученные в результате эксперимента временные зависимости температур образцов (рисунок 2.2) достаточно точно можно описать следующими уравнениями:

$$\text{Для Zn5Al} \quad T = 418.7113 \exp(-0.0021997 \tau) + 297.4893 \exp(-0.000024674 \tau),$$

$$\text{Для Zn55Al} \quad T = 415.594 \exp(-0.0027825 \tau) + 354.5006 \exp(-0.00011711 \tau). \quad (2.10)$$

После дифференциации уравнения (2.10) по  $\phi$ , получаем следующее уравнение для определения скорости охлаждения сплавов Zn5Al и Zn55Al:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (2.11)$$

Нами были рассчитаны по уравнению (2.11) скорости охлаждения образцов сплавов Zn5Al и Zn55Al, которые графически представлены на рисунке 2.3.

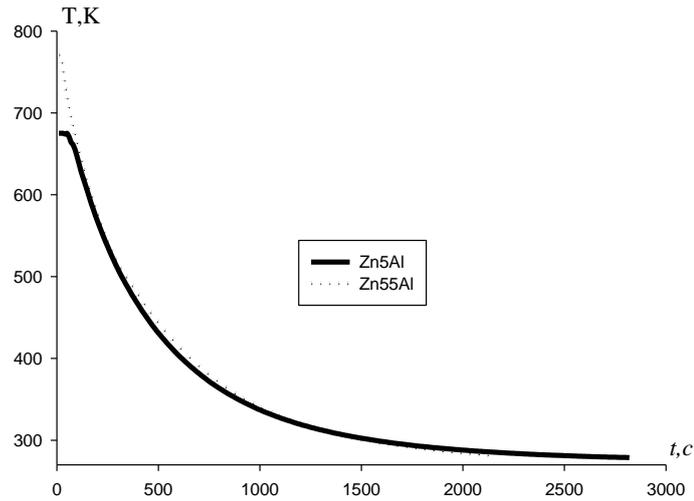


Рисунок 2.2. График зависимости температуры образцов сплавов Zn5Al и Zn55Al от времени охлаждения: точки - эксперимент, сплошная линия - (2.11).

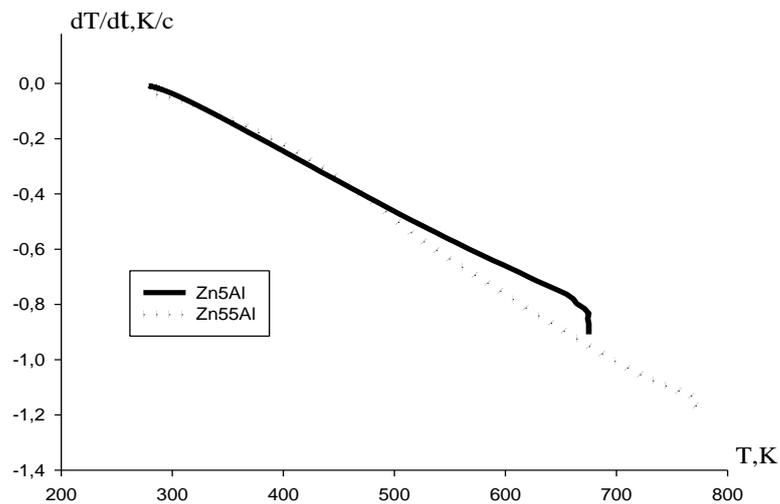


Рисунок 2.3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи  $\alpha(T)$  ( $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$ ) для сплавов Zn5Al и Zn55Al, используя экспериментально полученные величины скорости охлаждения и рассчитанные данные по теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{dt}}{(T-T_0) \cdot S} , \quad (2.12)$$

где:  $T$  и  $T_0$  – температура образца и окружающей среды, соответственно;  $m$  и  $S$  -

масса и площадь поверхности образца. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи для сплавов Zn5Al и Zn55Al представлена на рисунке 2.4.

$$\begin{aligned} \text{для Zn5Al } |\alpha(T)| &= 5.4722 - 0.0834T + 3.0880 \cdot 10^{-3}T^2 - 2.2725 \cdot 10^{-7}T^3, \\ \text{для Zn55Al } |\alpha(T)| &= 7.3142 + 0.791T - 6.3354 \cdot 10^{-4}T^2 + 1.3978 \cdot 10^{-8}T^3 \end{aligned} \quad (2.13)$$

Зависимость температуры удельной теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al приведена на рисунке 2.5. В результате эксперимента, учитывая скорость охлаждения образцов, для температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) в интервале температур 300-600 К сплавов Zn5Al и Zn55Al получено следующие уравнения:

$$\text{для Zn5Al } C_p = 484.1771 - 0.5739T + 1.3846 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7432 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.14)$$

$$\text{для Zn55Al } C_p = 612.9926 + 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3. \quad (2.15)$$

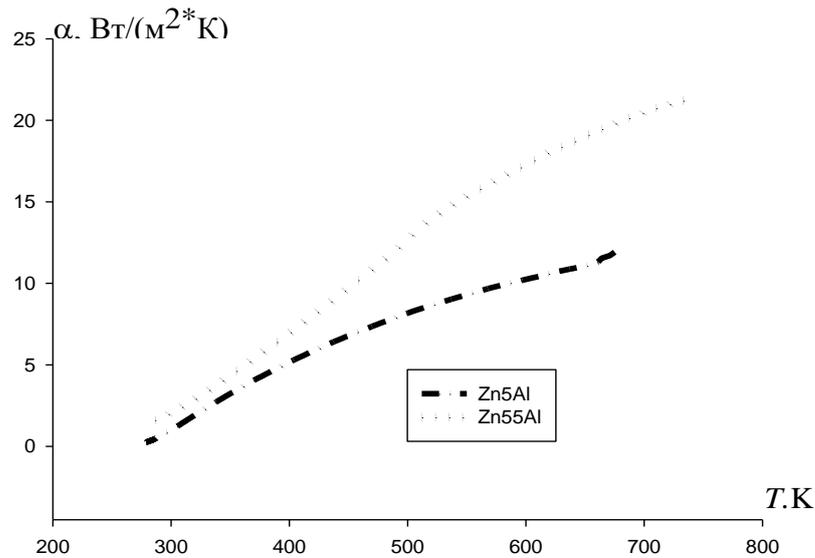


Рисунок 2.4. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов Zn5Al и Zn55Al: точки-эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (2.13).

При вычислении температурной зависимости энергии Гиббса, энтропии и энтальпии были применены интегралы от молярной теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al (Дж/моль·К):

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S(T) = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T). \quad (2.16)$$

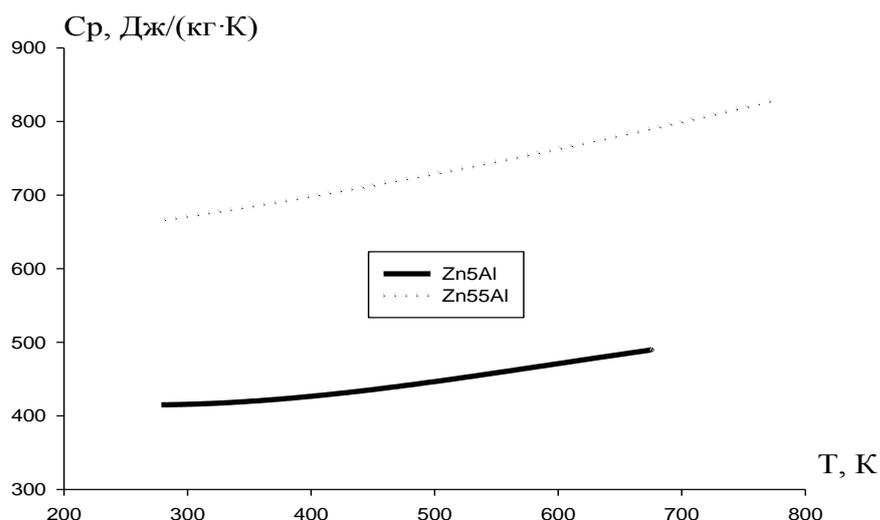


Рисунок 2.5. Удельная теплоемкость сплавов Zn5Al и Zn55Al:

точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по формуле (2.14).

Следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/моль·К) и энергии Гиббса (Дж/моль) получены для сплавов Zn5Al и Zn55Al, графически изображенные на рисунках 2.6-2.8:

$$\begin{aligned} \text{Zn5Al} \quad H(T) &= H(0) + 31.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-8}T^4, \\ \text{Zn55Al} \quad H(T) &= H(0) + 27.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-9}T^4 \end{aligned} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \text{Zn5Al} \quad S(T) &= 31.6458 \ln T - 0.03751T + 4.5248 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6869 \cdot 10^{-8}T^3, \\ \text{Zn55Al} \quad S(T) &= 27.6827 \ln T - 0.0057669T + 5.298 \cdot 10^{-5}T^2 - 7.819 \cdot 10^{-9}T^3 \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \text{Zn5Al} \quad G(T) &= -31.6458 \cdot T(\ln T - 1) + 0.01875T^2 - 1.5083 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.217 \cdot 10^{-9}T^4, \\ \text{Zn55Al} \quad G(T) &= -27.6827T(\ln T - 1) - 0.02883T^2 - 1.766 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.955 \cdot 10^{-9}T^4 \end{aligned} \quad (2.19)$$

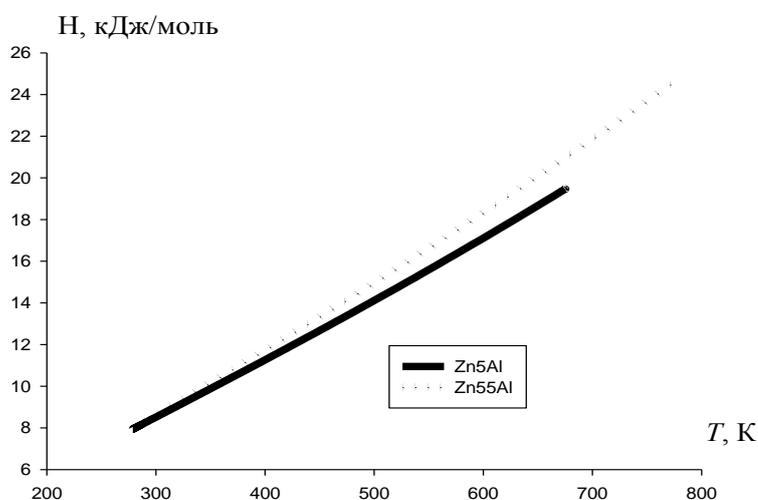


Рисунок 2.6. Температурная зависимость энтальпии сплавов Zn5Al и Zn55Al:

точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (2.17).

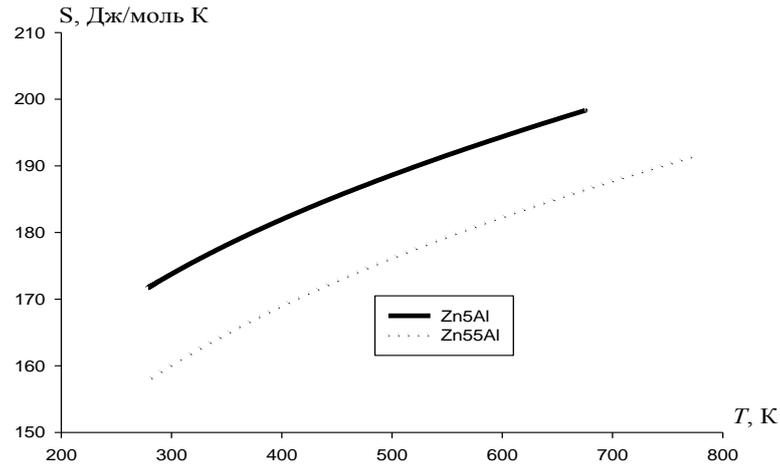


Рисунок 2.7. Температурная зависимость энтропии для сплавов Zn5Al и Zn55Al: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (2.18).

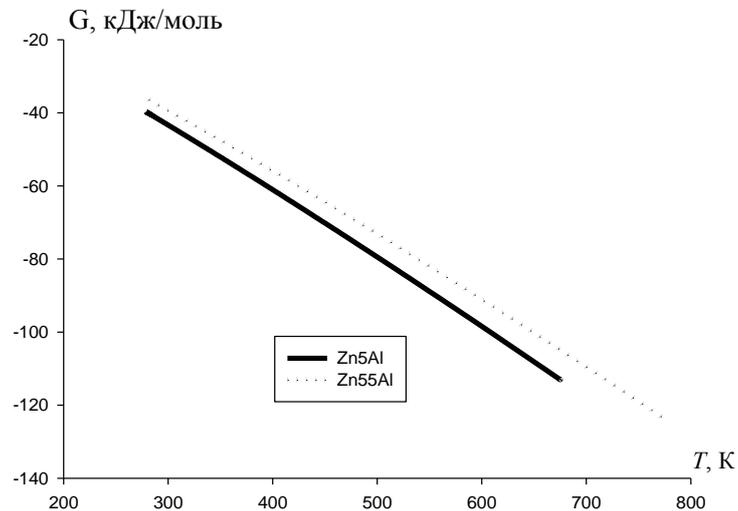


Рисунок 2.8. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов Zn5Al и Zn55Al: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (2.19).

При увеличении температуры удельная теплоёмкость, энтальпия, энтропия и коэффициент теплоотдачи для Zn5AL и Zn55Al повышаются, а величина энергии Гиббса снижается. Таким образом, для сплавов Zn5Al и Zn55Al получены уравнения температурной зависимости теплофизических характеристик термодинамических функций, которые описывают эти свойства с точностью  $R_{\text{корр}} = 0.999$ .

### 2.3. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов от времени охлаждения сплавов системы Zn5Al-Sc (рисунок 2.9) с большой точностью можно описать уравнением вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau) \quad (2.20)$$

где:  $\tau$  – время охлаждения,  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  – постоянные для данного образца.

Для сплавов системы Zn5Al-Sc и сплава Zn5Al зависимости температур образцов от времени описываются (2.21), мас.% Sc:

$$T = 418.7113 \exp(-0.0021997 \tau) + 297.4893 \exp(-0.000024674 \tau)$$

$$0.05\% \text{ Sc} \quad T = 381.4128 * \exp(-0,0020174 \tau) + 29.2937 * \exp(-1.2695 * 10^{-4} \tau) \quad (2.21)$$

$$0.1\% \text{ Sc} \quad T = 382.2283 * \exp(-0.0020152 \tau) + 282.6887 * \exp(-1.0303 * 10^{-4} \tau)$$

$$0.5\% \text{ Sc} \quad T = 382.2289 * \exp(-0,0020152 \tau) + 285.1881 * \exp(-1.0211 * 10^{-5} \tau)$$

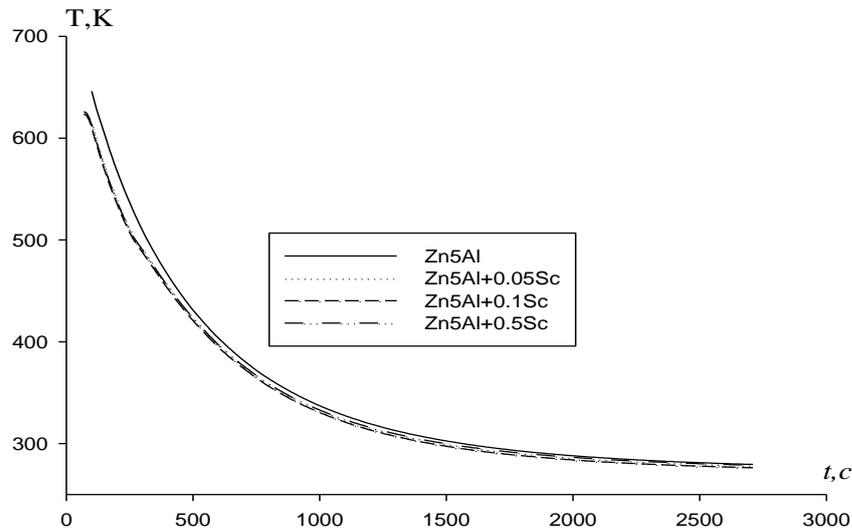


Рисунок 2.9. График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения для сплавов системы Zn5Al-Sc.

После дифференциации по  $\tau$  уравнения (2.20) уравнение для определения скорости охлаждения сплавов системы Zn5Al-Sc имеет вид:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau). \quad (2.22)$$

По уравнению (2.22) вычисляли скорости охлаждения образцов сплавов. В таблице 2.3 для исследованных сплавов представлены значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения. Результаты были обработаны в программе MS Excel, графики построены с использованием программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составил не менее 0,998.

Таблица 2.3

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения (2.22)  
для сплавов системы Zn5Al-Sc

Sc, мас. %	a, К	b, $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	P, К	k, $10^{-4} \text{ c}^{-1}$	ab, $\text{Kc}^{-1}$	pk, $\text{Kc}^{-1}$
0,0	418.71	2.19	297.48	$2.46 \cdot 10^{-5}$	0.91	$7.32 \cdot 10^{-3}$
0,05	381.41	2.01	297.29	$1.26 \cdot 10^{-4}$	0.56	$3.74 \cdot 10^{-2}$
0,1	382.22	2.01	282.68	$1.03 \cdot 10^{-4}$	0.76	$2.91 \cdot 10^{-2}$
0,5	382.22	2.01	285.18	$1.02 \cdot 10^{-5}$	0.76	$2.90 \cdot 10^{-3}$

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов системы Zn-Al-Sc для цинк-алюминиевого сплава Zn5Al использовались значения  $\alpha(T)$  по уравнению (2.23):

$$|\alpha(T)| = -17.3142 + 0.0791T - 6.3354 \cdot 10^{-5}T^2 + 1.3978 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.23)$$

Используя программу Sigma Plot при обработке имеющихся литературных и экспериментальных данных по теплоемкости сплава Zn5Al и скандия [3], были получены следующие выражения температурной зависимости удельной теплоемкости для сплава Zn5Al (2.24) и скандия (в скобках приведены коэффициенты регрессии, соответствующие каждому сплаву):

$$C_p^{Zn5Al} = 484.1771 - 0.5739T + 1.3846 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7432 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=1,0000), \quad (2.24)$$

$$C_p^{Sc} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=1,0000), \quad (2.25)$$

Если кристаллическое строение соединения, промежуточная фаза переменного состава или тип связи незначительно отличаются от соответствующих им компонентов, то в этом случае их теплоемкость можно рассчитать по правилу аддитивности Неймана-Коппа, учитывая которое,

молярная теплоемкость соединения (твердого раствора, промежуточной фазы) равна суммарной теплоемкостей компонентов:  $C_p = x_1 C_{p1} + x_2 C_{p2}$ , где  $x_1$  и  $x_2$  - массовые доли компонентов. Правило Неймана-Коппа действительно для практически всех интерметаллических соединений, точность вычисления составляет примерно 6% в области температур выше температуры Дебая. Исходя из этого, в определении теплоемкости сплава и коэффициента теплоотдачи максимальная ошибка также составляют  $\approx 6\%$ . Правило Неймана-Коппа хорошо применимо к твердым растворами и промежуточным фазам, причем чем ниже энергия их образования, тем меньше погрешность определения.

Используя правило аддитивности Неймана-Коппа, была вычислена величина удельной теплоемкости сплавов системы Zn-Al-Sc. Из уравнения (2.20) для коэффициента теплоотдачи получим следующее уравнение:

$$|\alpha(T)| = \frac{C_p(T)m(dT/d\tau)}{(T-T_0)s} \quad (2.26)$$

Затем по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и рассчитанным результатам теплоемкости вычисляли температурную зависимость коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  (Вт/К·м<sup>2</sup>). На рисунке 2.10 приведены результаты данного расчёта.

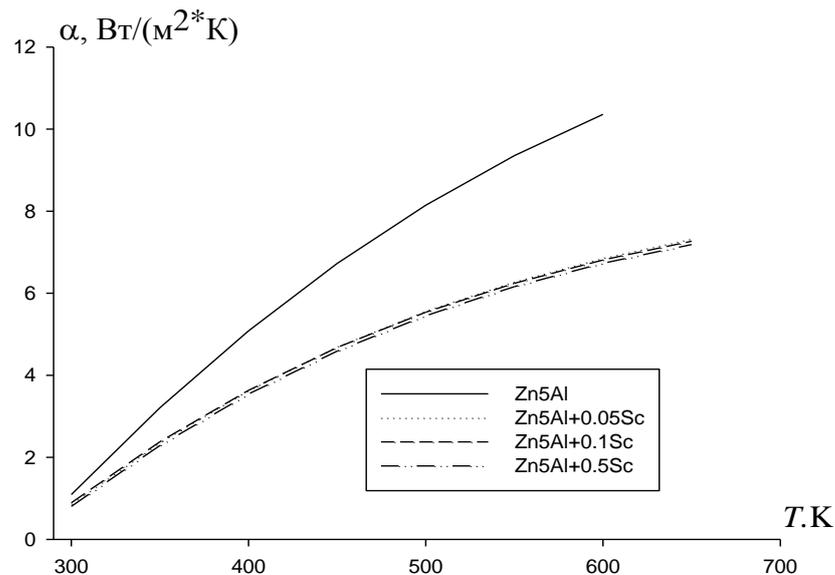


Рисунок 2.10. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Zn5Al-Sc.

Используя значения коэффициентов теплоотдачи по уравнению (2.26) была вычислена удельная теплоемкость сплавов для сплава Zn5Al (2.27) и для сплавов системы Zn5Al-Sc по формуле (2.28)

$$C_p^{Zn5Al} = 484.1771 - 0.5739T + 1.3846 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7432 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.27)$$

$$Zn5Al+0.05\%Sc \quad C_p = 484.1779 - 0.5734T + 1.3837 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7378 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.28)$$

$$Zn5Al+0.1\%Sc \quad C_p = 484.1828 - 0.5729T + 1.3827 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7324 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$Zn5Al+0.5\%Sc \quad C_p = 484.2054 - 0.5691T + 1.3753 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.6892 \cdot 10^{-7}T^3$$

Вычисленные значения  $C_p$  для сплавов системы Zn5Al-Sc через 50 К представлены на рисунке 2.11 и в таблице 2.4.

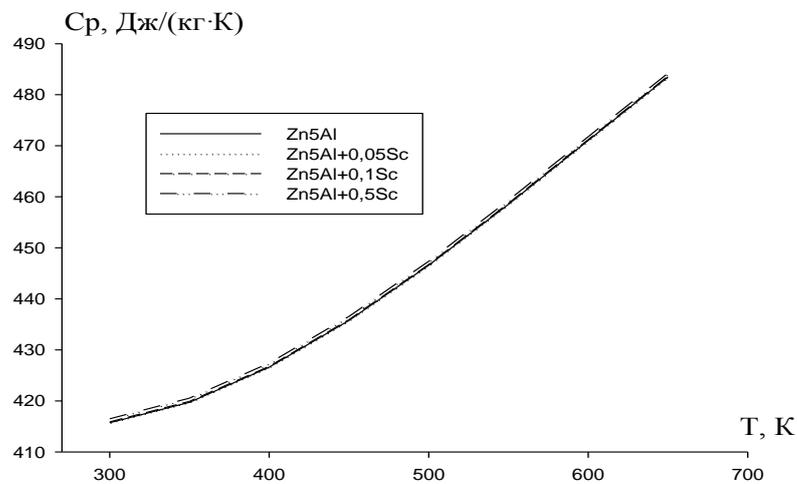


Рисунок 2.11. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплавов системы Zn5Al-Sc.

Таблица 2.4

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) сплавов системы Zn5Al-Sc

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	415.7	415.8	415.9	418.6
350	419.7	419.8	419.9	424.0
400	426.6	426.7	426.8	432.5
450	435.7	435.8	435.9	443.8
500	446.6	446.7	446.8	457.3
550	458.6	446.6	458.7	472.6
600	471.0	471.1	471.2	489.0
650	483.5	483.6	483.6	506.1

При вычислении температурной зависимости энергии Гиббса энтропии и энтальпии применили интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T)$$

В результате для сплава Zn5Al получены следующие уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) (2.37):

$$H(T) = H(0) + 31.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-8}T^4 \quad (2.29)$$

и сплавов со скандием, мас.% Sc:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{Sc} \quad H(T) &= H(0) + 31.6363T - 0.0187T^2 + 3.013 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2637 \cdot 10^{-8}T^4, \\ 0.1\% \text{Sc} \quad H(T) &= H(0) + 31.6316T - 0.0187T^2 + 3.01103 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2628 \cdot 10^{-8}T^4, \\ 0.5\% \text{Sc} \quad H(T) &= H(0) + 31.3137T - 0.0185T^2 + 2.9931 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.55 \cdot 10^{-8}T^4 \end{aligned} \quad (2.30)$$

По уравнению (2.31) проводили расчет энтропии через 50 К, результаты исследования представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль·К)  
для сплавов системы Zn5Al-Sc

Т, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас.%			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	187.23	187.16	187.12	186.97
350	192.24	192.17	192.13	191.98
400	196.29	196.22	196.17	196.02
450	199.51	199.44	199.38	199.24
500	202.00	201.93	201.87	201.73
550	203.82	203.75	203.68	203.55
600	205.01	204.94	204.86	204.74
650	205.60	205.53	205.45	205.34

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn5Al-Sc через 50 К приведены на рисунке 2.12.

Для сплавов системы Zn5Al-Sc были получены следующие уравнения температурных зависимостей энтропии.

Для сплава Zn5Al:

$$S(T) = 31.6458 nT - 0,03751 T + 4.5248 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6869 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (2.31)$$

и сплавов со скандием, мас.% Sc:

$$0.05\% \text{ Sc } S(T) = 31.6363 nT - 0,03746 T + 4.5207 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6852 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$0.1\% \text{ Sc } S(T) = 31.6316 nT - 0,03742 T + 4.5165 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6838 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$0.5\% \text{ Sc } S(T) = 31.61378 nT - 0,03715 T + 4.4896 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.6734 \cdot 10^{-8} T^3 \quad (2.32)$$

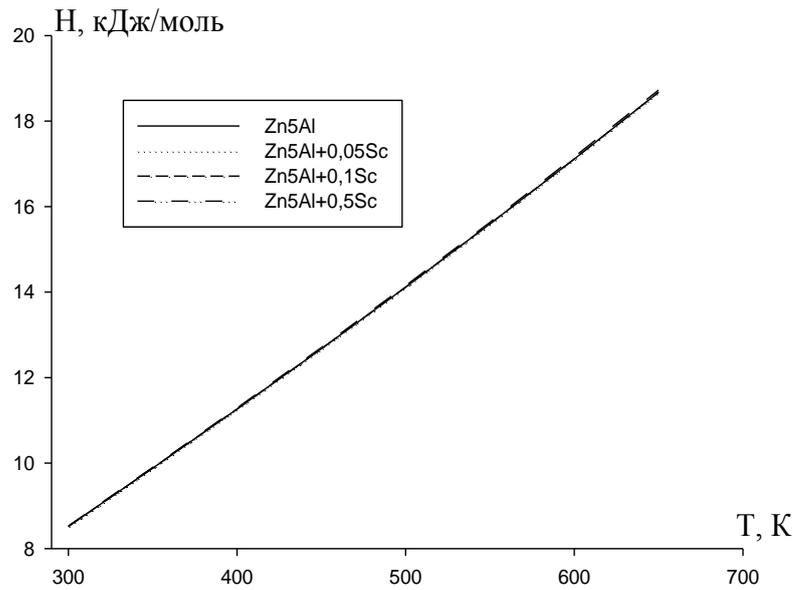


Рисунок 2.12. Температурная зависимость энтальпии сплавов системы Zn5Al-Sc.

Для сплавов системы Zn5Al-Sc были получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса. Для сплава Zn5Al:

$$G(T) = -31.6458 T(\ln T - 1) + 0,01875 T^2 - 1.5083 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.217 \cdot 10^{-9} T^4 \quad (2.33)$$

и сплавов со скандием, мас.% Sc:

$$0.05\% \text{ Sc } G(T) = -31.6363 T(\ln T - 1) + 0,0187 T^2 - 1.5075 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.213 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$0.1\% \text{ Sc } G(T) = -31.6316 T(\ln T - 1) + 0,0187 T^2 - 1.5055 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.21 \cdot 10^{-9} T^4$$

$$0.5\% \text{ Sc } G(T) = -31.6137 T(\ln T - 1) + 0,0185 T^2 - 1.4965 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.84 \cdot 10^{-9} T^4 \quad (2.34)$$

Результаты расчета температурной зависимости  $G(T)$  для сплавов системы Zn5Al-Sc через 25 К приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К)  
для сплавов системы Zn5Al-Sc

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	-43.34	-43.33	-43.33	42.71
350	-52.09	-52.08	-52.07	-51.34
400	-61.04	-61.03	-61.02	-60.15
450	-70.16	-70.15	-70.14	-69.13
500	-79.44	-79.43	-79.42	-78.27
550	-88.87	-88.86	-88.84	-87.54
600	-98.44	-98.42	-98.40	-96.95
650	-108.13	108.11	108.09	-106.47

Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов системы Zn5Al-Y от времени охлаждения (рисунок 2.13) описываются уравнениям вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau) \quad (2.35)$$

где:  $\tau$  – время охлаждения;  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  – постоянные для данного образца.

Для сплава Zn5Al:

$$T = 418.7113 \exp(-0.0021997 \tau) + 297.4893 \exp(-0.000024674 \tau) \quad (2.36)$$

и для сплавов легированных иттрием, мас. %:

$$0.05\% Y \quad T = 384.6778 * \exp(-0,00224 \tau) + 289.1683 * \exp(-8.4215 * 10^{-6} \tau) \quad (2.37)$$

$$0.1\% Y \quad T = 384.6775 * \exp(-0.00224 \tau) + 288.5688 * \exp(-8.4398 * 10^{-6} \tau)$$

$$0.5\% Y \quad T = 401.8542 * \exp(-0,00229 \tau) + 307.3314 * \exp(-3.207 * 10^{-5} \tau)$$

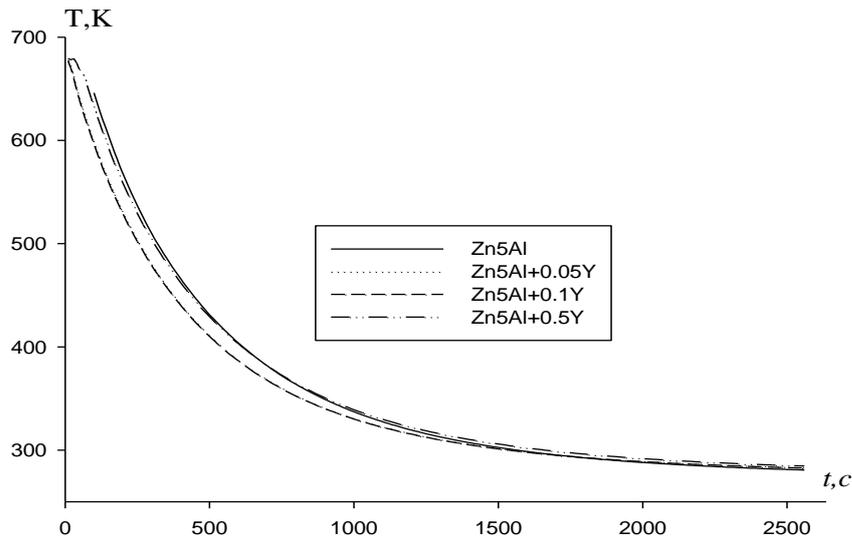


Рисунок 2.13. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов системы Zn5Al-Y.

В результате дифференциации по  $\tau$  уравнения (2.35) для определения скорости охлаждения сплавов системы Zn5Al-Y получаем уравнение в виде:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau). \quad (2.38)$$

По уравнению (2.38) нами были рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов. В таблице 2.7 для исследованных сплавов представлены значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения (2.38). Полученные результаты были обработаны в программе MS Excel, а построение графиков - в программе Sigma Plot. Коэффициент регрессии, рассчитанный из данного уравнения, составил не менее 0,998.

Таблица 2.7

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения (2.38)

для сплавов системы Zn5Al-Y

Y, мас. %:	a, K	b, $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	P, K	k, $10^{-4} \text{ c}^{-1}$	ab, $\text{Kc}^{-1}$	pk, $\text{Kc}^{-1}$
0,0	418.7	2.2	297.5	$2.460 \cdot 10^{-5}$	0.910	$7.320 \cdot 10^{-3}$
0,05	384.7	2.2	289.2	$8.420 \cdot 10^{-6}$	0.860	$2.420 \cdot 10^{-3}$
0,1	384,7	2.0	288.6	$8.430 \cdot 10^{-6}$	0.770	$2.420 \cdot 10^{-3}$
0,5	401.9	2.3	307.3	$3.200 \cdot 10^{-5}$	0.920	$9.830 \cdot 10^{-3}$

Для сплава Zn5Al с использованием  $\alpha(T)$  была вычислена удельная теплоемкость сплавов Zn5Al-Er по уравнению:

$$|\alpha(T)| = -17.3142 + 0.0791T - 6.3354 \cdot 10^{-5}T^2 + 1.3978 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.39)$$

После обработки с использованием программы Sigma Plot имеющихся экспериментальных и литературных данных по теплоемкости сплава Zn5Al и эрбия [3], для сплава Zn5Al (2.40) и сплавов с эрбием (2.41) были получены следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости (соответствующие коэффициенты регрессии указаны в скобках):

$$C_p^{Zn5Al} = 484.1771 - 0.5739T + 1.3846 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7432 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=1,0000) \quad (2.40)$$

$$C_p^{Er} = 163.1429 - 0.0177T + 1.5476 \cdot 10^{-5}T^2 - 2.7778 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (R=1,0000) \quad (2.41)$$

Далее по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и рассчитанным данным теплоемкости была вычислена температурная зависимость коэффициента теплоотдачи ( $\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2$ ) сплавов. Результаты вычисления приведены на рисунке 2.14.

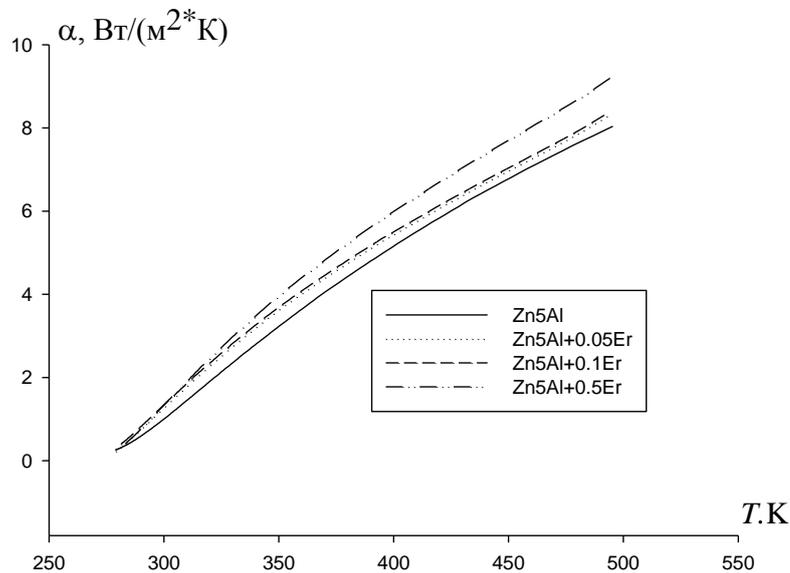


Рисунок 2.14. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Zn5Al-Er.

Используя значения коэффициент теплоотдачи  $a$  (Вт/К·м<sup>2</sup>) была вычислена удельная теплоемкость сплавов по уравнению (2.39) для сплава Zn5Al (2.42), а также для сплавов системы Zn5Al-Er по формуле 2.43.

$$C_p = 484.1771 - 0.5739T + 1.3846 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7432 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.42)$$

и сплавов системы Zn5Al-Er, мас. %:

$$\text{Zn5Al}+0.05\% \text{ Er} \quad C_p = 484.0666 - 0.5736T + 1.3839 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7392 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (2.43)$$

$$\text{Zn5Al}+0.1\% \text{ Er} \quad C_p = 484.8561 - 0.5733T + 1.3892 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7352 \cdot 10^{-7}T^3$$

$$\text{Zn5Al}+0.5\% \text{ Er} \quad C_p = 484.5719 - 0.5709T + 1.3776 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7031 \cdot 10^{-7}T^3$$

Вычисленные значения  $C_p$  для сплавов системы Zn5Al-Er через 50К представлены в таблице 2.8 и рисунке 2.15.

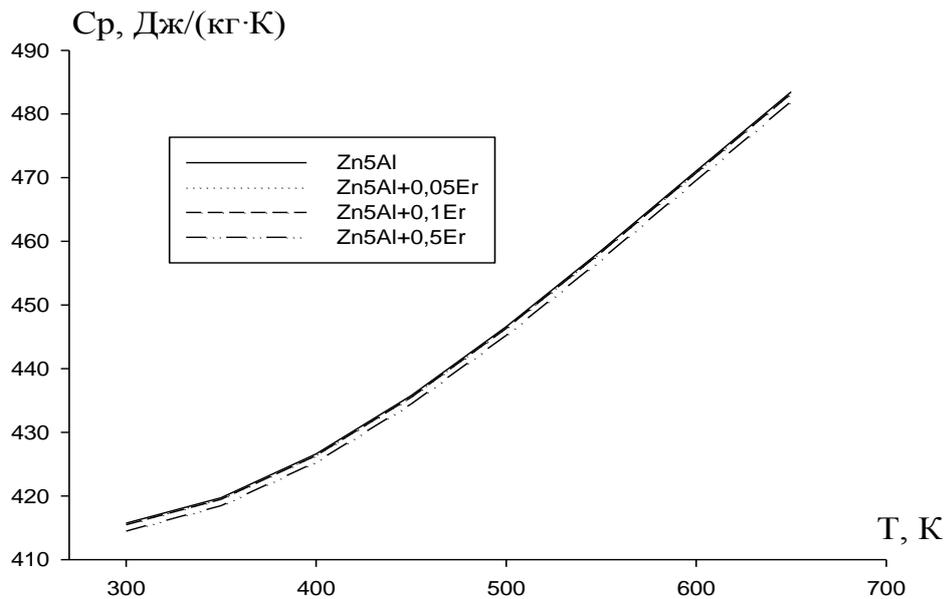


Рисунок 2.15. Зависимость удельной теплоёмкости  $C_p(T)$  от температуры для сплавов системы Zn5Al-Er.

Используя интегралы от молярной теплоемкости, были рассчитаны температурные зависимости энергии Гиббса, энтропии и энтальпии:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT \quad , \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T \quad , \quad G(T) = H(T) - TS(T)$$

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К)  
сплавов системы Zn5Al-Er

T, К	Содержание эрбия в сплаве Zn5Al, мас. %			
	0,0	0,01	0,05	0,1
300	415,71	415,59	415,47	414,49
350	419,73	419,60	419,48	418,49
400	426,60	426,47	426,34	425,33
450	435,74	435,61	435,48	434,44
500	446,59	446,45	446,32	445,23
550	458,55	458,41	458,26	457,14
600	471,04	470,89	470,75	469,58
650	483,49	483,34	483,19	481,98

Для сплава Zn5Al и его температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль) были использованы следующие уравнения:

$$H(T) = H(0) + 31.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-8}T^4 \quad (2.44)$$

и сплавов с эрбием, мас. % Er:

$$0.05\% \text{Er} \quad H(T) = H(0) + 31.6595T - 0.01875T^2 + 3.052 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.0622 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$0.1\% \text{Er} \quad H(T) = H(0) + 31.6316T - 0.01876T^2 + 3.0181 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2658 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$0.5\% \text{Er} \quad H(T) = H(0) + 31.782T - 0.01875T^2 + 3.0728 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2683 \cdot 10^{-8}T^4 \quad (2.45)$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn5Al-Er через 50К приведены на рисунке 2.16.

Для сплавов системы Zn5Al-Er и расчета их температурных зависимостей энтропии были использованы следующие уравнения.

Для сплава Zn5Al:

$$S(T) = 31.6458 \ln T - 0.03751 T + 4.5248 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6869 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.46)$$

и сплавов с эрбием, мас. %:

$$0.05\% \text{Er} \quad S(T) = 31.6595 \ln T - 0.03751 T + 4.526 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6874 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$0.1\% \text{Er} \quad S(T) = 31.6732 \ln T - 0.03752 T + 4.5272 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6878 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.47)$$

$$0.5\% \text{Er} \quad S(T) = 31.61378 \ln T - 0.03715 T + 4.4896 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6734 \cdot 10^{-8}T^3$$

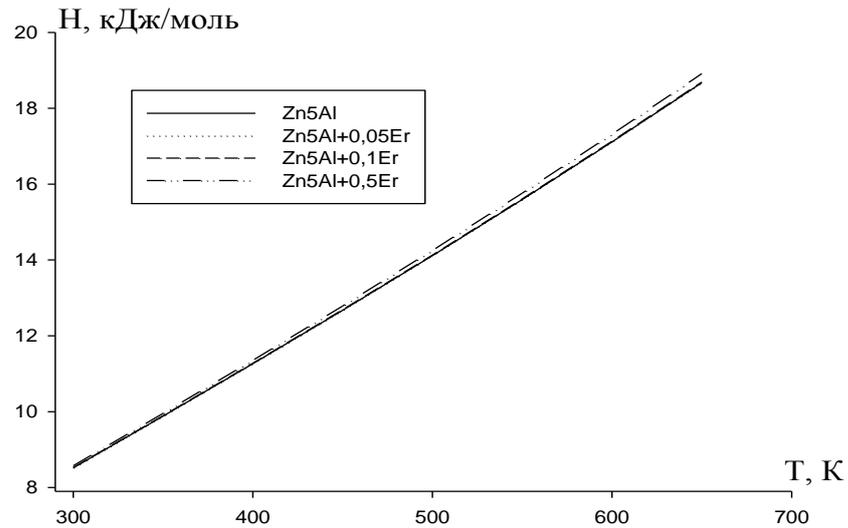


Рисунок 2.16. Температурная зависимость энтальпии для сплавов системы Zn5Al-Er.

В таблице 2.9 представлены результаты расчета энтропии через 50 К приведены по уравнению (2.84).

Таблица 2.9

Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль·К) для сплавов системы Zn5Al-Er

Т, К	Содержание эрбия в сплаве Zn5Al, мас.%			
	0,0	0,01	0,05	0,1
300	172,87	172,94	173,02	173,65
350	177,07	177,15	177,23	177,88
400	180,76	180,84	180,92	181,60
450	184,08	184,16	184,24	184,94
500	187,12	187,20	187,28	187,99
550	189,93	190,02	190,11	190,83
600	192,58	192,67	192,75	193,49
650	195,07	195,16	195,25	196,00

Для температурной зависимости энергии Гиббса сплава Zn5Al получены следующие уравнения:

$$G(T) = -31.6458T(\ln T - 1) + 0,01875T^2 - 1.5083 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.217 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (2.48)$$

и сплавов с эрбием, мас. %:

$$\begin{aligned} 0.05\% \text{ Er} \quad G(T) &= -31.6595T(\ln T - 1) + 0,01875T^2 - 1.508 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.219 \cdot 10^{-9}T^4 \\ 0.1\% \text{ Er} \quad G(T) &= -31.6732T(\ln T - 1) + 0,01876T^2 - 1.5019 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.22 \cdot 10^{-9}T^4 \\ 0.5\% \text{ Er} \quad G(T) &= -31.782T(\ln T - 1) + 0,01875T^2 - 1.4936 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.227 \cdot 10^{-9}T^4 \end{aligned} \quad (2.49)$$

Результаты расчета температурной зависимости  $G(T)$  для сплавов системы Zn5Al-Er через 25К приведены в таблице 2.10 и на рисунке 2.17.

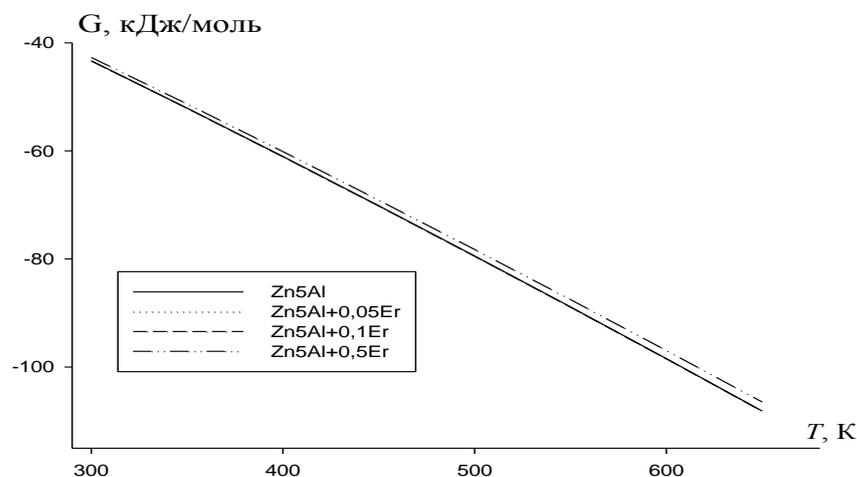


Рисунок 2.17. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов системы Zn5Al-Er.

Таблица 2.10

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплавов системы Zn5Al-Er

T, К	Содержание эрбия в сплаве Zn5Al, мас.%			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	-43,34	-43,36	-43,38	-43,52
350	-52,09	-52,12	-52,14	-52,31
400	-61,04	-61,07	-61,09	-61,28
450	-70,16	-70,19	-70,22	-70,44
500	-79,44	-79,48	-79,51	-79,74
550	-88,87	-88,91	-88,94	-89,19
600	-98,44	-98,48	-98,51	-98,78
650	-108,13	-108,18	-108,20	-108,49

В целом, из полученных результатов проведенного исследования можно констатировать, что с ростом температуры и содержания легирующего компонента энтальпия и энтропия, коэффициент теплоотдачи и удельная теплоемкость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличивается, а значения энергии Гиббса при этом уменьшается.

## 2.4. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного скандием, иттрием и эрбием

Полученные в результате экспериментов зависимости температуры от времени охлаждения образцов сплава Zn55Al, легированного скандием (рисунок 2.18) возможно описать следующим уравнением:

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau) \quad (2.50)$$

где:  $\tau$  – время охлаждения;  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  – постоянные для данного образца.

Для сплава Zn55Al

$$T = 415.594 \exp(-0.0027825 \tau) + 354.5006 \exp(-0.00011711 \tau) \quad (2.51)$$

и для сплава Zn55Al, легированного скандием, мас. %:

$$0.05\% \text{ Sc} \quad T = 415.7648 * \exp(-0,002784 \tau) + 359.813 * \exp(-1.15 * 10^{-4} \tau) \quad (2.52)$$

$$0.1\% \text{ Sc} \quad T = 415.7648 * \exp(-0.00278 \tau) + 359.813 * \exp(-1.15 * 10^{-4} \tau)$$

$$0.5\% \text{ Sc} \quad T = 598.0064 * \exp(-0,00472 \tau) + 274.2539 * \exp(-1.0211 * 10^{-5} \tau)$$

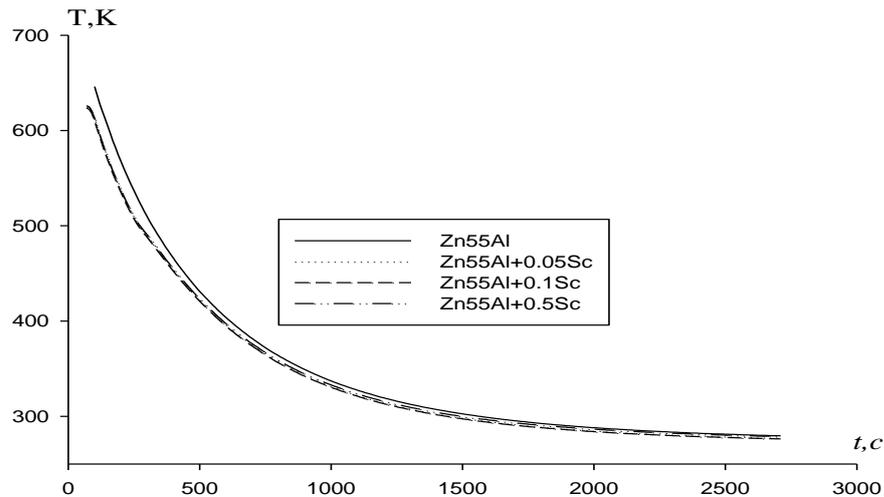


Рисунок 2.18. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплава Zn55Al, легированного скандием.

После дифференциации по  $\tau$  уравнения (2.50) для определения скорости охлаждения исследуемых сплавов получим уравнение в виде:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau) \quad (2.53)$$

Далее по уравнению (2.53) вычисляем скорости охлаждения образцов сплавов. В таблице 2.11 приведены значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  для исследованных

сплавов. Полученные результаты были обработаны в программе MS Excel, графики скорости охлаждения образцов – построены в программе Sigma Plot. Вычисленный коэффициент регрессии составлял не менее 0,998.

Таблица 2.11

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (2.53) для сплава Zn55Al, легированного скандием

Sc, мас. %	a, К	b, $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	P, К	k, $10^{-4} \text{ c}^{-1}$	ab, $\text{Kc}^{-1}$	pk, $\text{Kc}^{-1}$
0.0	415.59	2.78	354.50	$1.17 \cdot 10^{-4}$	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.05	415.76	2.78	359.81.29	$1.15 \cdot 10^{-4}$	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.1	415.76	2.78	359.81.29	$1.15 \cdot 10^{-4}$	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.5	568.00	4.72	274.25	$1.39 \cdot 10^{-5}$	2.68	$3.81 \cdot 10^{-3}$

Для исходного сплава Zn55Al по уравнению (2.39) с использованием  $\alpha(T)$  вычислена удельная теплоемкость сплавов системы Zn55Al-Sc:

$$|\alpha(T)| = 5.4722 - 0.0834T + 3.0880 \cdot 10^{-4}T^2 - 2.2725 \cdot 10^{-7}T^3$$

Обработывая имеющиеся экспериментальные и литературные данные по теплоемкости сплава Zn55Al и скандия [3] при помощи программы Sigma Plot, для сплава Zn55Al (2.54) и легированных сплавов скандием получили уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости (соответствующие коэффициенты регрессии указаны в скобках):

$$C_p^{\text{Zn55Al}} = 612,9926 - 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (R=1,0000) \quad (2.54)$$

$$C_p^{\text{Sc}} = 489.8333 + 0.3765T + 4.7143 \cdot 10^{-4}T^2 + 3.0556 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=1,0000) \quad (2.55)$$

Затем по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и рассчитанным данным теплоемкости получили коэффициента теплоотдачи  $\alpha(\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2)$ . На рисунке 2.19 представлены результаты расчёта полученной температурной зависимости.

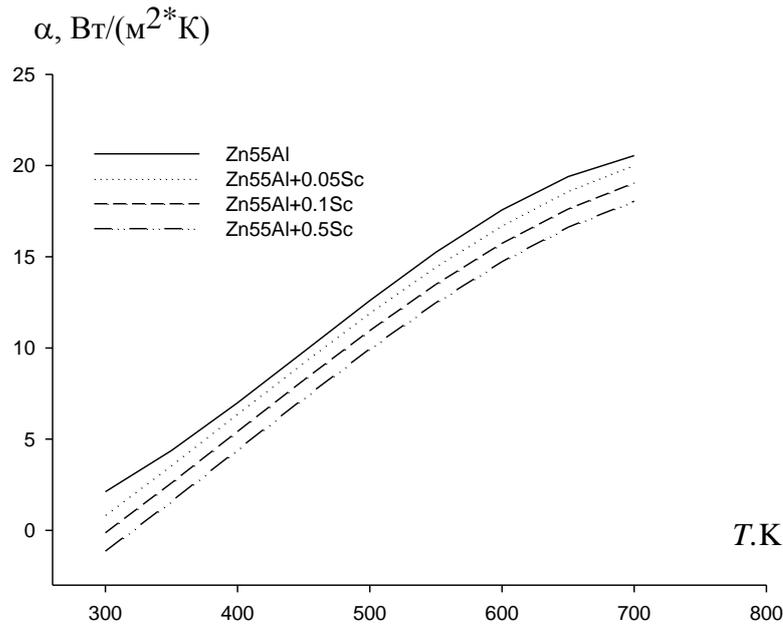


Рисунок 2.19. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплава Zn55Al, содержащего скандий.

Используя значения коэффициента теплоотдачи  $a$  ( $\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2$ ) для сплава Zn55Al по уравнению (2.39) вычислена удельная теплоемкость сплавов.

$$C_p^{\text{Zn55Al}} = 612,9926 - 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.56)$$

и легированных сплавов скандием, мас. %:

$$\text{Zn55Al+0.05\%Sc} \quad C_p = 612.7144 + 0.127T + 2.3456 \cdot 10^{-3}T^2 - 5.1763 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.57)$$

$$\text{Zn55Al+0.1\%Sc} \quad C_p = 612.8504 + 0.1279T + 2.3394 \cdot 10^{-3}T^2 - 5.1584 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al+0.5\%Sc} \quad C_p = 612.3768 + 0.1289T + 2.3112 \cdot 10^{-3}T^2 - 5.0154 \cdot 10^{-8}T^3$$

Рассчитанные значения  $C_p$  для сплава Zn55Al, легированного скандием через 50К представлены в таблице 2.12 и на рисунке 2.20.

При расчете энергии Гиббса, температурной зависимости энтропии и энтальпии применяли интегралы от молярной теплоемкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T)$$

Для сплава Zn55Al, легированного скандием, получены уравнения температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), приведенные в таблице 2.12.

Температурная зависимость удельной теплоёмкости  $C_p$  (Дж/кг·К)  
сплава Zn55Al, легированного скандием

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	684,21	683,68	684,55	683,66
350	698,29	697,73	698,66	697,72
400	713,24	712,65	713,64	712,62
450	729,01	728,38	729,43	728,35
500	745,57	744,91	746,01	744,85
550	762,87	762,18	763,32	762,10
600	780,87	780,15	781,34	780,05
650	799,54	798,79	800,02	798,66
700	818,85	818,07	819,32	817,91
750	838,73	837,93	839,21	837,74
800	684,21	683,68	684,55	683,66

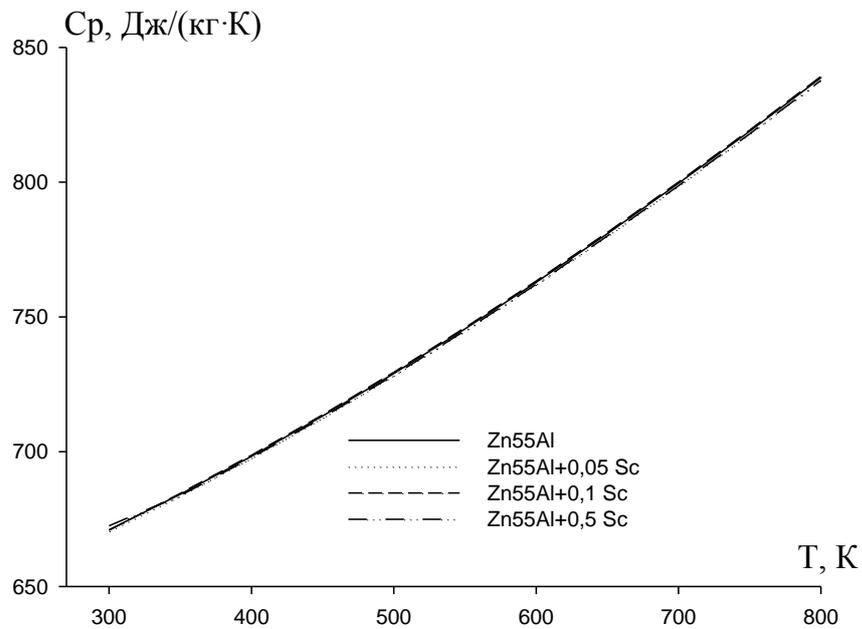


Рисунок 2.20. Зависимость удельной теплоёмкости  $C_p(T)$   
от температуры ( $T$ ) для сплавов системы Zn55Al-Sc.

Для сплава Zn55Al:

$$H = 27.6827T + 0.0028834T^2 + 3.532 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.864 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (2.58)$$

и легированных сплавов скандием, мас. %:

$$0.05\% \text{ Sc} \quad H = 27.67T + 0.00285T^2 + 3.53062 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.844 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{ Sc} \quad H = 27.68T + 0.00285T^2 + 3.53062 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.844 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{ Sc} \quad H = 27.7835T + 0.0029T^2 + 3.495 \cdot 10^{-6}T^3 - 6.4385 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (2.59)$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn55Al-Sc через 50K приведены на рисунке 2.21.

Для сплава Zn55Al, легированного скандием, получены следующие уравнения для расчета температурных зависимостей энтропии.

Для сплава Zn55Al:

$$S(T) = 27.6827 \ln T + 0.0057669T + 5.298 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.819 \cdot 10^{-10}T^3 \quad (2.60)$$

и легированных сплавов скандием, мас. %:

$$0.05\% \text{ Sc} \quad S(T) = 27.67 \ln T + 0.0057T + 5.256 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.792 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.1\% \text{ Sc} \quad S(T) = 27.7 \ln T + 0.0057T + 5.285 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.77 \cdot 10^{-10}T^3$$

$$0.5\% \text{ Sc} \quad S(T) = 27.7835 \ln T + 0.0058T + 5.2425 \cdot 10^{-6}T^2 - 7.5882 \cdot 10^{-10}T^3 \quad (2.61)$$

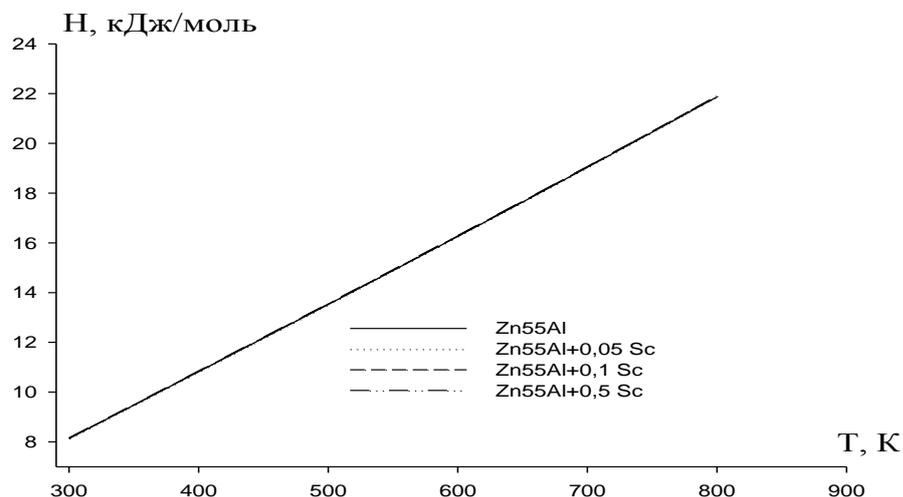


Рисунок 2.21. Температурная зависимость энтальпии для сплава Zn55Al, легированного скандием.

В таблице 2.13 из уравнений (2.53) и (2.54) представлены результаты расчета энтропии через 50 К.

Рассчитанные значения энтропии  $S$  (Дж/моль·К)  
для сплава Zn55Al, легированного скандием

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	160,08	159,99	160,16	160,66
350	164,80	164,69	164,87	165,39
400	168,96	168,85	169,03	169,58
450	172,72	172,60	172,78	173,34
500	176,15	176,02	176,21	176,78
550	179,32	179,19	179,38	179,96
600	182,28	182,15	182,34	182,94
650	185,07	184,93	185,12	185,73
700	187,72	187,57	187,76	188,39
750	190,24	190,08	190,28	190,91
800	192,65	192,49	192,69	193,34

Для сплава Zn55Al получены следующие уравнения температурной зависимости энергии Гиббса

$$G(T) = -27.6827 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0028834 T^2 - 1.766 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.955 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (2.62)$$

и легированных скандием сплавов, мас. %:

$$0.05\% \text{ Sc} \quad G(T) = -27.67 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0028 T^2 - 1.7954 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.948 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.1\% \text{ Sc} \quad G(T) = -27.7 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0028 T^2 - 1.7617 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.943 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.5\% \text{ Sc} \quad G(T) = -27.7835 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0029 T^2 - 1.7475 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.1463 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (2.63)$$

Для сплава Zn55Al, легированного скандием, данные расчета температурной зависимости энергии Гиббса  $G(T)$  для через 25 К приведены в таблице 2.14.

Температурная зависимость энергии Гиббса  $G$  (кДж/моль·К)  
для сплавов системы Zn55Al-Sc

T, К	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	-39,37	-39,34	-39,39	-39,51
350	-47,49	-47,46	-47,51	-47,67
400	-55,84	-55,80	-55,86	-56,05
450	-64,38	-64,34	-64,41	-64,62
500	-73,11	-73,06	-73,13	-73,38
550	-81,99	-81,94	-82,02	-82,30
600	-91,04	-90,97	-91,06	-91,37
650	-100,22	-100,15	-100,25	-100,59
700	-109,54	-109,46	-109,57	-109,95
750	-118,99	-118,90	-119,01	-119,44
800	-128,56	-128,47	-128,59	-129,05

Как видно из рисунков 2.20, 2.21 и из таблиц 2.12, 2.13, с увеличением доли скандия в сплаве Zn55Al теплоемкость, энтропия и энтальпия увеличиваются, а величина энергии Гиббса при этом уменьшается (таблица 2.14).

Экспериментально полученные для сплавов системы Zn55Al-Y температурные зависимости образцов от времени охлаждения (рисунок 2.22) описываются уравнениям вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau) \quad (2.64)$$

где:  $\tau$  – время охлаждения;  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  – постоянные для данного образца.

Для сплава Zn55Al

$$T = 418.7113 \exp(-0.0021997 \tau) + 297.4893 \exp(-0.000024674 \tau), \quad (2.65)$$

для сплавов системы Zn55Al-Y, мас. %:

$$0.05 \text{ Y} \quad T = 384.6778 * \exp(-0,00224 \tau) + 289.1683 * \exp(-8.4215 * 10^{-6} \tau) \quad (2.66)$$

$$0.2 \text{ Y} \quad T = 384.6775 * \exp(-0.00224 \tau) + 288.5688 * \exp(-8.4398 * 10^{-6} \tau)$$

$$0.5 \text{ Y} \quad T = 401.8542 * \exp(-0,00229 \tau) + 307.3314 * \exp(-3.207 * 10^{-5} \tau).$$

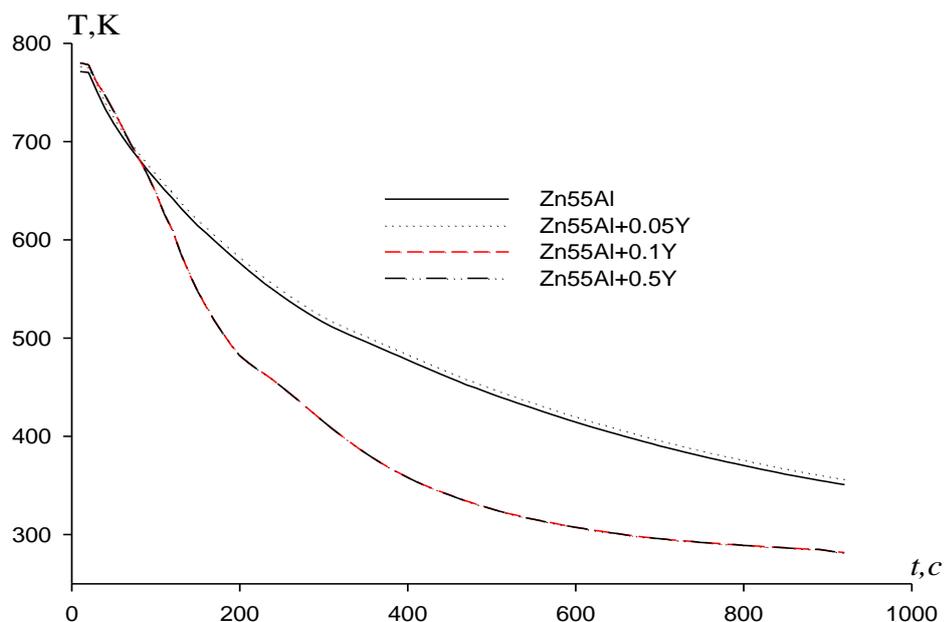


Рисунок 2.22. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплавов системы Zn55Al-Y.

После дифференциации по  $\tau$  уравнения (2.64) для определения скорости охлаждения сплавов системы Zn55Al-Y получаем следующее уравнение:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pk \exp(-k\tau) \quad (2.67)$$

Используя уравнение (2.67) нами рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов. В таблице 2.15 для исследованных сплавов представлены значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из уравнения (2.67). Результаты были обработаны на компьютере при помощи программам MS Excel и Sigma Plot. Коэффициент регрессии составил не менее 0,998.

Таблица 2.15

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (2.67) для сплавов системы Zn55Al-Y

Y, мас.%	a, K	b, $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	P, K	k, $10^{-4} \text{ c}^{-1}$	ab, $\text{Kc}^{-1}$	pk, $\text{Kc}^{-1}$
0.0	415.59	2.78	354.50	$1.17 \cdot 10^{-4}$	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.05	415.76	2.78	359.81	$1.15 \cdot 10^{-4}$	1.15	$4.13 \cdot 10^{-2}$
0.1	568.00	4.72	274.35	$1.38 \cdot 10^{-12}$	2.68	$3.78 \cdot 10^{-12}$
0.5	568.00	4.72	274.25	$1.39 \cdot 10^{-12}$	2.68	$3.81 \cdot 10^{-12}$

Для исходного сплава Zn55Al по уравнению (2.39) была вычислена удельная теплоемкость сплавов системы Zn55Al-Y с применением  $\alpha(T)$ :

$$|\alpha(T)| = 5.4722 - 0.0834T + 3.0880 \cdot 10^{-4}T^2 - 2.2725 \cdot 10^{-7}T^3$$

Обработывая имеющиеся экспериментальные и литературные данные по теплоемкости сплава Zn55Al и иттрия [3] при помощи программы Sigma Plot, для сплава Zn55Al (2.68) и иттрия (2.69) были получены следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости (соответствующие коэффициенты регрессии указаны в скобках):

$$C_p^{\text{Zn55Al}} = 612,9926 + 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3, (R=1,0000) \quad (2.68)$$

$$C_p^{\text{Y}} = 281.6429 + 0.0384T + 6.1905 \cdot 10^{-5}T^2 - 5.879 \cdot 10^{-8}T^3 (R=1,0000) \quad (2.69)$$

Затем по экспериментально полученным величинам скорости охлаждения и рассчитанным данным теплоемкости была рассчитана температурная зависимость коэффициента теплоотдачи  $\alpha(\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2)$ . На рисунке 2.23 представлены полученные результаты расчёта.

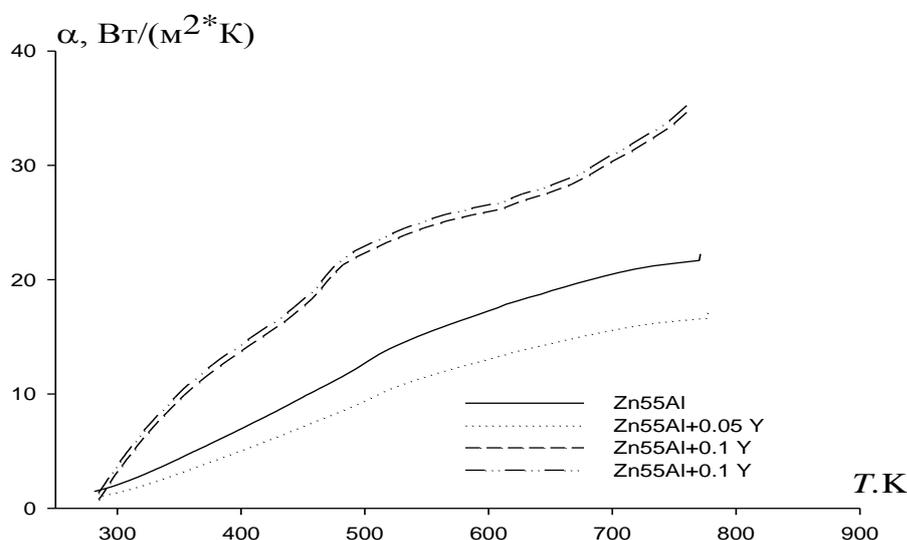


Рисунок 2.23. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Zn55Al-Y.

Для сплава Zn55Al по уравнению (2.39) была вычислена удельная теплоемкость сплавов с использованием значений коэффициента теплоотдачи  $\alpha(\text{Вт/К}\cdot\text{м}^2)$ :

$$C_p^{\text{Zn55Al}} = 612,9926 + 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.70)$$

и легированных сплавов иттрием, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\% \text{ Y} \quad C_p = 612.9762 + 0.1284T + 2.3397 \cdot 10^{-3}T^2 - 5.1765 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.71)$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\% \text{ Y} \quad C_p = 612.9597 + 0.1292T + 2.3329 \cdot 10^{-3}T^2 - 5.1589 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\% \text{ Y} \quad C_p = 612.8281 + 0.135T + 2.278 \cdot 10^{-3}T^2 - 5.0176 \cdot 10^{-8}T^3$$

Вычисленные значения  $C_p$  для сплавов системы Zn55Al-Y через 50К представлены в таблице 2.16.

Затем интегралы от молярной теплоемкости использовали для расчета температурной зависимости энергии Гиббса, энтропии и энтальпии:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T).$$

Для сплава Zn55Al температурные зависимости энтальпии (Дж/моль) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$H = 27.6827T + 0.0028834 T^2 + 3.532 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.864 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (2.72)$$

и легированных иттрием сплавов, мас. %:

$$0.05\% \text{ Y} \quad H = 27.6558T + 0.00285 T^2 + 3.52 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.8427 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{ Y} \quad H = 27.6551T + 0.0029T^2 + 3.511 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.823 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{ Y} \quad H = 27.6753T + 0.003T^2 + 3.7134 \cdot 10^{-6}T^3 - 5.8883 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (2.73)$$

Таблица 2.16

Температурная зависимость удельной теплоёмкости  
для сплавов системы Zn55Al-Y

T, К	Содержание иттрия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	671,020	671,160	671,320	672,480
350	684,210	684,360	684,550	685,830
400	698,290	698,460	698,660	700,060
450	713,240	713,420	713,640	715,140
500	729,010	729,200	729,430	731,010
550	745,570	745,760	746,010	747,640
600	762,870	763,060	763,320	765,000
650	780,870	781,070	781,340	783,040
700	799,540	799,750	800,020	801,740
750	818,850	819,050	819,320	821,050

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn55Al-Y через 50 К приведены на рисунке 2.24.

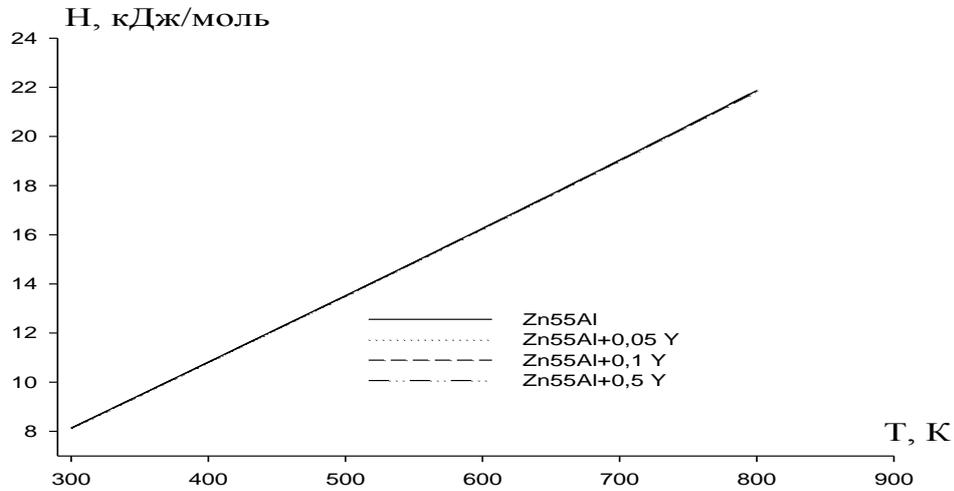


Рисунок 2.24. Температурная зависимость энтальпии для сплава Zn55Al, содержащего иттрий.

Для сплава Zn55Al температурные зависимости энтропии рассчитаны по следующим уравнениям:

$$S(T) = 27.6827 \ln T + 0.0057669 T + 5.298 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.819 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (2.74)$$

и сплавов содержащих иттрий, мас. %:

$$0.05\% \text{ Y} \quad S(T) = 27.6558 \ln T + 0.0057 T + 5.28 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.79 \cdot 10^{-10} T^3$$

$$0.1\% \text{ Y} \quad S(T) = 27.6551 \ln T + 0.0058 T + 5.2665 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.764 \cdot 10^{-10} T^3$$

$$0.5\% \text{ Y} \quad S(T) = 27.6753 \ln T + 0.006 T + 5.14 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.553 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (2.75)$$

В таблице 2.17 представлены результаты расчета величины энтропии по уравнениям (2.69) через 50 К.

Для сплава Zn55Al температурные зависимости энергии Гиббса рассчитаны по следующим уравнениям:

$$G(T) = -27.6827 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0028834 T^2 - 1.766 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.955 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (2.76)$$

и сплавов содержащих иттрий, мас. %:

$$0.05\% \text{ Y} \quad G(T) = -27.6558 \cdot T(\ln T - 1) - 0.00285 T^2 - 1.76 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.9473 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.1\% \text{ Y} \quad G(T) = -27.6551 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0029 T^2 - 1.7555 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.941 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.5\% \text{ Y} \quad G(T) = -27.6753 \cdot T(\ln T - 1) - 0.003T^2 - 1.7134 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.8883 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (2.77)$$

Таблица 2.17

Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль·К)  
для сплавов системы Zn55Al-Y

T, К	Содержание иттрия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	160,08	159,91	159,93	160,10
350	164,80	164,61	164,64	164,82
400	168,96	168,77	168,81	168,99
450	172,72	172,52	172,56	172,75
500	176,15	175,94	175,98	176,18
550	179,32	179,11	179,15	179,36
600	182,28	182,06	182,12	182,32
650	185,07	184,85	184,90	185,12
700	187,72	187,49	187,54	187,76
750	190,24	190,00	190,06	190,29
800	192,65	192,41	192,48	192,70

Результаты расчета температурной зависимости G (T) для сплавов системы Zn55Al-Y через 25 К приведены в таблице 2.18.

Таблица 2.18

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К)  
для сплавов системы Zn55Al-Y

T, К	Содержание иттрия в сплаве Zn55Al, мас.%			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	-39,37	-39,33	-39,33	-39,37
350	-47,49	-47,44	-47,45	-47,49
400	-55,84	-55,78	-55,79	-55,84
450	-64,38	-64,31	-64,32	-64,39
500	-73,11	-73,03	-73,04	-73,11
550	-81,99	-81,90	-81,92	-82,00
600	-91,04	-90,93	-90,95	-91,04
650	-100,22	-100,11	-100,13	-100,23
700	-109,54	-109,42	-109,44	-109,55
750	-118,99	-118,85	-118,88	-119,00
800	-128,56	-128,41	-128,44	-128,58

Экспериментально полученные зависимости температуры от времени охлаждения образцов сплавов системы Zn55Al-Er (рисунок 2.25) хорошо описываются уравнением вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau) \quad (2.78)$$

где:  $\tau$  – время охлаждения;  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$  – постоянные для данного образца.

Для сплава Zn55Al

$$T = 418.7113 \exp(-0.0021997 \tau) + 297.4893 \exp(-0.000024674 \tau) \quad (2.79)$$

и сплавов с эрбием, мас. %:

$$0.05\text{Er} \quad T = 384.6778 * \exp(-0,00224 \tau) + 289.1683 * \exp(-8.4215 * 10^{-6} \tau) \quad (2.80)$$

$$0.1\text{Er} \quad T = 384.6775 * \exp(-0.00224 \tau) + 288.5688 * \exp(-8.4398 * 10^{-6} \tau)$$

$$0.5\text{Er} \quad T = 401.8542 * \exp(-0,00229 \tau) + 307.3314 * \exp(-3.207 * 10^{-5} \tau)$$

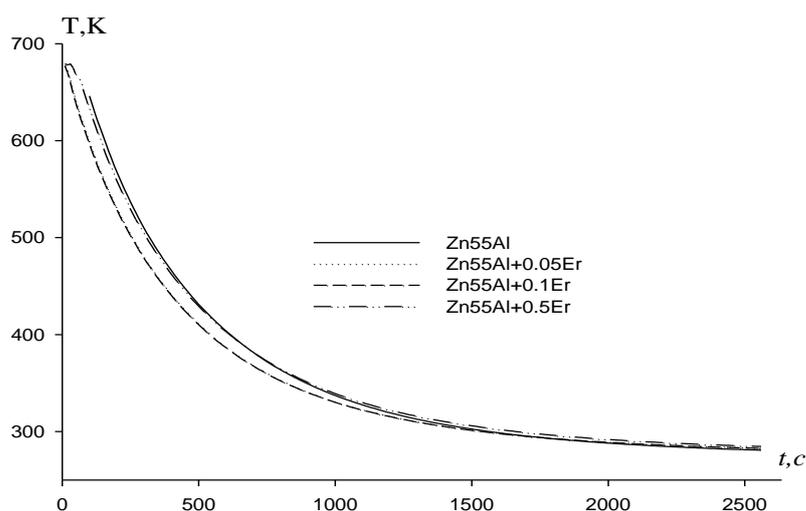


Рисунок 2.25. График зависимости температуры образцов ( $T$ ) от времени охлаждения для сплавов системы Zn55Al-Er.

После дифференцирования по  $\tau$  уравнения (2.78) для расчета скорости охлаждения сплавов системы Zn55Al-Er было получено уравнение в виде:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau) \quad (2.81)$$

По уравнению (2.81) нами рассчитаны скорости охлаждения образцов сплавов. В таблице 2.19 для исследованных сплавов приведены значения  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  из полученного уравнения. Результаты были обработаны на компьютере и

при помощи программы Sigma Plot построены графики. Коэффициент регрессии составил не менее 0,998.

Таблица 2.19

Значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $p$ ,  $k$ ,  $ab$ ,  $pk$  в уравнении (2.81)

для сплавов системы Zn55Al-Er

Er, мас. %	a, К	b, $10^{-3} \text{ c}^{-1}$	P, К	k, $10^{-4} \text{ c}^{-1}$	ab, $\text{Kc}^{-1}$	pk, $\text{Kc}^{-1}$
0.0	415.59	2.78	354.50	$1.17 \cdot 10^{-4}$	1.15	$4.14 \cdot 10^{-2}$
0.05	384.67	2,24	289.16	$8.42 \cdot 10^{-6}$	0.86	$2.42 \cdot 10^{-3}$
0.1	384,67	2.01	288.56	$8.43 \cdot 10^{-6}$	0.77	$2.42 \cdot 10^{-3}$
0.5	401.85	2.29	307.33	$3.20 \cdot 10^{-5}$	0.92	$9.83 \cdot 10^{-3}$

Удельная теплоемкость сплавов системы Zn55Al-Er была рассчитана по значениям  $\alpha(T)$  исходного сплава Zn55Al по следующему уравнению:

$$|\alpha(T)| = -17.3142 + 0.0791T - 6.3354 \cdot 10^{-5}T^2 + 1.3978 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.82)$$

Затем, обрабатывая имеющиеся экспериментальные и литературные данные по теплоемкости сплава Zn55Al и эрбия [3] при помощи программы Sigma Plot, получаем для сплава Zn55Al (2.83) и скандия (2.84) следующие уравнения зависимости температуры удельной теплоемкости (соответствующие коэффициенты регрессии указаны в скобках):

$$C_p^{\text{Zn55Al}} = 612,9926 - 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (R=1,0000) \quad (2.83)$$

$$C_p^{\text{Er}} = 163.1429 - 0.0177T + 1.5476 \cdot 10^{-5}T^2 - 2.7778 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (R=1,0000). \quad (2.84)$$

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально рассчитанным величинам скорости охлаждения получали зависимость температуры коэффициента теплоотдачи ( $\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2$ ). На рисунке 2.26 представлены полученные результаты исследования.

Используя значения коэффициент теплоотдачи  $a$  ( $\text{Вт/К} \cdot \text{м}^2$ ) была вычислена удельная теплоемкость сплавов по уравнению (2.82) для Zn55Al (2.85) и сплавов системы Zn55Al-Er по формуле (2.86)

$$C_p^{\text{Zn55Al}} = 612,9926 + 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.85)$$

и сплавов системы Zn55Al-Er, мас. %:

$$\text{Zn55Al}+0.05\%\text{Er} \quad C_p = 612,7677 - 0.1276T + 2.3454 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1902 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (2.86)$$

$$\text{Zn55Al}+0.1\%\text{Er} \quad C_p = 612,2428 + 0.1276T + 2.344 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1862 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al}+0.5\%\text{Er} \quad C_p = 612,709 + 0.1271T + 2.334 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1543 \cdot 10^{-8}T^3$$

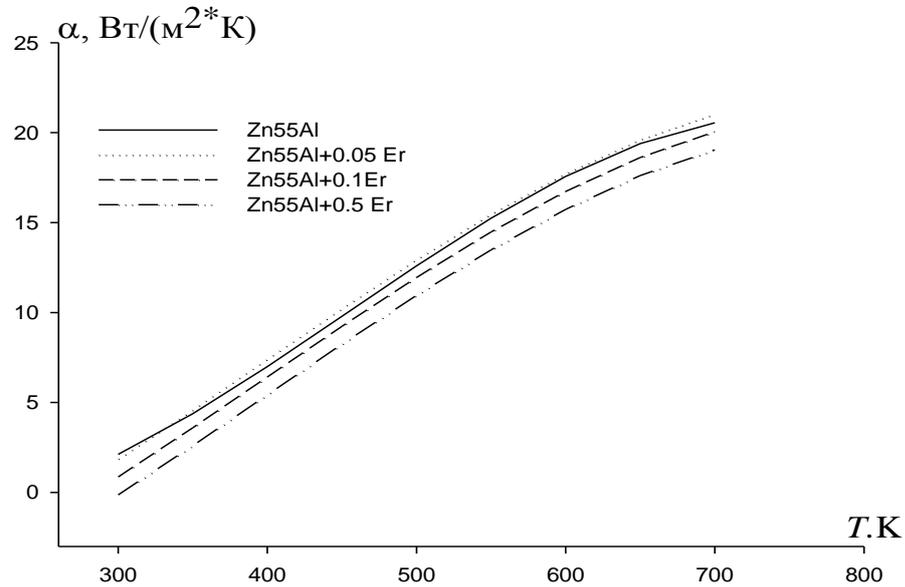


Рисунок 2.26. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов системы Zn55Al-Er.

Вычисленные значения удельной теплоемкости  $C_p$  для сплавов системы Zn55Al-Er через 50 К представлены на рисунке 2.27.

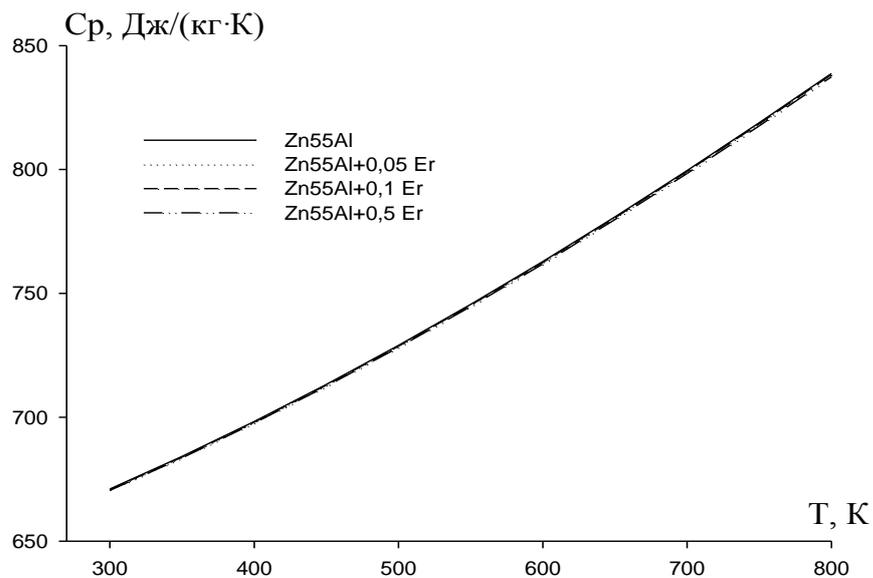


Рисунок 2.27. Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для сплавов системы Zn55Al-Er.

Затем интегралы от молярной теплоемкости использовали при расчете зависимости температур энергии Гиббса, энтропии и энтальпии:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT, \quad S = \int_0^T C_p(T) d \ln T, \quad G(T) = H(T) - TS(T)$$

Для сплавов системы Zn55Al-Er были получены уравнения зависимостей температуры энтальпии (Дж/моль) по следующим уравнениям:

Для сплава Zn55Al

$$H = 27.6827T + 0.0028834 T^2 + 3.532 \cdot 10^{-6} T^3 - 5.864 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (2.87)$$

и сплавов, легированных эрбием, мас. %:

$$0.05\% \text{Er} \quad H = 27.7097T + 0.00285 T^2 + 3.535 \cdot 10^{-6} T^3 - 5.8675 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.1\% \text{Er} \quad H = 27.64T + 0.00285 T^2 + 3.5233 \cdot 10^{-6} T^3 - 5.8512 \cdot 10^{-10} T^4$$

$$0.5\% \text{Er} \quad H = 27.4855T + 0.00285 T^2 + 3.5 \cdot 10^{-6} T^3 - 5.7997 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (2.88)$$

Результаты расчёта энтальпии сплавов системы Zn55Al-Er через 50 К приведены на рисунке 2.28.

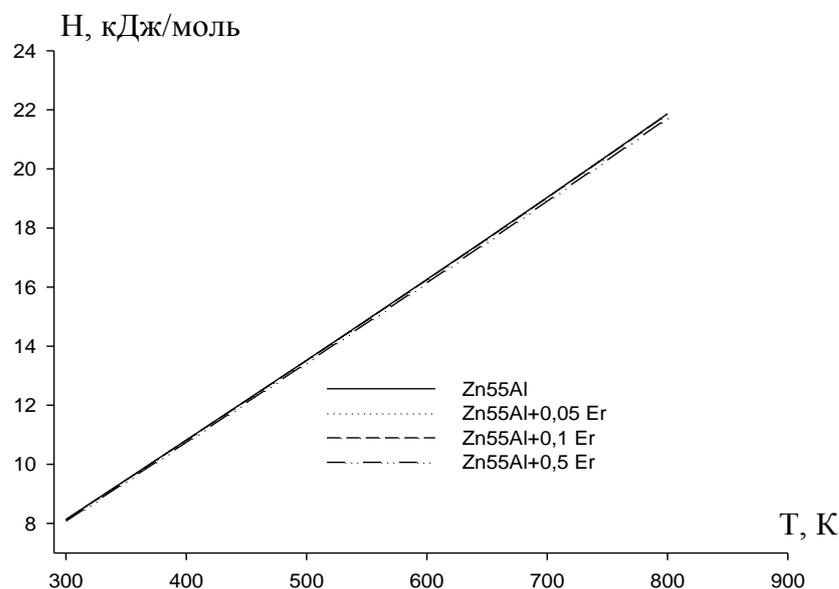


Рисунок 2.28. Температурная зависимость энтальпии для сплавов системы Zn55Al-Er.

Для сплава Zn55Al, легированного эрбием, были получены уравнения зависимостей температуры и энтропии следующего вида.

Для сплава Zn55Al:

$$S(T) = 27.6827 \ln T + 0.0057669 T + 5.298 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.819 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (2.89)$$

и сплавов содержащих эрбий, мас. %:

$$0.05\% \text{Er} \quad S(T) = 27.709 \ln T + 0.0057 T + 5.3025 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.8233 \cdot 10^{-10} T^3$$

$$0.1\% \text{Er} \quad S(T) = 27.64 \ln T + 0.0057 T + 5.285 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.801 \cdot 10^{-10} T^3$$

$$0.5\% \text{Er} \quad S(T) = 27.455 \ln T + 0.0057 T + 5.25 \cdot 10^{-6} T^2 - 7.733 \cdot 10^{-10} T^3 \quad (2.90)$$

Результаты расчета энтропии по уравнению (2.99) через 50 К приведены в таблице 2.20.

Таблица 2.20

Рассчитанные значения энтропии (Дж/моль·К)

для сплавов системы Zn55Al-Er

T, К	Содержание эрбия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	0.0	0.01	0.05	0.1
300	160,08	160,21	159,82	158,76
350	164,80	164,93	164,52	163,43
400	168,96	169,10	168,68	167,57
450	172,72	172,85	172,42	171,29
500	176,15	176,28	175,85	174,69
550	179,32	179,45	179,01	177,83
600	182,28	182,41	181,97	180,77
650	185,07	185,20	184,75	183,54
700	187,72	187,84	187,38	186,16
750	190,24	190,36	189,90	188,66
800	192,65	192,78	192,31	191,05

Для сплавов системы Zn55Al-Er получены уравнения следующего вида по зависимости температуры и энергии Гиббса.

Для сплава Zn55Al:

$$G(T) = -27.6827 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0028834 T^2 - 1.766 \cdot 10^{-6} T^3 + 1.955 \cdot 10^{-10} T^4 \quad (2.91)$$

и сплавов, легированных эрбием, мас. %:

$$0.05\% \text{Er} \quad G(T) = -27.709 \cdot T(\ln T - 1) - 0.0057T^2 - 1.7675 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9558 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.1\% \text{Er} \quad G(T) = -27.647 \cdot T(\ln T - 1) - 0.00285T^2 - 1.7617 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9498 \cdot 10^{-10}T^4$$

$$0.5\% \text{Er} \quad G(T) = -27.4855 \cdot T(\ln T - 1) - 0.00285T^2 - 1.75 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.9333 \cdot 10^{-10}T^4 \quad (2.92)$$

Для сплава Zn55Al, легированного эрбием, результаты вычисленной температурной зависимости G (Т) через 25К приведены в таблице 2.21.

Таблица 2.21

Температурная зависимость энергии Гиббса (кДж/моль·К) сплавов системы  
Zn55Al-Er

Т, К	Содержание эрбия в сплаве Zn55Al, мас. %			
	0.0	0.01	0.1	0.5
300	-39,370	-39,660	-39,320	-39,090
350	-47,490	-47,880	-47,430	-47,150
400	-55,840	-56,340	-55,760	-55,440
450	-64,380	-65,010	-64,290	-63,920
500	-73,110	-73,880	-73,000	-72,580
550	-81,990	-82,920	-81,880	-81,410
600	-91,040	-92,130	-90,910	-90,380
650	-100,220	-101,500	-100,080	-99,500
700	-109,540	-111,020	-109,380	-108,750
750	-118,990	-120,680	-118,820	-118,130
800	-128,560	-130,480	-128,380	-127,640

В целом, из результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что с увеличением температуры и добавок легирующих компонентов (Sc, Y, Er) в пределах 0.005-0.5 мас. % коэффициент теплоотдачи, удельная теплоемкость, энтропия и энтальпия исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличивается, а значения энергии Гиббса при этом уменьшаются.

## 2.5. Обсуждение результатов

В таблицах 2.22 и 2.23 обобщены результаты исследования удельной теплоёмкости и термодинамических функции сплава Zn5Al со скандием, иттрием и эрбием на примере сплавов, содержащих 0.5 мас.% редкоземельных металлов.

Таблица 2.22

Температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием

T, К	Теплоемкость, Дж/кг·К				РЗМ [3]		
	Zn5Al	Zn5Al+0.5 Sc	Zn5Al+0.5 Y	Zn5Al+0.5 Er	Sc	Y	Er
300	415.7	418.6	416.7	414.5	568	298	168
400	426.6	432.5	430.5	425.3	586	305	169
500	446.6	450.3	448.6	445.2	598	313	172
600	471.0	489.0	473.9	469.5	611	321	172

Таблица 2.23

Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием

T, К	Энтальпия, кДж/моль К			
	Zn5Al	Zn5Al + 0.5 Sc	Zn5Al + 0.5 Y	Zn5Al + 0.5 Er
300	8.52	8.83	8.78	8.53
400	11.26	11.91	11.88	11.66
500	14.12	14.97	14.83	14.14
600	14.14	15.17	14.92	14.24
Энтропия, Дж/моль К				
300	172.90	186.97	185.33	173.65
400	180.80	196.02	195.11	181.60
500	187.17	201.73	200.11	187.99
600	191.04	204.74	200.67	193.49
Энергия Гиббса, кДж/моль К				
300	-46.72	-46.74	-46.81	-46.88
400	-67.04	-67.15	-67.18	-67.28
500	-83.25	-88.87	-88.91	-88.94
600	-98.44	-98.55	-98.58	-98.78

Из таблиц 2.22 и 2.23 видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия исходного сплава Zn5Al возрастают, при этом значения энергии Гиббса снижаются. При легировании сплава Zn5Al скандием и иттрием, как с ростом температуры, так и с повышением легирующего компонента наблюдается увеличение величин теплоемкости, энтальпии и энтропии и уменьшение значения энергии Гиббса сплавов, при этом эрбий несколько уменьшает теплоемкости сплава Zn5Al (таблицы 2.22, 2.23). При переходе от исходного цинк-алюминиевого сплава к сплавам со скандием, иттрием и эрбием величина теплоемкости сплавов уменьшается, что согласуется с литературными данными для чистых РЗМ (Sc, Y, Er) (таблица 2.22). Величина энтальпии и энтропии сплавов при переходе от исходного сплава Zn5Al к сплавам со скандием, иттрием и эрбием также увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается (таблица 2.23).

В таблицах 2.24 и 2.25 представлены результаты исследования удельной теплоёмкости и термодинамических функции цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, содержащего 0.5 мас.% скандия, иттрия и эрбия.

Таблица 2.24

Температурная зависимость удельной теплоёмкости  
сплава Zn55Al, легированного редкоземельными металлами

T, K	Теплоемкость, Дж/кг·К				РЗМ [3]		
	Zn55Al	Zn55Al+0.5 Sc	Zn55Al+0.5 Y	Zn55Al+0.5 Er	Sc	Y	Er
300	671.0	684.5	672.4	670.7	568	298	168
400	698.3	713.6	700.1	698.0	586	305	169
500	720.1	749.1	731.0	700.8	598	313	172
600	762.8	781.3	765.0	762.5	611	321	172

Для сплавов Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, также характерны приведенные выше зависимости (таблицы 2.24, 2.25). Сравнение величин теплоемкости исходных цинк-алюминиевых сплавов показывает, что

удельная теплоемкость сплава Zn55Al выше, чем цинк-алюминиевого сплава Zn5Al (таблицы 2.22, 2.24).

Таблица 2.25

Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплава Zn55Al, легированного скандием, иттрием и эрбием

T, K	Энтальпия, кДж/моль·К			
	Zn55Al	Zn55Al + 0.5 Sc	Zn55Al + 0.5 Y	Zn55Al + 0.5 Er
300	8.65	8.82	8.69	8.69
400	11.75	11.93	11.81	11.78
500	14.97	15.18	15.00	14.99
600	18.33	18.76	18.41	18.38
Энтропия, Дж/моль·К				
300	160.08	165.33	160.10	158.76
400	168.96	172.27	168.99	167.57
500	176.15	178.77	176.18	174.69
600	182.28	185.41	182.32	180.77
Энергия Гиббса, кДж/моль·К				
300	-39.37	-39.93	-39.71	-39.49
400	-55.84	-56.89	-56.29	-55.94
500	-68.72	-75.15	-73.75	-72.58
600	-86.50	-93.26	-91.96	-90.38

Энтальпия и энтропия легированных скандием, иттрием и эрбием цинк-алюминиевых сплавов по мере перехода от сплавов со скандием к эрбию увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются (таблицы 2.23, 2.25).

В целом, исследованы термодинамические и теплофизические свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, и показаны закономерности изменения теплофизических и термодинамических характеристик исследованных сплавов [43].

## ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ

### 3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления

Практический и научный интерес представляет исследование кинетики окисления сплавов и твердых металлов кислородом газовой фазы. В результате такого взаимодействия ухудшается качество поверхности сплава, механические свойства изделий снижаются, сплав загрязняется оксидными включениями. Решение этих вопросов в результате определения механизма окисления и кинетических параметров процесса позволит получить дополнительную информацию о процессе окисления [44-47].

При исследовании окисления сплавов применяли метод непрерывного взвешивания образцов, который обычно используют для изучения высокотемпературной коррозии металлов [44-47]. Использование данного метода дает возможность определения кинетических параметров окисления сплавов и металлов. Преимущество данного метода заключается в возможности применения его при высоких температурах и в относительной простоте аппаратного оформления.

Для изучения окисления металлов была смонтирована установка (рисунок 3.1), разработанная А.А.Белосовым и Б.М. Лепинских в работе [47]. Установка представляет собой печь угольного сопротивления (1), покрытую чехлом из оксида алюминия (2). Верхний конец закрывается водоохлаждающими крышками (7) для создания контролирующей атмосферы. Крышки имеют отверстия для газоотводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4), в который помещают исследуемый сплав, тигель подвешен к пружине из молибденовой проволоки (12) на проволоке из платины (6). Пружину предварительно калибровали (12), устанавливали в емкость из молибденового стекла (11) с притертой крышкой (14). Чехол с пружиной устанавливался на подставке, независимой от печи (13) для избегания вибрации. Весы от теплового излучения печи предохраняли

использованием трона и холодильника (15), помещенного на нижнем конце стеклянного баллона.

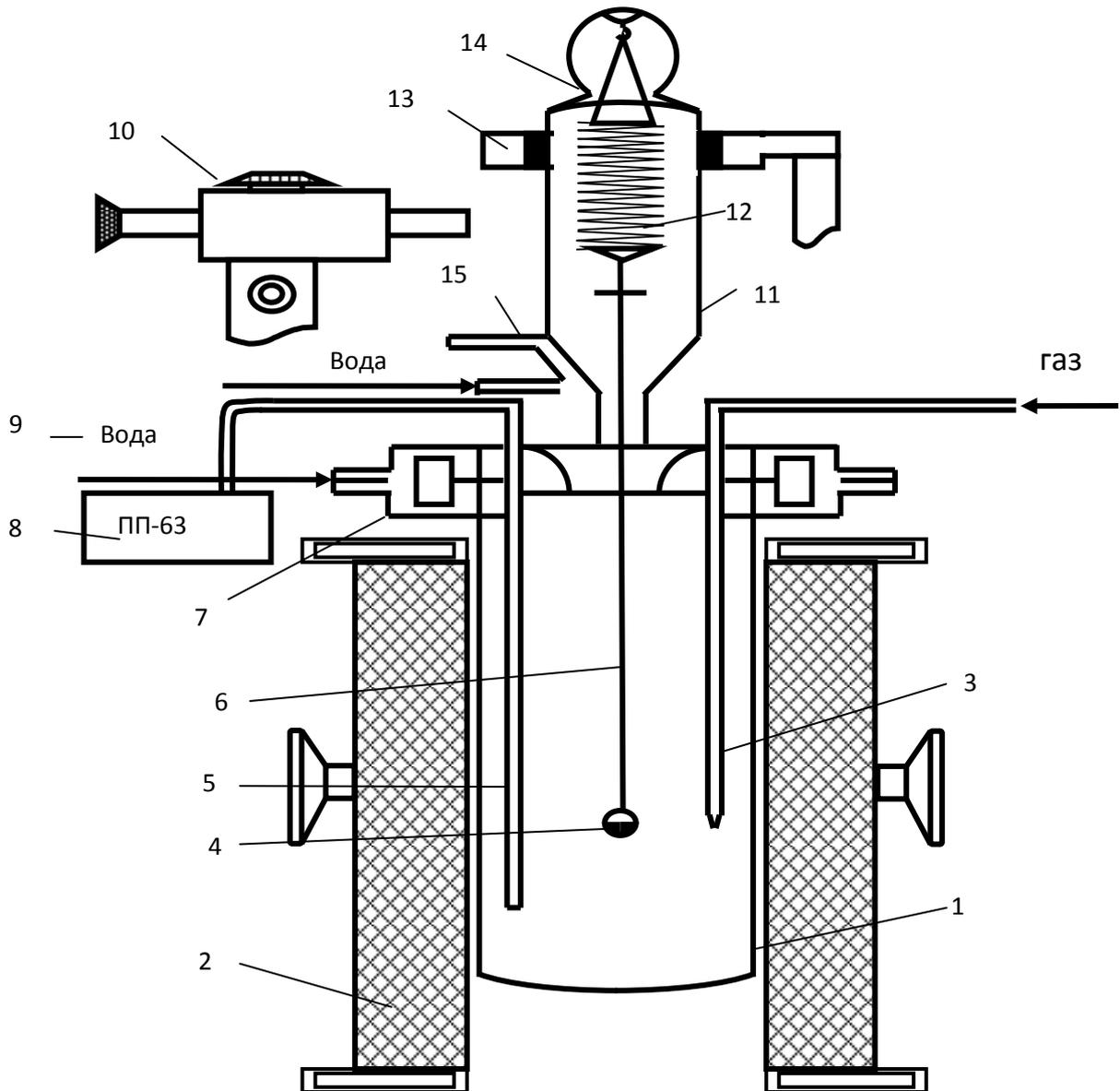


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения кинетики

окисления металлов и сплавов:

1 - печь Таммана; 2 - чехол из оксида алюминия; 3 - газопроводящая трубка; 4 - тигель; 5 - термопара; 6 - платиновая нить; 7 - водоохлаждаемая крышка; 8 - потенциометр; 9 - вода; 10 - катетометр; 11 - чехол из молибденового стекла; 12 - пружина из молибденовой проволоки; 13 - подставка; 14 - крышка; 15 - трон и холодильник.

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

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

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

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

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

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

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

Из суммы относительных ошибок была рассчитана относительная ошибка:

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

Каждое слагаемое было рассмотрено отдельно. Точность взвешивания вычисляли по формуле:

$$\frac{\Delta g}{g} = \frac{\Delta G}{9.0} 100 + \frac{0.0001_{\partial \hat{a}}}{9.0s} 100 + \frac{0.0001_{\partial \hat{a}}}{100} + \Delta I \quad (3.3)$$

Числитель второго и третьего слагаемого (величина  $0.0001_{\text{ТВ}}$ ) является ошибкой при взвешивании на аналитических весах исследуемого образца до и после опыта.  $\Delta g$  – чувствительность или точность взвешивания пружинных весов в результате проведения опыта, рассчитывается калибровкой весов вместе с

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

Схема калибровки была следующей:

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

$$\left. \begin{array}{l} m + 3a \\ m + 3a + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.5)$$

$$\left. \begin{array}{l} m + na \\ m + na + k \end{array} \right\} \Delta h \quad (3.6)$$

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

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

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

*Рентгенофазовый анализ продуктов окисления.* Для исследования в продуктах окисления состава фаз применяли метод рентгеновского исследования порошка. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-2.0.

Дифрактограммы продуктов окисления были сняты с применением медного  $K_{\alpha}$ -излучения. Так как все фазы имеет определенную кристаллическую решетку, характеризующуюся специфическими параметрами, то каждая фаза на дифрактограмме имеет свой характерный пик.

При расчёте результатов по линиям дифрактограммы получаем конкретные данные исследуемого образца – его качественный фазовый состав. Интенсивность линий различных фаз на дифрактограммах зависима от различных факторов, в

том числе и от количества той или иной фазы. При увеличении в смеси содержания фазы возрастает интенсивность принадлежавших ей линий.

В зависимости от результатов, полученных на дифрактограммах, фазовый состав исследуемых оксидов определяли по [48-50]. Интенсивность ( $J$ ) фаз и межплоскостное расстояние ( $d$ ) определяли расчётом теоретических дифрактограмм, при наличии только данных о размерах и типе ячейки, которые были получены при обработке экспериментальной дифрактограммы.

Сравнивая экспериментально полученные  $J$  и  $d$  с их теоретическими значениями и выявляя совпадение в пределах фазы, можно считать, что фаза существует, в обратном случае наблюдается отсутствие фазы. При расчёте экспериментальной дифрактограммы полученные  $J$  и  $d$  сравнивали с литературными справочными данными. На основании результатов сравнения [48-50] делали заключение о присутствии искомой фазы.

При анализе полученных результатов учитывалась относительная интенсивность линий. В образце интенсивность линий фаз на дифрактограмме зависит от соотношения количества фаз. Если количество фазы в смеси мало, возможно снижение или даже полное исчезновение слабых линий фазы. На дифрактограмме обязательно присутствие нескольких (не менее трех) наиболее интенсивных линий, лишь в этом случае можно сделать вывод о наличии искомой фазы в исследуемой смеси [48-50].

Рентгенограммы рассчитывали с использованием формулы Вульфа-Брэгга по известной методике. Для рентгенофазового анализа порошок сплавов готовили с помощью напильника. Напильник перед подготовкой каждого образца сплава обрабатывали металлической щеткой, затем очищали спиртом и ацетоном и по два раза. Кроме того, порошок очищали магнитом во избежание попадания в него микрочастиц материала напильника. На поверхность каретки аппарата порошок наносили так, чтобы он покрывал рабочую среднюю часть каретки равномерным тонким слоем. На поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта для более устойчивого прилипания порошка. Далее каретку с

образцом после испарения спирта помещали в аппарат и по показанию счётчика аппарата от 6 до 80 градусов снимали дифрактограмму.

Для исследования сплавы получали в печи электрического сопротивления типа СШОЛ в температурных пределах от 650 до 750<sup>0</sup>С. Исходным материалом являлся цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатур со скандием (2 мас.% Sc), иттрием (7 мас.% Y) и эрбием (10 мас.% Er). Шихту взвешивали с точностью  $0.1 \cdot 10^{-4}$  кг на аналитических весах АРВ-200. Перед началом исследования с образцов счищался слой образующихся оксидов. Сплавы шихтовали с учётом угара металлов. Элементный состав получаемых сплавов контролировали с использованием электронного микроскопа SEM серии AIS2100 (Южная Корея) (рисунок 3.2), принцип работы которого представлен в работе [51]. В таблице 3.1 представлены характеристики прибора.



Рисунок 3.2. Сканирующий электронный микроскоп SEM.

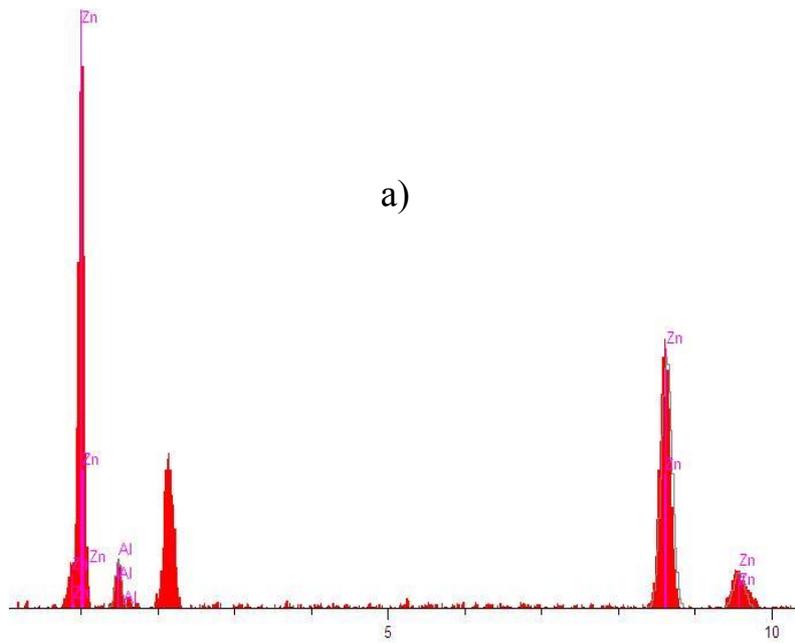
Таблица 3.1

Характеристики сканирующего электронного микроскопа SEM серии AIS2100

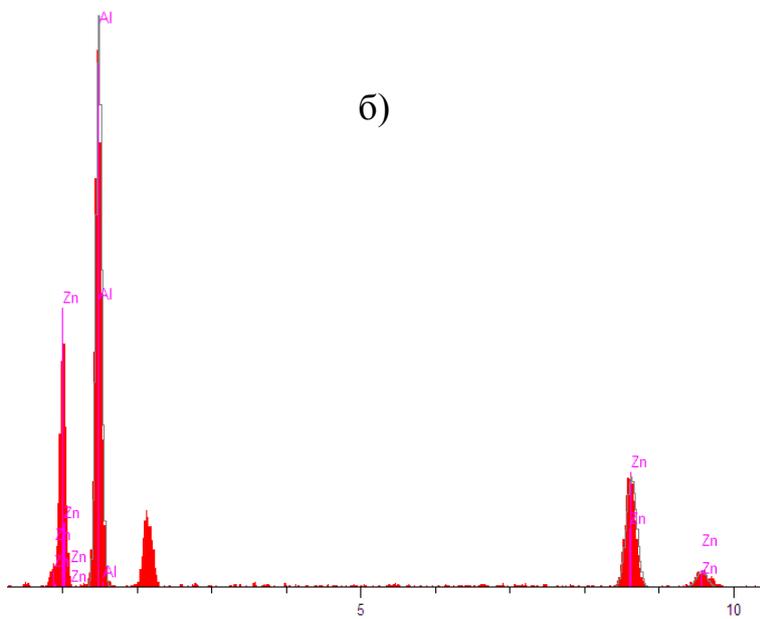
<i>Наименование</i>	<i>Характеристики</i>
Разрешение в режиме высокого вакуума	3.0 нм (30 кВ), 8.0 нм (3 кВ), 15.0 нм (1 кВ)
Разрешение в режиме низкого вакуума	4.0 нм (30 кВ)
Увеличение	От х8 до х300 000 (при 11 кВ или выше)
	От х5 до х300 000 (при 10 кВ или ниже)
Предустановленное увеличение	Пятишаговое, настраиваемое
Набор управляющих меню пользователя	Оптика, столик образца, режим изображения, давление LV, стандартный набор

Режим изображения	Во вторичных электронах, «состав», «топография», темное поле
Ускоряющее напряжение	От 0.5 кВ до 30 кВ
Катод	LaB <sub>6</sub> юстированный в заводских условиях
Электронная пушка	Автоматизированная, с ручной коррекцией
Конденсор	Зум-конденсор
Объектив	Сверхконический объектив
Апертура объектива	3-х стадийная, с тонкой настройкой по XY
Память стигматора	Встроенная
Электрический сдвиг изображения	± 50 мкм, (WD=10 мм)
Автоматические функции	Фокус, яркость, контраст, стигматор
Столик для образцов	Эвцентрический, наклон от -10° до +90°
Привод столика	Опционально (2-х, 3-х и 5-ти осевой)
Навигация	Два изображения
Замена образцов	Выдвиганием сбоку
Максимальный размер образца	150 мм в диаметре
Компьютер	IBM PC/AT совместимый
Операционная система	MS Windows XP
Монитор	Жидкокристаллический, 15", 1 или 2
Размер изображения	640x480, 1280x960, 2560x1920 пикселей
Вывод полноразмерного изображения	Встроенный
Реперные изображения	Два
Псевдоокрашивание	Встроенное
Количество выводимых изображений	Два изображения, четыре изображения
Цифровое увеличение	Встроенное
Двойное увеличение	Встроенное
Сетевой интерфейс	Ethernet
Формат изображений	BMP, TIFF, JPEG
Автоматическое архивирование	Встроенное
Программа SMile View	Встроенная
Вакуум система	Полностью автоматизированная
Переключение вакуум систем	Через функции меню, менее 1 минуты
LV давление	От 1 до 270 Па
JED-2300 EDS	Встроенный

На рисунках 3.3-3.6 в качестве примера выборочно представлены интенсивности дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием.



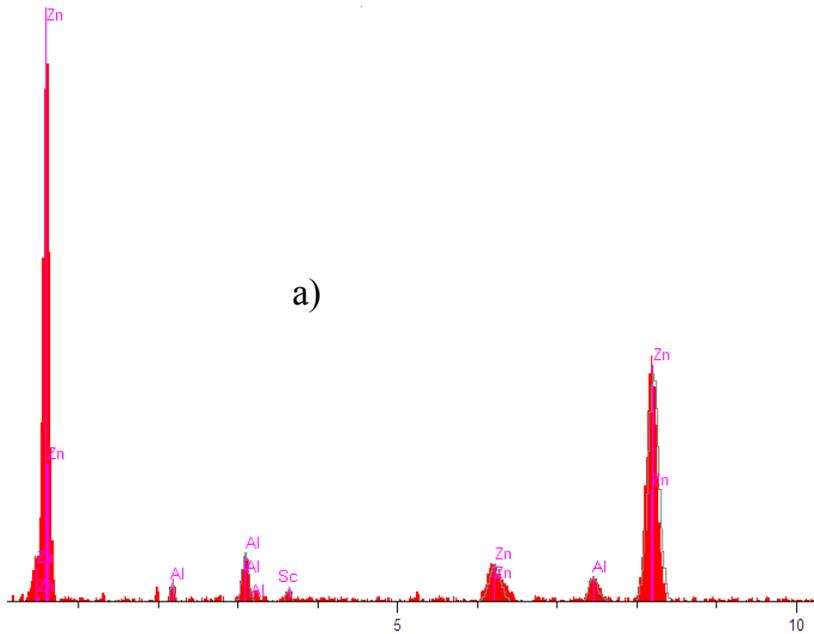
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elf
	wt%.	4.989	4.403	48.51	Ka	Al
	wt%.	95.011	13.137	431.75	Ka	Zn
Total	wt%.	100.000				



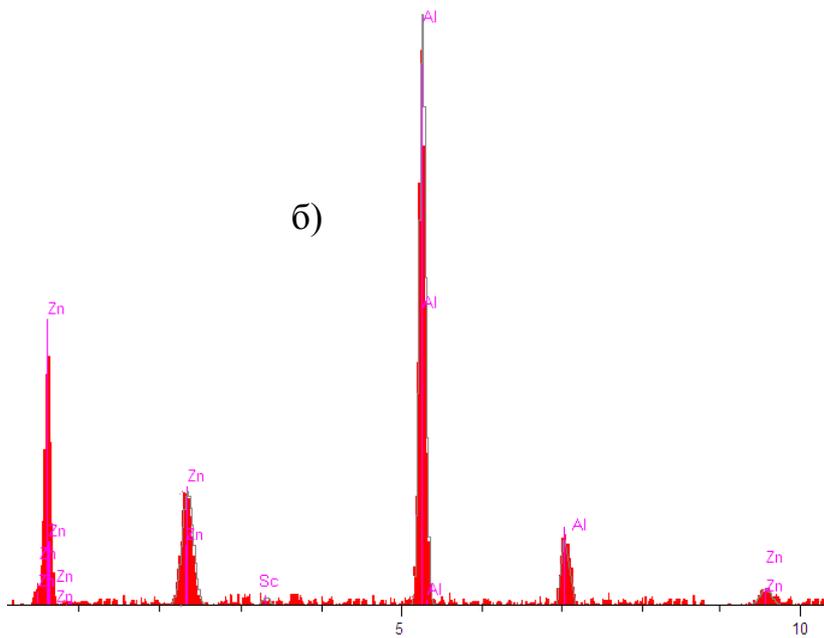
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elf
	wt%.	55.140	21.986	1,209.46	Ka	Al
	wt%.	44.860	12.878	414.98	Ka	Zn
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 3.3. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), снятых на приборе SEM.



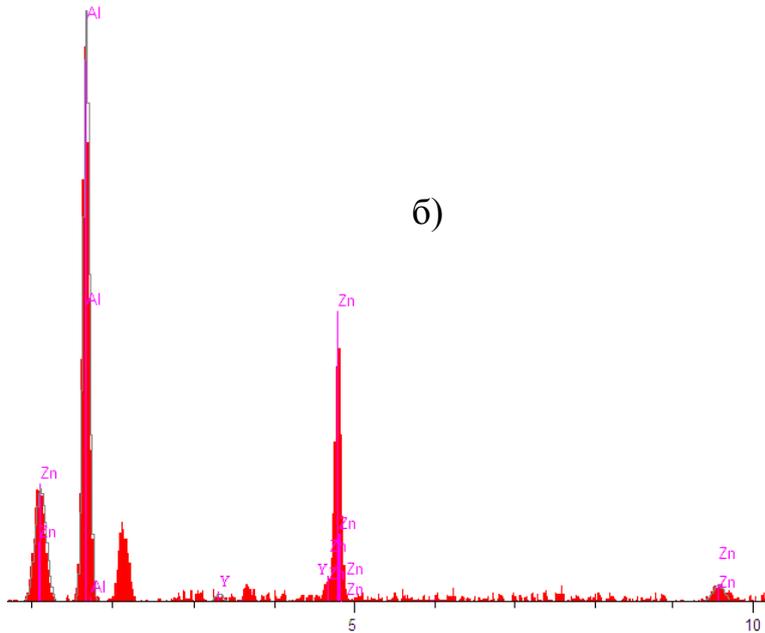
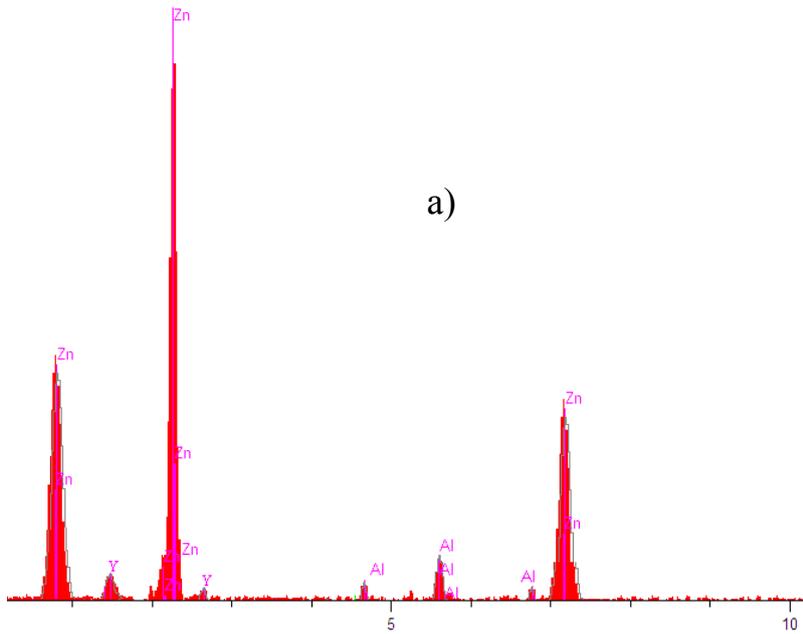
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	5.010	3.539	42.29	Ka	Al
	wt%	94.980	13.926	501.36	Ka	Zn
	wt%	0.010	1.643	11.75	Ka	Sc
Total	wt%	100.000				



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	54.990	4.611	48.51	Ka	Al
	wt%	45.001	15.127	431.75	Ka	Zn
	wt%	0.009	1.832	12.67		Sc
Total	wt%	100.000				

kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 3.4. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.01 мас.% скандия.

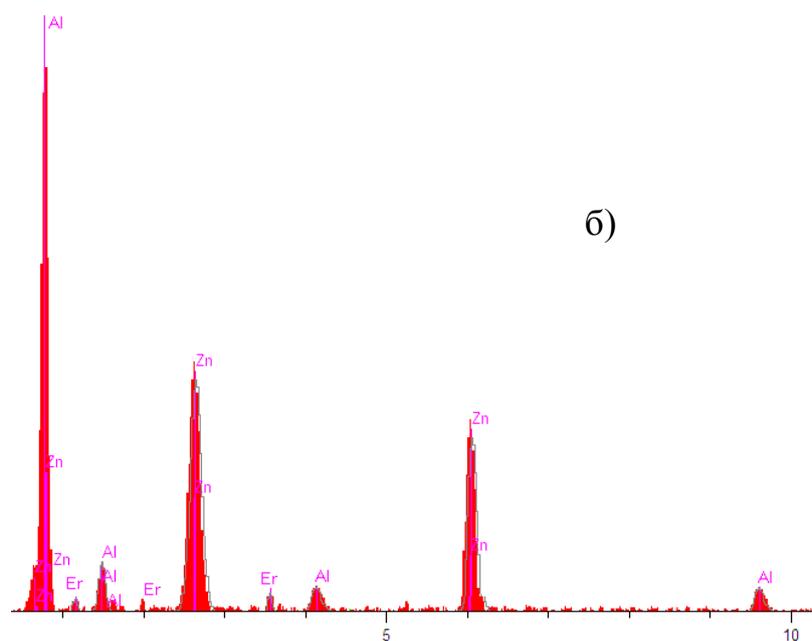
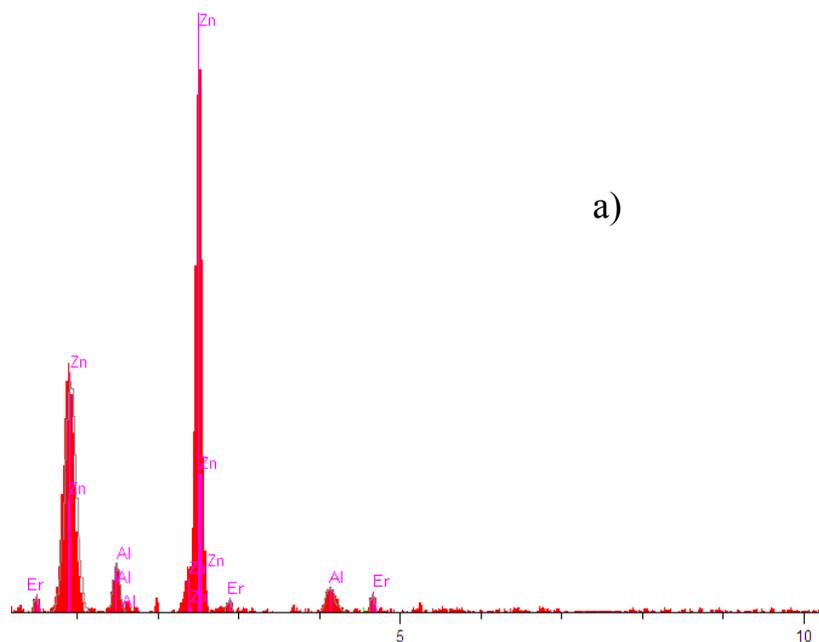


kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	4.898	21.129	1,275.	Ka	Al
	wt%	95.002	15.641	517.76	Ka	Zn
	wt%	0.100	2.154	14.23	Ka	Y
Total	wt%	100.000				

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	54.903	27.986	1,367.2	Ka	Al
	wt%	45.000	15.878	619.98	Ka	Zn
	wt%	0.097	2.134	15.45	Ka	Y
Total	wt%	100.000				

Рисунок 3.5. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.1 мас.% иттрия.



kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	4.507	21.129	1,275.	Ka	Al
	wt%	95.000	15.641	517.76	Ka	Zn
	wt%	0.493	2.154	14.23	Ka	Er
Total	wt%	100.000				

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%	54.497	27.986	1,367.2	Ka	Al
	wt%	45.003	15.878	619.98	Ka	Zn
	wt%	0.500	2.134	15.45	Ka	Er
Total	wt%	100.000				

Рисунок 3.6. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.5 мас.% эрбия.

В таблице 3.2 в обобщенном виде представлены результаты химического анализа сплавов, показывающие в сплавах Zn5Al и Zn55Al заданные и установленные количества легирующего элемента по данным прибора SEM.

Таблица 3.2

Результаты химического анализа скандия, иттрия и эрбия в сплавах Zn5Al и Zn55Al

Сплав	Заданное количество скандия, иттрия или эрбия, мас. %			Установленное в результате анализа количество скандия, иттрия или эрбия на приборе SEM		
	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>
<i>Zn5Al</i>	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005
	0.01	0.01	0.01	0.010	0.010	0.009
	0.05	0.05	0.05	0.050	0.047	0.049
	0.1	0.1	0.1	0.095	0.100	0.098
	0.5	0.5	0.5	0.500	0.498	0.493
<i>Zn55Al</i>	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005
	0.01	0.01	0.01	0.009	0.010	0.010
	0.05	0.05	0.05	0.050	0.050	0.046
	0.1	0.1	0.1	0.100	0.097	0.094
	0.5	0.5	0.5	0.497	0.496	0.500

Как показали результаты химического анализа, заданное соотношение ингредиентов сплавов практически соответствует составам полученных сплавов. Представленную технологию синтеза сплавов возможно использовать и при синтезе сплавов других составов.

### 3.2. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твердом состоянии

В данном разделе работы представлены полученные результаты изучения влияния химического состава и температуры на кинетику окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твёрдом состоянии. Поставленные цели были выполнены при применении метода термогравиметрии и непрерывного взвешивания образцов [68, 75].

Было проведено окисление на воздухе твердых сплавов, для чего увеличение массы образца постоянно контролировалось вследствие роста оксидной плёнки при постоянных температурах 523, 573 и 623 К во времени. Истинная скорость окисления вычислялась по формуле:  $K = g/s \cdot \Delta t$  по касательным, проведённым к кривым линиям от начала координат. Кажущуюся энергию активации процесса окисления рассчитывали по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ . Содержание добавки скандия в сплавах Zn5Al и Zn55Al составляло от 0.005 до 0.5 мас.%.

На рисунках 3.10 и 3.11 представлены кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего скандий в различных концентрациях, имеющие более растянутый вид. На кинетических кривых окисления отмечается в первые 5-10 минут от начала процесса интенсивное увеличение величины удельной массы образцов, что, по-видимому, объяснимо тем, что оксидная плёнка на начальной стадии процесса обладает не достаточно выраженными защитными свойствами. Затем отмечается плавное и медленное увеличение толщины оксидной плёнки, завершающееся к 25-30 минутам от начала взаимодействия. Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления сплава Zn5Al, легированного скандием, в зависимости от состава и температуры исследованных сплавов приведены в таблице 3.3. Видно, что малые добавки скандия 0.005-0.05 мас.% значительно уменьшают истинную скорости окисления сплава Zn5Al и одновременно увеличивают величину кажущейся энергии активации.

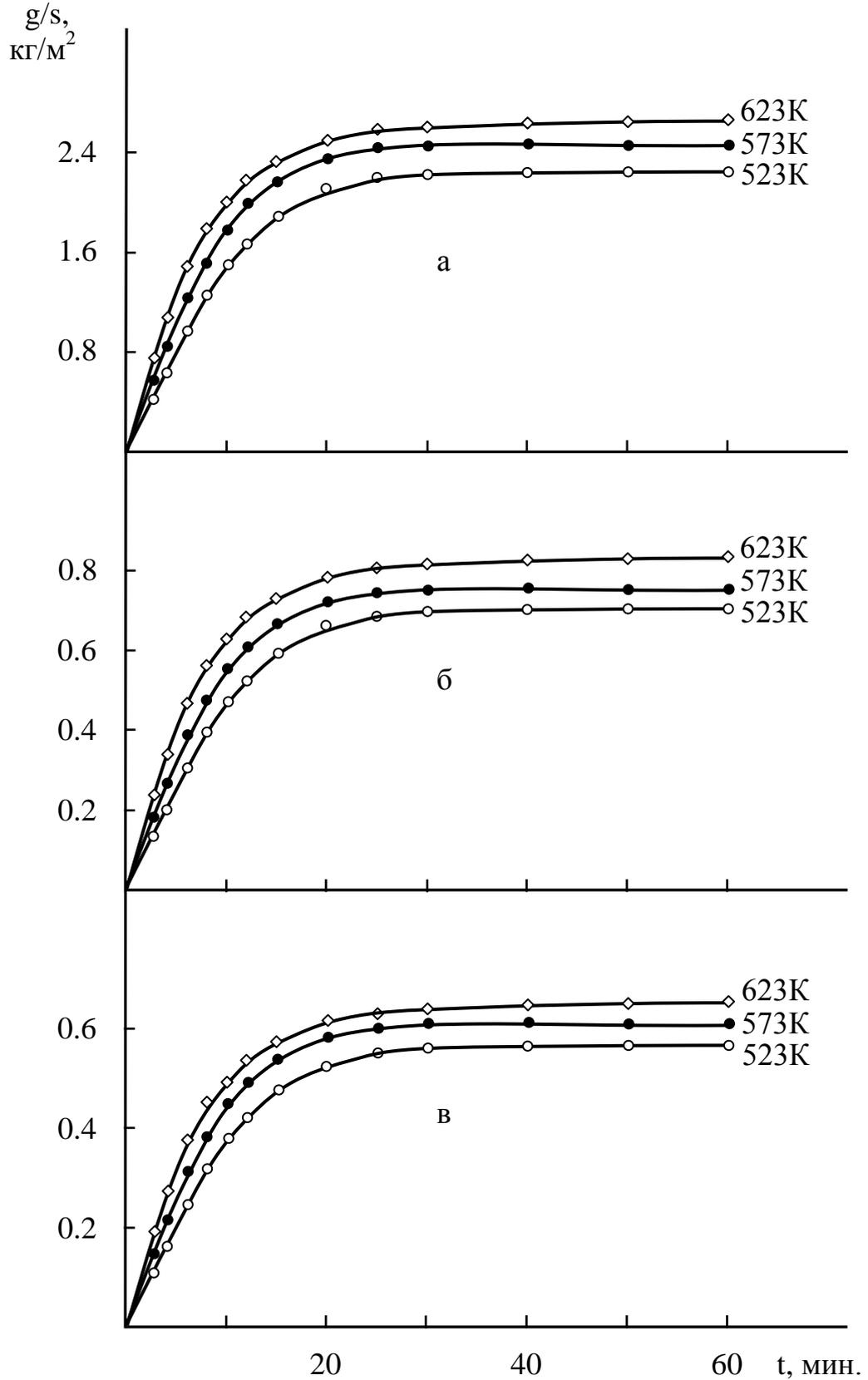


Рисунок 3.10. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего скандий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

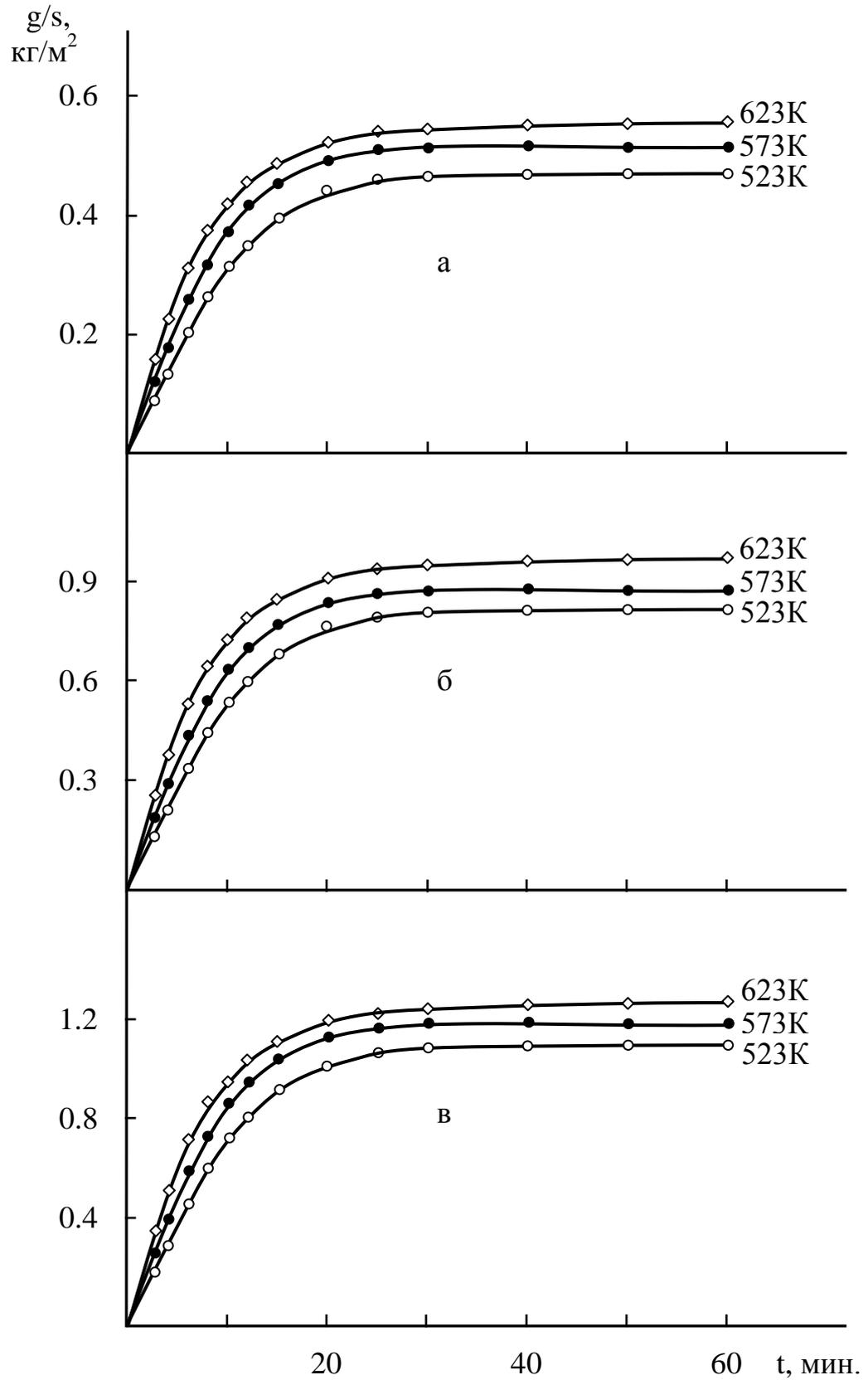


Рисунок 3.11. Кинетические кривые окисления сплава Zn<sub>5</sub>Al, содержащего скандий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления  
твёрдого сплава Zn5Al, легированного скандием

Содержание скандия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления - $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	3.070	128.40
	573	3.550	
	623	3.910	
0.0050	523	2.120	169.80
	573	2.580	
	623	2.960	
0.010	523	2.030	172.10
	573	2.460	
	623	2.850	
0.050	523	1.900	175.60
	573	2.350	
	623	2.700	
0.10	523	2.160	167.60
	573	2.640	
	623	3.010	
0.50	523	2.340	144.60
	573	2.760	
	623	3.140	

Представленные на рисунках 3.12 и 3.13а-в кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, легированного скандием показывают, что процесс окисления в диапазоне температур от 523 до 573 К протекает по механизму тонких пленок, поскольку кривые характеризуются минимальной высотой уровня, при которой скорость процесса окисления замедляется. При повышении

температуры отмечен заметный рост привеса, при котором процесс окисления резко тормозится. По вычисленным значениям кажущейся энергии активации и истинной скорости окисления (таблица 3.4) отмечается, что добавки скандия до 0.05 мас.% значительно снижают окисление алюминиево-цинкового сплава Zn55Al, при этом наблюдается повышение значений кажущейся энергии активации от 154.4 до 194.4 кДж/моль. При дальнейшем повышении концентрации скандия до 0.5 мас.% отмечаются более низкие энергетические затраты и рост удельной массы оксида (таблица 3.4). По значениям энергетических и кинетических параметров (таблица 3.4) видно, что дальнейшее повышение концентрации скандия стимулирует рост скорости окисления в зависимости от состава сплава и температуры процесса. Этому свидетельствуют кривые окисления алюминиево-цинкового сплава Zn55Al, содержащего 0.1 мас.% скандия (рисунок 3.13б).

Кривые, относящиеся к алюминиево-цинковому сплаву (рисунок 3.13в), содержащему 0.5 мас.% скандия, свидетельствуют о более высоком уровне привеса, как в начале, так и в конце процесса окисления. Так добавки 0.1 и 0.5 мас.% скандия незначительно увеличивают скорости окисления, но вторая добавка не превышает окисляемость исходного сплава Zn55Al по своей величине (таблица 3.4).

На рисунке 3.14 приведена зависимость  $\lg K-1/T$  для цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного скандием различного состава. Как видно из рисунка, при исследованных температурах процесс окисления протекает по гиперболическому закону.

Зависимость температуры процесса окисления наблюдается в динамике изменения удельной массы, отмечаемой при температуре 573 К в течение 10 и 20 минут, соответственно (рисунок 3.15).

В результате исследования выявлено, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. Атомы металла диффундируют сквозь оксидную плёнку наружу, при этом процессе внешняя поверхность пленки является зоной роста

плёнки. Если сквозь пленку диффундирует, главным образом, кислород, то граница между металлом и пленкой будет являться зоной роста пленки.

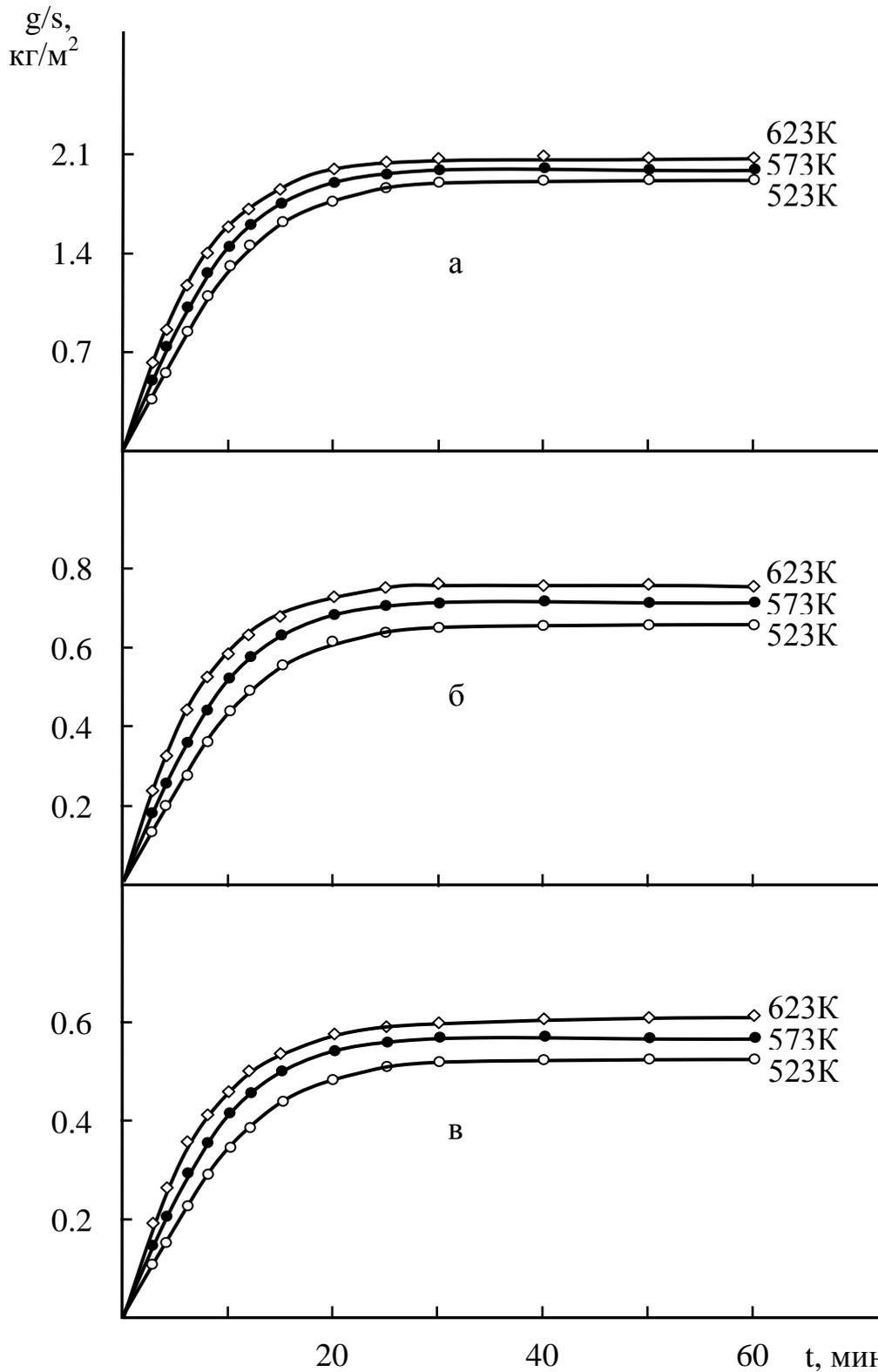


Рисунок 3.12. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего скандий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

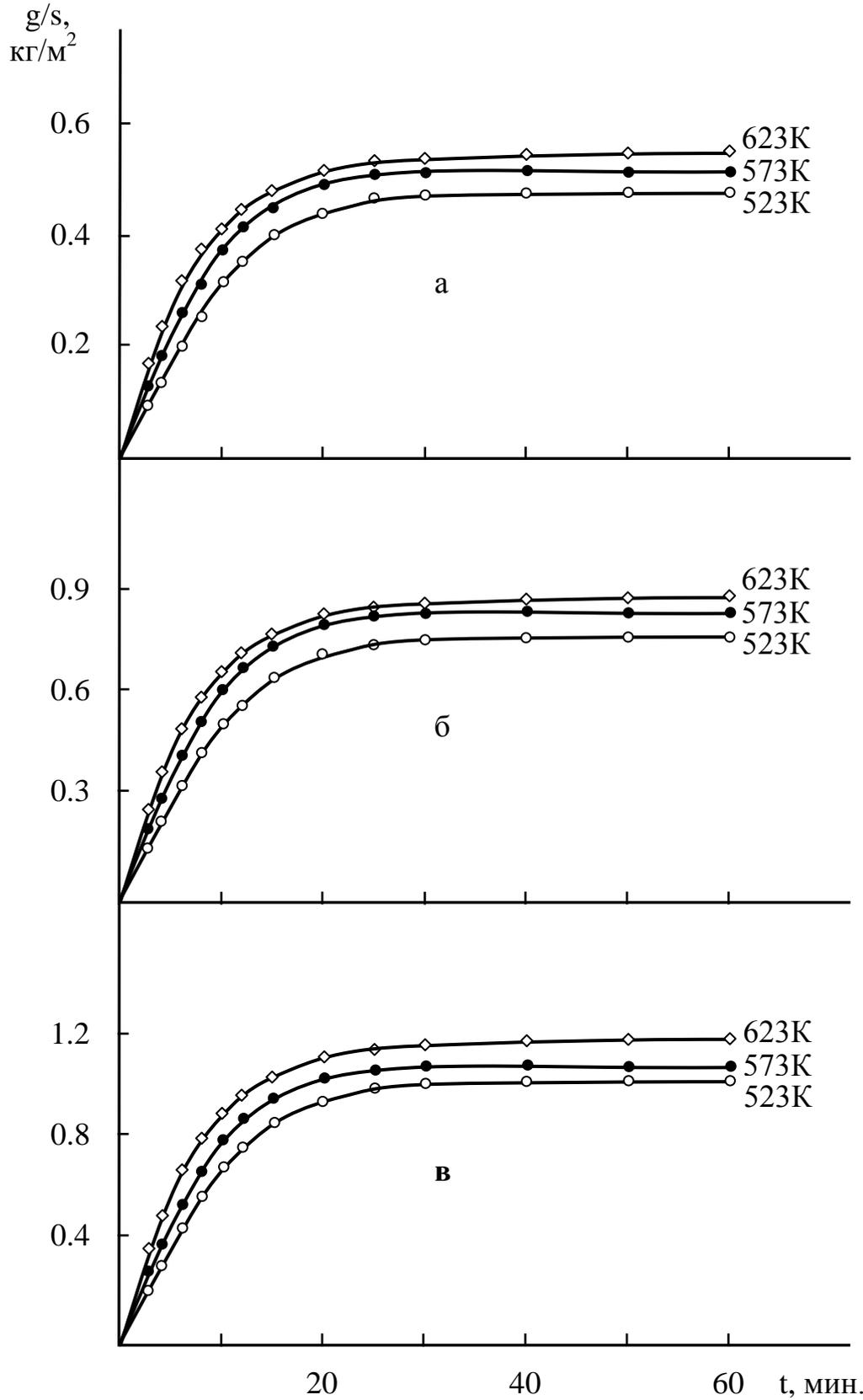


Рисунок 3.13. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего скандий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Энергетические и кинетические параметры процесса окисления  
твёрдого сплава Zn55Al, легированного скандием

Содержание скандия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.005	523	1.94	183.8
	573	2.37	
	623	2.68	
0.01	523	1.66	186.3
	573	2.06	
	623	2.33	
0.05	523	1.48	194.4
	573	1.84	
	623	2.08	
0.1	523	2.10	182.8
	573	2.58	
	623	2.94	
0.5	523	2.23	174.4
	573	2.72	
	623	3.08	

Согласно изохрону окисления, при исследованной температуре цинк-алюминиевый сплав, легированный скандием до 0.05 мас.%, проявляет повышенную устойчивость к окислению (рисунок 3.15).

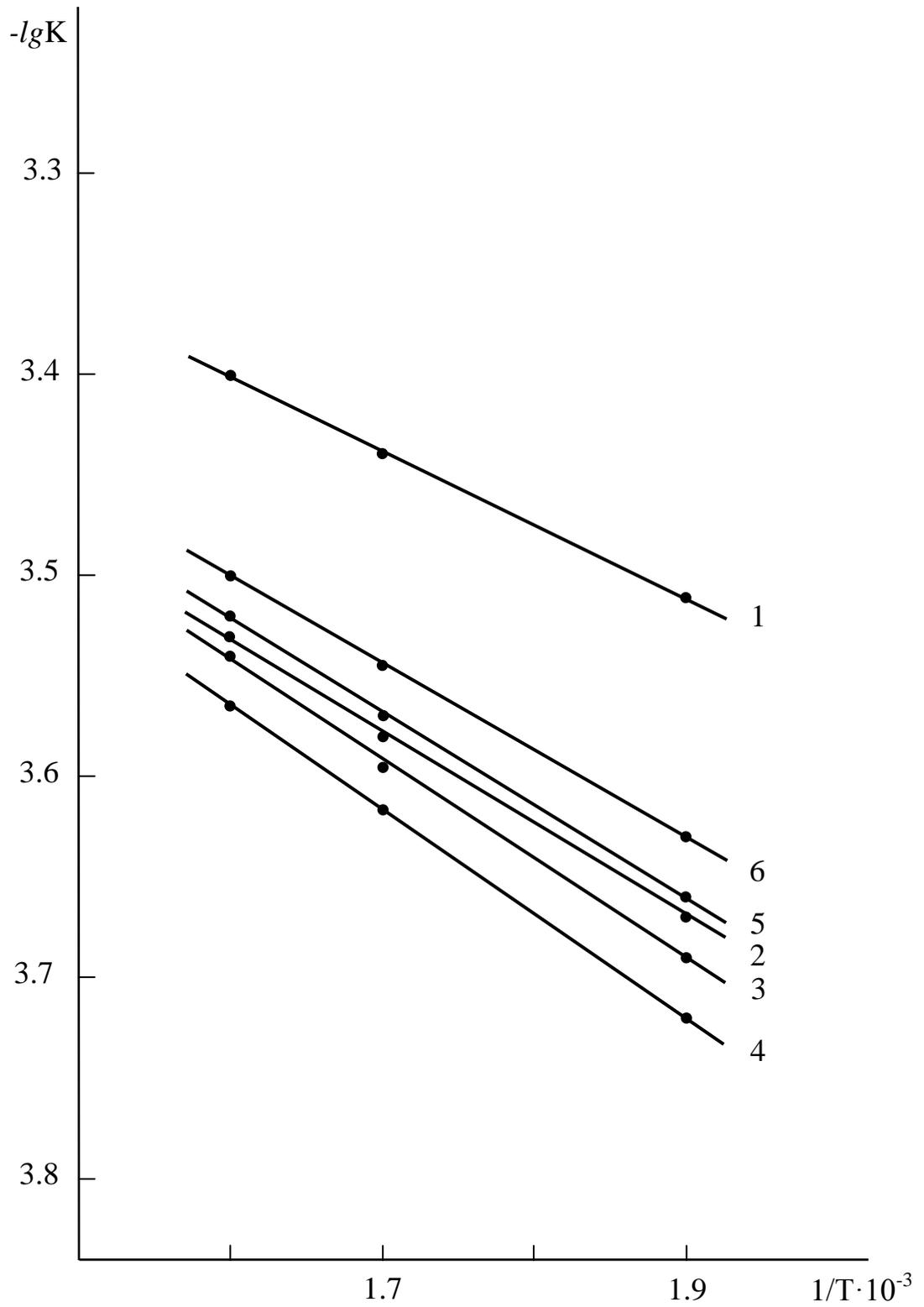


Рисунок 3.14. Зависимость  $lgK$  от  $1/T$  для сплава  $Zn_{5}Al(1)$ , содержащего скандий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

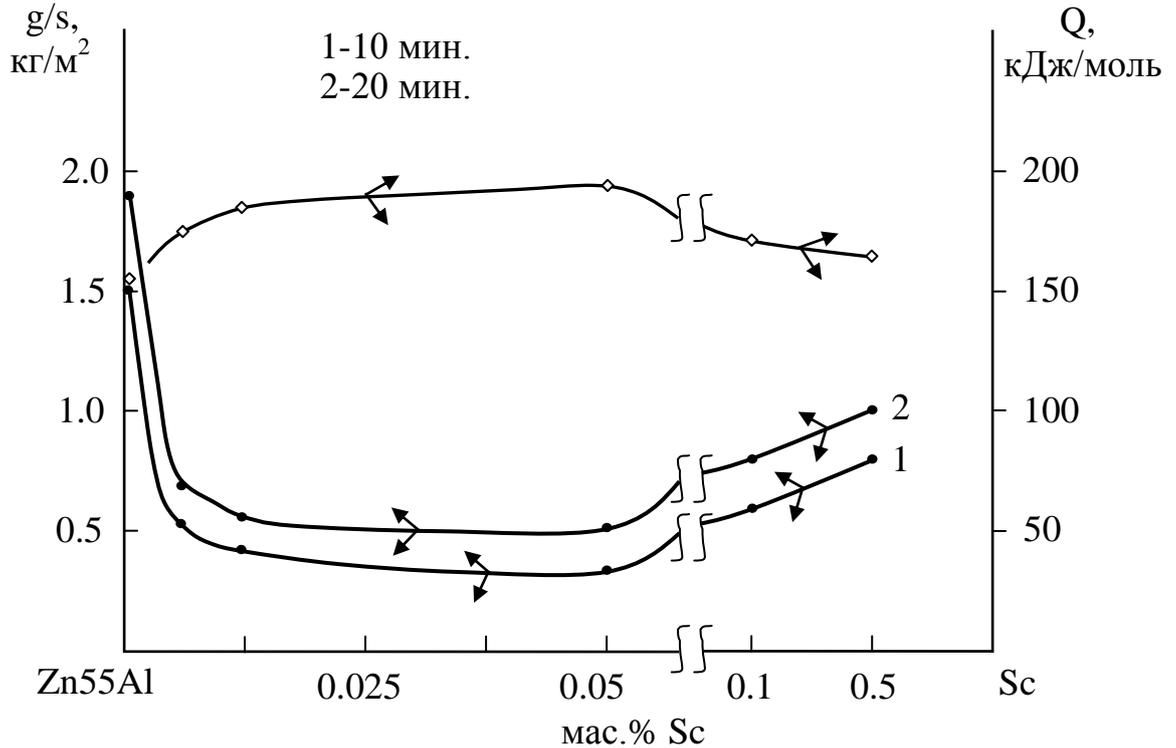


Рисунок 3.15. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, легированного скандием.

В целом, добавки в исходные сплавы Zn5Al и Zn55Al скандия 0.005-0.05 мас.% значительно снижают их окисляемость, и являются перспективными в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкций, изделий и сооружений, работающих при высоких температурах.

### 3.3. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием, в твердом состоянии

Кинетика окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных иттрием, в твёрдом состоянии изучалась при температурах 523, 573 и 623 К. Увеличение истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al наблюдается с ростом температуры, составляющей  $3.07 \cdot 10^{-4}$  и  $3.91 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ , соответственно при температурах 523 и 623 К. Вычислена кажущаяся энергия активации окисления данного сплава, которая равна 128.4 кДж/моль (рисунок 3.16а, таблица 3.5).

Графические зависимости изменения удельной массы во времени (рисунки 3.16-3.19) для цинк-алюминиевых сплавов, легированных иттрием в диапазоне 0.005-0.05 мас.%, отличается от нелегированных сплавов Zn5Al и Zn55Al тем, что окисление образующейся оксидной плёнки уменьшается в связи с возрастанием её защитных способностей. Это подтверждено величинами скорости окисления, а также временем окончания процесса, который составляет 25-30 мин. При содержании иттрия (0.1 и 0.5 мас.%) в сплавах Zn5Al и Zn55Al скорость окисления растёт больше, однако не превышает окисляемость исходных сплавов по сравнению с их значением истинной скорости окисления (рисунки 3.16-3.19, таблицы 3.5 и 3.6).

При легировании исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al иттрием от 0.01 до 0.05 мас.%, скорость окисления снижается. Однако приращение удельного веса образцов наблюдается после повышения температуры. Если сравнить цинк-алюминиевый сплав Zn55Al с цинк-алюминиевым сплавом Zn5Al, то можно отметить, что он как нелегированный сплав, так и после легирования третьим компонентом, имеет наибольшую величину кажущейся энергии активации и несколько меньшее значение истинной скорости окисления (таблицы 3.5, 3.6).

На рисунке 3.20 в качестве примера представлена зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава Zn55Al, легированного иттрием. Видно, что все кривые легированного сплава иттрием находятся слева от кривых сплава Zn55Al, что показывает уменьшение в 2-3 раза скорости окисления исходного сплава.

Динамика изменения кажущейся энергии активации и удельного веса исследованных сплавов видна на изохроне окисления, представленной на рисунке 3.21. С ростом концентрации иттрия в исходном сплаве Zn5Al происходит плавное приращение удельного веса. Наблюдается монотонное повышение кажущейся энергии активации и снижение истинной скорости окисления при содержании легирующего элемента в исходном сплаве Zn5Al до 0.05 мас.%. Однако добавки иттрия от 0.1 до 0.5 мас.% несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рисунок 3.21).

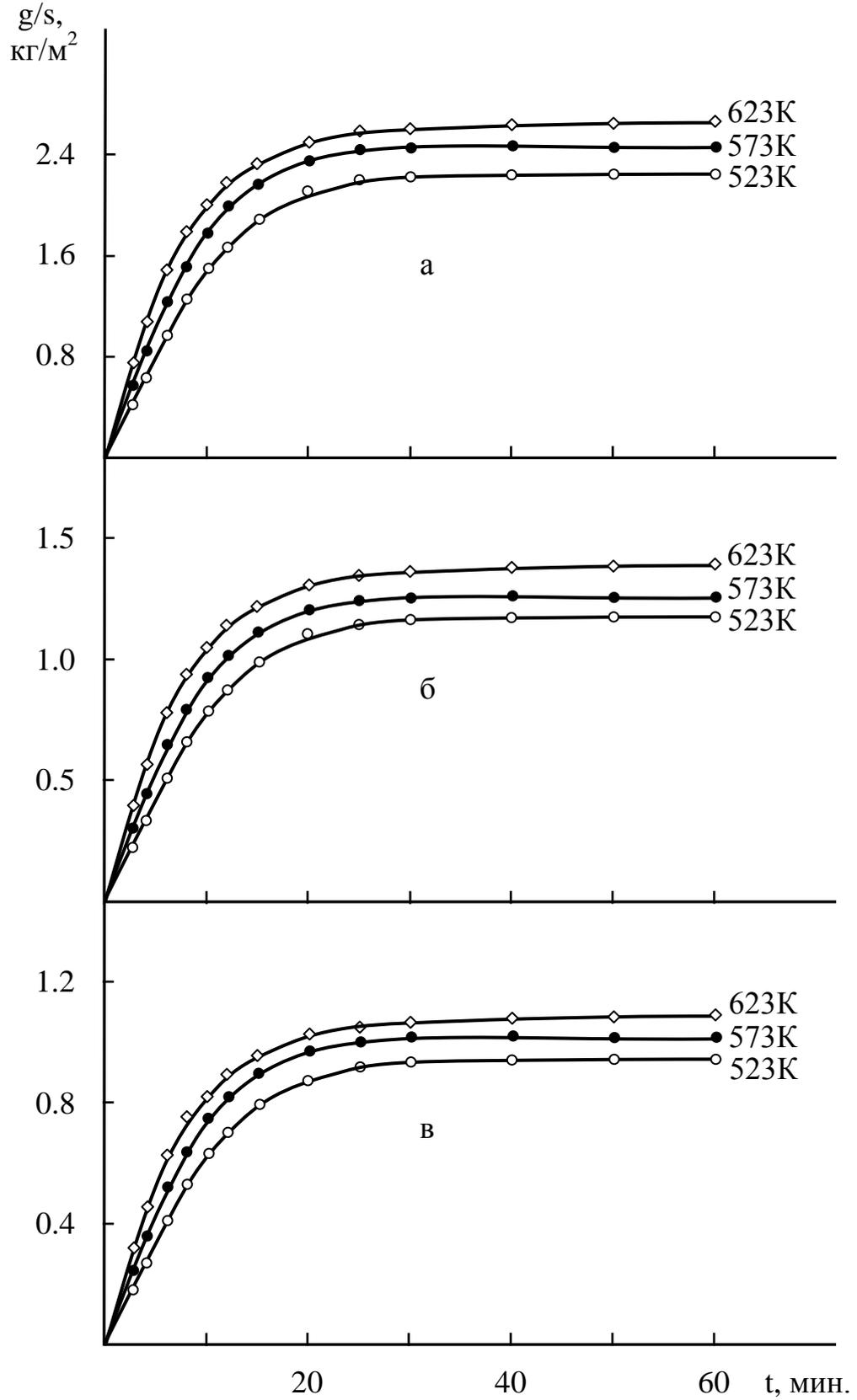


Рисунок 3.16. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего иттрий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

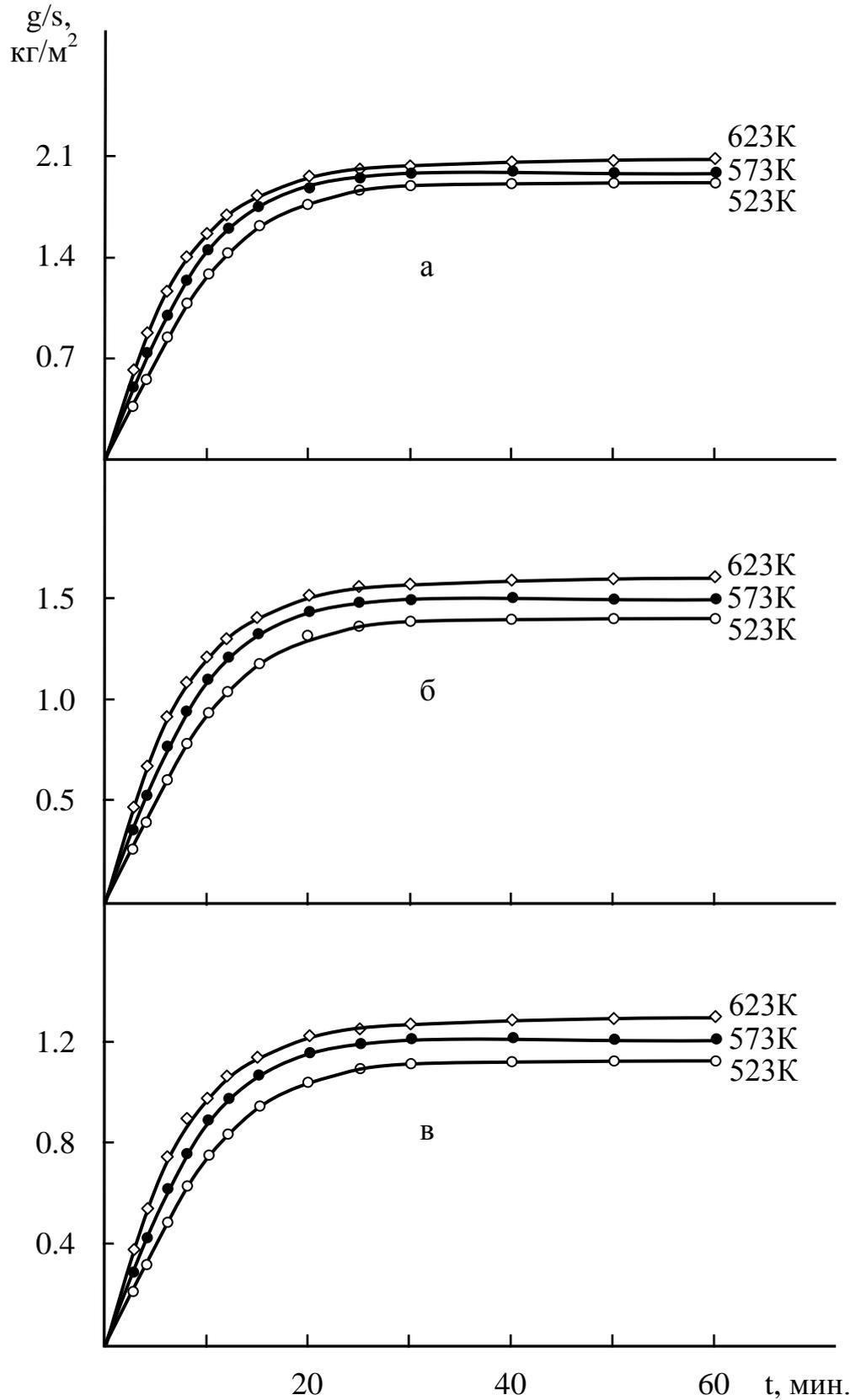


Рисунок 3.17. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего иттрий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

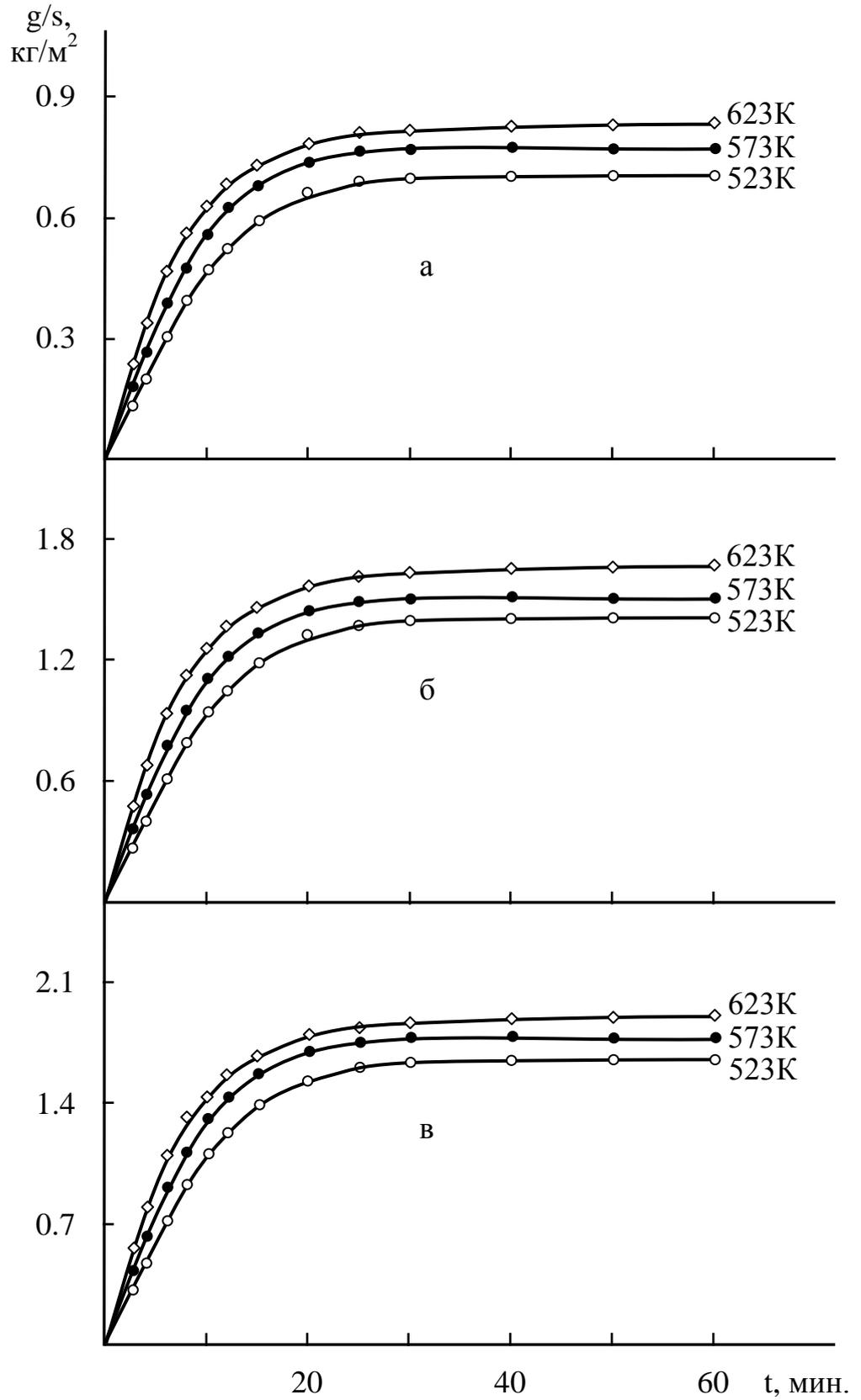


Рисунок 3.18. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего иттрий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

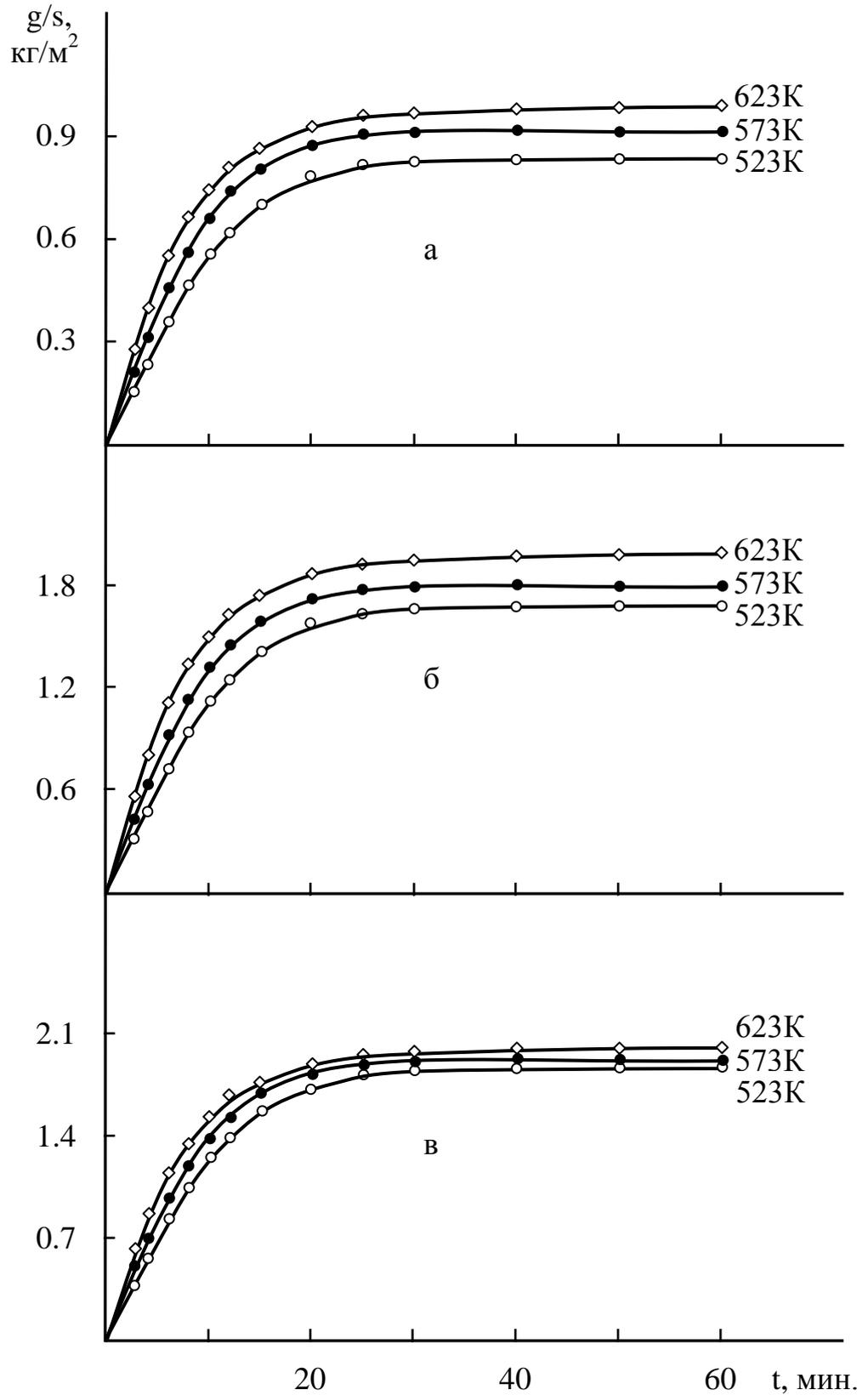


Рисунок 3.19. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего иттрий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Энергетические и кинетические параметры процесса окисления  
твёрдого сплава Zn5Al, легированного иттрием

Содержание иттрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления - $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	3.070	128.40
	573	3.550	
	623	3.910	
0.0050	523	2.380	144.60
	573	2.920	
	623	3.330	
0.010	523	2.230	166.00
	573	2.700	
	623	3.020	
0.050	523	2.140	168.50
	573	2.640	
	623	2.960	
0.10	523	2.450	139.80
	573	2.980	
	623	3.370	
0.50	523	2.680	137.70
	573	3.170	
	623	3.630	

Энергетические и кинетические параметры процесса окисления  
твёрдого сплава Zn55Al, легированного иттрием

Содержание иттрия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления - $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.005	523	2.07	177.1
	573	2.52	
	623	2.88	
0.01	523	1.90	185.3
	573	2.36	
	623	2.67	
0.05	523	1.64	191.5
	573	2.04	
	623	2.29	
0.1	523	2.29	174.4
	573	2.76	
	623	3.14	
0.5	523	2.44	165.6
	573	2.98	
	623	3.34	

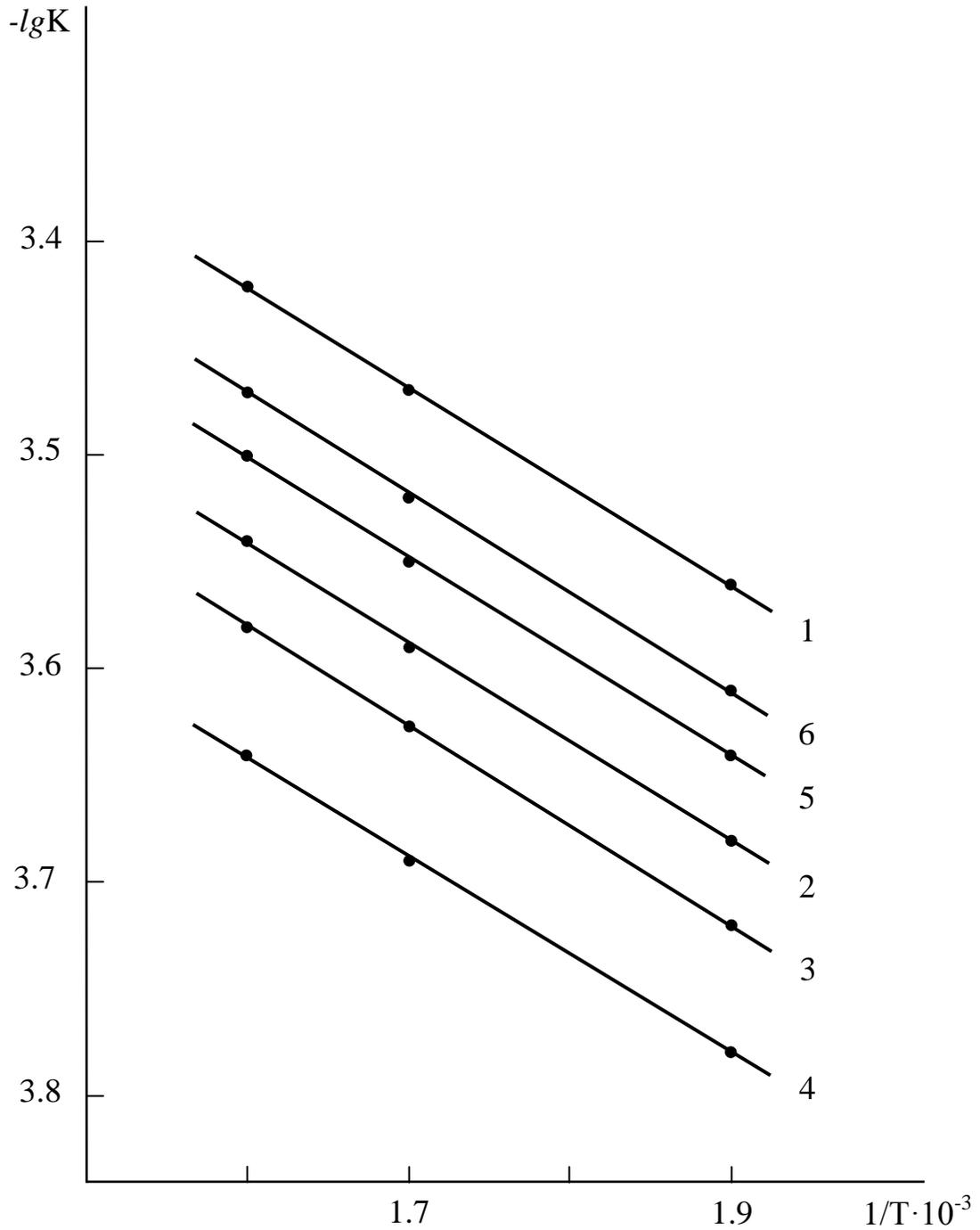


Рисунок 3.20. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава Zn55Al (1), содержащего иттрий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

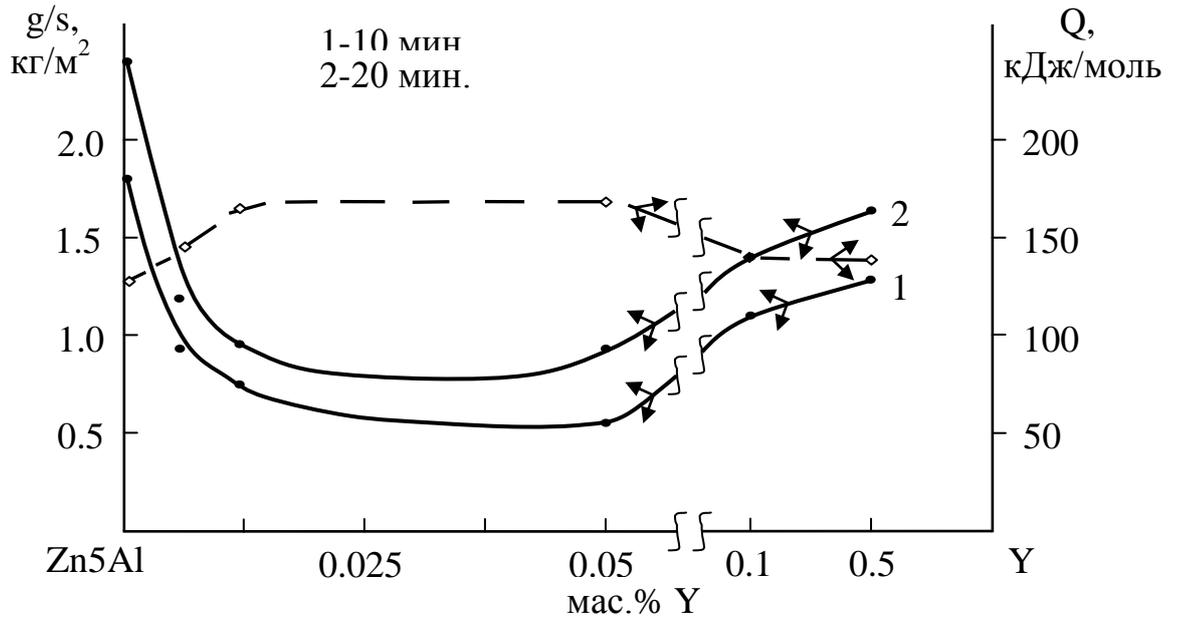


Рисунок 3.21. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn5Al, легированного иттрием.

Таким образом, в исследованном температурном и концентрационном диапазоне введение 0.01–0.05 мас.% иттрия замедляет окисляемость сплавов Zn5Al и Zn55Al, и их можно рекомендовать в качестве анодного защитного покрытия изделий и стальных конструкций.

#### 3.4. Окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием, в твердом состоянии

Для изучения влияния добавок эрбия на кинетику окисления твердых сплавов систем цинк-алюминий-эрбий были синтезированы серии сплавов Zn5Al и Zn55Al с содержанием эрбия 0.005; 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.%.

На рисунках 3.22-3.25 представлены результаты кинетических исследований окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием. Кинетические кривые характеризованы резким увеличением в начальном периоде процесса окисления удельного веса образца с дальнейшим его снижением. Процесс окисления примерно к 20-30 минутам заканчивается, так как далее вплоть до 60 минут не отмечается изменение веса образца.

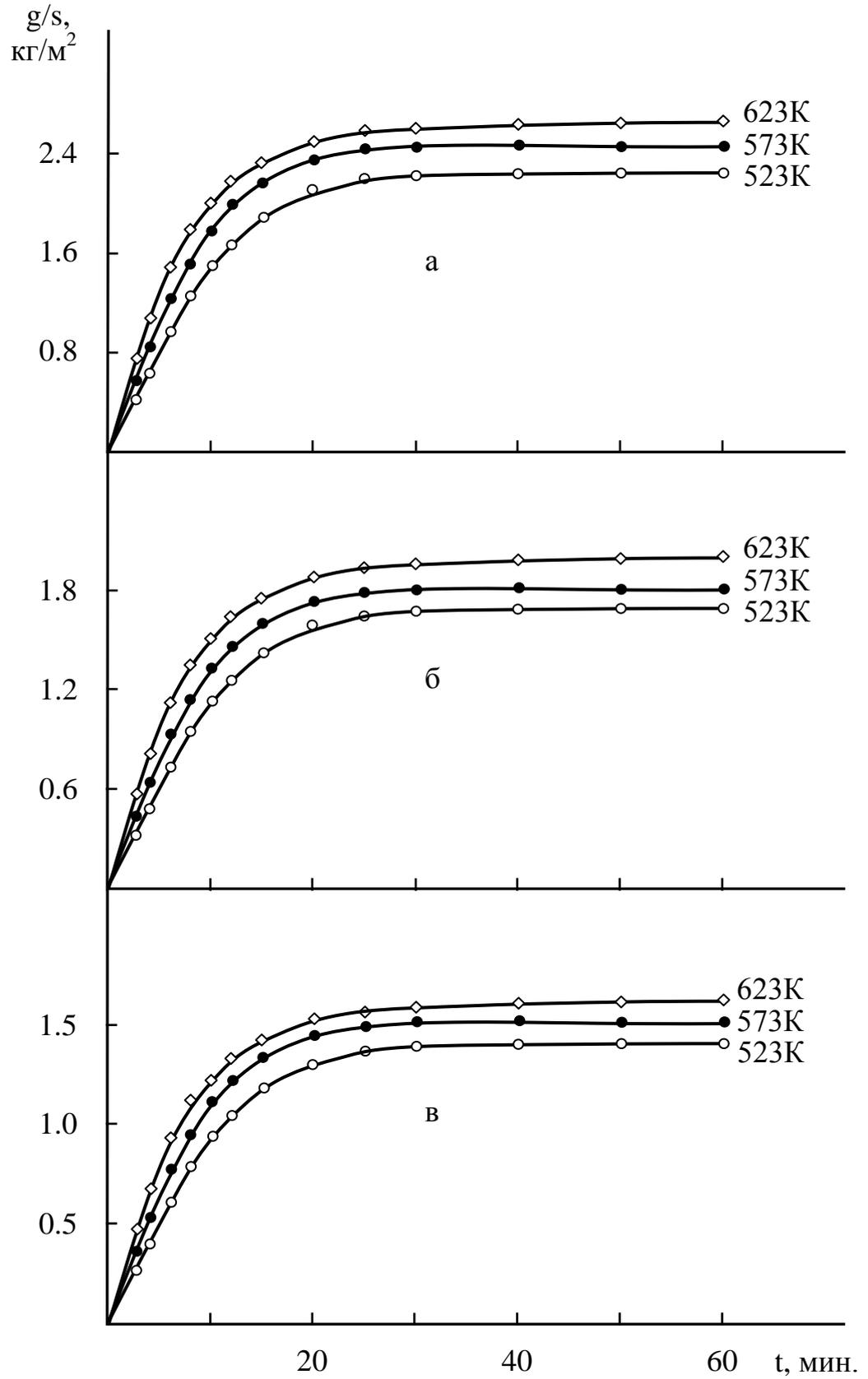


Рисунок 3.22. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al (а), содержащего эрбий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

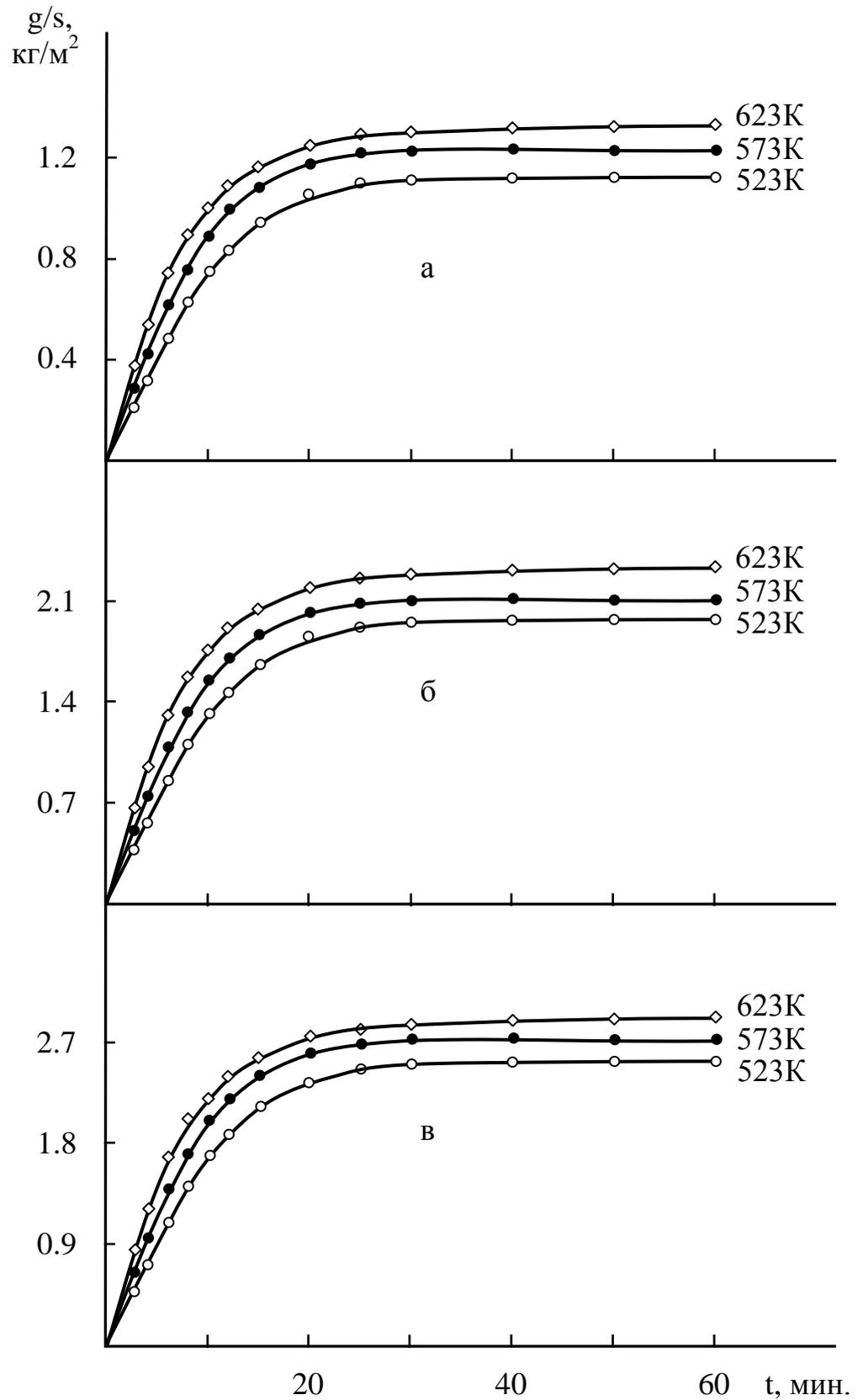


Рисунок 3.23. Кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего эрбий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

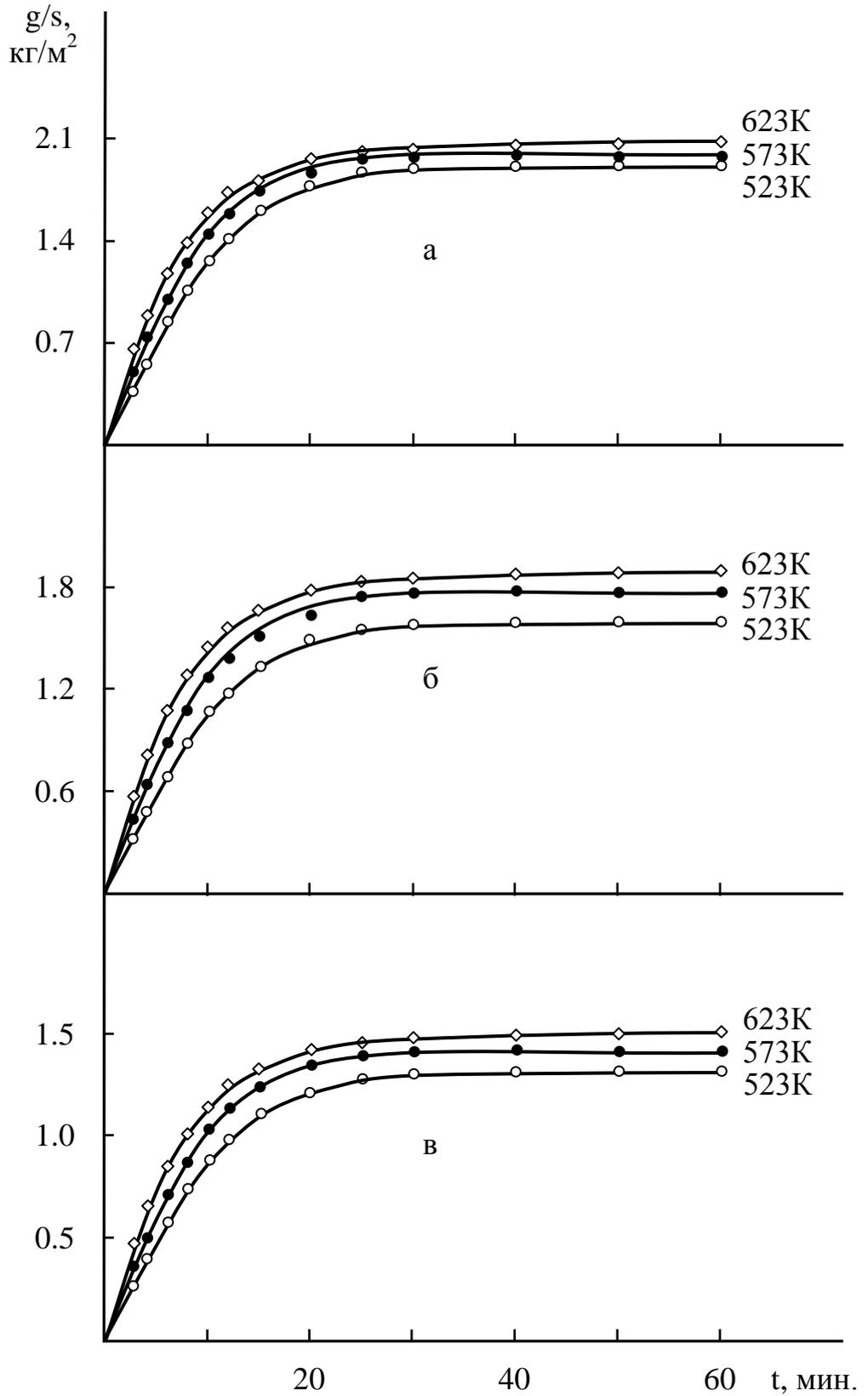


Рисунок 3.24. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего эрбий, мас. %: 0.005 (б); 0.01 (в).

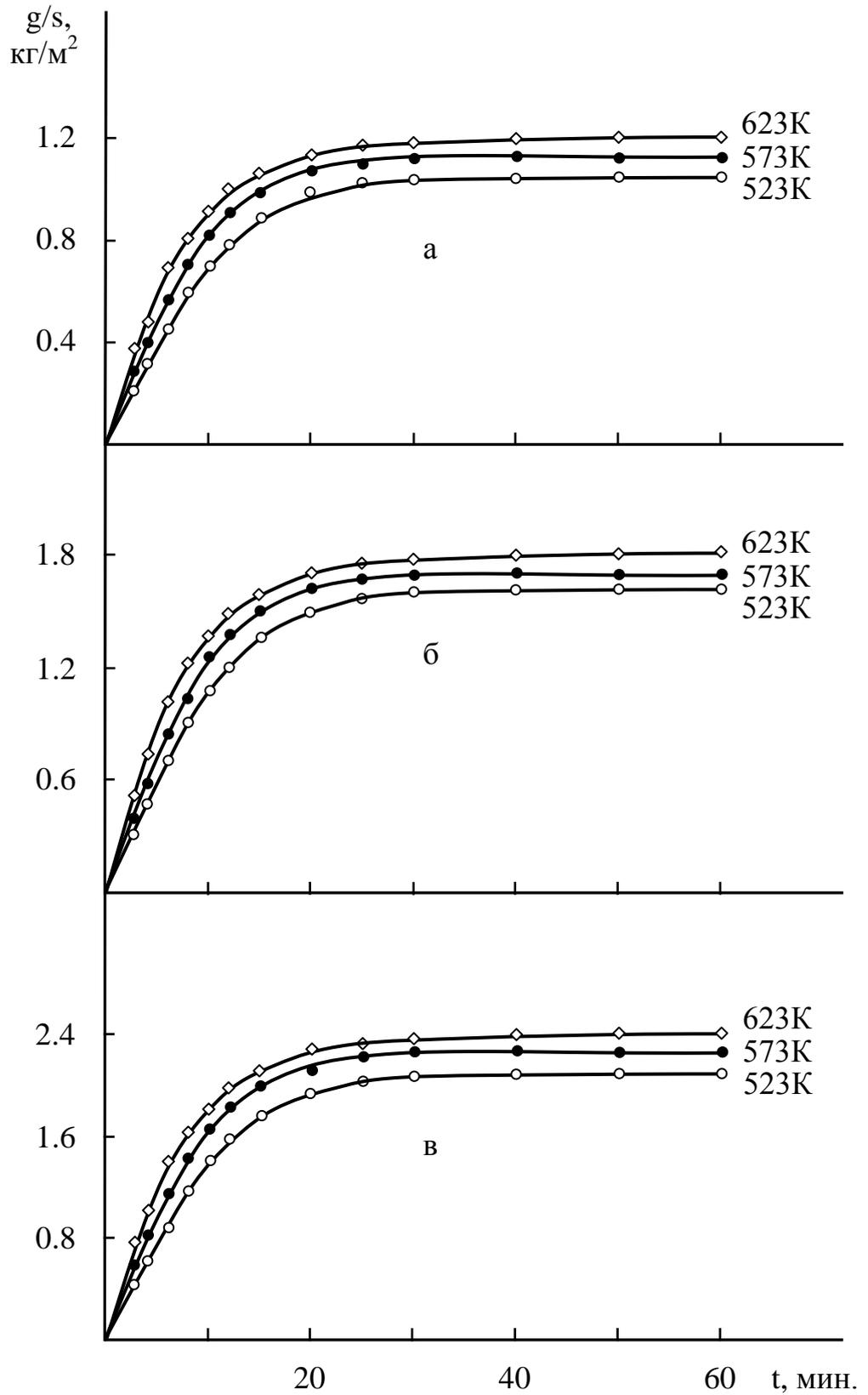


Рисунок 3.25. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al, содержащего эрбий, мас. %: 0.05 (а); 0.1 (б); 0.5 (в).

Цинк-алюминиевые сплавы, содержащие 0.05 мас.% эрбия, характеризуются пониженной окисляемостью по сравнению с исходными сплавами Zn5Al и Zn55Al. Уменьшение скорости окисления вызывает увеличение кажущейся энергии активации (таблицы 3.7, 3.8).

Таблица 3.7

Энергетические и кинетические параметры процесса окисления  
твердого сплава Zn5Al, легированного эрбием

Содержание эрбия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления - $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	3.07	128.4
	573	3.55	
	623	3.91	
0.005	523	2.95	141.9
	573	3.44	
	623	3.78	
0.01	523	2.87	148.0
	573	3.37	
	623	3.64	
0.05	523	2.78	155.3
	573	3.31	
	623	3.63	
0.1	523	3.00	135.2
	573	3.47	
	623	3.83	
0.5	523	3.15	120.7
	573	3.64	
	623	4.03	

Если для исходного сплава Zn55Al энергия активации равна 154.4 кДж/моль, то для сплава, легированного 0.05 мас.% эрбием, значение этого энергетического параметра составляет 172.8 кДж/моль. Исходя из этого, можно констатировать, что на окисление легированного состава сплава требуется больше затрат энергии (таблица 3.8).

Таблица 3.8

Энергетические и кинетические параметры процесса окисления  
твердого сплава Zn55Al, легированного эрбием

Содержание эрбия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления - $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
-	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.005	523	2.21	163.9
	573	2.71	
	623	3.05	
0.01	523	2.13	170.0
	573	2.59	
	623	2.92	
0.05	523	2.07	172.8
	573	2.54	
	623	2.82	
0.1	523	2.47	158.2
	573	3.06	
	623	3.45	
0.5	523	2.70	155.9
	573	3.24	
	623	3.64	

В качестве примера по полученным результатам при температуре 573 К построены изохроны окисления для сплава Zn55Al, легированного эрбием, которые соответствуют 10 и 20 минутам процесса окисления (рисунок 3.26). Они подтверждают целесообразность легирования цинк-алюминиевых сплавов эрбием в пределах 0.005-0.05 мас.%, так как в этом интервале концентрации легирующего компонента наблюдается снижение скорости окисления и, следовательно, повышение энергии активации. Введение <0.1 мас.% эрбия в сплавы Zn5Al и Zn55Al отрицательно влияет на окисляемость данных сплавов.

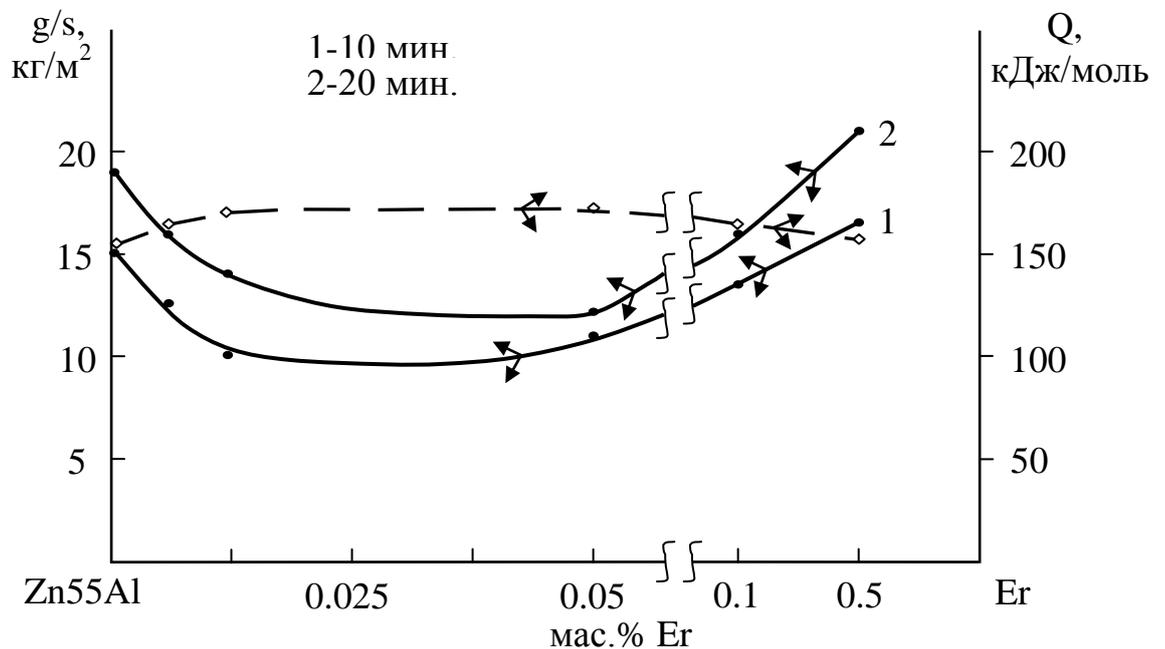


Рисунок 3.26. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, легированного эрбием.

Из рисунка 3.27 видно, что содержащие 0.05 мас.% эрбия сплавы Zn5Al и Zn55Al, имеют минимальные значения скорости окисления и максимальные значения кажущейся энергии активации 155.3 и 172.8 кДж/моль, соответственно (таблицы 3.7, 3.8). Остальным сплавам, содержащим эрбий от 0.005 до 0.01 мас.%, характерно промежуточное положение скорости окисления, а сплавы с более 0.1 мас.% эрбия характеризуются повышенным значением скорости окисления по сравнению с исходным сплавом, хотя ниже чем он.

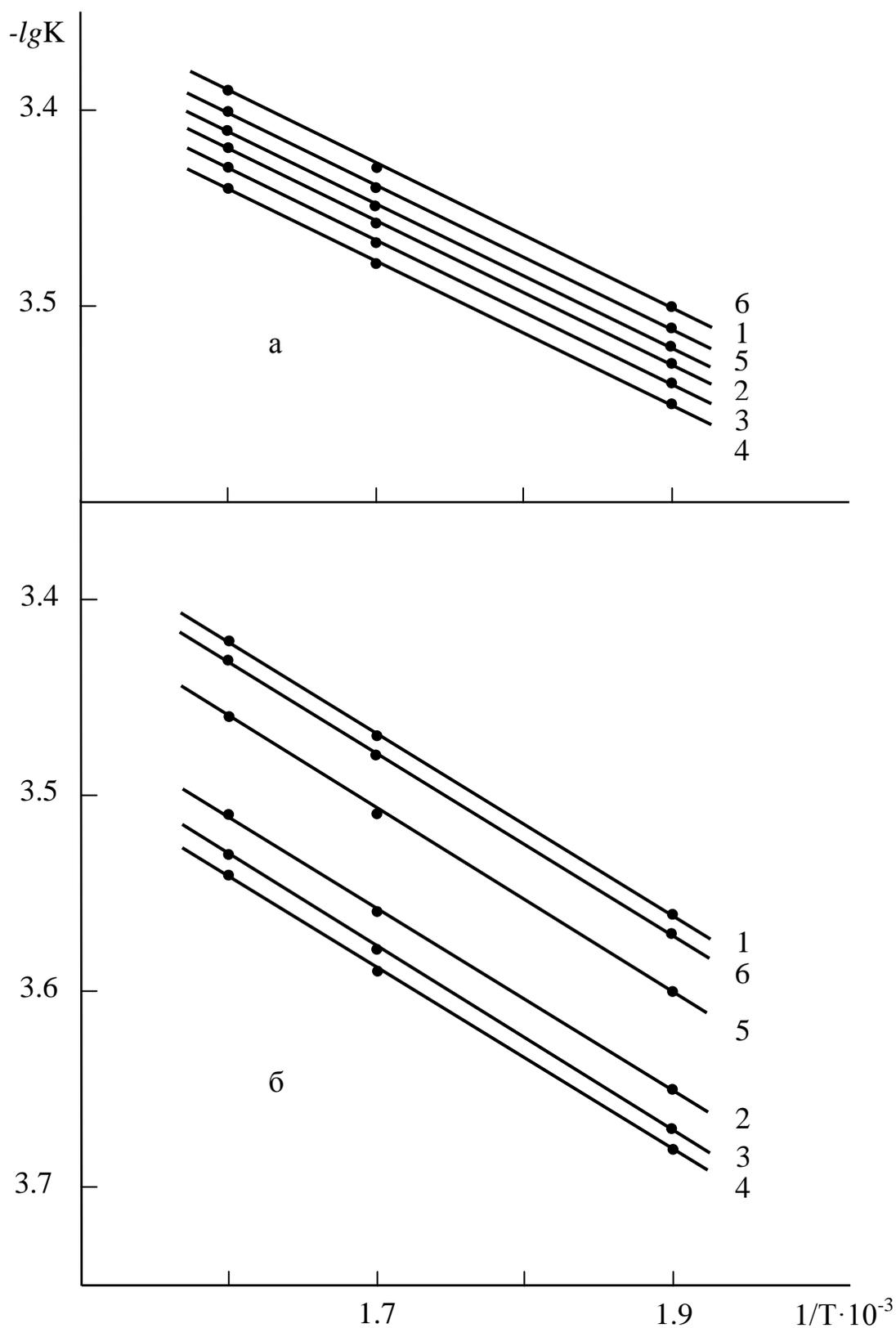


Рисунок 3.27. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих эрбий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную пленку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об их кинетике окисления. Оксидная пленка - продукт взаимодействия металла с кислородом воздуха - образуется на поверхности металла, снижая его химическую активность. Пленки, образующиеся на поверхности металлов, делятся на толстые (более 500 нм), средние (40-500 нм) и тонкие (до 40 нм). Также они могут быть, как сплошными, так и не сплошными. Условие сплошности пленки, по определению Бедвортса и Пиллинга, заключается в том, что объем металла, пошедшего на образование одной молекулы оксида, должен быть меньше молекулярного объема оксида, то есть  $V_{ок} / V_{ме} > 1$ , если это правило не соблюдено, то образуется не сплошная пленка. В реальных условиях оптимальное соотношение  $V_{ок} / V_{ме}$  должно соответствовать определенным пределам  $-2.5 > V_{ок} / V_{ме} > 1$ , учитывая внутренние напряжения пленки [1].

При исследовании продуктов, подвергающихся газовой высокотемпературной коррозии, необходимо учитывать воздействие внешних факторов – температуру и режим нагрева, давление и состав газовой среды, скорость её движения, а также внутренних факторов – деформацию и механические напряжения, фазовый и химический состав сплава, их природу.

В соответствии с теорией В.И. Архарова [1], оксиды типа шпинели  $Me'O \cdot Me''_2O_3$  ( $Me'Me''_2O_4$ ) имеют более значительную и высокую защитную способность, чем в отдельности оксиды каждого металла.

Исходя из данной теории, возможно объяснение механизма влияния на окисляемость исходных сплавов (Zn5Al и Zn55Al) легирующих компонентов (Sc, Y и Er). Продукты окисления, образующиеся при окислении цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием, исследованы методом рентгенофазового анализа. На рисунках 3.28-3.30 в качестве примера представлены некоторые штрихдифрактограммы продуктов окисления сплавов систем Zn-Al и Zn-Al-Sc (Y, Er). Видно, что продукты окисления сплавов в

основном состоят из кислотных  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ErO}$  и амфотерных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ .

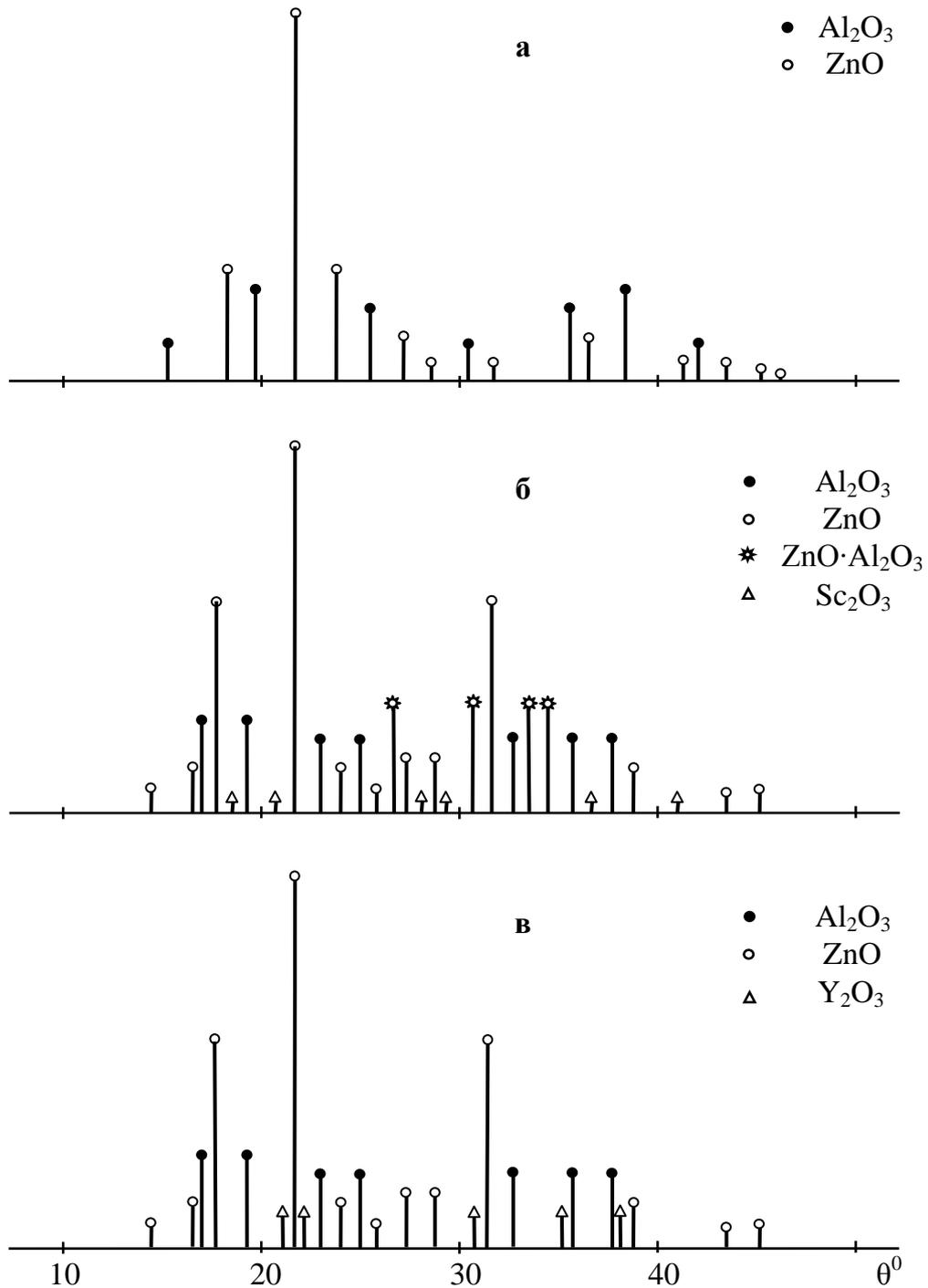


Рисунок 3.28. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава  $\text{Zn}_5\text{Al}$  (а), содержащего по 0.01 мас.% скандия (б) и иттрия (в).

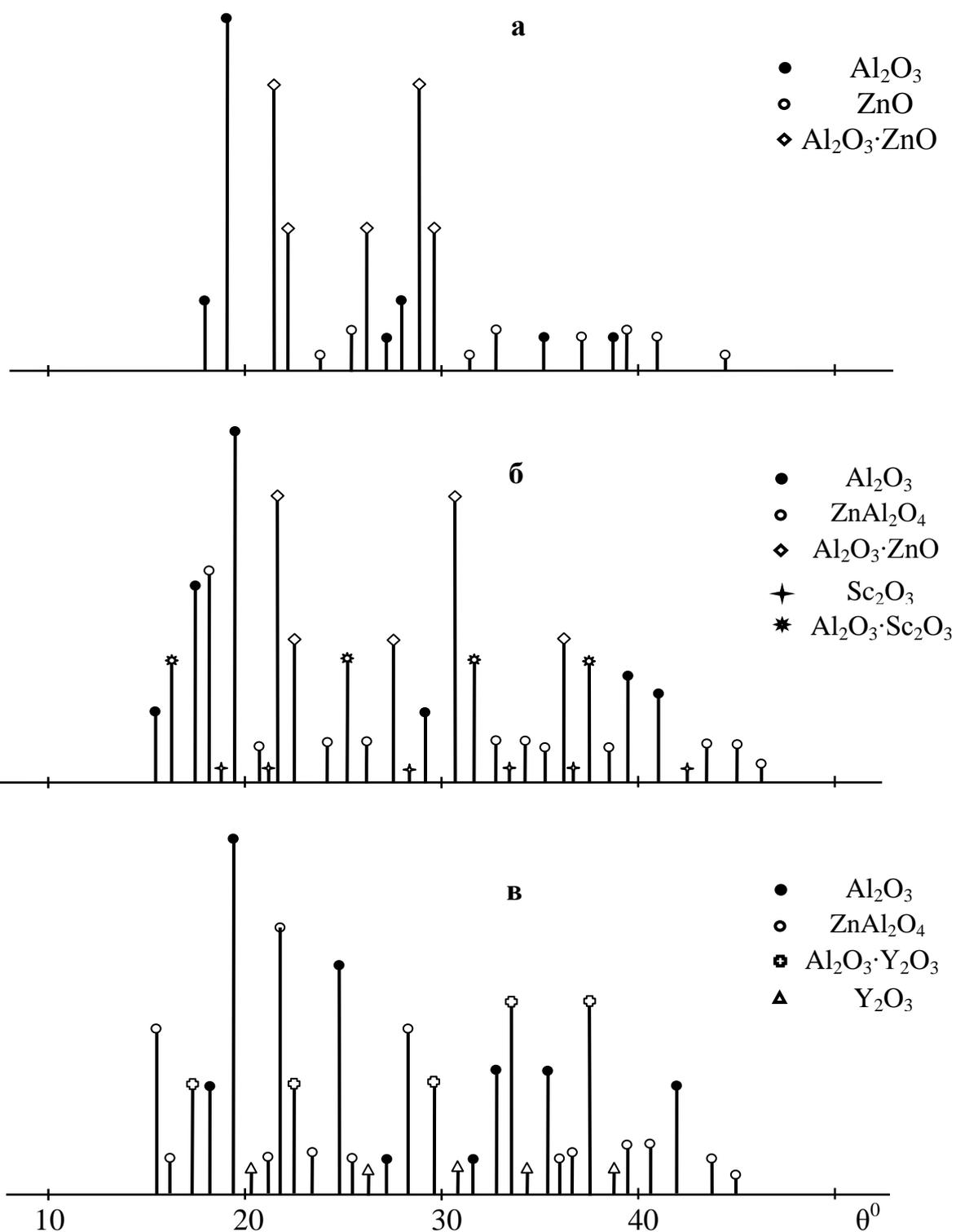


Рисунок 3.29. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn55Al(a), содержащего по 0.05 мас.% скандия (б) и иттрия (в).

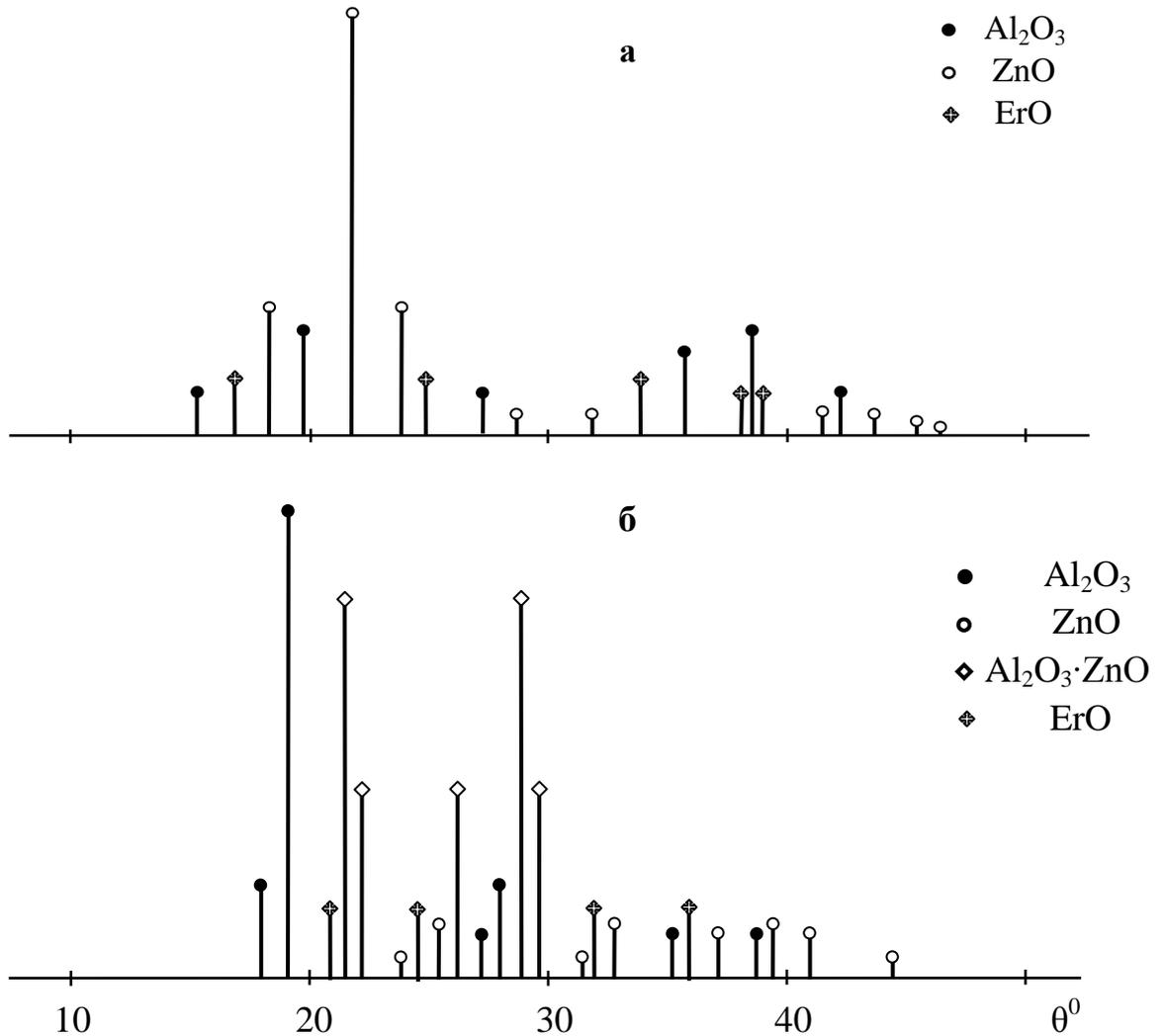


Рисунок 3.30. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплавов  $\text{Zn}_5\text{Al}$  (а) и  $\text{Zn}_{55}\text{Al}$  (б), содержащих 0.5 мас.% эрбия.

В общем, при экспериментальном исследовании кинетики окисления твердых сплавов  $\text{Zn}_5\text{Al}$  и  $\text{Zn}_{55}\text{Al}$ , легированных скандием, иттрием и эрбием, установлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют цинк-алюминиевые сплавы со скандием, а максимальные – относятся к сплавам, легированным эрбием. Сплавы  $\text{Zn}_5\text{Al}$  и  $\text{Zn}_{55}\text{Al}$  с иттрием занимают промежуточное положение. Показано, что легирующие компоненты значительно снижают окисляемость исходных сплавов  $\text{Zn}_5\text{Al}$  и  $\text{Zn}_{55}\text{Al}$  в пределах 0.005-0.05 мас.% Sc, Y, Er, и их можно считать наиболее перспективными для использования в качестве защитного анодного покрытия стальных сооружений, конструкций и изделий при высоких температурах.

### 3.5. Обсуждение результатов

Кристаллохимические и физико-химические свойства образующихся оксидов являются главным условием замедления процесса окисления. Во-первых, для получения пористой и не сплошной оксидной плёнки необходимо, чтобы объём металла или сплава был больше, чем объём образовавшегося оксида. Когда продукт окисления состоит из нелетучих, твердых веществ, они образуют оксидный слой, отлагаясь на внешней поверхности образца. Входящий в состав оксидов защищаемого металла легирующий компонент замедляет диффузию металла, общий процесс окисления при этом также замедляется [44-47].

На окисляемость сплавов Zn5Al и Zn55Al их химический состав оказывает наиболее существенное влияние, что подтверждено результатами исследования легированных щелочноземельными металлами цинк-алюминиевых сплавов. Скорость окисления цинк-алюминиевых сплавов увеличивается при введении в них ЩЗМ (Ca, Sr, Ba). Каждый из рассмотренных элементов имеет определенную область концентраций, в границах которой на окисляемость сплавов Zn5Al и Zn55Al легирование оказывает наиболее сильное влияние [52, 53].

В таблицах 3.9 и 3.10 для сравнения представлены величины кажущейся энергии активации процесса окисления легированных редкоземельными и щелочноземельными металлами твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al. Как видно, значения кажущейся энергии активации от скандия к эрбию и от кальция к барию снижаются. Такая зависимость подтверждена величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов, представленными на рисунке 3.31. При добавке ЩЗМ и РЗМ <0.5 мас.% отмечается рост удельной массы оксида и более низкие энергетические затраты. Процесс взаимодействия окислительных компонентов со сплавом завершается примерно от начала процесса окисления к 25-30 минутам. Все кинетические кривые имеют гиперболический вид (рисунки 3.7-3.10, 3.13-3.16 и 3.19-3.22). Судя по кинетическим кривым нелинейной зависимости  $(g/s)^2-t$  окисления легированных скандием, иттрием и эрбием твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, которые не укладываются на прямые линии, отмечается, что процесс окисления сплавов протекает по гиперболическому закону. О чём

свидетельствуют результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов, которые представлены в таблице 3.11 на примере для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием. Кривые зависимости  $(g/s)^2-t$  подчиняются уравнению  $Y = kt^n$ , в котором в зависимости от состава окисляемого сплава значения  $n$  изменяются от 2 до 4 (рисунки 3.7-3.10, таблица 3.11).

Таблица 3.9

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твёрдого сплава Zn5Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция [52]

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

Таблица 3.10

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления твёрдого сплава Zn55Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция [52]

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплава Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523	-	154.40	-	-	-	-	-
573	Sc	-	183.80	186.30	194.40	182.80	174.40
623	Y	-	177.10	185.30	191.50	174.40	165.60
	Er	-	163.90	170.00	172.80	158.20	155.90
573	-	165.30	-	-	-	-	-
598	Ca	-	139.40	112.30	92.30	77.80	60.20
623	Sr	-	145.30	118.40	102.50	82.90	65.50
	Ba	-	138.30	108.40	91.20	76.00	59.40

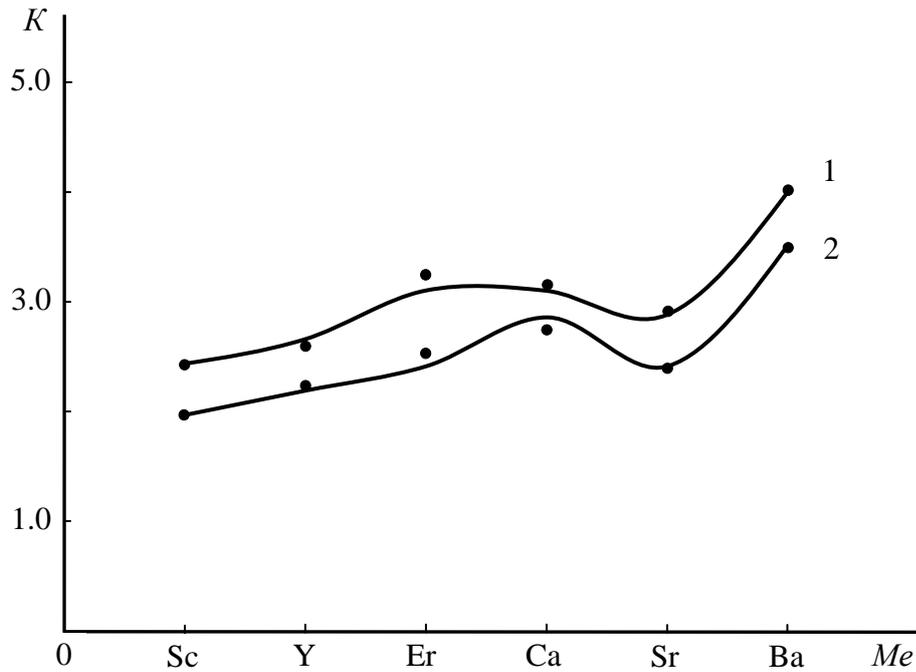


Рисунок 3.31. Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления  $K \cdot 10^{-4}$  ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.01 мас.% скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция от порядкового номера легирующего компонента.

Таблица 3.11

Результаты обработки квадратичных кривых окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твердом состоянии

Содержание скандия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R
Zn5Al	523	$y = 8E - 05x^3 - 0.007x^2 + 0.1833x$	0.990
	573	$y = 6E - 06x^4 - 0.0002x^3 - 0.003x^2 + 0.1916x$	0.995
	623	$y = 4E - 04x^3 - 0.0079x^2 + 0.249x$	0.996
Zn5Al + 0.005Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0038x^3 + 0.0492x^2 - 0.025x$	0.966
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0055x^3 + 0.0697x^2 - 0.0489x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0078x^3 + 0.0928x^2 - 0.0397x$	0.996
Zn5Al + 0.5Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0038x^3 + 0.0487x^2 - 0.0179x$	0.996
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0053x^3 + 0.0671x^2 - 0.0328x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0076x^3 + 0.0896x^2 - 0.0193x$	0.996
Zn55Al	523	$y = 4E - 06x^3 - 0.0072x^2 + 0.1802x$	0.992
	573	$y = 3E - 05x^4 - 0.0001x^3 - 0.0032x^2 + 0.187x$	0.991
	623	$y = 2E - 03x^3 - 0.0069x^2 + 0.231x$	0.990
Zn55Al + 0.005Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0482x^2 - 0.025x$	0.987
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0002x^3 - 0.0690x^2 - 0.0489x$	0.989
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0002x^3 - 0.0920x^2 - 0.0397x$	0.990
Zn55Al + 0.5Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0001x^3 + 0.0480x^2 - 0.0169x$	0.991
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0002x^3 + 0.0668x^2 - 0.0320x$	0.993
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0002x^3 + 0.0890x^2 - 0.0183x$	0.995

Обсуждая результаты экспериментального исследования процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием, эрбием и элементами подгруппы кальция [52, 53], в твёрдом состоянии, а также продуктов их окисления, выявлено:

- при окислении сплавов Zn5Al и Zn55Al отмечается плавное и сравнительно интенсивное увеличение скорости окисления. Образующиеся при этом оксидные плёнки  $Al_2O_3$  и ZnO на начальных стадиях процесса имеют слабые защитные свойства, процесс окисления замедляется по мере нарастания толщины оксидной плёнки, характер процесса - параболический. Истинная скорость окисления исследованных сплавов зависит от состава легирующих компонентов и от температуры процесса (рисунки 3.7а, 3.9а и таблицы 3.3-3.8);
- легирование исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al скандием, иттрием и эрбием уменьшают окисляемость исходных сплавов, и наоборот, элементы подгруппы кальция увеличивают окисляемость исходных сплавов. Между диаграммой окисляемости сплавов и диаграммой их состояния отмечается определённая взаимосвязь, то есть сплавы с РЗМ (Sc, Y, Er) обладают устойчивостью к окислению, поскольку между разноимёнными компонентами в их молекулах имеются прочные химические связи (рисунок 3.31);
- выявлено, что продукты окисления сплавов в основном состоят из простых оксидов -  $Al_2O_3$ , ZnO,  $ZnAl_2O_4$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , ErO и сложных -  $Al_2O_3 \cdot ZnO$ ,  $Al_2O_3 \cdot Sc_2O_3$  и  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$  (рисунки 3.28-3.30);
- сплавы Zn5Al и Zn55Al со скандием имеют самые низкие значения истинной скорости окисления, а максимальные – относятся к легированным сплавам эрбием. Цинк-алюминиевые сплавы Zn5Al и Zn55Al с иттрием занимают промежуточное положение (таблицы 3.3-3.8). Среди ЩЗМ наиболее эффективным легирующим компонентом является стронций (таблицы 3.9 и 3.10).

Таким образом, можно заключить, что сплавы Zn5Al и Zn55Al, содержащие 0.005-0.05 мас.% скандия, иттрия и эрбия, можно использовать при высоких температурах в качестве защитного анодного покрытия стальных конструкций и сооружений [54-58].

## ГЛАВА 4. ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ Zn5Al И Zn55Al ЛЕГИРОВАНИЕМ СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ

### 4.1. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

При изучении коррозии металлов давно и плодотворно применяются электрохимические методы, особенно потенциодинамические. С помощью этих методов возможно получать ценную информацию, относящуюся к достижениям коррозионной науки. Используя потенциодинамические методы, можно оценить в поведении металла (сплава) роль электродного потенциала в пассивном состоянии и при пассивации. Выявлено, что важнейшей коррозионной характеристикой металла является зависимость скорости растворения от потенциала, которую можно использовать для выбора способа защиты металла, так и для расчета его коррозионной стойкости в определенных заданных условиях [59-63].

В настоящем разделе работы исследовано влияния добавок скандия, иттрия и эрбия на анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов Zn55Al (55 мас.% алюминия) и Zn5Al (5 мас.% алюминия), используемых при нанесении защитных покрытий горячим методом.

Для исследования исходными материалами являлись - цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с эрбием (10% Er), иттрием (7% Y) и скандием (2% Sc). Затем в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре от 650 до 750<sup>0</sup>С в тиглях из оксида алюминия получали сплавы указанных металлов.

Полученную шихту взвешивали с точностью  $0.1 \cdot 10^{-4}$  кг на аналитических весах АРВ-200. Сплавы шихтовали с учётом угара металлов. В вакуумной печи под давлением инертного газа предварительно были синтезированы лигатуры. Печь электрического сопротивления разогревали до 750<sup>0</sup>С, затем расплавляли алюминий и цинк, после чего вводили лигатуру. Полученный расплав выдерживали до 30 минут при определенной температуре, затем тщательно перемешивали. При каждом плавлении в графитовую изложницу отливали

стержни длиной 140 мм и диаметром 8 мм, нижнюю часть стержней покрывали смесью 50% парафина + 50% канифоли, что давало возможность исследования одинаковой, подготовленной площади поверхности сплава во всех образцах. До погружения в рабочий раствор образца его торцевая часть обрабатывалась наждачной бумагой, полировалась, обезжиривалась, затем её протравливали 10% раствором NaOH, промывали спиртом и погружали в раствор NaCl для исследования. В ячейке с помощью термостата МЛШ-8 поддерживалась постоянная температура раствора (20°C). Для сравнения использовали хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного – платиновый.

Потенциостатическое исследование анодного поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, было проведено в проводилось в щелочной (0.001н, 0.01н, 0.1 NaOH) , нейтральной (0.03, 0.3, 3% NaCl) и кислой (0.001н, 0.01н, 0.1н HCl) средах, на потенциостате ПИ-50.1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с по методике [64-66]. На рисунке 4.1 схематически представлена последовательность операций по получению полной поляризационной кривой на примере сплава Zn55Al, легированного иттрием. Образцы в электрохимическом исследовании поляризовали потенциодинамически в положительном направлении от стационарного потенциала, который устанавливали при погружении, до резкого увеличения тока в процессе питтингообразования (кривая I). Далее поляризовали образцы до потенциала 1400 мВ в обратном направлении, в результате чего отмечалось подщелачивание поверхности сплава и его приэлектродного слоя (кривые II, III). Затем поляризовали образцы в положительном направлении (кривые IV), в результате получали поляризационные потенциодинамические кривые вышеуказанных сплавов (рисунок 4.1). По полученным кривым рассчитывали электрохимические параметры легированных скандием, иттрием и эрбием сплавов Zn5Al и Zn55Al. Основную электрохимическую характеристику процесса коррозии - плотность тока коррозии определяли по катодной кривой с учётом наклона тафелевской прямой, равной  $b_k = 0.124$  В [67]. Экстраполяцию

катодных кривых проводили до потенциала  $-1.600 \div -1.800$  В. Плотность тока коррозии ( $i$ ,  $\text{A}/\text{m}^2$ ) рассчитывали по формуле:

$$S = \pi r^2; \quad i = I / S,$$

где:  $I$  – сила тока коррозии, А;

$S$  – рабочая поверхность круглых образцов,  $\text{m}^2$ .

Скорость коррозии, которая является функцией тока коррозии, находили по формуле:

$$K = i_{\text{корр.}} \cdot \kappa,$$

где:  $\kappa$  – электрохимический эквивалент, численное значение которого для алюминия и цинка равно 0.335 и 1.22 г/А·час; а усредненное численное значение для сплава Zn55Al составляет 0.778 г/А·час. Визуально определяли характер коррозии.

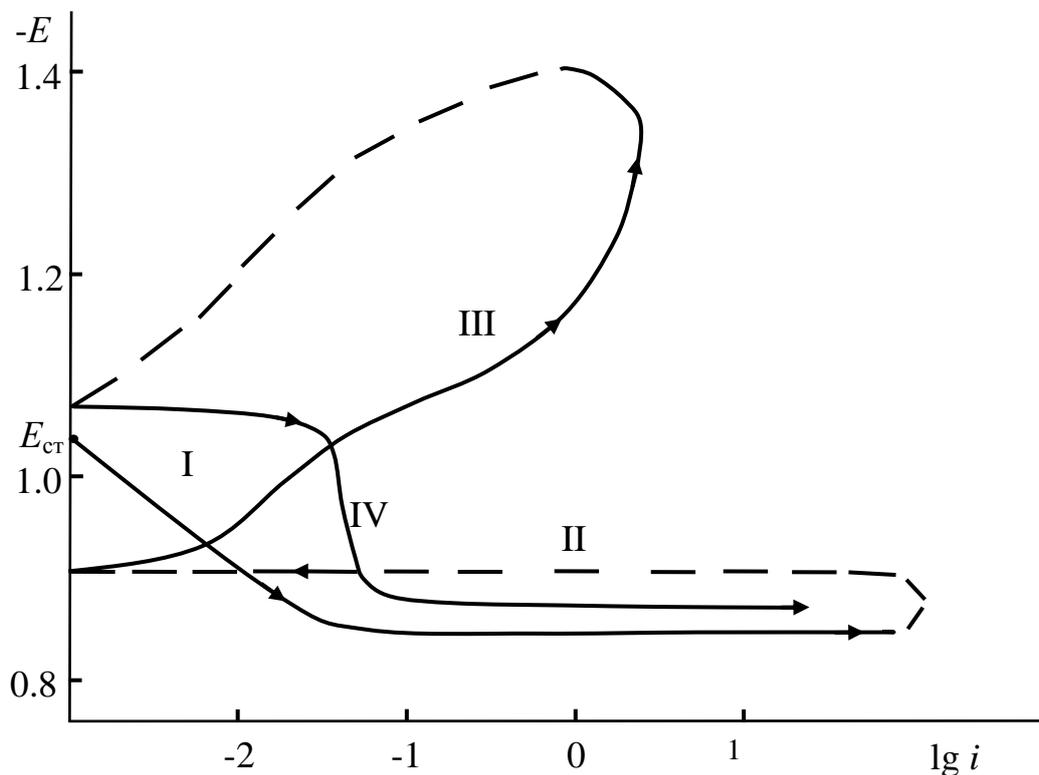


Рисунок 4.1. Потенциодинамическая поляризационная кривая сплава Zn55Al, содержащего 0.5 мас.% иттрия в 3% растворе NaCl.

$E$  – потенциал (В),  $i$  – плотности тока ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

## 4.2. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al легированием скандием, иттрием и эрбием

В настоящем разделе изучено анодное поведение цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием различной концентрации, а также его зависимость от pH среды. Химический состав и результаты исследования приведены в таблицах 4.1-4.3 и на рисунках 4.2-4.5.

Изменение потенциала свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) во времени в средах 3%; 0.3 и 0.03% раствора NaCl сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, фиксировалось в течение часа. Выявлено, что в первые минуты погружения в раствор сплава отмечается резкий сдвиг потенциала в положительную область. Потенциал  $E_{\text{св.корр.}}$  по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите снижается, что косвенно говорит об уменьшении в среде NaCl коррозионной стойкости сплавов. Для всех исследованных сплавов, независимо от химического состава, отмечается сдвиг потенциала в положительную область во времени. Формирование защитной оксидной плёнки почти не зависит от химического состава сплавов, завершается к 30-35 минутам от начала погружения в электролит электрода. Вышеприведенная зависимость отмечается также для сплава Zn5Al, содержащего скандий, иттрий и эрбий различных концентраций, в средах электролитов 0.1н; 0.01н; 0.001н HCl и 0.1н; 0.01н; 0.001н NaOH (таблицы 4.1-4.3). Однако изменение стационарного потенциала во времени для сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, свидетельствует об формировании в кислой среде защитной оксидной пленки к 40 минутам от начала процесса, этот процесс происходит к 45 минутам в щелочной среде. В таблицах 4.1-4.3 представлены значения потенциала свободной коррозии сплавов.

Результаты анодного исследования цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием, представленные в таблицах 4.1-4.3, свидетельствуют, что при незначительных добавках легирующих компонентов в количествах (0.005-0.05 мас.%) отмечается сдвиг потенциал свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) в положительную область, а при дальнейшем увеличении

концентраций скандия, иттрия и эрбия потенциал  $E_{\text{св.корр.}}$  последовательно смещается в отрицательную область значений. Данная зависимость характерна и для репассивации ( $-E_{\text{реп.}}$ , В), питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) и потенциалов коррозии ( $-E_{\text{корр.}}$ , В).

Таблица 4.1

Потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплава Zn5Al, легированного скандием, в различных средах

Содержание Sc в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.940	0.865		1.050	0.936		1.110	1.064
0.01		0.900	0.830		1.040	0.925		1.095	1.052
0.05		0.866	0.820		1.025	0.917		1.070	1.040
0.1		0.990	0.873		1.055	0.942		1.115	1.077
0.5		1.061	-		1.085	0.955		1.140	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.005		0.925	0.855		1.036	0.915		1.090	1.035
0.01		0.905	0.822		1.020	0.913		1.080	1.025
0.05		0.875	0.810		1.014	0.905		1.055	1.020
0.1		0.980	0.895		1.052	0.918		1.103	1.040
0.5		1.035	0.970		1.065	0.930		1.110	1.045
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.005		0.895	0.840		1.023	0.895		1.050	1.025
0.01		0.880	0.805		1.015	0.867		1.035	0.963
0.05		0.845	0.800		1.010	0.860		1.020	0.950
0.1		0.965	0.880		1.035	0.905		1.070	1.060
0.5		1.013	0.940		1.040	0.910		1.108	1.080

Потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кorr.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплава Zn5Al, легированного иттрием, в различных средах

Содержание Y в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.950	0.875		1.045	0.935		1.128	1.080
0.01		0.925	0.865		1.038	0.923		1.112	1.078
0.05		0.890	0.845		1.023	0.916		1.086	1.050
0.1		1.012	0.870		1.050	0.940		1.130	1.097
0.5		1.038	-		1.080	0.950		1.150	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.005		0.935	0.860		1.030	0.915		1.100	1.048
0.01		0.915	0.830		1.015	0.916		1.088	1.040
0.05		0.880	0.822		1.010	0.910		1.065	1.025
0.1		0.995	0.930		1.045	0.920		1.115	1.073
0.5		1.055	0.985		1.065	0.926		1.129	1.081
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.005		0.905	0.845		1.015	0.890		1.060	1.037
0.01		0.888	0.820		1.010	0.860		1.043	0.977
0.05		0.857	0.805		1.005	0.855		1.033	0.965
0.1		0.980	0.920		1.030	0.900		1.080	1.082
0.5		1.025	0.980		1.035	0.905		1.095	1.108

Потенциал свободной коррозии сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, снижается с увеличением концентрации хлорид-ионов, что показывает снижение под воздействием хлорид-ионов коррозионной стойкости сплавов. Такая зависимость отмечается во всех исследованных средах (таблицы 4.1-4.3).

Потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплава Zn5Al, легированного эрбием, в различных средах

Содержание Er в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.970	0.878		1.060	0.935		1.140	1.090
0.01		0.960	0.856		1.053	0.930		1.125	1.086
0.05		0.920	0.849		1.038	0.910		1.098	1.060
0.1		0.983	0.892		1.064	0.945		1.148	1.117
0.5		1.013	-		1.107	0.970		1.160	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.005		0.943	0.875		1.045	0.928		1.110	1.047
0.01		0.925	0.841		1.031	0.925		1.095	1.040
0.05		0.900	0.830		1.026	0.903		1.070	1.035
0.1		0.951	0.880		1.065	0.937		1.124	1.055
0.5		0.977	0.897		1.082	0.944		1.135	1.085
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.005		0.915	0.837		1.030	0.906		1.075	0.978
0.01		0.905	0.822		1.025	0.875		1.058	0.960
0.05		0.870	0.805		1.021	0.870		1.045	0.951
0.1		0.936	0.843		1.042	0.916		1.083	0.990
0.5		0.952	0.858		1.054	0.923		1.105	0.997

На рисунке 4.2 представлены в качестве примера потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых сплава Zn5Al, легированного скандием в различных средах.

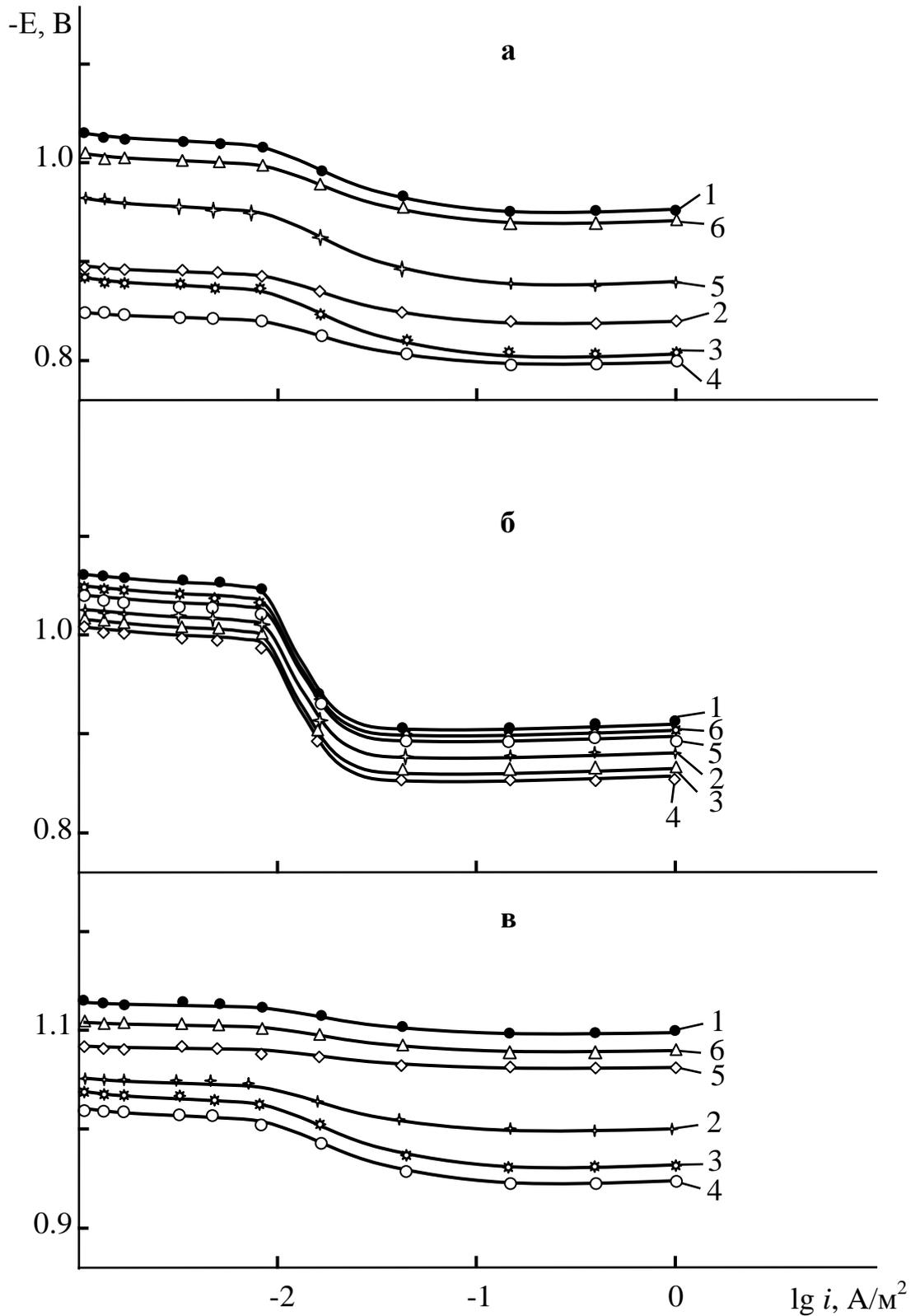


Рисунок 4.2. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего скандий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03% NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

Как видно из рисунка 4.2, отвечающие сплавам с добавками скандия (0.005-0.05 мас.% Sc) что кривые 2-4 смещаются в область потенциала с наиболее положительными значениями в сравнении с кривой 1 для исходного сплава Zn5Al. Полученные результаты свидетельствуют, что скорость анодного растворения данных сплавов более низкая.

На рисунках 4.3-4.5 представлена зависимость от pH среды скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, содержащего скандий, иттрий и эрбий (0.005-0.1 мас.%). Зависимость указанных сплавов рассчитана по значениям плотности токов коррозии, снятых в среде электролитах 0.1н (pH=12), 0.01н (pH=11), 0.001н (pH=10) NaOH; 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=1), 0.01н (pH=2) и 0.001н (pH=3) HCl. Для исходного сплава Zn5Al наблюдается плавное понижение скорости коррозии. Скорость коррозии исходного сплава несколько увеличивает дальнейшее повышение концентрации легирующего элемента, однако для исходного сплава Zn5Al последний по абсолютной величине не превышает скорость коррозии.

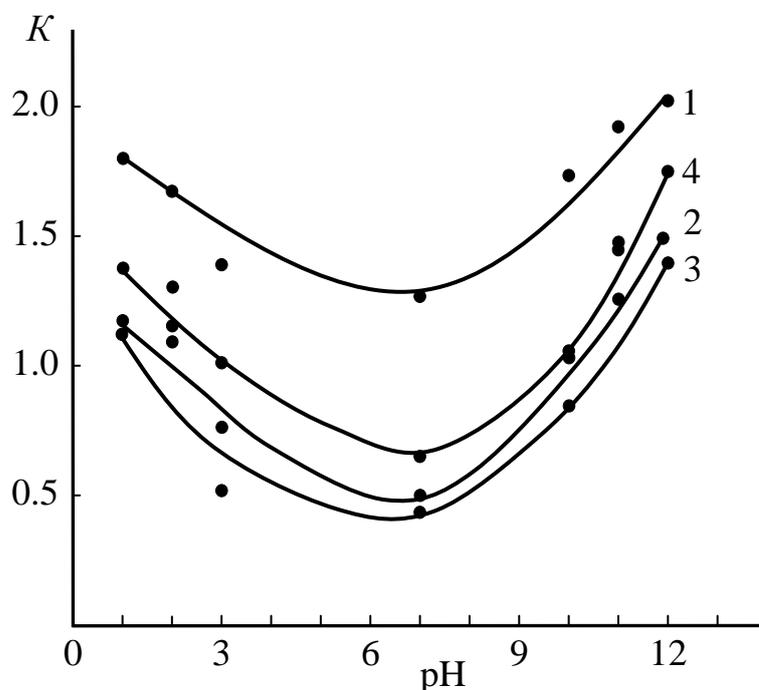


Рисунок 4.3. Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.5 мас.% (4) скандия от pH среды.

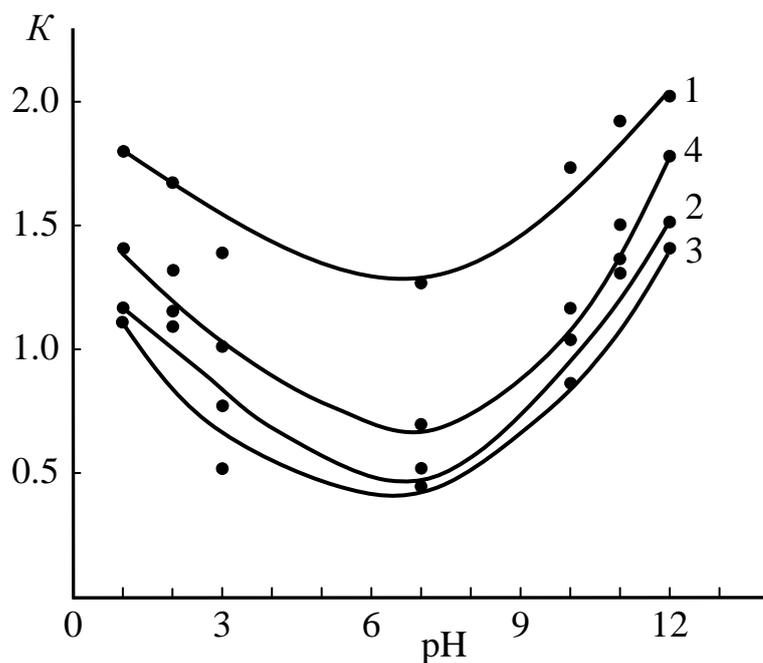


Рисунок 4.4. Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.5 мас.% (4) иттрия от pH среды.

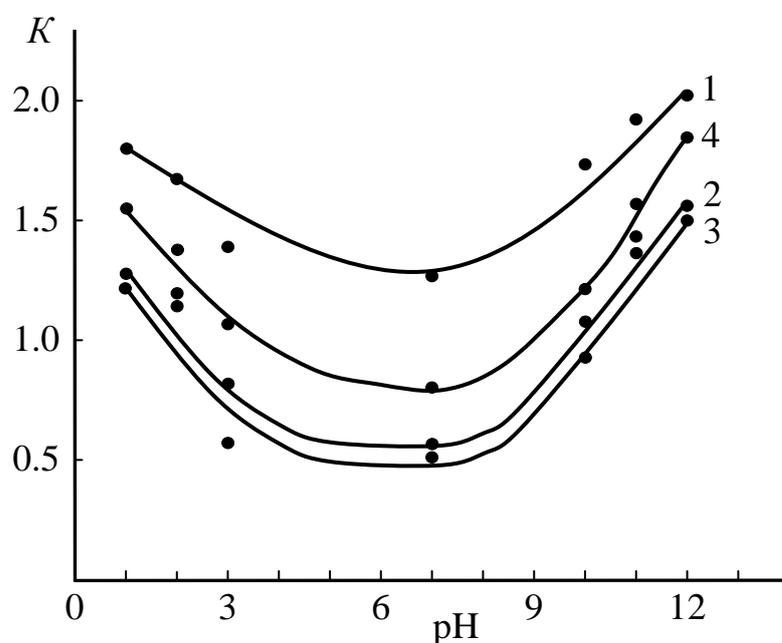


Рисунок 4.5. Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.5 мас.% (4) эрбия от pH среды.

### 4.3. Повышение анодной устойчивости сплава Zn55Al легированием скандием, иттрием и эрбием

Потенциостатическое изучение анодного поведения цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, было проведено в щелочной (0.001н; 0.01н; 0.1н NaOH), нейтральной (0.03; 0.3; 3% NaCl) и кислой (0.001н; 0.01н; 0.1н HCl) средах электролитов на потенциостате ПИ-50.1 при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. На рисунках 4.6-4.8 и в таблицах 4.4-4.6 представлены результаты исследования вышеуказанных сплавов.

Зависимости потенциала свободной коррозии для сплава Zn55Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в щелочных, нейтральных и кислых средах различных комбинаций составов среды во времени определялись в течение часа. При исследовании всех групп сплавов отмечается сдвиг потенциала в положительную область, что подтверждает динамику формирования защитной оксидной пленки, завершающуюся к 35-40 минутам с начала процесса. Выявлено, что потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al после одночасовой выдержки в растворе 0.3% NaCl составляет 1.000 В, а у легированного иттрием в количестве 0.5 мас.% сплава - 1.010 В (таблицы 4.4-4.6).

Как видно, значение потенциала свободной коррозии сплава Zn55Al, имеющего различную концентрацию скандия, иттрия и эрбия, в среде электролита NaCl ниже, чем у сплава Zn55Al, легированного указанными элементами, соответственно в щелочной и кислой средах электролитов NaOH и HCl (таблицы 4.4-4.6). Данная зависимость от количества добавок и состава электролита отмечается при рассмотрении других потенциалов и скорости коррозии.

Представленные в таблицах 4.4-4.6 потенциалы питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ , В) и свободной коррозии ( $-E_{св.корр.}$ , В) сплава Zn55Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в различных средах, показывают, что добавки скандия, иттрия и эрбия в количестве от 0.005 до 0.05 мас.% в положительную сторону сдвигают потенциал свободной коррозии исходного сплава Zn55Al.

Потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплава Zn55Al, легированного скандием, в различных средах

Содержание Sc в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1Н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1Н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.012	0.945		1.000	0.865		1.050	1.000
0.01		0.961	0.905		0.995	0.855		1.015	0.962
0.05		0.950	0.880		0.975	0.835		1.000	0.901
0.1		1.020	0.970		1.018	0.880		1.077	1.020
0.5		1.023	0.990		1.035	0.905		1.087	1.032
-	0.01Н HCl	1.055	1.012	0.3% NaCl	1.000	0.880	0.01Н NaOH	1.100	0.940
0.005		1.008	0.940		0.980	0.845		1.017	1.005
0.01		0.973	0.925		0.975	0.835		0.990	0.815
0.05		0.940	0.900		0.950	0.815		0.976	0.790
0.1		1.013	0.915		0.994	0.860		1.020	0.840
0.5		1.020	0.950		1.015	0.885		1.045	0.885
-	0.001Н HCl	1.025	0.950	0.03% NaCl	0.970	0.850	0.001Н NaOH	1.065	1.000
0.005		0.950	0.860		0.950	0.825		0.907	0.841
0.01		0.945	0.845		0.945	0.815		0.885	0.827
0.05		0.920	0.815		0.925	0.795		0.855	0.807
0.1		0.961	0.870		0.967	0.840		0.920	0.855
0.5		0.993	0.900		0.987	0.860		0.984	0.960

Потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплава Zn55Al, легированного иттрием, в различных средах

Содержание Y в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.030	0.950		0.995	0.860		1.058	1.005
0.01		0.972	0.915		0.990	0.850		1.026	0.965
0.05		0.963	0.900		0.970	0.830		1.007	0.905
0.1		1.066	0.980		1.013	0.875		1.080	1.016
0.5		1.095	1.015		1.030	1.000		1.095	1.025
-	0.01н HCl	1.055	1.012	0.3% NaCl	1.000	0.880	0.01н NaOH	1.100	0.940
0.005		1.020	0.930		0.975	0.840		1.027	0.850
0.01		0.985	0.920		0.970	0.830		1.002	0.820
0.05		0.945	0.905		0.944	0.810		0.985	0.795
0.1		1.028	0.955		0.989	0.855		1.033	0.890
0.5		1.050	0.960		1.010	0.880		1.048	1.010
-	0.001н HCl	1.025	0.950	0.03% NaCl	0.970	0.850	0.001н NaOH	1.065	1.000
0.005		0.962	0.865		0.945	0.820		0.922	0.863
0.01		0.955	0.850		0.935	0.810		0.903	0.837
0.05		0.928	0.820		0.920	0.790		0.867	0.758
0.1		0.970	0.875		0.962	0.835		0.933	0.875
0.5		1.005	0.910		0.983	0.855		0.948	0.952

Потенциалы свободной коррозии ( $-E_{\text{св.корр.}}$ , В) и питтингообразования ( $-E_{\text{п.о.}}$ , В) сплава Zn55Al, легированного эрбием, в различных средах

Содержание Er в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1Н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1Н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.035	0.965		0.990	0.855		1.075	1.025
0.01		0.980	0.920		0.985	0.845		1.042	0.978
0.05		0.978	0.905		0.960	0.825		1.020	0.918
0.1		1.057	0.985		1.008	0.870		1.094	1.028
0.5		1.080	1.020		1.025	0.905		1.122	1.043
-	0.01Н HCl	1.055	1.012	0.3% NaCl	1.000	0.880	0.01Н NaOH	1.100	0.940
0.005		1.033	0.935		0.970	0.835		1.043	0.855
0.01		0.993	0.930		0.965	0.825		1.023	0.833
0.05		0.956	0.920		0.939	0.805		1.000	0.812
0.1		1.045	0.965		0.983	0.850		1.057	0.903
0.5		1.050	0.988		1.005	0.885		1.070	0.927
-	0.001Н HCl	1.025	0.950	0.03% NaCl	0.970	0.850	0.001Н NaOH	1.065	1.000
0.005		0.976	0.875		0.940	0.815		0.943	0.875
0.01		0.963	0.860		0.930	0.805		0.911	0.855
0.05		0.937	0.830		0.910	0.785		0.875	0.765
0.1		0.988	0.880		0.957	0.830		0.948	0.896
0.5		1.020	0.915		0.978	0.860		0.969	0.912

Однако  $E_{\text{св.корр.}}$  сдвигается в отрицательную область значений при дальнейшем повышении в сплавах количества легирующего компонента до 0.5 мас.%, при этом потенциалы репассивации ( $E_{\text{реп.}}$ ), питтингообразования ( $E_{\text{по.}}$ ) и коррозии ( $E_{\text{корр.}}$ ) заметно растут в отрицательном направлении. Приведенная выше особенность отмечалась при различной концентрации состава растворов в трех исследуемых щелочных, нейтральных и кислых средах (таблицы 4.4-4.6).

Потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, снижается с увеличением концентрации хлорид-ионов, что свидетельствует об уменьшении коррозионной стойкости сплавов при воздействии хлорид-ионов. Данный эффект наблюдается во всех исследованных средах (таблицы 4.4-4.6).

Представленные на рисунках 4.6 и 4.7 анодные ветви кривых поляризации сплава Zn55Al, легированного скандием и эрбием, в щелочной (NaOH), нейтральной (NaCl) и кислой (HCl) средах электролитов, при различных значениях pH среды, свидетельствуют о смещении кривых всех сплавов с добавками легирующих элементов в область более положительных значений потенциала по сравнению с исходным сплавом Zn55Al. Для сплава Zn55Al с концентрацией скандия и эрбия от 0.005 до 0.05 мас.% анодные кривые 2-4 расположены левее кривых исходного сплава, что свидетельствует об уменьшении скорости анодной коррозии этих сплавов.

Плотность тока коррозии исходного сплава Zn55Al в зависимости от концентрации хлорид-ионов равна 0.030; 0.033 и 0.037  $\text{A}/\text{m}^2$ , а сплава с добавкой 0.05 мас.% иттрия – 0.015; 0.014 и 0.013  $\text{A}/\text{m}^2$ , соответственно в средах электролита 0.03; 0.3; 3% NaCl. Отмечено, что сплавы, легированные скандием, имеют более низкие значения скорости анодной коррозии по сравнению с исходным сплавом (рисунок 4.8а). Полученная зависимость хорошо согласована с изменениями скоростей коррозии цинк-алюминиевых сплавов с различными концентрациями скандия и иттрия (рисунок 4.8 а, б).

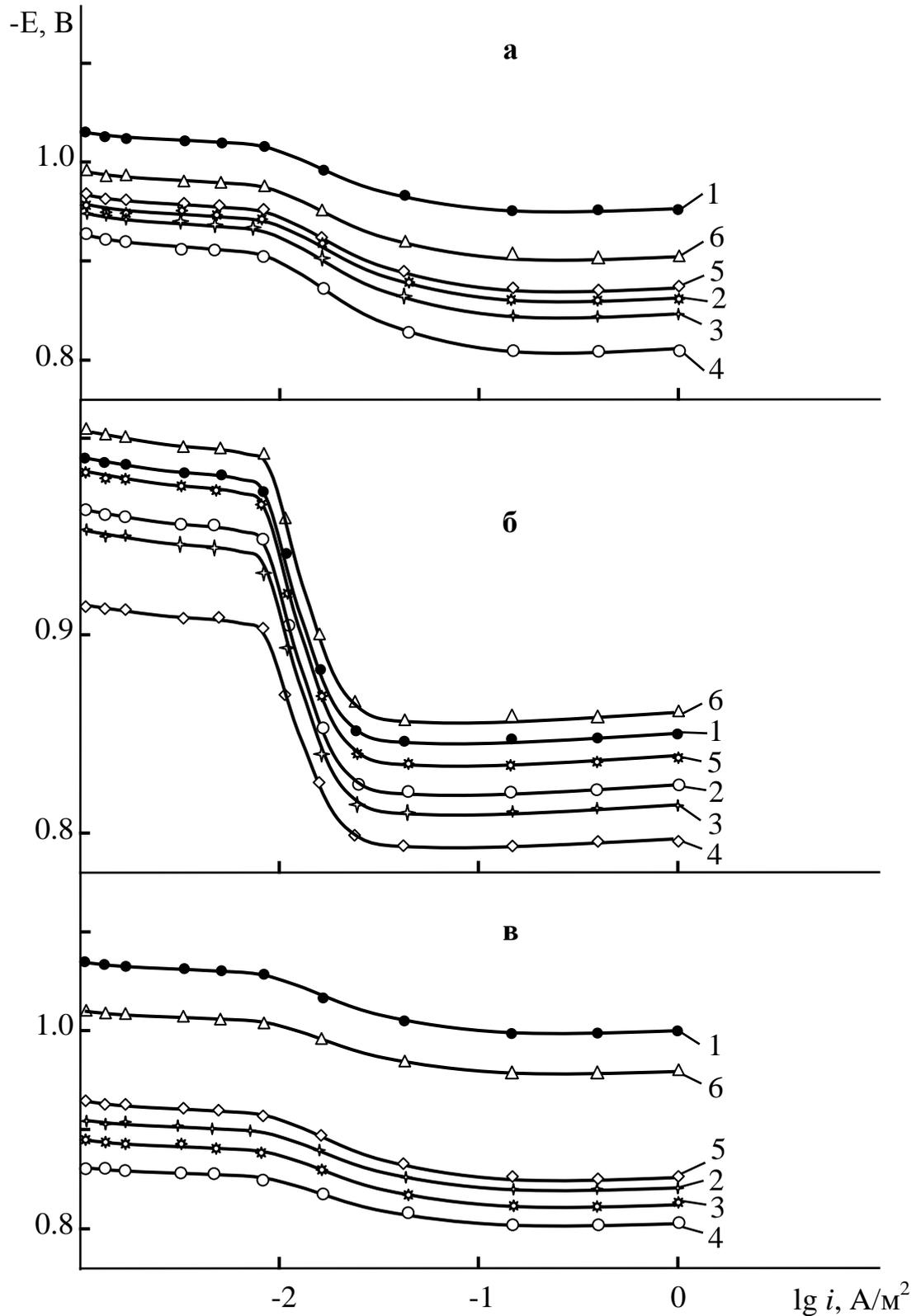


Рисунок 4.6. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего скандия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03% NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

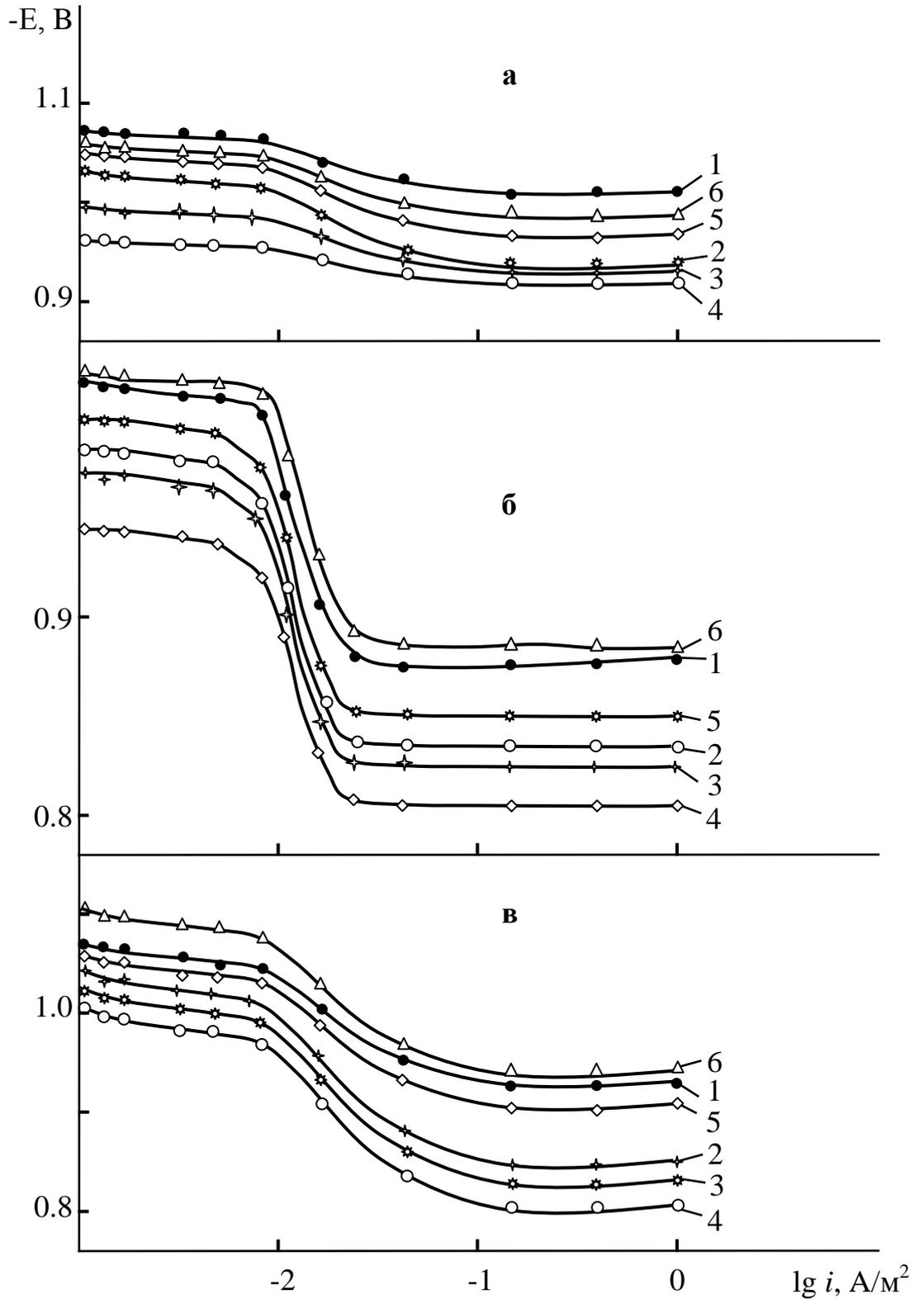


Рисунок 4.7. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn55Al (1), содержащего эрбия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.01н HCl (а), 0.3% NaCl (б) и 0.01н NaOH (в).

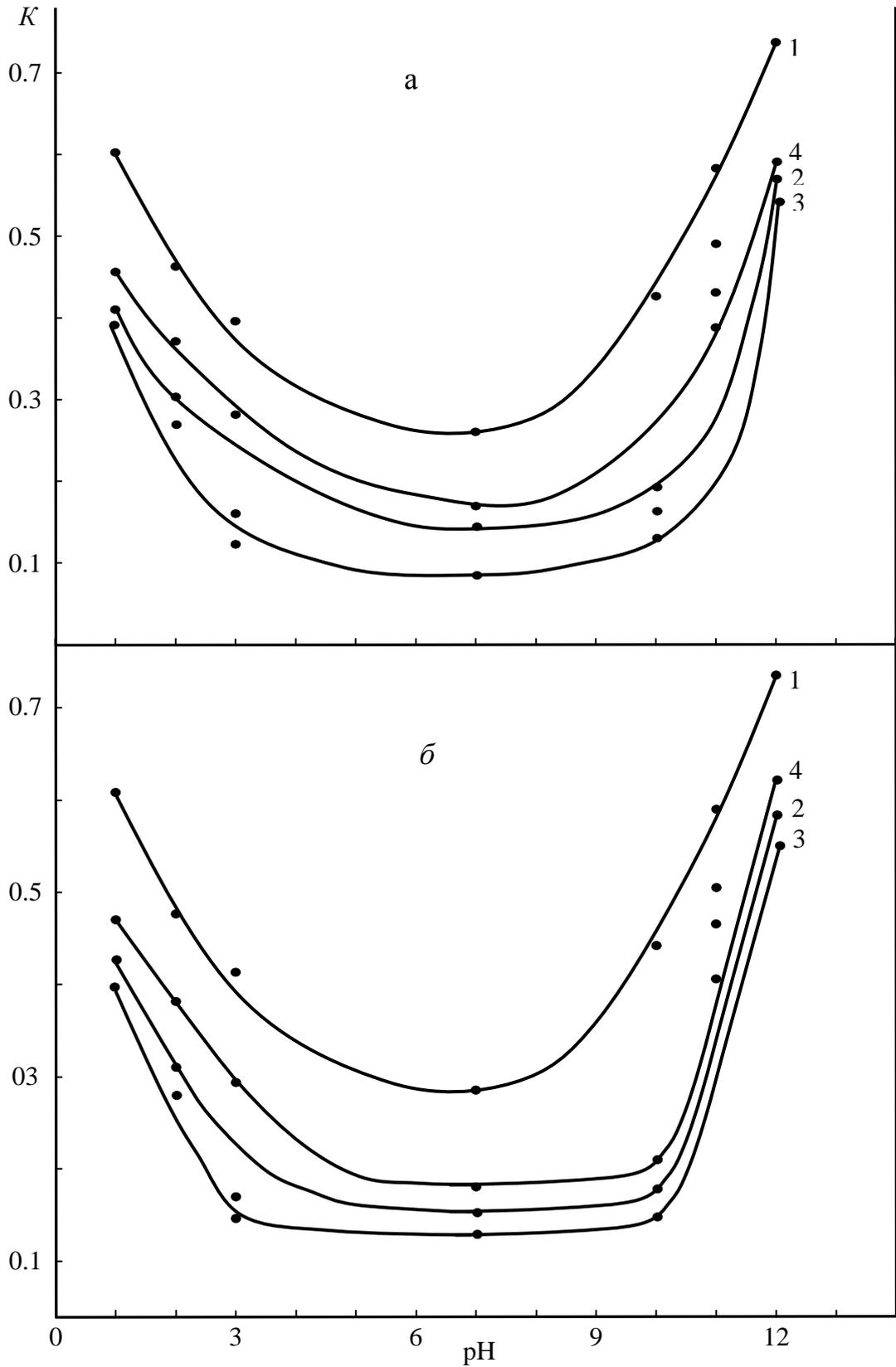


Рисунок 4.8. Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.5 мас.% (4) скандия (а) и иттрия (б) от pH среды.

Микроструктуры данных сплавов при увеличении  $\times 300$  сняты на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100. Отмечается, что на структуру исходных сплавов оказывают модифицирующее влияние добавки скандия, то есть отмечено уменьшение размера зёрен твердых растворов цинка в алюминии ( $\alpha$ -Al) и алюминия в цинке ( $\gamma$ -Zn) с увеличением содержания скандия, а также наблюдается и их глобуляризация (рисунок 4.9а, б, в, г).

Сплав Zn5Al отличается от сплава Zn55Al соотношением фаз  $\alpha$ -Al и  $\gamma$ -Zn, то есть в данном сплаве отмечено значительное содержание  $\gamma$ -Zn по сравнению со сплавом Zn55Al (рисунок 4.9а, б). Для обоих сплавов механизм действия иттрия одинаков, то есть малые добавки иттрия при растворении не образуют новые фазы, а выполняют роль модификатора структуры, значительно глобуляризуя и измельчая сплав (рисунок 4.9а, б, д, е).

При сравнении сплавов Zn5Al и Zn55Al, обработанных скандием, иттрием и эрбием, видно, что сплавам со скандием характерна более мелкая структура, чем сплавам с иттрием и эрбием (рисунок 4.9). Можно сделать вывод, что скандий для указанных групп сплавов является более эффективным модификатором, чем иттрий и эрбий.

По сравнению со сплавами, обработанными иттрием и эрбием, высокую коррозионную устойчивость сплавов, легированных скандием, можно объяснить его возможностью модифицировать структуры исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблицы 4.1-4.6 и рисунки 4.2-4.9).

В общем, плотность тока и скорость коррозии имеют наименьшие значения при легировании сплавов Zn5Al и Zn55Al скандием, иттрием и эрбием  $0.005 \div 0.05$  мас.%, то есть по сравнению с исходными сплавами данные характеристики меньше в  $2 \div 3$  раза. Как показывают результаты исследований, составы данных сплавов можно считать оптимальными и использовать для защиты от коррозии стальных изделий и конструкций в качестве анодного покрытия (рисунки 4.2-4.9).

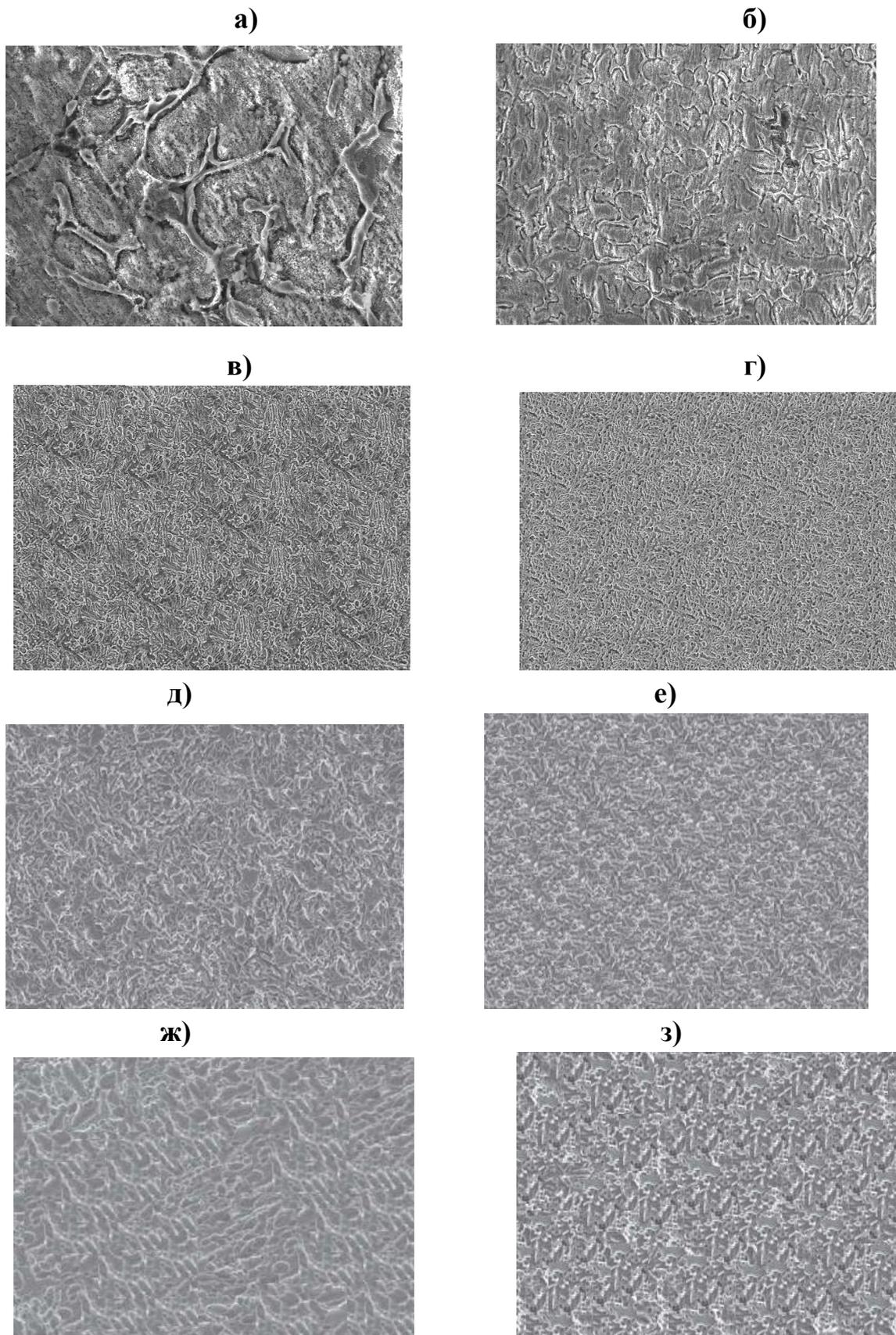


Рисунок 4.9. Микроструктуры (x300) сплавов Zn5Al (а,в,д,ж) и Zn55Al (б,г,е,з), содержащих по 0.05 мас.% скандия (в,г), иттрия (д,е) и эрбия (ж,з).

#### 4.4. Обсуждение результатов

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

Все цинк-алюминиевые сплавы в этом отношении к питтинговой коррозии имеют практически одинаковую чувствительность, так как в идентичных средах у них мало различаются значения потенциалов пробоя. Развитие питтингов для алюминия и цинка высокой чистоты в основном происходит в полной зависимости от кристаллографических плоскостей и их ориентации [59-63].

Скорость питтинговой коррозии зависит от времени, чем больше время, тем ниже скорость коррозии. Данная зависимость обусловлена образованием вторичных малорастворимых продуктов коррозии, препятствующих взаимодействию агрессивной среды с участками металла, подвергнутого коррозии [59-63].

Химический состав оказывает наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов, что подтверждено результатами нашего исследования при сравнении легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ) сплавов Zn5Al и Zn55Al. При введении ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) в цинк-алюминиевые сплавы отмечается рост граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для всех рассмотренных нами элементов имеется конкретная область концентраций, в рамках которой на питтингостойкость сплава наиболее сильное влияние оказывает легирование [68-70].

В таблицах 4.7 и 4.8 представлены результаты сравнительного анализа зависимостей скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция, в средах электролита 0.03; 0.3 и 3% NaCl. Видно, что для исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al при увеличении концентрации легирующих элементов скорость коррозии снижается во всех исследованных средах электролита NaCl. Скорость электрохимической коррозии исходных и легированных сплавов с ростом доли ионов хлора в растворе электролита NaCl увеличивается (таблицы 4.7, 4.8).

Сравнительная зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция, в средах электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии (К, г/м <sup>2</sup> · ч) в средах электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас. %									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
Sc	-	0.45	0.43	0.40	0.50	-	0.51	0.48	0.47	0.62
Y	-	0.48	0.45	0.43	0.52	-	0.57	0.55	0.51	0.65
Er	-	0.58	0.56	0.52	0.69	-	0.64	0.60	0.58	0.78
Ca	-	0.65	0.60	0.56	0.68	-	0.67	0.64	0.63	0.78
Sr	-	0.56	0.47	0.45	0.52	-	0.58	0.50	0.55	0.67
Ba	-	0.67	0.67	0.58	0.72	-	0.70	0.65	0.65	0.83

Таблица 4.8

Сравнительная зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция, в средах электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn55Al	Скорость коррозии (К, г/м <sup>2</sup> · ч) в средах электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас. %									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.220	-	-	-	-	0.271	-	-	-	-
Sc	-	0.132	0.088	0.073	0.139	-	0.146	0.103	0.088	0.161
Y	-	0.139	0.117	0.095	0.146	-	0.154	0.132	0.109	0.168
Er	-	0.168	0.146	0.125	0.176	-	0.183	0.161	0.139	0.205
Ca	-	0.168	0.154	0.146	0.176	-	0.190	0.183	0.183	0.220
Sr	-	0.154	0.132	0.095	0.124	-	0.168	0.154	0.124	0.205
Ba	-	0.183	0.176	0.176	0.190	-	0.219	0.205	0.190	0.242

Анализируя и сравнивая результаты потенциостатического исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, которое проводилось в электролитах 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH; 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCl на потенциостате ПИ-50.1.1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, нами выявлены следующие закономерности:

- зависимости во времени потенциала свободной коррозии цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием, так и для сплавов с ЩЗМ (Ba, Sr, Ca) [68-70], в трех изученных средах NaCl, фиксированных в течение одного часа, свидетельствуют, что смещение потенциала в положительную область отмечается для всех изученных групп сплавов. Смещение потенциала объясняет динамику формирования защитной оксидной плёнки, которая мало зависит от химического состава сплавов и завершается к 30-40 минутам от начала процесса (таблицы 4.1-4.6 и рисунки 4.2, 4.6, 4.7);
- результаты исследований, приведенные в таблицах 4.1-4.6, показывают, что добавки в незначительных количествах (от 0.005 до 0.05 мас.%) скандия, иттрия, эрбия и ЩЗМ сдвигают в положительную сторону потенциалы питтингообразования ( $E_{по.}$ ) и свободной коррозии ( $E_{св.корр.}$ ) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al. Однако дальнейшее увеличение до 0.5 мас.% содержания легирующих элементов в сплавах сдвигает данные потенциалы в отрицательную сторону. Данная зависимость отмечена во всех исследованных щелочных, нейтральных и кислых средах (таблицы 4.1-4.6) [68-70];
- из представленных на рисунках 4.2, 4.6, 4.7 и в таблицах 4.1-4.6 потенциодинамических поляризационных анодных кривых и их характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием, эрбием и ЩЗМ, в среде электролита 3% NaCl видно, что кривые 2-4 сплавов с добавлением легирующих компонентов 0.005-0.05 мас.% смещаются в область потенциалов, имеющих более положительные значения, по

- сравнению с кривой 1 для исходных цинк-алюминиевых сплавов. Результаты исследования свидетельствуют, что данные сплавы имеют более низкую анодную скорость коррозии [68-70];
- изучение анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием, эрбием и элементов подгруппы кальция (до 0.05 мас.%), показало, что плавное понижение скорости коррозии отмечается с ростом концентрации легирующих элементов. При этом скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al несколько увеличивается при дальнейшем увеличении концентрации легирующих компонентов, но по своей величине последнее не превышает скорости коррозии исходных цинк-алюминиевых сплавов (таблицы 4.1-4.8 и рисунки 4.10-4.12);
  - при изучении влияния легирующих элементов (Ba, Sr, Ca) выявлено, что значения потенциалов репассивации, питтингообразования и свободной коррозии сплава Zn5Al, содержащего ЦЗМ, снижаются, а в случае цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного барием, стронцием и кальцием, повышаются во всех исследованных средах NaCl соответственно [68-70];
  - при изучении анодного поведения легированных редкоземельными и щелочноземельными металлами сплавов Zn5Al и Zn55Al выявлено, что питтингоустойчивость исходных сплавов с увеличением концентрации легирующих элементов повышается, так как происходит смещение в более положительную область значений потенциала питтингообразования. К питтинговой коррозии наиболее устойчивы сплавы в среде электролита 0.03 и 0.3% NaCl (таблицы 4.1-4.6 и рисунки 4.2, 4.6, 4.7) [68-70];
  - среди легирующих элементов модификатора сплавов Zn5Al и Zn55Al наиболее эффективными легирующими добавками являются скандий и стронций, поскольку сплавы с их добавками характеризуются наименьшими значениями скорости коррозии (таблицы 4.7, 4.8 и рисунки 4.10-4.12) [68-70].

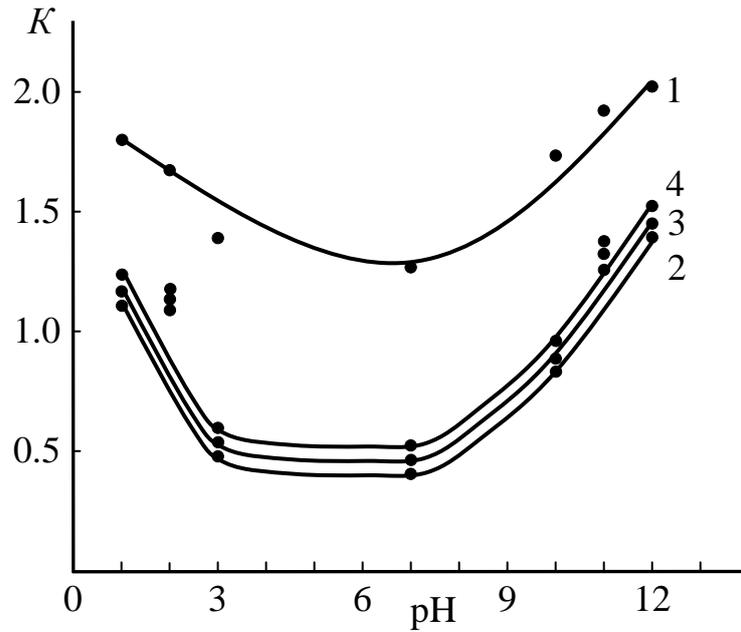


Рисунок 4.10. Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05 мас.% скандия (2), иттрия (3) и эрбия (4) от pH среды.

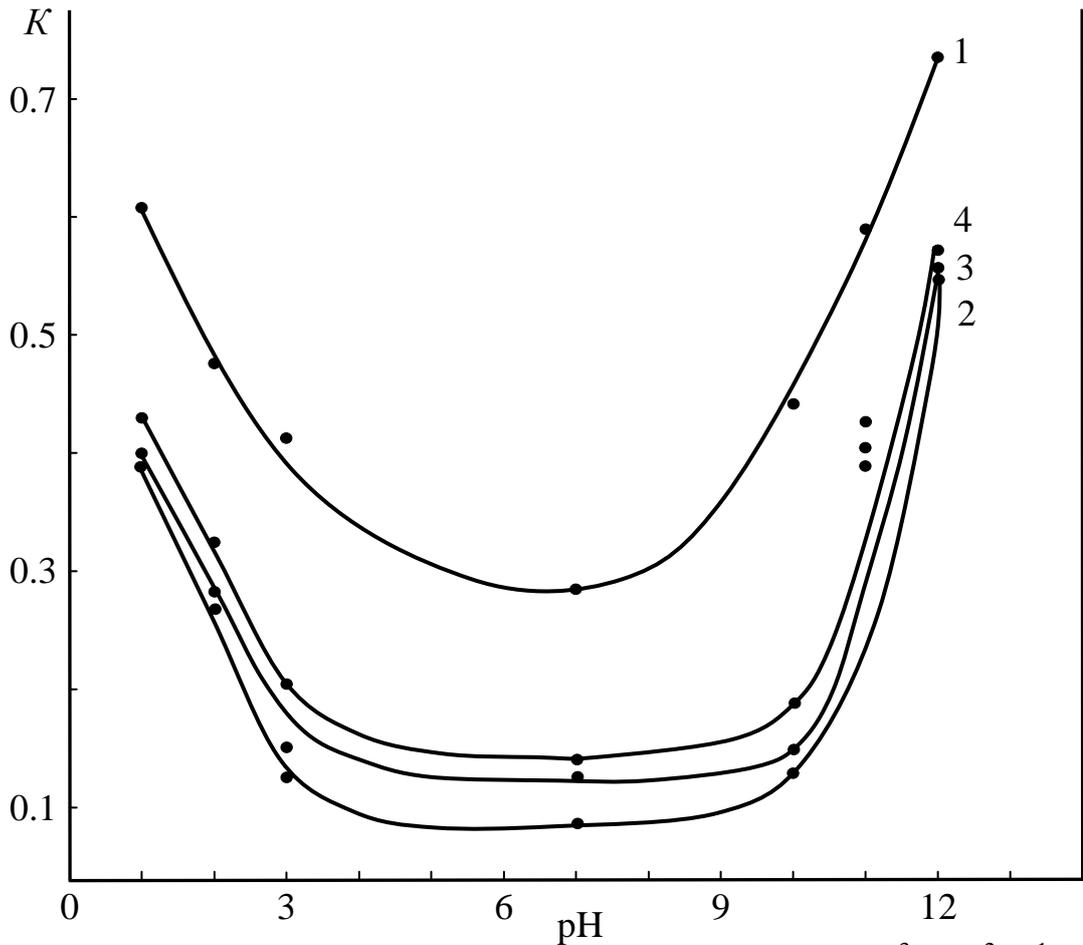


Рисунок 4.11. Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ ) сплава Zn55Al (1), содержащего по 0.05 мас.% скандия (2), иттрия (3) и эрбия (4) от pH среды.

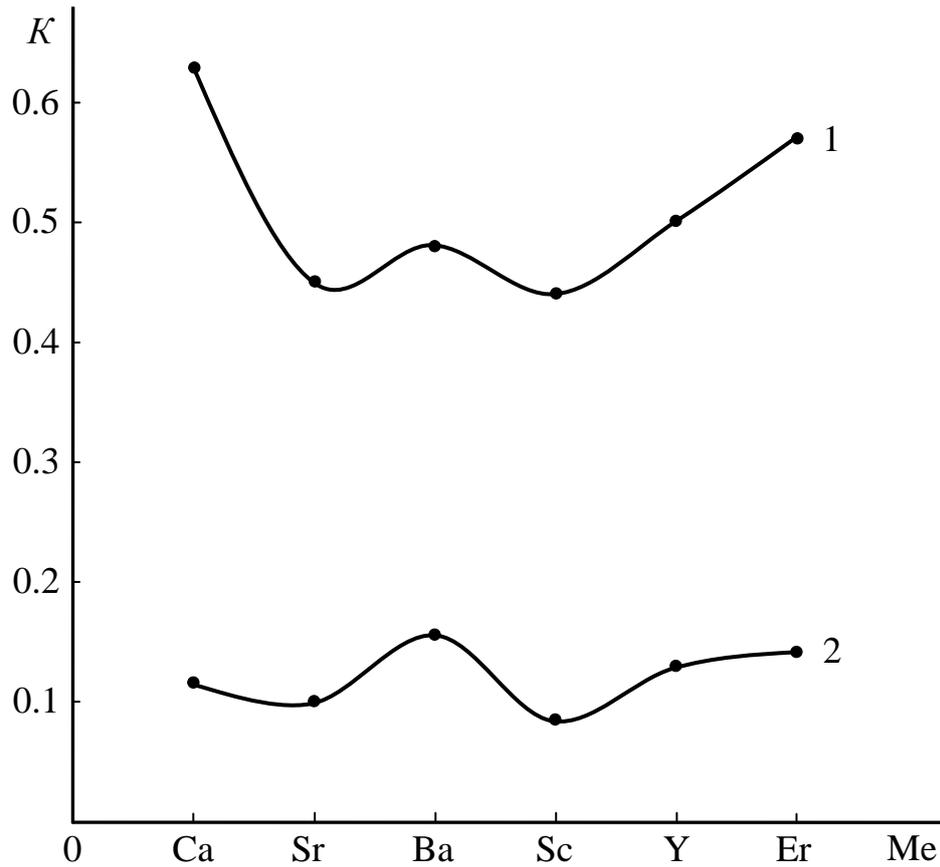


Рисунок 4.12. Сравнительная зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^{-3}$  ( $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.01 мас.% скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.3% NaCl.

Из результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что исследования анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, иттрием и эрбием, в щелочной 0.001н (pH=10) NaOH, нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой 0.001н (pH=3) HCl средах позволят разработать составы коррозионностойких анодных покрытий с оптимальной концентрацией легирующих компонентов 0.005–0.05 мас.% (Sc, Y, Er). Скорость коррозии данных сплавов в 2–3 раза ниже, чем исходных сплавов Zn5Al, Zn55Al и их можно применять для защиты от коррозии стальных сооружений, конструкций и изделий в качестве анодных покрытий [71-87].

## ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» изучены теплофизические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием. Используя значения удельной теплоемкости исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, рассчитаны их термодинамические функции: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Установлено, что с повышением содержания легирующего компонента (Sc, Y, Er) и ростом температуры коэффициент теплоотдачи, удельная теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличиваются, а значения энергии Гиббса при этом уменьшаются. Выявлено, что эрбий несколько уменьшает теплоемкость исходных цинк-алюминиевых сплавов.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления твердых сплавов систем Zn5Al-Sc (Y, Er) и Zn55Al-Sc (Y, Er) кислородом воздуха. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок:  $10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·сек<sup>-1</sup>. Определено, что минимальные значения скорости окисления и величины энергии активации характерны для сплавов Zn5Al и Zn55Al со скандием, а максимальные – относятся к цинк-алюминиевым сплавам, содержащим эрбий. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с иттрием занимают промежуточное положение. Выявлено, что легирующие компоненты в пределах 0.005-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость исходных цинк-алюминиевых сплавов.

3. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов, содержащих скандий, иттрий и эрбий и их роль в процессе окисления. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из простых  $Al_2O_3$ , ZnO,  $ZnAl_2O_4$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , ErO и сложных оксидов  $Al_2O_3 \cdot ZnO$ ,  $Al_2O_3 \cdot Sc_2O_3$  и  $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$ .

4. Потенциостатическим методом исследовано анодное поведение сплавов в кислых (0.001н HCl (pH=3)), нейтральных (0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7)) и щелочных (0.001н (pH=10) NaOH) средах и установлено, что скорость коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al уменьшается в 2-3 раза при легировании их скандием, иттрием и эрбием до 0.05 мас%. Составы разработанных в качестве анодных защитных покрытий сплавов защищены тремя малыми патентами Республики Таджикистан.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов.– М.: Металлургия, 1981.– 216 с.
2. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков.– М.: Цветметинформация, 1977.– 51 с.
3. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев.– М.: Металлургия, 1989.– 384 с.
4. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков.– М.: Наука, 1979.– 192 с.
5. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица.– М.: Металлургия, 1985.– 671 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушкова.– М.: Наука, 1982.– 559 с.
7. Новикова, С.И. Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова.– М.: Наука, 1974.– 291 с.
8. Теплопроводность твердых тел: справочник / Под ред. А.С. Охотника.– М.: Энергоатомиздат, 1984.– 321 с.
9. Таблица физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикорина. – М.: Атомиздат, 1976.– 1006 с.
10. Кожевников, И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах /И.Г.Кожевников, Л.А.Новицкий.– М.: Машиностроение, 1982.– 328 с.
11. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.; 2-е изд.– Под ред. акад. И.Н. Фридляндера.– М.: Металлургия, 1983.– 280 с.
12. Гулов, Б.Н. Теплофизические свойства особо чистого алюминия и его сплавов с кремнием, медью и некоторыми редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук / Гулов Бобомурод Нурович.– Душанбе, 2015.– 25 с.
13. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». ТГУ им. М.С. Осими, 2010.– С. 188-191.
14. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский.– М.: Металлургия, 1986.– 247 с.
15. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов,

- Г.Л. Чернова.– М.: Metallургия, 1973.– 232 с.
16. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин.– М.: Metallургия, 1986.– 640 с.
17. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин.– М.: Машгаз., 1983.– 260 с.
18. Строкана, Б.В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств / Б.В. Строкана, А.М. Сухотина.– Л.: Химия, 1987.– 280 с.
19. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева.– М.: Химия.– 1975.– 816 с.
20. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов.– М.: Metallургия, 1982.– 352 с.
21. Лепинских, Б.М. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы / Б.М. Лепинских, В.И. Киселев // Известия АН СССР. Металлы.– 1974.– № 5.– С. 51-54.
22. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников.– М.: Metallургия, 1976.– 301 с.
23. Шиврин, Г.Н. Metallургия свинца и цинка / Г.Н. Шиврин.– М.: Metallургия, 1982.– 352с.
24. Торопов, Н.П. Диаграмма состояния силикатных систем: справочник / Н.П. Торопов, В.П., Барзаковский и др.– Л.: Наука, 1969.– 337 с.
25. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем.– под. ред. М.Н. Огинского.– М.: Metallургия, 1975.– 376 с.
26. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ.– под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Metallургия, 176.– 200 с.
27. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова.– Тула: Приокск. кн. изд., 1981.– 88 с.
28. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов.– М.: Metallургия, 1972.– 247 с.
29. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников.– М.: Машиностроение, 1979.– 296 с.
30. Ройх, И.Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова.– М.: Машиностроение, 1971.– 280 с.
31. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов.– М.: Машиностроение, 1976.– 367 с.
32. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев.– М.: Химия, 1979.– 351 с.

33. Ворошнин, Л.Г. Анतिकоррозионные диффузионные покрытия / Л.Г. Ворошнин.– Минск: Наука и техника, 1981.– 296 с.
34. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков.– М.: Машиностроение, 1975.– 312 с.
35. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов.– Л.: Энергия, 1973.– 142 с.
36. Обидов, З.Р. Теплоемкость алюминиево-железовых сплавов с индием и таллием / З.Р. Обидов, М.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2007.– Т.50.– № 1.– С. 37-40.
37. Обидов, З.Р. Теплопроводность алюминиево-железовых сплавов, легированных индием и таллием / З.Р. Обидов, М.М. Сафаров, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2008.– Т.51.– № 10.– С. 742-745.
38. Обидов, З.Р. Коррозия алюминиево-железовых сплавов, легированных галлием, индием и таллием: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Обидов Зиёдулло Рахматович.– Душанбе, 2009.– 22 с.
39. Обидов, З.Р. Коррозионно-электрохимические и физико-химические свойства сплава Al+2.18% Fe, легированного индием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, И.Т. Амонов // Журнал прикладной химии.– 2010.– Т. 83.– № 2.– С. 264-267.
40. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплава Al+2.18% Fe, легированного таллием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев // Журнал прикладной химии.– 2012.– Т. 85.– № 11.– С. 1781-1784.
41. Малый патент Республики Таджикистан №TJ510, МПКG01K17/08. Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / З.Р. Обидов; заявитель и патенто-обладатель: З. Низомов, Б. Гулов, Р.Саидов, З.Р. Обидов, Ф.Мирзоев, З.Авезов, Н. Иброхимов / №1100659; заявл. 03.10.11; опубл. 12.04.12, Бюл. 72, 2012.- 3 с.
42. Гулов, Б.Н. Теплофизические свойства особочистого алюминия и его сплавов с кремнием, медью и некоторыми редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук / Гулов Бобомурод Нурович.– Душанбе, 2015.– 25 с.
43. Обидов, З.Р. Теплофизические и термодинамические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева // Сборник матер. Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири».– ТюмГНГУ, 2013.– Т.2.– С. 84-88.
44. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер.– М.: Металлургия, 1987.– 184 с.
45. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.–

М.: Металлургия, 1974.– 472 с.

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

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

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

49. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин.– М.: Гос. изд. физ.- мат. литературы, 1979.– 863 с.

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

51. 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.

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

53. 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.

54. 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.

55. 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.

56. 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.

57. 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.

58. Obidov, Z.R. Effect of scandium doping on the oxidation resistance of Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of

Physical Chemistry A.– 2013.– Vol. 87.– No. 4.– P. 702-703.

59. 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.

60. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук.– М.: Металлургия, 1976.– 472 с.

61. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со шведск.– под ред. Я.М. Колотыркина.– М.: Металлургия, 1991.– 158 с.

62. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше.– М.: Металлургия, 1984.– 400 с.

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

64. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.– 208 с.

65. Обидов, З.Р. Коррозия сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.И. Ганиева // Физикохимия поверхности и защита материалов.– 2011.– Т. 47.– № 5.– С. 541-544.

66. Амонов, И.Т. Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия: монография / И.Т. Амонов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 256 с.

67. Колотыркина, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина.– М.: Металлургия, 1985.– 88 с.

68. 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.

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

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

71. 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.

72. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов,

- легированных иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2009. – С. 133-135.
73. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.М. Муллоева, И. Ганиев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и технике». Технологический университет Таджикистана. – 2010. – С. 71-74.
74. 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.
75. 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.
76. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава  $Zn5Al$ , легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита  $NaCl$  / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И. Ганиев, др. // Известия АН Респ. Таджикистан. – 2010. – № 3(140). – С.91-95.
77. 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 // Матер. Межд. науч.- практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. – Караганда. Казахстан. – 2011. – С. 178-180.
78. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Д. Джайлоев, И. Ганиев / Матер. Респ. научно-практ. конф. «Академик М. Осими и развития образования». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 256-259.
79. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава  $Zn55Al$ , легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита  $NaCl$  / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.Муллоева, С.Комилзод // Мат. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии». – Таджикский национал. универ. – 2011. – С. 54-55.
80. Амонова, А.В. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных иттрием / А.В. Амонова, С.Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Мат. Респ. науч. практ. конф. «Пути инновационного совершенствования обучения технологических дисциплин в учебных заведениях». – ТГПУ им. С.Айни. – 2011. – С. 118-120.
81. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава  $Zn5Al$ , легированных скандием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев,

- С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. IV Респуб. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин». – Горно-металлургический институт Таджикистана. – Чкаловск. – 2011. – С. 69-70.
82. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013. – № 2. – С. 247-254.
83. Obidov, Z.R. Influence of the pH of the medium on the anodic behavior of scandium – doped Zn55Al alloy / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2013. – Vol. 54. – No. 3. – P. 234-238.
84. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. мат. Всеросс. межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону». – ТюмГНГУ. – 2015. – Т. 3. – С. 65-68.
85. Малый патент Республики Таджикистан № ТЖ 199, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / А.В. Амонова; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, С.Дж. Алиханова / №0800256; заявл. 11.11.08; опубл. 24.12.08, Бюл. 53, 2009. – 2 с.
86. Малый патент Республики Таджикистан № ТЖ 319, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / А.В. Амонова; 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.
87. Малый патент Республики Таджикистан № ТЖ 422, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / А.В. Амонова; 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.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

<p>ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН</p>		<p>ИДОРАИ ДАВЛАТИИ ПАТЕНТИ</p>
<h2>ГУВОҲНОМА</h2>		
<p>Шаҳрванд Амонова А.В.</p>		
<p>муаллифи ихтирон <i>Хулаи рух бо алюминий</i></p>		
<p>Ба ихтироъ нахустпатенти</p>	<p>№ ТҶ 199</p>	<p>мебошад дода шудааст.</p>
<p>Дораанда нахустпатент</p>	<p>Ғаниев И.Н., Алиев Ҷ.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Алихонова С.Ҷ.</p>	
<p>Сарзамин</p>	<p>Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>	
<p>Ҳаммуаллиф(он)</p>	<p>Ғаниев И.Н., Алиев Ҷ.Н., Обидов З.Р., Алихонова С.Ҷ.</p>	
<p>Аввалияти ихтироъ 11.11.2008</p>		
<p>Таърихи рузи пешниҳоди ариза 11.11.2008</p>		
<p>Аризаи № 0800256</p>		
<p>Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>		
<p>24 декабри с. 2008 ба қайд гирифта шуд</p>		
<p>Нахустпатент этибор дорад аз 11 ноябри с. 2008 то 11 ноябри с. 2018</p>		
<p>Ин гувоҳнома хангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад</p>		
	<p>ДИРЕКТОР</p>	 Ш. Нажмуудинов



Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **199**(51) **МПК(2006) C22C 18/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО

## (12) **Описание изобретения**

### К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 0800256

(22) 11.11. 2008

(46) Бюл.53 (1), 2009

(71) Ганиев И.Н. (ТJ); Алиев Дж.Н. (ТJ); Обидов Э.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Алиханова С.Дж. (ТJ).

(72) Ганиев И.Н. (ТJ); Алиев Дж.Н. (ТJ); Обидов Э.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Алиханова С.Дж. (ТJ).

(73) Ганиев И.Н. (ТJ); Алиев Дж.Н. (ТJ); Обидов Э.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Алиханова С.Дж. (ТJ).

(54) **ЦИНК-АЛЮМИННЕВЫЙ СПЛАВ**

(56) 1. Патент РФ № 1452159

2

2. Патент РФ №1678880

3. Патент РФ №4836579

4. "Nischin Steel Techn. Rept", 1984, № 50, с. 31-34.

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав кальция. Сплав на основе цинка содержит, мас.%; алюминий 5,0-55; кальций 0,005-0,3; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава-0,10-0,20 г/м<sup>2</sup>·ч.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ДАВЛАТИИ  
ПАТЕНТИ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳриванд Амонова А.В.

муаллифи ихтирои *Хулаи рух-аломиний*

Ба ихтироъ № ТҶ 319 мебошад  
нахустпатенти дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Ганиева Н.И.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И.

Аввалияти ихтироъ 09.03.2010

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 09.03.2010

Аризаи № 1000429

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

9 апрели с. 2010 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
эътибор дорад аз 9 март с. 2010 то 9 март с. 2020

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузори  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Ш. Нажмудинов





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **319**(51) ) **МПК(2006) C22C**  
**18/00; 18/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**  
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1000429  
 (22) 09.03.2010  
 (46) Бюл.58 (2), 2010  
 (71) Ганиев И.Н. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Ганиева Н.И. (ТJ).  
 (72) Ганиев И.Н. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Ганиева Н.И. (ТJ).  
 (73) Ганиев И.Н. (ТJ); Обидов З.Р. (ТJ); Амонова А.В. (ТJ); Ганиева Н.И. (ТJ).  
 (54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**  
 (56) 1. Патент РФ № 1400115. Сплав на основе цинка. 1986  
 2. «Nischin Steel Techn Rept», 1984, №50

2

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений.

Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав празеодима или неодима. Сплав на основе цинка содержит, мас. %: алюминий 5,0-55; иттрий, - 0,005-0,5; цинк - остальное. Скорость коррозии сплава- 0,09-0,16 г/м<sup>2</sup>-ч.

ҶУМҲУРИИ  
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ  
ДАВЛАТИИ  
ПАТЕНТИ

## ГУВОҲНОМА

Шаҳрванд Амонова А.В.

муаллифи ихтирон *Хулаи рух-алюминий*

Ба ихтироъ мебошад  
нахустпатенти № ТҶ 422 дода шудааст.

Дорандаи нахустпатент Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амонова А.В., Сафаров А., Чураева М.

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Сафаров А., Чураева М.

Аввалияти ихтироъ 09.02.2011

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 09.02.2011

Аризаи № 1100559

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

18 майи с. 2011 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент  
этибор дорад аз 9 феввали с. 2011 то 9 феввали с. 2021

Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку  
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории  
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Негматуллаева Н.Б.





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **422**(51) ) **МПК(2006) (2006)**  
**C22C 18/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ  
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**  
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 1100559  
 (22) 09.02.2011  
 (46) Бюл.62 (2), 2011  
 (71) Ганиев И.Н. (ТД); Обидов З.Р. (ТД); Амонова А.В. (ТД); Сафаров А. (ТД); Джураева М. (ТД).  
 (72) Ганиев И.Н. (ТД); Обидов З.Р. (ТД); Амонова А.В. (ТД); Сафаров А. (ТД); Джураева М. (ТД).  
 (73) Ганиев И.Н. (ТД); Обидов З.Р. (ТД); Амонова А.В. (ТД); Сафаров А. (ТД); Джураева М. (ТД).  
 (54) **ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**  
 (56) 1. Патент РФ. Сплав на основе цинка. 1986, № 1400115  
 2. «Nischin Steel Techn. Repts», 1984, №50

2

(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым сплавам, предназначенным в качестве антикоррозионного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений  
 Цель изобретения - улучшение антикоррозионной стойкости сплава-покрытия, что достигается дополнительным введением в сплав эрбия. Сплав на основе цинка содержит, мас. %: алюминий 5,0-55, эрбий - 0,005-0,5, цинк - остальное. Скорость коррозии сплава-0,05-0,14 г/м<sup>2</sup>·ч.