

На правах рукописи

АМИНИ Резо Наджафободи

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

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



Душанбе – 2012

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

Научный руководитель: доктор химических наук, академик
АН Республики Таджикистан, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, член-корр.
АН Республики Таджикистан, профессор
Одинаев Хайдар Одинаевич

кандидат химических наук, доцент
Шарипов Дододжон Шарипович

Ведущая организация: Физико-технический институт
им. С.У. Умарова

Защита состоится 11 апреля 2012г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан 9 марта 2012г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Причиной, определяющей «время жизни» сплавов, являются продукты их химических и электрохимических реакций с компонентами окружающей среды. Потребность понимать и предсказывать эти процессы взаимодействия сплавов представляет огромный научный и практический интерес. Мировые потери металлов от коррозии велики и составляют более 20 млн т/год. Многообразие и сложность химических и электрохимических процессов, протекающих в многокомпонентных металлических системах при контакте с окружающей средой, не позволяют говорить о законченной термодинамической и кинетической теории процессов.

В последнее время, на рынке стальных конструкций все чаще стали появляться гальфановые покрытия, представляющие сплавы цинка с 5мас.% алюминия (Гальфан I) и с 55мас.% алюминия (Гальфан II). В настоящее время гальфан известен как самая передовая технология в области оцинкования как с точки зрения химико-физических характеристик этого покрытия, так и с точки зрения его качества.

Цель работы заключается в разработке состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием, предназначенных в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: исследованы тепловые и термодинамические свойства сплавов; изучены кинетика и механизм процесса окисления твердых сплавов; установлены анодные характеристики цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием, в зависимости от pH среды и установлены оптимальные концентрации легирующих компонентов.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований определены тепловые и термодинамические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием. Установлен механизм процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием в твердом состоянии. Определены фазовые составляющие продуктов окисления и их роль в процессе коррозии. Выявлены закономерности изменения анодных характеристик сплавов систем Zn5Al-Be(Mg) и Zn55Al-Be(Mg), в зависимости от pH среды.

Практическая значимость работы заключается в выборе оптимальных составов сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих бериллий и магний, защищённых малыми патентами Республики Таджикистан и испытании их в качестве защитных покрытий на стали, в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлеси Исламской Республики Иран.

Данная тема входит в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015гг.» и в программу «Внедрение важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015гг.».

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования удельной теплоёмкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих бериллий и магний;
- влияние добавок бериллия и магния на энтальпию растворения цинк-алюминиевых сплавов;
- зависимость кинетических и энергетических характеристик процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с бериллием и магнием от концентрации и температуры;
- результаты исследования продуктов окисления сплавов при высоких температурах;
- анодные характеристики цинк-алюминиевых сплавов с бериллием и магнием при различных значениях pH среды.

Апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Душанбе, 2010г.); 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements (2010, Annecy France); Республиканской конференции «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии» (Душанбе, 2010г.); IV Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин» (Чкаловск, 2011г.); Республиканской научно-теоретической конференции «Молодежь и современная наука» (Душанбе, 2011г.); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы современной химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011г.); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011г.); Республиканской научно-практической конференции «Пути инновационного совершенствования обучения технологических дисциплин в учебных заведениях» (Душанбе, 2011г.); IV Международной научно-практической конференции «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Украина, 2011г.); Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». Абишевские чтения (Казахстан, 2011г.); VII Международной научно-практической конференции «Восточное партнерство» (Польша, 2011г.); VII Международной конференции «Перспективные разработки науки и техники» (Прага, 2011г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 15 работ, в том числе 1 монография, 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации - «Доклады АН Республики Таджикистан», «Известия АН Республики Таджикистан», «Современный научный вестник» и получено 3 малых патента Республики Таджикистан по составу разработанных сплавов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, IV глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа

изложена на 185 страницах компьютерного набора, включает 35 таблиц, 93 рисунка. Список литературы включает 149 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе описаны особенности структурообразования сплавов систем Zn-Al и Zn-Al-Mg. Приведены кинетические характеристики процесса высокотемпературного окисления и коррозионно-электрохимического поведения цинка и его сплавов. Глава завершается выводом по обзору литературы и постановкой задачи.

Элементы II и III группы периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева и сплавы с их участием находят широкое применение во многих отраслях промышленности. Сплавы цинка и алюминия являются основой многих коррозионностойких сплавов и защитных покрытий.

Выполненный обзор литературы показывает, что кинетика окисления элементов II и III группы Периодической системы исследована, хотя информация носит ограниченный характер. Имеются данные о кинетике окисления сплавов алюминия с цинком и магнием, их электрохимическое поведение в среде электролита NaCl, указывается, что эти сплавы находят применение при разработке протекторов.

Хорошо изучены диаграммы состояния и физико-механические свойства сплавов системы Zn-Al. Однако подробные данные для сплавов тройных систем, особенно с участием бериллия и магния, отсутствуют. Расширение областей применения, особенно в агрессивных средах цинковых и алюминиевых сплавов, требует систематических исследований физико-химических и коррозионно-электрохимических свойств твёрдых сплавов с участием элементов второй группы Периодической системы. Однако обзор литературы свидетельствует, что тепловые и термодинамические свойства, кинетика окисления и анодное

поведение сплавов Zn5Al (Гальфан I) и Zn55Al (Гальфан II) с бериллием и магнием не исследованы.

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что исследование кинетики окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al с бериллием и магнием, установление их анодных характеристик, теплофизические и термодинамические свойства данных сплавов, легированных бериллием и магнием предназначенных в качестве защитных покрытий стальных конструкций и изделий из них, являются актуальной задачей и имеют как фундаментальный, так и прикладной характер.

ТЕПЛОВЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Zn5Al И Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ

Методики исследования удельной теплоемкости и энтальпии растворения сплавов. В настоящей работе для измерения удельной теплоемкости металлов использован закон охлаждения Ньютона. Всякое тело, имеющее температуру выше окружающей среды, будет охлаждаться, причем скорость охлаждения зависит от величины теплоемкости тела и коэффициента теплоотдачи.

Измерение удельной теплоемкости сплавов производилось на установке, собранной на кафедре общей физики Таджикского национального университета. Принцип работы установки: электропечь смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец представляет собой цилиндр длиной 30мм и диаметром 16мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара. Концы термопары подведены к цифровому термометру «Digital Multimeter DT9208L». Печь подключается к сети через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), установив напряжение 30В. По показаниям цифрового термометра, отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем образец в печь, и нагреваем до 600°C, контролируя температуру по показаниям цифрового термометра «Digital Multimeter DT9208L», образец быстро выдвигаем из печи. С этого момента фиксируем температуру (по показаниям цифрового термометра она может быть 600°C) и одновременно начинаем отсчет времени остывания образца секундомером. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DT9208L» на компьютер через каждые 10с, до охлаждения температуры образца ниже 35°C. Строим график зависимости температуры охлаждения T образца от времени t : $T=f(t)$. Вся обработка результатов измерений проводилась на компьютере с помощью программы Microsoft Office Excel, а графики строились с помощью программы Sigma Plot. Как правило, удалось подобрать такую зависимость в данной установке, что погрешность аппроксимации не превышала 1%, о чём свидетельствует сокращение времени обработки экспериментальных данных и увеличение их точности.

В данной работе для определения величины энтальпии растворения (ΔH_s) сплавов двойных (Zn-Al) и тройных (Zn-Al-Be, Zn-Al-Mg) систем использован метод калориметрии растворения. Метод является прямым и широко применяемым для определения термохимических характеристик металлических систем.

Процесс растворения сплавов проводили в растворах минеральных кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) с различными концентрациями. Наиболее оптимальным растворителем оказался одномолярный раствор соляной кислоты, который удовлетворял основным требованиям калориметрических экспериментов-полноты и необходимой скорости растворения образца в течение 2-5 минут, известной химической схемой процесса растворения и газообразного продукта-водорода.

Навески исследуемых образцов были очень малы $((2-6) \cdot 10^{-4}$ моль) по сравнению с количеством используемого растворителя (150см^3). Поэтому состав раствора практически мало изменялся после растворения навески сплава, то есть можно считать, что процесс растворения протекает при большом разбавлении, порядка 1:3000. Теплота разбавления раствора соляной кислоты учитывалась при расчётах согласно данным справочника.

Сплавы для исследования были получены в печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур $750-800^{\circ}\text{C}$. В качестве исходного материала использовали цинк марки ч.д.а., магний металлический, алюминий марки А7 и его лигатуру с бериллием (2 мас.% Be). Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг. Перед исследованием образцы очищали от образующегося оксида. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Элементный состав указанных сплавов контролировался на электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея).

Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминия и цинка. В табл. 1 и 2 приведены значения удельной теплоёмкости алюминия марки А7 и цинка марки ч.д.а. в зависимости от температуры, вычисленные по теории Дебая C_V ($\theta_D = 386$ К), где $C_{\bar{e}}$ вклад электронов, ΔC вклад расширений, $(C_{P \text{ экс.}})$ экспериментальные и $(C_{P \text{ экс.}} - C_P)$ разность экспериментальных значений и вычисленных.

Таблица 1

Температурная зависимость удельной теплоёмкости алюминия марки А7

T, K	$\Delta C = C_P - C_V,$ $Дж/(кг \cdot K)$	$C_V + C_{\bar{e}} + \Delta C,$ $Дж/(кг \cdot K)$	$C_P \text{ экс.},$ $Дж/(кг \cdot K)$	$C_P \text{ экс.} - C_P,$ $Дж/(кг \cdot K)$
857.78	157.31	1117.05	1186	68.95
772.00	134.04	1087.12	1124	36.88
701.82	117.29	1064.30	1081	16.70
643.33	104.54	1045.89	1051	5.11
593.85	94.39	1030.34	1028	-2.34
551.42	86.01	1016.71	1009	-7.71
514.67	79.09	1004.63	994	-10.63
482.50	73.18	993.60	981	-12.60
454.12	68.03	983.33	969	-14.33
428.89	63.60	973.75	959	-14.75
406.32	59.68	964.62	950	-14.62
386.00	56.16	955.82	941	-14.82
367.62	53.03	947.33	933	-14.33
350.91	50.24	939.09	926	-13.09
335.65	47.74	931.03	920	-11.03
321.67	45.41	919.73	913	-6.73
308.80	43.30	916.16	907	-9.16
293.93	40.90	906.73	900	-6.73

Таблица 2

Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинка марки ч.д.а.

T, K	$\Delta C = C_p - C_v,$ $Дж/(кг \cdot K)$	$C_v + C_{\bar{e}} + \Delta C,$ $Дж/(кг \cdot K)$	$C_{p \text{ экс.}},$ $Дж/(кг \cdot K)$	$C_{p \text{ экс.}} - C_p,$ $Дж/(кг \cdot K)$
608.57	25.156	410.47	442	31.53
532.50	18.190	401.92	424	22.08
473.33	15.633	398.04	412	13.96
426.00	13.829	394.86	405	10.14
387.27	12.386	392.05	399	6.95
355.00	11.268	389.51	396	6.49
327.69	10.297	387.1	392	4.9
304.28	9.488	384.81	389	4.19
284.00	8.768	382.54	385	2.46

Температурная зависимость термических и термодинамических свойств сплавов Zn5Al и Zn55Al. Исследование температурной зависимости теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al показало, что зависимость температуры образцов T от времени охлаждения τ подчиняется следующим уравнениям:

$$\begin{aligned} T &= 304.4618 \exp(-0.0029\tau) + 338.2087 \exp(-0.000073627\tau), \\ T &= 339.9876 \exp(-0.0016\tau) + 293.2836 \exp(-7.7123 \cdot 10^{-14} \tau) \end{aligned} \quad (1)$$

Дифференцируя (1) получим выражения для скорости охлаждения:

$$\begin{aligned} dT/d\tau &= -0.883 \exp(-0.0029\tau) - 0.0249 \exp(-0.000073627\tau), \\ dT/d\tau &= -0.544 \exp(-0.0016\tau) - 2.262 \cdot 10^{-11} \exp(-7.7123 \cdot 10^{-14} \tau) \end{aligned} \quad (2)$$

По уравнению (2) вычислили для сплавов Zn5Al и Zn55Al скорость охлаждения. По правилу Неймана-Коппа была вычислена теплоемкость сплавов. Для температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия, в интервале температур 293-873 К, и цинка, в интервале температур 293-693 К, получены следующие зависимости:

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

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

Теплоемкость сплавов Zn5Al и Zn55Al выражается уравнением (Дж/кг·К):

$$C_p = 344.1600 + 0.3986T - 0.0007T^2 + 7.6520 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (5)$$

$$C_p = 531.3600 + 0.6945T - 0.0010T^2 + 8.1887 \cdot 10^{-7} T^3 \quad (6)$$

Для сплавов Zn5Al и Zn55Al получены следующие уравнения температурной зависимости термодинамических параметров:

энтальпии (Дж/моль) (рис. 1):

$$H(T) = 19.5354 T + 1.2765 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.223 \cdot 10^{-5} T^3 + 7.525 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (7)$$

$$H(T) = 20.9938 T + 1.2157 \cdot 10^{-2} T^2 - 1.4233 \cdot 10^{-5} T^3 + 4.6677 \cdot 10^{-9} T^4; \quad (8)$$

энтропии (Дж/моль К) (рис. 2):

$$S(T) = 19.5354 \ln T + 2.553 \cdot 10^{-2} T - 1.835 \cdot 10^{-5} T^2 + 1.0033 \cdot 10^{-8} T^3, \quad (9)$$

$$S(T) = 20.9938 \ln T + 2.4315 \cdot 10^{-2} T - 2.135 \cdot 10^{-5} T^2 + 1.5559 \cdot 10^{-8} T^3; \quad (10)$$

и энергии Гиббса (Дж/моль) (рис. 3):

$$G(T) = -19.5354 T (\ln T - 1) - 1.2765 \cdot 10^{-2} T^2 + 6.12 \cdot 10^{-6} T^3 - 2.508 \cdot 10^{-9} T^4, \quad (11)$$

$$G(T) = -20.9938 T (\ln T - 1) - 1.2158 \cdot 10^{-2} T^2 + 7.117 \cdot 10^{-6} T^3 - 3.89 \cdot 10^{-9} T^4. \quad (12)$$

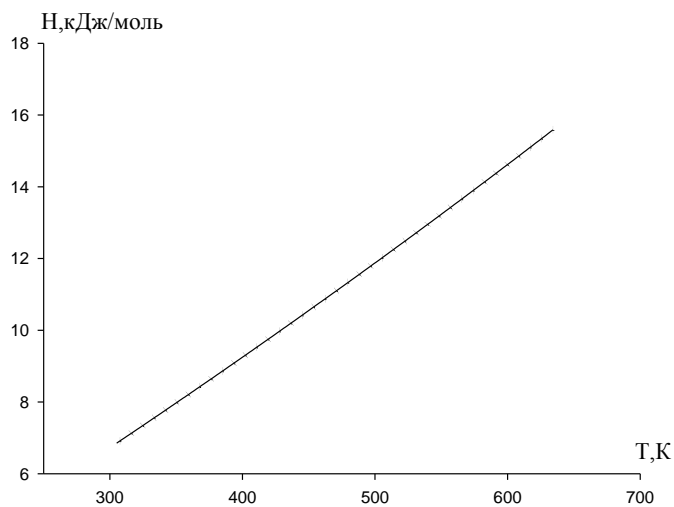


Рис. 1. Температурная зависимость энтальпии для сплава Zn55Al.

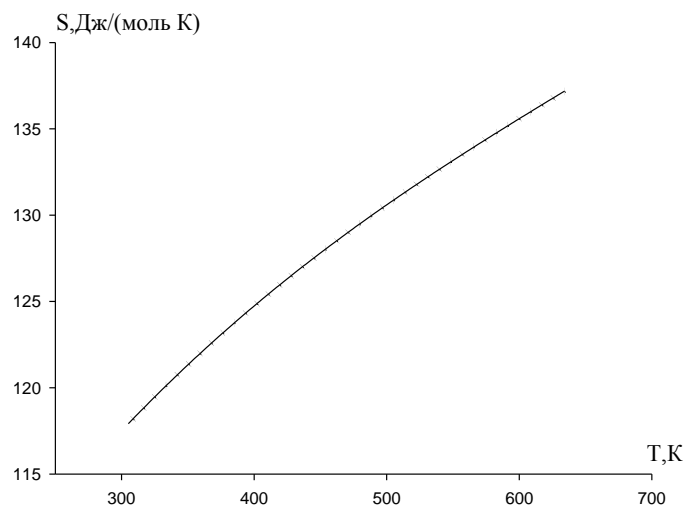


Рис. 2. Температурная зависимость энтропии для сплава Zn55Al.

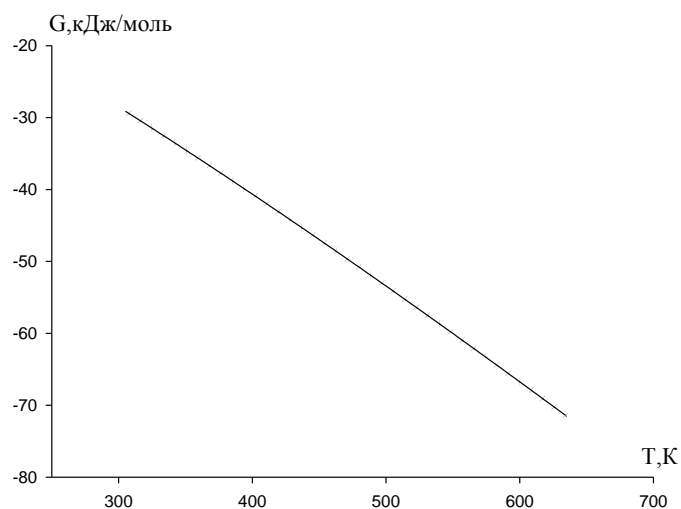


Рис. 3. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплава Zn55Al.

Температурная зависимость термических свойств сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием. Экспериментальное исследование температурной зависимости коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием различной концентрации было проведено нами в широком интервале температур. В интервале температуры 520-530 К наблюдается резкий спад коэффициента теплоотдачи. Аномальный ход наблюдается более выражено на графиках зависимости температуры образца от времени охлаждения.

В качестве примера на рис. 4 и 5 приведена зависимость удельной теплоемкости от температуры для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием различной концентрации. Для каждого образца также приведены результаты компьютерной обработки результатов эксперимента с помощью программы Sigma Plot. Как правило, удалось подобрать такую зависимость, что коэффициент регрессии составлял не ниже 0.998.

В целом, получены температурные зависимости времени охлаждения, коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных бериллием и магнием. Во всех исследованных системах наблюдается фазовый переход первого рода. В интервале температуры 520-530К при нагревании наблюдается резкий спад коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости.

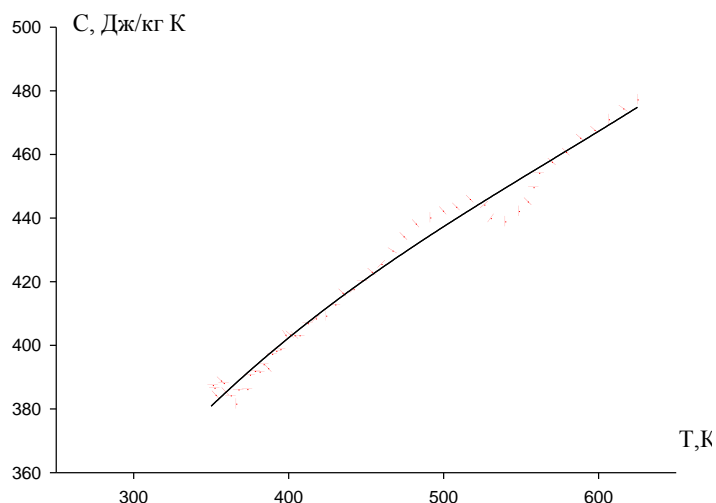


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости $C_p(T)$ сплава Zn5Al, легированного 0.5 мас.% Be от температуры T (точка-эксперимент, сплошная линия- вычисленная по формуле $C_p=C_{p0}+mT+nT^2+gT^3$).

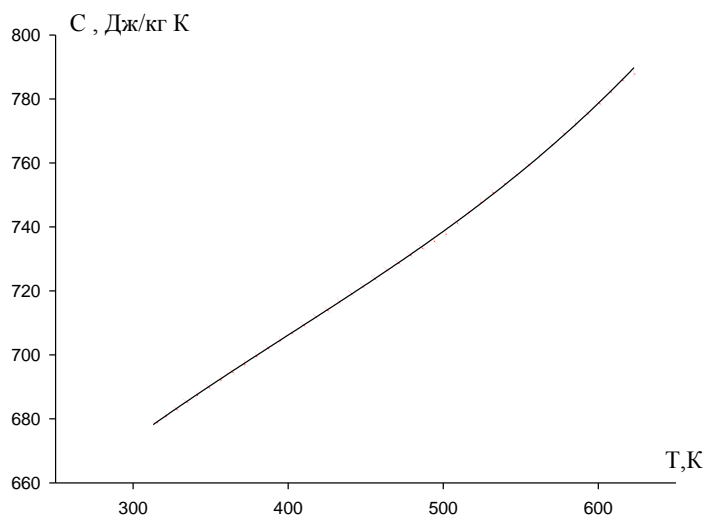


Рис. 5. Зависимость удельной теплоемкости $C_p(T)$ сплава Zn55Al, легированного 0.001 мас.% Mg от температуры T (точка-эксперимент, сплошная линия- вычисленная по формуле $C_p=C_{p0}+mT+nT^2+gT^3$).

Калориметрическое определение энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием. В работе определена энтальпия растворения двойных сплавов составов Zn5Al и Zn55Al, которые служили базовыми, исходными составами для последующего получения и изучения тройных сплавов с добавками бериллия и магния.

В результате предварительных опытов были подобраны необходимая масса исходных образцов сплавов ($m \approx 0.02-0.08$ г), объем и концентрация раствора соляной кислоты ($V=150$ мл и $c_{\text{мл}}=1$ молярный). Среднее значение величины теплоты растворения каждого состава сплавов определяли по результатам не менее пяти опытов. В качестве примера в табл. 3, 4 приведены результаты исследования процесса растворения сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием.

Таблица 3

Влияние бериллия на энтальпию растворения сплава Zn5Al при $T=298$ К

Состав сплава, мас. %	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn5Al	1	0.0113	3.61 ± 0.5	63.45	20.16 ± 0.3
	2	0.0015	5.56 ± 0.4		23.17 ± 0.2
	3	0.0043	1.47 ± 0.4		23.33 ± 0.2
	4	0.0037	1.21 ± 0.4		20.58 ± 0.2
	5	0.0082	2.72 ± 0.4		22.18 ± 0.2
					Среднее:
Zn5Al+ 0.005Be	1	0.0042	1.98 ± 0.2	63.42	2.99 ± 0.2
	2	0.0503	2.36 ± 0.3		2.98 ± 0.1
	3	0.0776	3.96 ± 0.3		3.25 ± 0.2
	4	0.0487	1.82 ± 0.2		3.11 ± 0.2
	5	0.0385	2.11 ± 0.2		3.02 ± 0.3
					Среднее:
Zn5Al+ 1.0Be	1	0.0174	0.67 ± 0.2	62.9	2.42 ± 0.2
	2	0.0313	1.15 ± 0.2		2.31 ± 0.2
	3	0.0051	1.57 ± 0.2		1.93 ± 0.2
	4	0.0423	1.27 ± 0.2		2.05 ± 0.2
					Среднее:
Zn5Al+ 2.0Be	1	0.0043	4.31 ± 0.2	62.34	6.25 ± 0.2
	2	0.0536	5.43 ± 0.2		6.32 ± 0.2
	3	0.0634	6.17 ± 0.2		6.05 ± 0.2
	4	0.0482	5.07 ± 0.2		6.19 ± 0.2
					Среднее:

Таблица 4

Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al при T=298 К

Состав сплава, мас. %	№ опыта	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
Zn5Al	1	0.0113	3.61±0.5	63.45	20.16±0.3
	2	0.0015	5.56±0.4		23.17±0.2
	3	0.0043	1.47±0.4		23.33±0.2
	4	0.0037	1.21±0.4		20.58±0.2
	5	0.0082	2.72±0.4		22.18±0.2
					Среднее:
Zn5Al+ 0.005Mg	1	0.0228	1.79±0.2	63.46	4.98±0.1
	2	0.0321	2.68±0.2		5.3±0.1
	3	0.0546	4.41±0.2		5.16±0.1
	4	0.0432	3.53±0.2		5.08±0.1
					Среднее:
Zn5Al+ 0.05Mg	1	0.0247	1.09±0.2	63.44	2.79±0.1
	2	0.0328	1.25±0.2		2.41±0.1
	3	0.0036	1.34±0.2		2.37±0.1
	4	0.0483	2.03±0.2		2.64±0.1
					Среднее:
Zn5Al+ 0.5Mg	1	0.232	0.08±0.2	63.26	2.18±0.1
	2	0.348	1.25±0.2		2.27±0.1
	3	0.461	1.41±0.2		1.93±0.1
	4	0.327	1.17±0.2		2.03±0.1
					Среднее:
Zn5Al+ 2.0Mg	1	0.0024	0.58±0.2	61.65	1.45±0.2
	2	0.0348	0.67±0.2		1.19±0.2
	3	0.0518	0.84±0.2		1.31±0.2
	4	0.0417	0.76±0.2		1.27±0.2
					Среднее:

Результаты проведенных исследований позволили установить, что:

- в исходных двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 для Zn5Al до 80 для Zn55Al кДж/моль;
- с увеличением содержания бериллия в сплавах системы Zn5Al-Be величина энтальпии растворения сплавов уменьшается, и наименьшее значение соответствует составу Zn5Al-1.0Be. Затем наблюдается увеличение величины энтальпии растворения сплава с повышением содержания бериллия в исходном сплаве, что объясняется растворимостью бериллия в исходном сплаве (табл. 3);

-в сплавах системы Zn5Al-Mg, с ростом содержания магния, наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов (табл. 4).

Таким образом, установлены значения энтальпии растворения для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием и показано влияние алюминия и легирующих компонентов на его изменения.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ

Методики исследования кинетики окисления твердых сплавов и продуктов их окисления. Кинетику окисления твердых сплавов изучали термогравиметрическим методом. Для проведения исследования использована установка, состоящая из печи угольного сопротивления с чехлом из окиси алюминия. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающимися крышками, имеющими отверстия для газопроводящей трубки, термопары и тигля с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке к пружине из молибденевой проволоки.

Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли, диаметром 18-20мм, высотой 25-26мм, перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200 °С в окислительной среде до постоянного веса.

По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа.

Для получения информации о составе фаз в продуктах окисления использовали метод рентгенофазового исследования порошка. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0, а дифрактограммы снимали с использованием медного K_{α} - излучения.

Химический анализ сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием проводился на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея).

Окисление сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием. Для исследования процесса окисления была получена серия цинк-алюминиевых сплавов, с содержанием бериллия и магния в интервале 0.005-2.0 мас.%. Окисление твердых сплавов проводили на воздухе при постоянных температурах 573, 598 и 623 К. Результаты исследования представлены в табл. 5, которые показывают незначительное увеличение истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al в зависимости от температуры и состава исследуемых сплавов в диапазоне концентрации добавки 0.005-0.1 мас.% бериллия или магния.

Таблица 5

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием

Содержание Be и Mg 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
-	573	2.30	140.24
	598	2.77	
	623	3.21	
0.005Be	573	2.39	100.65
	598	2.97	
	623	3.60	
0.05Be	573	3.09	67.55
	598	3.89	
	623	4.69	
1.0Be	573	4.32	26.72
	598	4.80	
	623	5.41	
2.0Be	573	4.84	19.39
	598	5.33	
	623	5.93	
0.005Mg	573	2.61	97.25
	598	3.20	
	623	3.82	
0.1Mg	573	3.69	39.87
	598	4.30	
	623	5.01	
2.0Mg	573	5.06	16.93
	598	5.55	
	623	6.14	

Так, истинная скорость окисления при температуре 623 К имеет величину $3.21 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ для исходного сплава Zn5Al, а для сплавов, содержащих по 0.005 мас.% бериллия и магния достигает величину $3.60 \cdot 10^{-4}$ и $3.82 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления указанных сплавов при этом составляет, соответственно 140.24, 100.65 и 97.25 кДж/моль (табл. 5).

Окисление сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием. Окисление твердых сплавов проводили на воздухе, для чего измеряли увеличение массы образца, вследствие роста оксидной плёнки, во времени при постоянных температурах 573, 598 и 623 К. Истинную скорость окисления вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым, по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, а значение кажущейся энергии активации процесса окисления вычисляли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$. Результаты исследования представлены в табл. 6.

Таблица 6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием

Содержание Be и Mg 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
-	573	3.33	165.32
	598	3.75	
	623	4.16	
0.005Be	573	3.46	143.27
	598	3.98	
	623	4.45	
0.5Be	573	6.70	65.50
	598	7.07	
	623	7.56	
2.0Be	573	7.15	47.04
	598	7.40	
	623	7.96	
0.005Mg	573	3.68	138.30
	598	4.19	
	623	4.78	
0.05Mg	573	5.24	108.42
	598	5.70	
	623	6.10	
0.5Mg	573	6.89	59.45
	598	7.28	
	623	7.77	
2.0Mg	573	7.38	41.55
	598	7.61	
	623	8.16	

В целом, по данным экспериментальных исследований кинетики окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием, установлено, что сплавы, содержащие магний по сравнению со сплавами с бериллием имеют наибольшее значение истинной скорости окисления и наименьшую величину кажущейся энергии активации. Минимальное значение скорости окисления относится к алюминиево-цинковым сплавам, содержащим 0.005 мас.% бериллия. Выявлено, что легирующие компоненты незначительно влияют на окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в пределах 0.005-0.05 мас.% бериллия и магния. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из простых ZnO, Al₂O₃, BeO, MgO и двойных оксидов Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·BeO и Al₂O₃·MgO.

ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al, ЛЕГИРОВАНИЕМ БЕРИЛЛИЕМ И МАГНИЕМ

Анодные свойства тройных сплавов изучали потенциодинамическим методом. Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ, с использованием цинка, магния, алюминия и его лигатуры с бериллием. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор 3%-ного NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная - 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием, проводилось в кислой (0.001н, 0.01н, 0.1н HCl), нейтральной (0.03, 0.3, 3%-ного NaCl) и щелочной (0.001н, 0.01н, 0.1 NaOH) средах со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1.

Проведенные исследования показывают, что добавки бериллия и магния в количествах 0.005÷0.1 мас.% сдвигают потенциал свободной коррозии исходного сплава Zn55Al в положительную сторону. Однако дальнейший рост содержания легирующего компонента до 2.0 мас.% сдвигает $E_{св.корр.}$ в отрицательную область значений, и при этом наиболее заметен рост величины потенциалов коррозии ($E_{корр.}$), питтингообразования ($E_{по.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) в отрицательном направлении (табл. 7).

Таблица 7

Анодные характеристики сплава Zn55Al,
легированного бериллием, в различных средах

Среда	Содержание бериллия в сплаве, мас. %	Анодные характеристики				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{кorr.}}$	$-E_{\text{по.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{кorr.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/М^2	$\text{Г/М}^2 \cdot \text{ч}$
0.01н HCl	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.466
	0.005	1.024	1.028	0.960	0.965	0.041	0.318
	0.01	1.005	1.010	1.042	1.047	0.036	0.280
	0.05	0.960	0.965	0.915	0.922	0.033	0.256
	0.1	0.980	0.983	0.935	0.940	0.031	0.241
	0.5	1.012	1.015	0.974	0.979	0.056	0.435
	1.0	1.068	1.073	1.025	1.032	0.063	0.490
	2.0	1.093	1.095	1.076	1.080	0.068	0.529
0.3% NaCl	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.257
	0.005	0.988	1.000	0.815	0.852	0.013	0.101
	0.01	1.013	1.020	0.842	0.870	0.011	0.085
	0.05	1.018	1.032	0.855	0.872	0.008	0.062
	0.1	1.034	1.050	0.871	0.879	0.006	0.047
	0.5	1.062	1.066	0.930	0.951	0.019	0.148
	1.0	1.074	1.075	0.949	0.963	0.026	0.202
	2.0	1.082	1.087	0.955	0.968	0.030	0.233
0.01н NaOH	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.583
	0.005	1.055	1.060	0.900	0.910	0.062	0.482
	0.01	1.007	1.010	0.860	0.867	0.057	0.443
	0.05	0.900	0.907	0.805	0.812	0.051	0.396
	0.1	0.948	0.952	0.830	0.840	0.049	0.381
	0.5	1.087	1.090	1.020	1.025	0.065	0.505
	1.0	1.125	1.127	1.080	1.090	0.078	0.606
	2.0	1.164	1.171	1.130	1.138	0.083	0.645

В целом, вышеперечисленная особенность наблюдалась в трех исследуемых средах, кислой, нейтральной и щелочной, при различной концентрации состава растворов. Следовательно, легирование сплавов Zn5Al и Zn55Al бериллием и магнием в количествах 0.005÷0.1 мас.% Be, Mg является оптимальным (скорость коррозии в 2-3 раза меньше, чем у исходных сплавов) и могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

ВЫВОДЫ

1. Методом охлаждения изучена температурная зависимость времени охлаждения, коэффициент теплоотдачи и удельная теплоемкость сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием. Во всех исследованных системах, в области 520÷530 К наблюдается термический эффект, связанный с фазовым переходом первого рода, то есть с процессом рекристаллизации сплава. Используя значение удельной теплоемкости исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, рассчитаны их термодинамические параметры: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса.

2. Методом калориметрии растворения исследовано влияние добавок бериллия и магния на энтальпию растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al. Установлено, что:

- в исходных двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 до 80 кДж/моль;

- при добавлении третьего компонента к исходным двойным сплавам происходит резкое уменьшение энтальпии растворения. Так, в сплавах систем Zn5Al-Be(Mg) и Zn55Al-Be это величина уменьшается от 22 до 4 и от 80 до 6 кДж/моль, соответственно;

- с увеличением содержания бериллия в сплавах системы Zn5Al-Be величина энтальпии растворения сплавов уменьшается, и наименьшее значение соответствует составу Zn5Al+1.0Be; с повышением содержания бериллия в исходном сплаве наблюдается рост величины энтальпии растворения, что объясняется растворимостью бериллия в исходном сплаве;

- в сплавах системы Zn5Al-Mg с ростом содержания магния наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления твердых сплавов систем Zn5Al-Be(Mg) и Zn55Al-Be(Mg) кислородом воздуха. Показано, что окисление сплавов подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок: 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава изменяется для сплавов системы Zn5Al-Be от 140.24 до 19.39 кДж/моль, а для сплавов системы: Zn5Al-Mg от 140.24 до 16.93 кДж/моль. Определено, что минимальные значения скорости окисления и энергии активации характерны для сплавов Zn5Al и Zn55Al с бериллием, а максимальные – относятся к цинк-алюминиевым сплавам, содержащим магний. Выявлено, что легирующие компоненты незначительно влияют на окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в пределах концентрации 0.005-0.05 мас.% бериллия и магния.

4. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов, содержащих бериллий и магний и их роль в процессе окисления. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из простых ZnO, Al₂O₃, BeO, MgO и двойных оксидов Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·BeO и Al₂O₃·MgO.

5. Потенциодинамическим методом установлено, что скорость коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al уменьшается в 2-3 раза при легировании их бериллием и магнием до 0.1 мас.%. Составы разработанных сплавов защищены тремя малыми патентами Республики Таджикистан и испытаны в качестве защитных покрытий на стали в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлеси Исламской Республики Иран. Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий составляет 8.1\$ на 1м² защищаемой поверхности.

**Основное содержание диссертации изложено
в следующих публикациях:**

Монография

1. Амини Р.Н., Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG., 2012.- 186 с.

*Статьи опубликованные в научных журналах, определенных
ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации*

2. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl // Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук, 2009.- № 4(137).- С. 78-82.
3. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в среде электролита NaCl // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010.- Т. 53.- № 2.- С. 131-134.
4. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011.- Т. 54.- № 6.- С. 489-492.
5. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Be и Zn55Al-Be, в нейтральной среде NaCl // Современный научный вестник.- Белгород, 2011.- № 13 (109).- С. 98-104.

Статьи, опубликованные в материалах конференций

6. Amini R.N., Ganiev I.N., Obidov Z.R. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / 17th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements.- Annecy. France, 2010.- P. 78.
7. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Джайлоев Д.Х., Разози М.Б. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных магнием / Материалы Республиканской конференции «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии». ТГПУ им. С.Айни, 2010.- С.168-172.
8. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Материалы

- IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования». ТТУ им. М.Осими, 2010.- С.138-140.
9. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных магнием / Материалы IV Республиканской научно-практической конференции «Из недр земли до горных вершин». Горно-металлургический институт Таджикистана, 2011.- С. 67-68.
 10. Ганиев И.Н., Амини Р.Н., Обидов З.Р. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / Материалы Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». Абишевские чтения. Караганда, Казахстан, 2011.- С. 168-171.
 11. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Бердиев А.Э. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.С. Осими.- 2011, С. 131-133.
 12. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного магнием, кислородом газовой фазы / Материалы Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. М.С. Осими.- 2011, С. 133-135.
 13. Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Амини Р.Н., Ганиева Н.И. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций // Сборник материалов IV Международной научно-практической конференции «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». Днепрпетровск, Украина, 2011.- С. 171-177.
 14. Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Амини Р.Н., Ганиева Н.И. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Mg и Zn55Al-Mg, в нейтральной среде NaCl // Сборник материалов VII Международной научно-практической конференции «Восточное партнерство». Польша, 2011.- Т.6.- С.12-17.
 15. Низомов З., Саидов Р., Авезов З., Обидов З., Амини Р. Температурная зависимость термодинамических свойств сплава Zn55Al / Материалы Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». Душанбе: Амри илм, 2011.- С. 75-77.
 16. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Бердиев А.Э., Алиев Д.Н. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Материалы Республиканской научно-технической конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства». ТТУ им. М.Осими, 2011.- С. 48-50.
 17. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И., Алиев Д.Н. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного магнием, кислородом газовой фазы / Материалы Республиканской научно-

технической конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства». ТТУ им. М.Осими, 2011.- С. 52-53.

18. Амини Р.Н., Разози М.Б., Бадалов А.Б., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al // Сборник материалов Международной конференции «Перспективные разработки науки и техники». Прага, 2011.- Т. 54.- С. 26-28.
19. Обидов З.Р., Амини Р.Н., Разози М.Б., Бадалов А.Б., Ганиев И.Н. Энтальпия растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием // Сборник материалов Международной конференции «Достижения высшей школы». Белгород, 2011.- Т. 30.- С. 10-13.
20. Амини Р.Н., Разози М.Б., Бадалов А.Б., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Калориметрическое определение энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием // Сборник материалов Республиканской конференции «Координационная химия и её значение в развитии народного хозяйства». ТНУ, 2011.- С. 150-152.

Изобретения по теме диссертации

21. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 309. Цинк-алюминиевый сплав / Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амини Р.Н., Ганиева Н.И. / Приоритет изобретения от 23.02.2010г.
22. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 310. Цинк-алюминиевый сплав / Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амини Р.Н., Ганиева Н.И. / Приоритет изобретения от 23.02.2010г.
23. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 318. Цинк-алюминиевый сплав / Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Алиев Д.Н., Амини Р.Н. / Приоритет изобретения от 09.03.2010г.

Разрешено к печати 29.02.2012 г. Сдано в печать 05.03.2012 г.

Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1/16.

Печать офсетная. Заказ № 83. Тираж – 100 экз.

Отпечатано в типографии ООО «БАХТ LTD»,

г. Душанбе, пр. Каххорова, 134.