

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА

На правах рукописи

УДК 620.197:669.017

САФАРОВА Фарзона Раджабалиевна

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ
ГАЛЛИЯ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ Zn_{5Al} И $Zn_{0.5Al}$**

**05.17.03 – технология электрохимических процессов
и защита от коррозии**

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент
Обидов Зиёдулло Рахматович

Научный консультант:

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

Душанбе – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	6
ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)	10
1.1. Коррозионная стойкость цинк-алюминиевых сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах	10
1.2. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинк-алюминиевых сплавов	21
1.3. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования	34
ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl	35
2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов	35
2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов	40
2.3. Влияние галлия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn ₅ Al и Zn _{0.5} Al	43
2.4. Влияние индия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn ₅ Al и Zn _{0.5} Al	54
2.5. Влияние таллия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn ₅ Al и Zn _{0.5} Al	65
2.6. Обсуждение результатов	76
ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ	88
3.1. Методики исследования высокотемпературного окисления сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления	88

3.2. Влияние галлия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al	92
3.3. Влияние индия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al	103
3.4. Влияние таллия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al	112
3.5. Обсуждение результатов.....	121
ВЫВОДЫ	131
ЛИТЕРАТУРА	133
ПРИЛОЖЕНИЕ	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Коррозия морских, атмосферных и подземных металлических изделий, сооружений и конструкций наносит огромный материальный ущерб. Поэтому большое внимание уделяется созданию и применению анодной и протекторной защиты металлоконструкций от коррозии, которая является одним из наиболее надежных и эффективных средств борьбы с химической и электрохимической коррозией.

Актуальность широкого применения анодной защиты обусловлена рядом достоинств, присущих только данному методу, это: высокая эффективность, доступность, простота в использовании и экономичность, длительный срок службы (благодаря тому, что она может осуществляться без вывода конструкций из эксплуатации), безопасность для окружающей среды, использование экономно легированных металлов взамен дефицитных и дорогостоящих.

Примерно свыше 50% производимого цинка используется как протекторов и покрытий при анодной защите стальных материалов, конструкций и изделий. Высокие защитные свойства цинковых покрытий, обусловленные анодным характером этого покрытия и низкой стоимостью цинка по сравнению с другими цветными металлами, обуславливают широкое распространение процесса цинкования в различных отраслях промышленности. Анодный характер цинка по отношению к стали обуславливает возможность защиты оголенных участков поверхности, отстоящих на расстоянии нескольких миллиметров от кромки покрытия. Протекторное действие цинка обуславливает также защиту от коррозии листовых оцинкованных материалов, проволоки и т.п. Таким образом, цинковые покрытия составляют более 60% всех видов металлических покрытий, применяемых в народном хозяйстве. Однако, при возрастании скорости коррозии цинка из-за загрязнения окружающей среды вызвали интерес к замене цинковых покрытий на Zn-Al. Существенная экономия цинка при использовании Zn-Al покрытий, связанная с наименьшей плотностью алюминия и их высокая коррозионностойкость в атмосферных условиях привели к разработке

промышленной технологии получения листовых стальных материалов с данным покрытием [1-4].

Авторами [5-13] для анодной защиты стальных материалов от коррозионного разрушения разработано ряд типов защитных Zn-Al покрытий. Среди них широкое применение для защиты стальных материалов от химической и электрохимической коррозии находили «Гальфан-I» (мас. %: Zn5Al), «Гальфан-II» (мас. %: Zn55Al) и «Гальвалюм» (мас. %: Zn55Al1.6Si). Этих покрытий, также можно применять на стальные трубы в условиях холодно-горячей водоснабжения, как эффективного двустороннего протекторного покрытия. Практическое использование протекторных материалов для защиты металлических сооружений от коррозии зависит от особенностей структуры сплавов, состояния поверхности, температуры и свойств самого сплава [14-16]. Отсюда, разработка новых анодных сплавных протекторов и покрытий на основе цинка с алюминием является одним из эффективными способами повышения противокоррозионной устойчивости конструкций и изделия. Для повышения коэффициента полезного действия анодных протекторов и покрытий из Zn-Al сплавов необходимо легированием третьим электроотрицательным компонентом. Элементы подгруппы галлия, отличаясь величиной электроотрицательностью, чаще применяются как легирующие компоненты для смещения электрохимического потенциала Me^- основы в сторону отрицательности [17-23]. Учитывая данную особенность (согласно электрохимическом ряду напряжений металлов) этих элементов, для разработки новых анодных коррозионностойких протекторов и покрытий, в качестве легирующего металла сплавов Zn0.5Al и Zn5Al выбраны металлический галлий, индий и таллий (в пределах 0.01-1.0 мас. %).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы заключается в исследовании влияния элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение сплавов Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$ и разработке оптимального состава сплавов, которые могут использоваться в качестве анодных эффективных протекторов и покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

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

- исследованы влияния элементов подгруппы галлия на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$, в среде электролита NaCl;
- изучена влияния добавок галлия, индия и таллия на микроструктуру и свойства цинк-алюминиевых сплавов;
- исследованы влияния элементов подгруппы галлия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$, в твердом состоянии;
- определён фазовый состав продуктов окисления сплавов и установлен их роль в механизме окисления;
- оптимизирован состав цинк-алюминиевых сплавов (Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$), легированных элементами подгруппы галлия (Ga, In, Tl) по комплексу критерию качеств для использования их как протекторов и покрытий при анодной защите стальных конструкций от коррозионного разрушения.

Методы исследования и использованная аппаратура

В качестве объекта исследования использовали цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и металлический галлий, индий и таллий марок Ga-00, In-00 и Tl-00. Исследования проводились микрорентгеноспектральным (сканирующий электронный микроскоп SEM серии AIS-2100), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1.1), металлографическим (микроскоп SEM серии AIS-2100), рентгенофазовым (ДРОН-2.0) и термогравиметрическими методами.

Научная новизна работы. На основе проведённых исследований:

- потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2мВ/с) показано, что добавки (0.01-0.1 мас.%) элементов подгруппы галлия в 2-5 раза повышают коррозионную стойкость сплавов Zn5Al и Zn0.5Al используемые при анодной защите от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений. Установлены закономерности изменения основных коррозионно-электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от концентрации легирующих компонентов и хлорид-иона;
- методом термогравиметрии показано, что с ростом температуры и содержания галлия, индия и таллия в сплавах Zn5Al и Zn0.5Al скорость окисления незначительно увеличивается. Установлены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления сплавов, в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- методом рентгенофазового анализа определено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды – ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃. Установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов и в механизме процесса окисления.

Практическая значимость работы. На основе выполненных экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации галлия, индия и таллия в сплавах Zn5Al и Zn0.5Al, отличающихся коррозионной стойкостью. Сплавы могут использоваться как эффективных анодных протекторов и покрытий для защиты стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных протекторов и покрытий, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан ТЖ № 793.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры сплавов систем Zn_5Al-Ga (In, Tl) и $Zn_{0.5}Al-Ga$ (In, Tl);
- результаты исследования влияния добавок галлия, индия и таллия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn_5Al и $Zn_{0.5}Al$, в электролите NaCl различной концентрации, в нейтральной среде;
- результаты исследования влияния элементов подгруппы галлия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn_5Al и $Zn_{0.5}Al$, в твёрдом состоянии;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов с элементами подгруппы галлия.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, постановке и решении задач исследований, путём проведения экспериментальных исследований, их обработке и анализе, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных международных и республиканских конференциях: Межд. науч.-практ. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения» – Таджикский национальный университет (Душанбе, 2013); Респ. науч.-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения» – Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни (Душанбе, 2014); VII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования» – Таджикский технический университет им. М.С. Осими (Душанбе, 2014); Респ. науч. конф. «Актуальные

проблемы современной науки» – Филиал НИТУ «Московский институт стали и сплавов» в г. Душанбе (Душанбе, 2015); Всероссийской Межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону» – Тюменский государственный нефтегазовый университет (Тюмень, 2015); Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан» – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе» – Тюменский индустриальный университет (Тюмень, 2016); Межд. науч.-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи» – Пенза (Пенза, 2017).

Публикации. Основные результаты работы опубликованы в 18 научных работах, в том числе 7 статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и Министерстве образования и науки Российской Федерации; в материалах 10 международных и республиканских конференций и получен 1 малый патент Республики Таджикистан ТД № 793 на составы разработанных сплавов.

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись, изложенную на 146 страницах компьютерного набора и состоит из введения, трёх глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Работа иллюстрирована 73 рисунками и содержит 43 таблиц. Список литературы состоит из 120 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)

1.1. Коррозионная стойкость цинка и его сплавов, в кислых, нейтральных и щелочных средах

Цинк-алюминиевые сплавы (в литом состоянии) с большим содержанием алюминия обладают плохой коррозионной устойчивостью в морской воде. Скорость коррозии цинка резко повышается при контакте его с более электроположительными металлами, поэтому в технике цинк применяется в качестве протектора и покрытий для всех более благородных металлов, за исключением свинца. Следует отметить, что в зависимости от состава электролита может произойти перераспределение потенциалов. В частности, в среде морской воды цинк является протектором для алюминия и его сплавов, хотя по ряду напряжений алюминий является менее благородным, чем цинк [1-3].

Авторами [24-26] установлены общие закономерности структурных изменений твердых растворов при термической обработке. Отсюда, можно выяснить, что легирование алюминиевого сплава цинком облагораживает электродный потенциал твердых растворов, если не разрушается пассивная окисная плёнка. Зависимость изменения электродного потенциала Al-Zn сплавов в растворе NaCl от температуры отжига и химического состава характеризуются кривым, представленные на рисунке 1.1 [26].

Даже присутствие 1%Zn в алюминиевом сплаве считаются достаточным, чтобы получить анодный сплав по взаимоотношению с чистым алюминием. Степень склонности к межкристаллитной коррозии алюминиево-цинковым сплавам возрастает с ростом концентрации цинка в данном сплаве [27-30].

Авторы [31] исследовали коррозионностойкость сплавов алюминия с цинком в растворе (2N) NaOH и далее в растворе (0.8N) HCl. Полученные ими опытные данные по характеристике коррозионностойкости данных сплавов в зависимости от среде растворов и состава сплавов представлены видом кривых, которые показаны на рисунке 1.2.

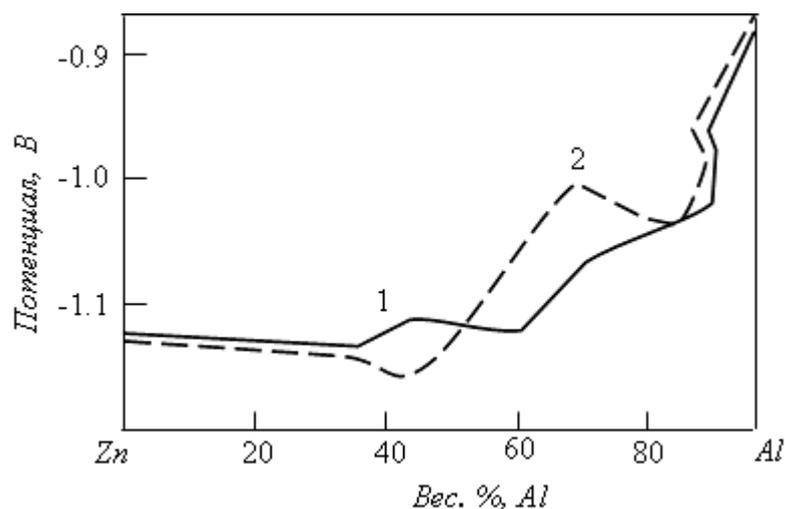


Рисунок 1.1 – Зависимость изменения электродного потенциала Al-Zn сплавов, в 3% растворе NaCl, от температуры отжига и состава сплавов:

1 – отжиг при 375⁰C; 2 – при 200⁰C [26].

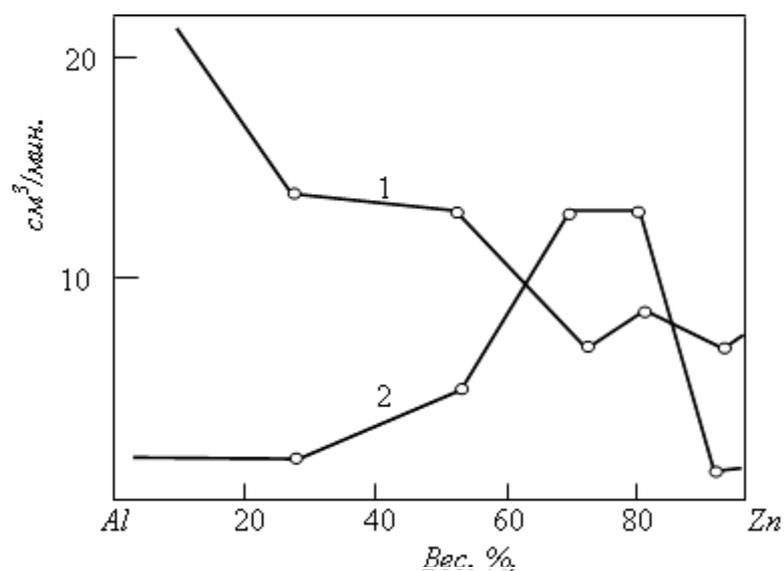


Рисунок 1.2 – Коррозионностойкость Al-Zn сплавов в растворе (0.8N, кривая – 1) HCl и в растворе (2N, кривая – 2) NaOH [31].

Авторами [31] определены интенсивность коррозии относительно по содержанию выделившегося водорода. Исследованиям подвергались отожженные сплавы при 220⁰C и 12 часов времени, соответственно в водороде. Кривые исследования показывают максимальной коррозионностойкостью составов эвтектических или доэвтектических сплавов на основе Zn в данных растворах.

Возрастание содержания цинка непременно (до 75%) в исследованных сплавах порождает непрерывное повышение их коррозионностойкостью в растворе (0.8N) HCl. Дальнейшее увеличение добавок цинка (до 84%) сопровождается некоторым понижением коррозионностойкостью сплавов и при росте цинка (до 95%) коррозионностойкость сплавов превышает до максимума (рисунок 1.2).

При исследовании данных сплавов в растворе (2N) NaOH наблюдается другой характер изменения коррозионностойкости образцы сплавов. Повышение концентрации цинка (до 25%) не изменяет коррозионностойкости алюминия. Дальнейшее увеличение концентрации цинка усиливает коррозию сплавов. Следовательно, величины минимальной коррозионностойкостью в исследованном растворе относятся сплавам с добавками (65-80%) цинка. Далее коррозионностойкость сплавов несколько растёт и при концентрации приблизительно 95% цинка достигает величины максимума (рисунок 1.2) [31].

Коррозионным исследованием сплавов цинка с 50 и 60% алюминия в растворе (3%) NaCl обнаружены белые продукты. При пониженной скорости охлаждения наблюдалось рост привеса сплава Zn50Al. Значения привеса для закалённого сплава в воде составляет 70 г/м^2 , а для охлажденного сплава равняется 145 г/м^2 , соответственно при скоростях 21.6 и 1.21 к/с. В случае со сплавом Zn60Al привес образца практически не зависит от различных режимов термообработки и составляет около 100 г/м^2 [31].

Согласно исследованиям [32] при стабильной (0.1 мас.%) концентрации щелочноземельного металла и при изменяющейся добавками (0.01÷6.0 мас.%) цинка в сплаве системы Al-Zn-Sr показано некоторому изменению стационарного потенциала коррозии. Стационарный потенциал коррозии изменяется для сплавов Al-Zn-Sr в диапазоне погрешности эксперимента. Наблюдается сдвиг потенциалов питтингообразования и репассивации сплавов в область отрицательных значений. Показано повышение значений плотности тока первоначальной пассивации для сплавов систем Al-Zn-Sr и Al-Zn-Ca в 3 и 1.5 раза, соответственно (таблица 1.1). Очевидно, полное совпадение значений данных потенциалов для указанных сплавов в растворе (3%) NaCl не подвергаются процессом репассивации [32].

Таблица 1.1 – Характеристики электрохимических свойств сплавов Al-Zn-Ca (числитель) и Al-Zn-Sr(знаменатель) ($v_{\text{разв. пот.}} = 10 \text{ мВ/с}$) [32]

Содержание Zn и Ca(Sr) в Al, мас.%(Al-остальное)		Электрохимические свойства						
		$-E_{\text{стац.}}$	$-E_{\text{н.п.}}$	$-E_{\text{п.п.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{н.п.}}$	$i_{\text{п.п.}}$
Ca (Sr)	Zn	В					мА/см ²	
0.1	0.1	<u>0.875</u>	<u>1.33</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>0.82</u>	<u>0.30</u>
		0.901	1.35	1.20	0.870	0.871	0.41	0.26
0.1	2.0	<u>0.878</u>	<u>1.33</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>0.94</u>	<u>0.30</u>
		0.902	1.35	1.20	0.870	0.871	0.56	0.26
0.1	3.0	<u>0.896</u>	<u>1.35</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>0.98</u>	<u>0.30</u>
		0.907	1.35	1.20	0.870	0.871	0.82	0.28
0.1	4.0	<u>0.899</u>	<u>1.34</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>1.19</u>	<u>0.30</u>
		0.908	1.35	1.20	0.870	0.871	0.84	0.28
0.1	5.0	<u>0.906</u>	<u>1.35</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.821</u>	<u>1.33</u>	<u>0.30</u>
		0.910	1.35	1.20	0.900	0.901	0.86	0.28
0.1	6.0	<u>0.923</u>	<u>1.35</u>	<u>1.15</u>	<u>0.820</u>	<u>0.822</u>	<u>1.35</u>	<u>0.30</u>
		0.912	1.35	1.20	0.900	0.901	1.10	0.26
0.05	4.0	<u>0.900</u>	<u>1.37</u>	<u>1.15</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.02</u>	<u>0.30</u>
		0.904	1.35	1.20	0.900	0.901	0.84	0.36
0.15	4.0	<u>0.917</u>	<u>1.37</u>	<u>1.20</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.22</u>	<u>0.40</u>
		0.960	1.35	1.20	0.900	0.901	0.87	0.36
0.5	4.0	<u>0.979</u>	<u>1.37</u>	<u>1.20</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.34</u>	<u>0.40</u>
		0.962	1.34	1.20	0.900	0.901	1.05	0.36
1.0	4.0	<u>0.989</u>	<u>1.37</u>	<u>1.25</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.46</u>	<u>0.40</u>
		0.970	1.34	1.20	0.900	0.901	1.10	0.36
3.0	4.0	<u>1.025</u>	<u>1.37</u>	<u>1.25</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.50</u>	<u>0.40</u>
		0.975	1.34	1.20	0.900	0.901	1.23	0.40
5.0	4.0	<u>1.036</u>	<u>1.37</u>	<u>1.30</u>	<u>0.890</u>	<u>0.892</u>	<u>1.55</u>	<u>0.40</u>
		0.980	1.35	1.20	0.900	0.901	1.45	0.40

Следовательно, можно зафиксировать, что подобная зависимость также характерно и для групп сплавов, в которых добавок цинка (4 мас.%) оставалось неизменным, а содержания щелочноземельных металлов переменялась в пределах 0.05÷5.0%. Наиболее отрицательных значений потенциала коррозии приходится сплавам, содержащим кальцием (таблица 1.1) [32].

При максимальном содержании ЩЗМ (5.0 мас.%) сплавы с кальцием имеют потенциал (-1.036) В, тогда как сплавы, легированные стронцием – (-0.980) В. Плотность тока первоначальной пассивации выше у кальцийсодержащих сплавов, по сравнению сплавов со стронцием (таблица 1.1). Наиболее значительная концентрация кальция зарождает кристаллизацию фазы CaAl_4 в структуре кальцийсодержащих сплавов и, следовательно, повышению их возникающей коррозии [32].

Пассивное состояние нарушается при наличии в некоторых точках пробных потенциалов, и следовательно коррозия, которая появляется автокаталитически из-за не стабильности состава в вершине коррозионного питтинга, в итоге определяет механизм протекания питтинговой коррозии на поверхности Zn-Al сплавов [33-37]. Особенно, введение ЩЗМ (Sr, Ba и Ca) в Zn-Al сплаве приводит к увеличению потенциалов граничных питтинговой коррозии [38-40].

Сравнительный анализ изменение кинетики процесса коррозии групп сплавов от концентрация редкоземельных и щелочноземельных элементов, в средах электролита 0.03; 0.3 и 3%-ного NaCl представлены в таблицах 1.2-1.5. Видно, что кинетики протекания процесса коррозии сплавов Zn55Al и Zn5Al с ростом содержания микролегирующих элементов в различных средах электролита NaCl снижаются. С ростом доли ионов хлорида в растворе электролита NaCl, скорость коррозии несколько растёт для всех групп сплавов (таблицы 1.2-1.5) [15, 36, 41-62].

На основе результаты потенциостатического исследования анодного поведения Zn-Al сплавов с Be, Mg, ЩЗМ и РЗМ, которое проведено в средах 0.1; 0.01; 0.001н HCl, соответственно pH=1, 2, 3 и 3; 0.03; 0.3% NaCl (pH=7) и 0.1; 0.01; 0.001н NaOH, соответственно pH=12, 11, 10 (скорость развёртки $v=2\text{мВ/с}$)

Таблица 1.2 – Изменение кинетики протекания процесса коррозии Zn-Al сплава от добавки микролегирующих металлов, в растворе NaCl [15, 36]

легирующий металл сплава Zn5Al	Скорость коррозии (К, г/м ² · ч)									
	0.03%					3%				
	Добавки металла, мас. %									
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.0	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 1.3 – Изменение кинетики протекания процесса коррозии Zn-Al сплава от добавки микролегирующих элементов, в растворе NaCl [15, 36]

легирующий элемент сплава Zn55Al	Скорость коррозии (К, г/м ² · ч)									
	0.03%					3%				
	Добавки металла, мас. %									
	0.0	0.005	0.01	0.05	0.1	0.0	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	0.1496	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

Таблица 1.4 – Изменение кинетики протекания процесса коррозии Zn-Al сплава от добавки микролегирующих элементов, в растворе NaCl [15, 36]

Легирующий элемент сплава Zn5Al	Скорость коррозии (K, г/м ² · ч)									
	0.03%					3%				
	Добавки металла, мас. %									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
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
Ce	-	0.47	0.44	0.41	0.56	-	0.56	0.51	0.48	0.63
Pr	-	0.52	0.48	0.46	0.61	-	0.60	0.57	0.55	0.69
Nd	-	0.55	0.52	0.50	0.67	-	0.62	0.58	0.57	0.75

Таблица 1.5 – Изменение кинетики протекания процесса коррозии Zn-Al сплава от добавки микролегирующих элементов, в растворе NaCl [15, 36]

Легирующий элемент сплава Zn55Al	Скорость коррозии (K, г/м ² · ч)									
	0.03%					3%				
	Добавки металла, мас. %									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.220	-	-	-	-	0.271	-	-	-	-
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
Ce	-	0.146	0.124	0.103	0.154	-	0.161	0.139	0.117	0.183
Pr	-	0.154	0.132	0.110	0.161	-	0.168	0.146	0.124	0.197
Nd	-	0.161	0.139	0.117	0.168	-	0.176	0.154	0.132	0.197

на потенциостате ПИ-50.1.1, авторы [41-62] анализируя, отметили:

- зависимость потенциала свободной коррозии во времени Zn-Al сплавов, легированных редкоземельными элементами, так и для сплавов с ЦЗМ (Ca, Sr, Ba), исследованных в различных средах показало, что для указанных групп сплавов характерно сдвиг данного потенциала в область положительных значений [43-50];
- добавки Be, Mg, РЗМ и ЦЗМ в пределах 0.005÷0.05% смещают электрохимических потенциалов сплавов Zn55Al и Zn5Al в сторону положительных значений. Тем не менее, большие добавки до 0.5% легирующего металла в сплавах сдвигает электрохимических потенциалов в сторону отрицательных величин, соответственно в исследованных средах [45-55];
- проведенным коррозионным исследованием установлено, что потенциодинамические анодные ветви кривых 2-4 исследованных сплавов с добавками вводимых микролегирующих элементов 0.005÷0.05% смещаются в сторону положительные величины электрохимического потенциала при сравнении с кривым 1 указанного для цинк-алюминиевым сплавам, что подтверждает о снижении кинетики протекания процесса растворения анодных сплавов [43-58];
- зафиксированием коррозионного исследования микро- и макролегированных сплавов с участием щелочноземельных и редкоземельных элементов показано, что при росте содержания легирующего металла в сплаве отмечается гладкое понижение скорости коррозии, но при вводе большие добавки третьих компонентов в сплавах отмечается иное картины, то есть несколько растёт скорость электрохимической коррозии изученных сплавов Zn55Al и Zn5Al (таблицы 1.2-1.5, рисунки 1.3-1.8) [50-62];
- исследованием выявлено, что питтингоустойчивость сплавов увеличивается, то есть превосходное коррозионностойкость наблюдается в нейтральной среде NaCl, соответственно при эффективной воздействию стронция и скандия, поскольку им относятся минимальное значение скорость электрохимической коррозии [50-62].

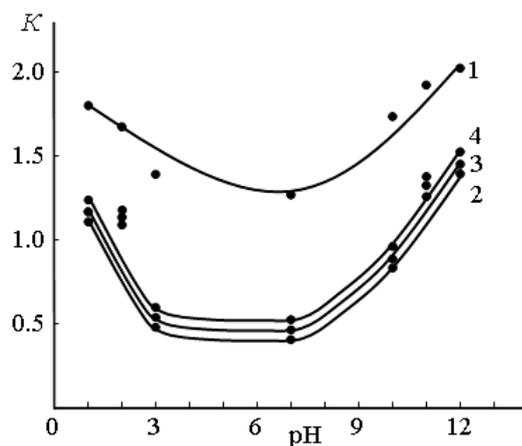


Рисунок 1.3 – Влияние pH среды на скорость ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) коррозии сплава Zn5Al (1) со скандием (2), иттрием (3) и эрбием (4) [50-62].

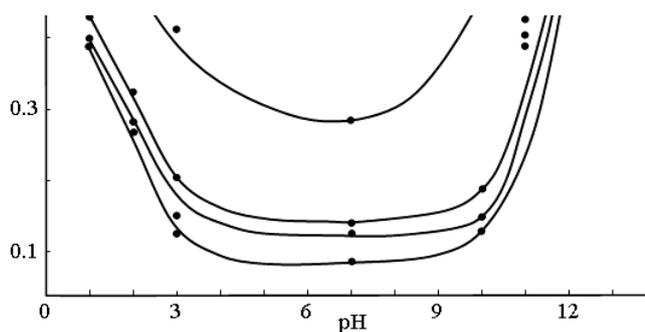


Рисунок 1.4 – Влияние pH среды на скорость ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) коррозии сплава Zn55Al (1) со скандием (2), иттрием (3) и эрбием (4) [50-62].

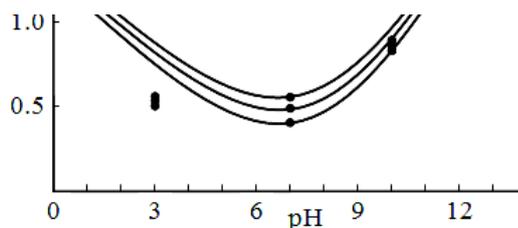


Рисунок 1.5 – Влияние pH среды на скорость ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) коррозии сплава Zn5Al (1) с церием (2), празеодимом (3) и неодимом (4) [50-62].

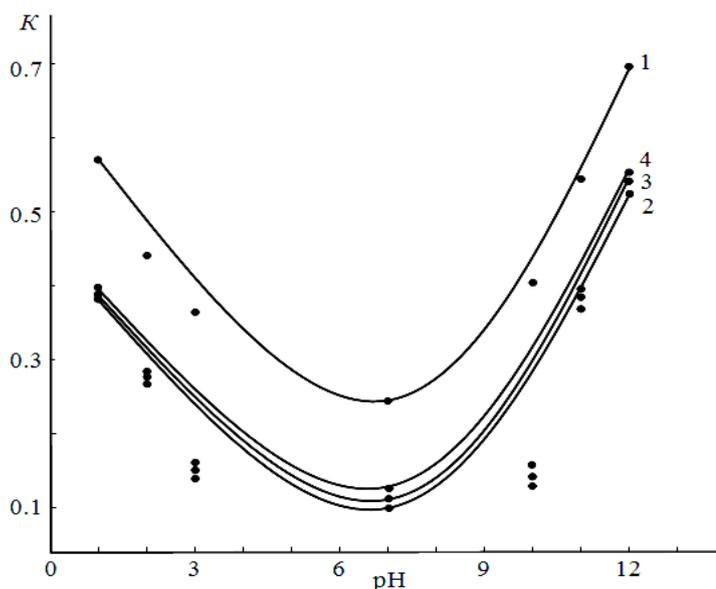


Рисунок 1.6 – Влияние pH среды на скорость ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) коррозии сплава Zn55Al (1) с церием (2), празеодимом (3) и неодимом (4) [50-62].

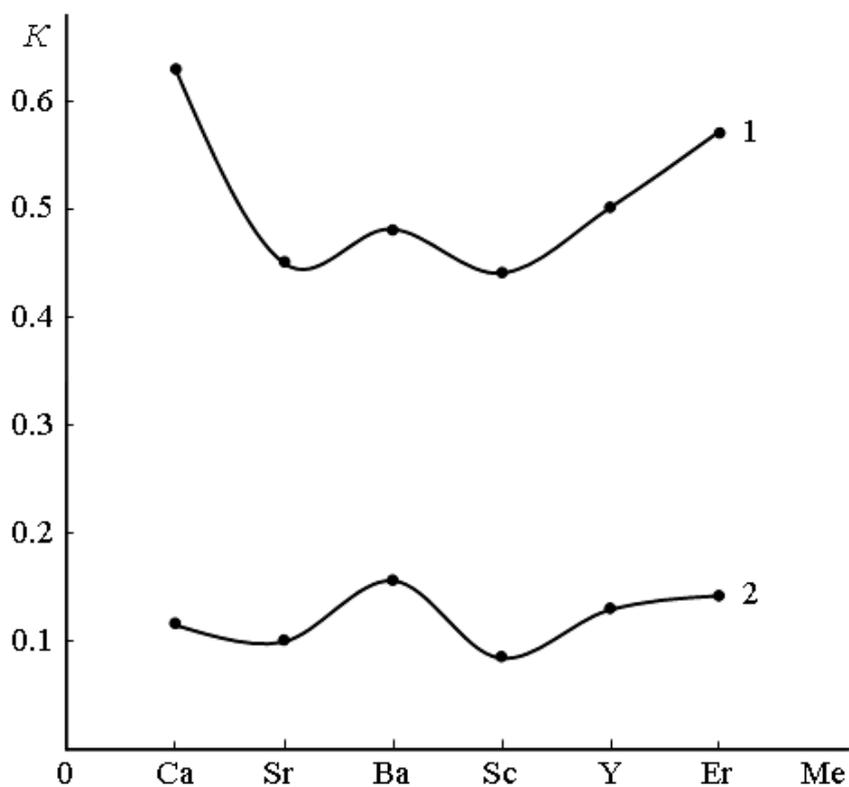


Рисунок 1.7 – Изменение скорость $K\cdot 10^{-3}$ ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) электрохимической коррозии сплавов Zn-5Al (1) и Zn-55Al (2) с элементами подгруппы кальция и иттрия, эрбия, скандия, в исследованной среде NaCl [50-62].

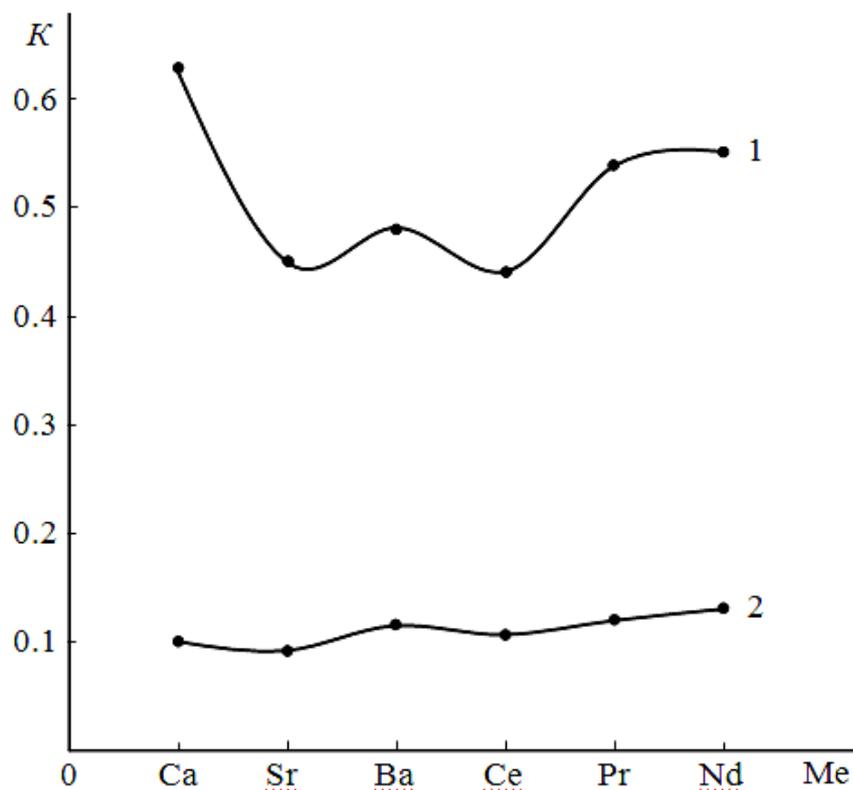


Рисунок 1.8 – Изменение скорость $K \cdot 10^{-3}$ (г·м⁻²·ч⁻¹) электрохимической коррозии сплавов Zn-5Al (1) и Zn-55Al (2) с элементами подгруппы церия и кальция, в исследованной среде NaCl [50-62].

В целом, можно выявить, что авторами [41-62] выполненные исследования сплавов Zn55Al и Zn5Al с указанными металлами (Mg, Be, Ba, Sr, Ca, Y, Sc, Er, Pr, Ce, Nd), в кислой HCl (pH=3), нейтральной NaCl (pH=7) и щелочной NaOH (pH=10) средах удостоверяет, что можно разработать новые составы коррозионноустойчивых анодных сплавов с предельной концентрации 0.005÷0.05% микролегирующего металла. Показатели скорость коррозии легированных Zn-Al сплавов в 1.5-3.0 раза меньше, чем базовых Zn-Al сплавов [41-62]. Разработанные авторами [41-62] новые сплавы на основе алюминия и цинка рекомендуются применять в качестве анодных покрытий и протекторов при анодной защите стальных конструкций, изделий и сооружения от безликового коррозионного разрушения.

1.2. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинка и его сплавов

Вопросы высокотемпературного окисления сплавов и интерметаллических соединений, особенно способы повышения их сопротивления к окислению являются наиболее важные аспекты высокотемпературного окисления. Эти вопросы чрезвычайно сложны и трудны, поскольку их круг очень широк и многообразен. Он включает явления адсорбции и катализа, процессы массопереноса и диффузии, тонкое строение оксидных пленок и дефекты их структуры, химическую термодинамику, механизм и кинетику окисления, диаграммы состояния систем металл (металлы) – кислород, испарение оксидов, механические свойства оксиды и т.д.

Окисление жидкого алюминия авторами [63-65] проводилось при температурах 1003, 1053 и 1103. В зависимости от изменения рост температуры и времени окисления отмечается привес массы образцов сплавов. Впервые 20 минут интенсивно протекает процесс окисления жидкого Al и приобретает прямолинейный вид. Параболический вид изображение на кривых процесса окисления связано с торможением кинетики окисления и формирования защитной окисной пленки на поверхности образцов сплавов, предположительно состоящего из Al_2O_3 . Зафиксированием протекания процесса окисления образцов сплавов, в длительности исследования наблюдаемой целый час отмечено, что привес удельной массы образцов не превышает при фиксировании времени окисления. Скорость окисления Al при 1103 и 1003K изменяется в интервале $2.78 \div 5.83 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$, в жидком состоянии. Величина энергия активации протекание окисления равняется 70.12 кДж/моль [64, 65].

Кинетика процесса протекания окисление сплавов алюминия с цинком авторами [64, 65] исследованы при различных температурах, результаты которых обобщены в таблице 1.6. Окисление сплава, содержащего 2.5%Zn изучали при 973 и 1073K. При указанных температурах наблюдается интенсивное окисление в течение 15-20 мин. и в дальнейшем затормаживается. Усиление окисление сменяется $2.22 \div 5.82 \cdot 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ [63-65].

Процесс окисления алюминиевого сплава с 5% цинком характеризуется протеканием согласно механизму соотношение между константой параболической скорости и концентрациями катионных и анионных вакансий. Такое рассмотрение позволяет подробнее по сравнению с первоначальным выводом (обсуждение результатов [63-65]) проанализировать перенос дефектов разных видов и соответствующий механизм роста оксидной плёнки.

Таблица 1.6 – Характеристики кинетических и энергетических параметров процесса протекания высокотемпературного окисления Al-Zn сплавов [65]

Состав Al-Zn сплавов, мас.%		Температура, К	Истинная скорость $K \cdot 10^{-6}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
Al	Zn			
100.0	0.0	1003	2.78	70.12
		1053	4.17	
		1103	5.83	
97.5	2.5	973	2.22	78.90
		1073	5.82	
95.0	5.0	973	5.0	84.13
		1023	6.67	
		1073	8.89	
92.5	7.5	1023	3.88	86.67
		1073	5.56	
		1123	12.50	
90.0	10.0	973	4.44	79.97
		1023	12.50	
		1073	13.53	
0.0	100	743	5.83	65.32
		793	9.16	
		1003	11.67	

Сплав, содержащий 7.5 мас.% Zn при температурах 1023, 1073 и 1173К, в жидком состоянии подвергался окислению, и к 25 минутам окисления прекращается. По касательным вычислены скорость окисления, показанным от нулевого координата к кривым и выполнена по формуле $K=g/s \cdot t$ равной 3.88, $5.56 \cdot 10^{-4}$ и $12.50 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ при T= 1023, 1073 и 1173К. Энергия активации данных сплавов, рассчитанная по углу наклона тангенса прямой зависимости $\lg-1/T$ составляет 86.67 кДж/моль [63-65].

Изученные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава, содержащего 10% Zn изображают рост скорости окисления и уменьшения энергия активации данных сплавов, следовательно, такая зависимость также наблюдается и для алюминиевых сплавов, содержащих до 7.5% цинка. При этом, реальная скорость окисления при 973К составляет $4.44 \cdot 10^{-4}$ и при 1073 и 1023К равняется $13.53 \cdot 10^{-4}$ и $12.50 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, соответственно [64, 65].

В результате проведенные исследования авторами построены изохроны окисления изученных сплавов, в общем виде надлежащие 10 и 25 минутам окисления исследованных сплавов Al-Zn, на примере добавки цинка в сплавах до 7.5 мас.%, соответственно при температуре до 1073К указывают на снижение окисляемость сплавов. Повышение содержания цинка в алюминиевом сплаве и рост температуры, наконец, приводит к росту скорости окисления исследованных сплавов [64, 65]. Видимо это связано с испарением цинка во времени протекания окисления при высоких соответствующих температур.

Авторы [63-65] для идентификации продуктов окисления сплавов .алюминий-цинк, в жидком состоянии использовали методы ИК-спектроскопии и РФ-анализа. РФА продуктов окисления подтверждает, что оксидная плёнка, образующаяся на поверхности исследуемого расплава: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$. Оксид – $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ сформируется и над расплавом, легированным 2.5 мас.% цинка, тогда, как основной доминирующий фазой, безусловно, является $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. С ростом содержания Zn в исходном сплаве в дальнейшем количество оксида указанного состава несколько растёт (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Фазовые составляющие продуктов при окислении сплавов алюминий-цинк, в жидком состоянии [65]

Состав исследованных сплавов, масс.%		Частоты ИКС, см ⁻¹	Фазовые, составляющие продукты окисления сплавов
Al	Zn		
100.0	0.0	455, 470, 525, 650, 790, 1100	α -Al ₂ O ₃
97.5	2.5	470, 525, 610, 650, 790, 1090	α -Al ₂ O ₃
92.5	7.5	430, 1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
90.0	10.0	455, 470, 490, 610, 650, 790, 1090	α -Al ₂ O ₃
0.0	100.0	430, 570, 1050, 1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
		170, 526, 610, 650, 810, 1090	α -Al ₂ O ₃
		430, 570, 1050, 1180, 1270	Zn ₄ Al ₂₂ O ₃₇
		420, 450, 715, 895, 980, 1380	ZnO

Таким образом, при окислении сплавов, соответственно в продуктах окисления не обнаружено: оксид цинка ZnO (таблица 1.7). При расшифровке продуктов окисления сплавов Al-Zn методом ИК-спектроскопии, поглощений, касающихся связям Zn-O также не обнаружено при исследованиях [63-65].

Для сравнения в таблицах 1.8-1.11 обобщены установленной величины энергия активации для Zn-Al сплавов с участием бериллия, магния, ЦЗМ и редкоземельными металлами. Установлено, что величины энергия активации снижается от скандия к эрбию, далее от Са к Ва. Данная зависимость также подтверждается изменением величины истинной скорости окисления исследованных сплавов, которые показаны на примере сплава Zn55Al, легированного по 0.01 мас.% РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, в зависимости от порядкового номера легирующего компонента (рисунки 1.9 и 1.10) [15, 36]. Добавки ЦЗ и РЗМ <0.5% безусловно приводит к росту привес массы оксида сплавов с малыми энергетическими затратами [66-81].

Таблица 1.8 – Изменение величины энергии активации процесса окисления сплавов в зависимости от температуры и содержания легирующего компонента в сплаве Zn5Al [15, 36]

Температура, К	Компонент сплава Zn5Al	Значения энергии активации, кДж/моль					
		Добавки металлов, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523	-	128.4					
573	Sc		169.8	172.1	175.6	167.6	144.6
623	Y		144.6	166.0	168.5	139.8	137.7
	Er		141.9	148.0	155.3	135.2	120.7
573		140.2					
598	Ca		96.6	72.2	63.2	36.5	29.0
623	Sr		97.2	74.6	64.8	39.8	31.5
	Ba		91.9	70.6	61.2	34.8	28.2

Таблица 1.9 – Изменение величины энергии активации процесса окисления сплавов в зависимости от температуры и содержания легирующего компонента в сплаве Zn55Al [15, 36]

Температура, К	Компонент сплава Zn55Al	Значения энергии активации, кДж/моль					
		Добавки металлов, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523		154.4					
573	Sc		183.8	186.3	194.4	182.8	174.4
623	Y		177.1	185.3	191.5	174.4	165.6
	Er		163.9	170.0	172.8	158.2	155.9
573		165.3					
598	Ca		139.4	112.3	92.3	77.8	60.2
623	Sr		145.3	118.4	102.5	82.9	65.5
	Ba		138.3	108.4	91.2	76.0	59.4

Таблица 1.10 – Сравнительная таблица изменения величины энергии активации процесса окисления сплавов в зависимости от температуры и содержания легирующего металла в сплаве Zn5Al [15, 36]

Температура, К	Компонент сплава Zn5Al	Значения энергии активации, кДж/моль					
		Добавки металлов, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523 573 623	-	128.4	-	-	-	-	-
	Ce	-	166.0	170.3	173.4	163.6	142.9
	Pr	-	150.1	160.2	162.6	144.1	138.9
	Nd	-	147.3	156.0	159.3	136.0	133.9
573 598 623	-	140.2	-	-	-	-	-
	Be	-	100.6	78.8	67.5	43.1	35.3
	Mg	-	98.1	76.6	66.7	41.8	32.4
	Ca	-	96.6	72.2	63.2	36.5	29.0
	Sr	-	97.2	74.6	64.8	39.8	31.5
	Ba	-	91.9	70.6	61.2	34.8	28.2

Таблица 1.11 – Сравнительная таблица изменения величины энергии активации процесса окисления сплавов в зависимости от температуры и содержания легирующего металла в сплаве Zn55Al

Температура, К	Компонент сплава Zn55Al	Значения энергии активации, кДж/моль					
		Добавки металлов, мас.%					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523 573 623	-	154.4	-	-	-	-	-
	Ce	-	180.5	186.0	192.5	175.2	168.4
	Pr	-	176.2	180.9	190.9	170.0	164.5
	Nd	-	171.9	177.5	188.0	162.0	160.0
573 598 623	-	165.3	-	-	-	-	-
	Be	-	149.4	123.6	104.3	87.6	68.9
	Mg	-	143.3	115.1	96.6	81.8	64.7
	Ca	-	139.4	112.3	92.3	77.8	60.2
	Sr	-	145.3	118.4	102.5	82.9	65.5
	Ba	-	138.3	108.4	91.2	76.0	59.4

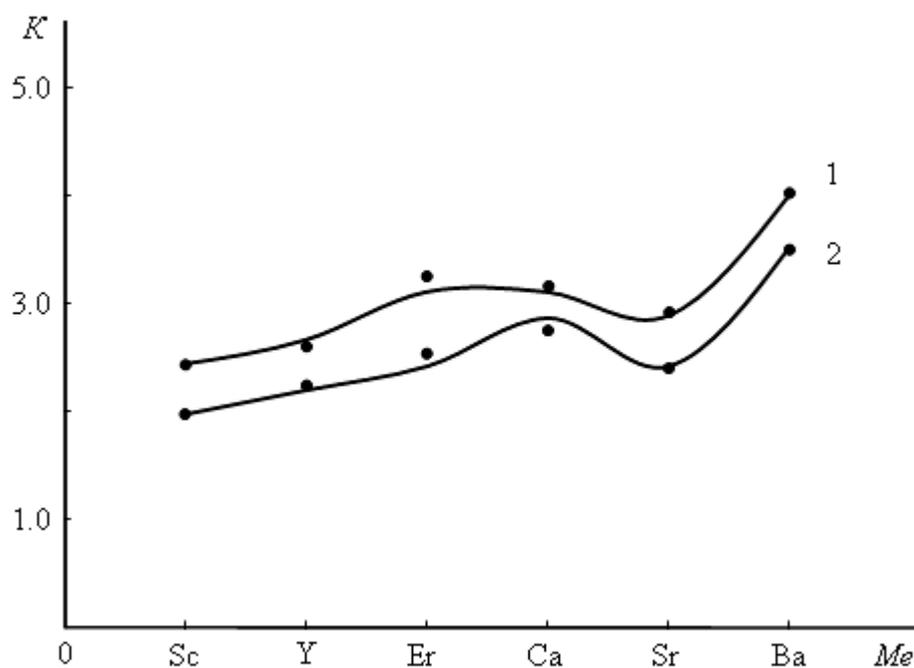


Рисунок 1.9 – Сравнение изменения средней скорости процесса окисления сплавов в зависимости от порядкового номера легирующего металла (по 0.01 мас.%) в сплавах систем Zn5Al(1) и Zn55Al(2) [15, 36].

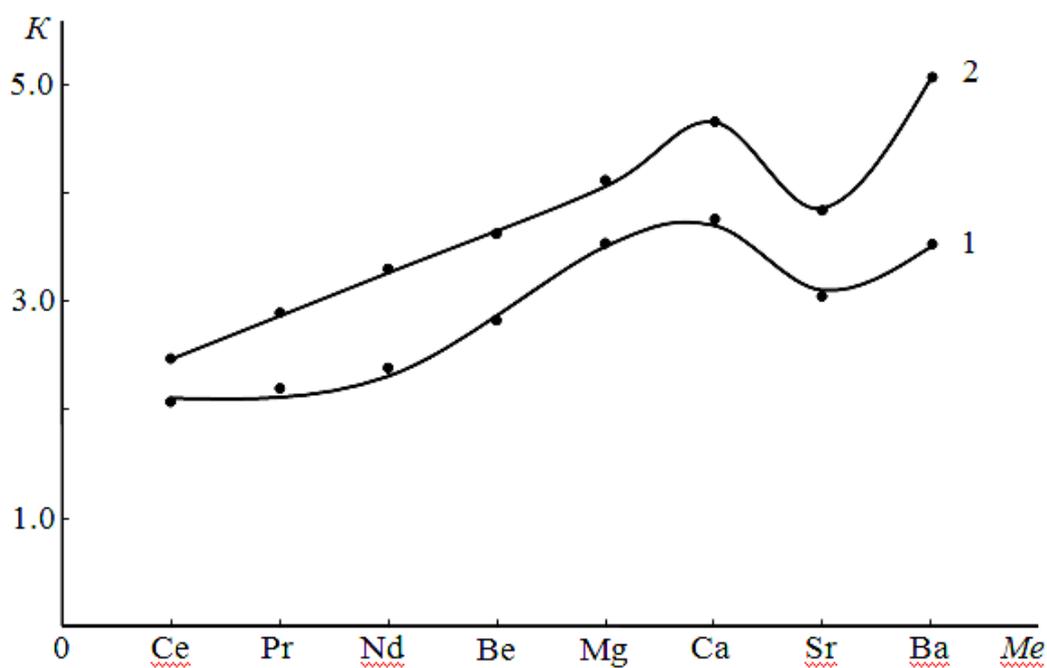


Рисунок 1.10 – Сравнение изменения средней скорости процесса окисления сплавов в зависимости от порядкового номера легирующего металла (по 0.01 мас.%) в сплавах систем Zn5Al(1) и Zn55Al(2) [15, 36].

Изучено коррозионное поведение Al-Zn сплавов (добавки цинка до 7%) в 3%-ном растворе NaCl. Выявлено, что рост добавки Zn в Al способствуют смещения стационарного потенциала коррозии в область отрицательных величин, аналогично смещаются также $E_{п.о.}$ и $E_{рп.}$. Наиболее стабильным и воспроизводимыми величинами являются $E_{н.п.}$ и $E_{п.п.}$ [66-78].

Для изучения кинетики процесса формирования окисной пленки на поверхности Al-Zn сплавов авторами [63-65] были избраны сплавы, содержащие цинка в количестве от 0.005 до 2.5 мас.%. Фиксированием изменения стационарного потенциала коррозии данных сплавов в 3%-ном растворе NaCl, в длительности 2-х часов, показано смещение данного потенциала в сторону положительных значений, что объясняется именно формированием защитной окисной пленки на поверхности исследуемых сплавов, что маловажно зависит от химсостава и этот процесс непременно заканчивается к 35-40 минутам (таблица 1.12).

Таблица 1.12 – Временная зависимость изменения стационарного потенциала коррозии Al-Zn сплавов, в 3%-ном растворе NaCl [65]

Время выдержки сплавов, минут	добавки цинка в алюминии, мас.%			
	0.005	0.05	0.10	2.50
0.5	1.100	1.120	1.146	1.200
1.0	1.082	1.097	1.121	1.160
5.0	1.069	1.080	1.102	1.140
10	1.056	1.067	1.086	1.124
20	1.045	1.056	1.072	1.110
30	1.037	1.048	1.060	1.092
40	1.028	1.042	1.056	1.085
50	1.024	1.038	1.050	1.081
60	1.022	1.036	1.048	1.078

Авторами [63-65] исследован сплав на основе алюминия (99.7%) с добавкой цинка. Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные

кривые снимали при скорости смещения потенциала $5 \cdot 10^{-4}$ В/с в деаэрированном и аэрированном растворах 3%-ного NaCl. Деаэрацию раствора осуществляли азотом высокой чистоты в течение 30 минут.

Влияние цинка на анодные поляризационные кривые алюминия в деаэрированном 1М растворе NaCl (pH=3) при $t=40^{\circ}\text{C}$ приведено в работе [1, 37], в виде зависимости потенциала (мВ) от плотности тока ($\text{мкА}/\text{см}^2$). Для кривых алюминиевых сплавов, легированных 0.25 и 0.50%Zn характерно наличие двух потенциалов, более положительный из которых соответствует зарождению локального растворения, а более отрицательный – быстро развивающейся равномерной коррозии.

Исследование сплавов системы алюминий-цинк авторами работ [1, 37] осуществлено для установления коэффициентов дифференц-эффекта при добавке цинка до 85% (таблица 1.13).

Анодная кривая сплава Al-Zn (0.75%) по форме аналогична кривой чистого алюминия, но располагалась в более узкой области потенциалов [37]. При увеличении содержания Zn в Al потери массы образцов после испытаний погружением возрастали и в растворе 1м NaCl (pH 8) при $t=40^{\circ}\text{C}$ составляли:

Zn, %	0	0.25	0.50	0.70
ΔM , $\text{мг}/\text{см}^2$	0.14	0.16	0.18	0.28

При подкислении раствора до pH-3 потери массы алюминия оставались в тех же пределах, что и при pH-8, и только при содержании 0.7% достигали $0.33 \text{ мг}/\text{см}^2$ [1, 37].

На этой системе Al-Zn сплавов отработывалась методика проведение исследования и устанавливалась степень точности опыта. Установленные данные по трём выполненным экспериментам, показали, что погрешность опыта не превысит 5% [1, 37].

Поляризационные кривые исследованных сплавов указывают, что в связи с лёгким катодной поляризуемостью алюминиевых сплавов электрохимические потенциалы устанавливается приблизительно на уровне электродного потенциала цинка. Таким образом, из поляризационных кривых фактически наблюдается, что

скорости коррозии исследуемых сплавов устанавливается площадью поверхности, захваченной цинком, что подтверждается анализом зависимости скорости коррозии сплавов от объемной концентрации цинка [1, 37].

Таблица 1.13 – КПИ сплавов алюминий-цинк во время работе пары протектор:сталь (1:50) за 600ч, в среде морской воды [37]

Zn, мас.%	кол-во электродов, А·ч/г	внешний ток, А/м ²	потеря массы, г.	скорость коррозии, г/м ² ·ч	скорость коррозии, А/м ²	КПИ, %
5.0	792	1.32	0.0987	0.458	1.316	96.0
	942	1.57	0.1246	0.577	1.658	94.7
	870	1.116	0.0904	0.450	1.293	86.3
25.0	680	1.088	0.1240	0.537	1.311	83.0
	604	0.966	0.1314	0.570	1.732	56.1
	971	1.554	0.1597	0.853	2.083	74.6
31.6	850	1.416	0.2023	0.940	2.161	65.5
	954	1.590	0.2066	0.9565	2.199	72.3
	1227	2.045	0.2673	1.2375	2.845	71.9
50.0	768	1.2288	0.2050	0.937	1.781	67.0
	909	1.454	0.1967	1.090	2.071	70.2
	809	1.294	0.2356	1.080	2.052	63.1
70.0	593	0.950	0.2556	1.137	1.669	56.9
	571	1.075	0.2504	1.084	1.591	67.6
	464	0.7435	0.2294	0.920	1.350	55.1
83.0	388	0.622	0.2541	0.994	1.180	52.7
	441	0.7067	0.2524	0.988	1.173	60.2
	427	0.6840	0.2604	1.018	1.208	56.6

Изучение коэффициента дифференц-эффекта выполнено как при гальваностатических испытаний, так и при работе гальванопар [1]. Данный коэффициент КДЭ для чистого Al и Al-Zn сплава оказался отрицательным и составлял 5%, соответствующий КПИ металла находился в пределах 94-99% (таблица 1.14) [37].

Таблица 1.14 – Значения КПИ и КДЭ сплавов алюминий-цинк в 3%-ном NaCl
(количество пропущенного электричества 0.144 А·ч/м²) [37]

состав сплава, мас.%	время опыта, ч.	плотность тока, А/м ²	потеря массы, г/м ² ч	I, а/м ²	i _c , а/м ²	КПИ, %	КДЭ, %
Al	96	0	0.0118	-	0.0352	-	-
	96	0	0.0157	-	0.0468	-	-
	96	1.5	0.548	1.634	0.134	91.8	-5.8
	96	1.5	0.545	1.625	0.125	92.3	-5.98
Al	48	3.0	1.081	3.220	0.220	93.2	-6.16
	48	3.0	1.107	3.300	0.300	90.9	-8.44
	24	6.0	2.130	6.350	0.350	94.5	-5.05
	24	6.0	2.109	6.290	0.290	95.4	-4.24
	96	0	0.1017	-	0.2921	-	-
	96	1.5	0.719	2.065	0.565	72.6	-18.20
	96	1.5	0.688	1.976	0.476	75.9	-30.86
Al-5Zn	48	3.0	1.344	3.861	0.861	81.96	-18.96
	48	3.0	1.387	3.697	0.697	81.30	-22.71
	24	6.0	2.325	6.679	0.679	94.78	-11.05
	24	6.0	2.386	6.769	0.769	88.88	-7.95
	96	0	0.4069	-	0.7731	-	-
	96	1.5	1.296	2.462	0.962	60.8	-16.50
	96	1.5	1.486	2.728	1.228	54.9	-30.30
Al-50Zn	48	3.0	2.563	4.872	1.872	61.57	-36.6
	48	3.0	2.560	4.866	1.860	61.65	-38.4
	24	6.0	4.709	8.952	2.950	67.02	-37.3
	24	6.0	4.980	9.460	3.46	63.42	-44.8
	24	6.0	4.709	8.952	2.950	67.02	-37.3
	24	6.0	4.980	9.460	3.46	63.41	-44.7

Повышение содержания Zn в Al значительно приводит к сдвигу стационарного потенциала коррозии в сторону отрицательных значений. Данный потенциал коррозии Al-Zn сплавов маловажно отличаются взаимно. При росте добавки цинка в алюминиевом сплаве также наблюдается сдвиг электрохимических потенциалов репассивации и питтингообразования в сторону отрицательных величин (таблица 1.15) [37, 65].

Таблица 1.15 – Анодные характеристики сплавов системы Al-Zn [37, 65]

Содержание Zn в Al, мас.%	Электрохимические потенциалы					Плотность тока	
	-E _{стац.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0	0.991	1.750	1.400	0.680	0.730	0.80	0.20
0.005	1.021	1.750	1.300	0.780	0.770	0.88	0.28
0.01	1.025	1.750	1.300	0.720	0.770	0.90	0.30
0.05	1.035	0.750	1.300	0.720	0.770	0.92	0.32
0.1	1.048	0.750	1.300	0.890	0.910	0.94	0.33
0.4	1.068	0.750	1.300	0.900	0.920	0.96	0.33
0.8	1.071	1.750	1.300	0.900	0.930	1.03	0.36
1.0	1.075	1.750	1.300	1.020	1.150	1.11	0.36
2.5	1.078	1.750	1.300	1.030	1.150	1.19	0.36
5	1.082	1.750	1.300	1.030	1.200	1.24	0.38
7	1.085	1.750	1.300	1.030	1.200	1.28	0.39

Для активации состава Zn-Al сплавов авторами [37, 63-65] были выбраны индий и галлий, как известные активирующие компоненты, что количество их добавок в исследованных сплавах составляло 0.005÷0.5 мас.% (таблица 1.16). При этом, добавки индия и галлия заметно сдвигают электрохимических потенциалов коррозии Al-Zn сплавов, в 3%-ном растворе NaCl. Если стационарного потенциала алюминиевого сплава с 1% цинком равен -1.274 В, то при добавке 0.5 мас.% Ga к этому сплаву оно составляет -1.319 В, а при добавке 0.5% In в данном сплаве, стационарный потенциал приобретает величину -1.323В.

Сдвиг указанного потенциала в области отрицательных значений сопровождается высоким усилением плотности электрического тока начало пассивации Al-Zn сплавов, как с Ga (0.52-1.36 мА/см²), так и с In (0.56-1.30 мА/см²), то есть легировании Al-Zn сплава индием и галлием не приводит к заметному росту плотности электрического тока при полной пассивации [37, 63-65].

Таблица 1.16 – Электрохимические потенциалы сплавов Al-Zn-In и Al-Zn-Ga, в 3%-ном растворе NaCl [37, 65]

Состав сплавов (Al- остальное), масс.%			Электрохимические потенциалы					
			-E _{ст.}	-E _{нп.}	-E _{по.}	-E _{рп.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
Zn	Ga	In	В				мА/см ²	
0.05	0.005	-	1.106	1.720	0.800	0.810	0.52	0.10
0.5	0.05	-	1.236	1.720	0.980	0.983	1.35	0.16
1.0	0.5	-	1.319	1.720	0.990	0.996	1.36	0.20
0.05	-	0.005	1.018	1.730	0.980	0.990	0.56	0.16
0.5	-	0.05	1.286	1.750	0.988	0.997	0.78	0.60
1.0	-	0.5	1.323	1.770	0.998	0.999	1.30	0.64
Al			1.274	1.750	0.680	0.730	0.80	0.20
Al+0.05 мас.% Zn			1.275	1.750	0.720	0.770	0.92	0.32
Al+1.0 мас.% Zn			1.275	1.750	1.020	1.150	1.11	0.36

Таким образом, в опытах [1, 37] анодного растворения алюминиево-цинковых сплавов установлено, что коэффициент ОРЭ (отрицательный дифференциальный эффект) составляет 10-15%. С ростом содержания цинка (до 50%) наблюдается повышение ОРЭ до 40%. Анализом зависимости скорости электрохимической коррозии от содержания легирующего компонента сплавов с превосходным отличием удельных весов (для Al-2.7 г/см³, а для Zn-7.14 г/см³) показано, что скорость электрохимической коррозии прямо пропорциональна объёмному проценту легирующего компонента, при этом массовый процент не позволяет выявить влияния добавляемого компонента.

1.3. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования

Защита металлических конструкций и изделия от коррозионного разрушения и создание новых коррозионностойких сплавных протекторов и покрытий имеют огромное народнохозяйственное значение. Успешное развитие техники неразрывно связано с необходимостью изыскания новых конструкционных материалов повышенной коррозионной стойкости и коренного усовершенствования методов защиты от коррозии. Таким образом, коррозионная стойкость Zn и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах окисной пленки, но в основном – от химического состава и структуры сплава и способа обработки поверхности конструкций.

Элементы основной подгруппы 2 и 3 группы периодической системы химических элементов и их сплавы находят весьма широкого применения в различных отраслях промышленности. Сплавы Zn и Al являются базой многих коррозионностойких сплавных протекторов и покрытий.

Анализ литературных данных показывают, что различные свойства Zn-Al сплавов с некоторыми элементами периодической таблицы исследованы, хотя данные сплавы могут использоваться при разработке покрытий на поверхности стальных конструкций и изделий из них. Данные о высокотемпературной и электрохимической коррозии сплавов Zn₅Al и Zn_{0.5}Al с галлием, индием и таллием практически отсутствуют в литературе.

Расширение областей использования сплавных протекторов и покрытий на основе цинка и алюминия, особенно в различных агрессивных коррозионных средах, требует комплексных исследований электрохимических свойств сплавов с участием ряд активных элементов периодической таблицы.

В общем, на основе вышесказанного можно выявить, что проведение экспериментальных исследований анодного поведения новых синтезируемых сплавов Zn_{0.5}Al и Zn₅Al, легированных галлием, индием и таллием, установление их коррозионных и электрохимических характеристик, предназначенных как анодных протекторов и покрытий для защиты от коррозии металлических конструкций и изделий, являются актуальной задачей и имеют фундаментально-прикладной характер.

ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов

Основой разработки новых сплавов на основе цинка и алюминия, улучшения их свойств и технологии производства является созревание фундаментальных металлургических проведение научных исследований наряду с решением практических задач. Важной круг интересов, прежде всего к легированным металлическим сплавам, обусловлен возможностью существенного улучшения или принципиального изменения эксплуатационных и технологических свойств различных материалов.

Для проведения исследования свойств и структуры сплавов в качестве объекта исследования применяли Zn – марки ХЧ, Al – марки А7, металлический таллий, галлий и индий марок Тl-00, Ga-00, In-00. Образцы исследуемых сплавов синтезировали в корундовых тиглях из Al_2O_3 в шахтной электрической печи типа СШОЛ в интервале температур 650–750 °С. Шихты из образцов синтезируемых сплавов взвешивали на весы марки АРВ-200 с достоверностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. После выдержки до нескольких минут при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали сплавов. Предварительно образцы сплавов очищали от сформировавшегося оксида перед исследованием. Химический состав указанных сплавов исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа на современном приборе SEM типа AIS2100 (Южная Корея), принцип работы описан в следующих работах [79, 80].

Выборочно, как пример на рисунках 2.1-2.4 представлено интенсивности рентгеноспектральных аналитических линий элементов Zn-Al сплавов с элементами подгруппы галлия. Результаты микрорентгеноспектрального анализа показывают соответствия заданных и полученных составы исследуемых сплавов. Точность определения содержания легирующего компонента (Ga, In, Tl) сплавов (Zn₅Al, Zn_{0.5}Al) составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины.

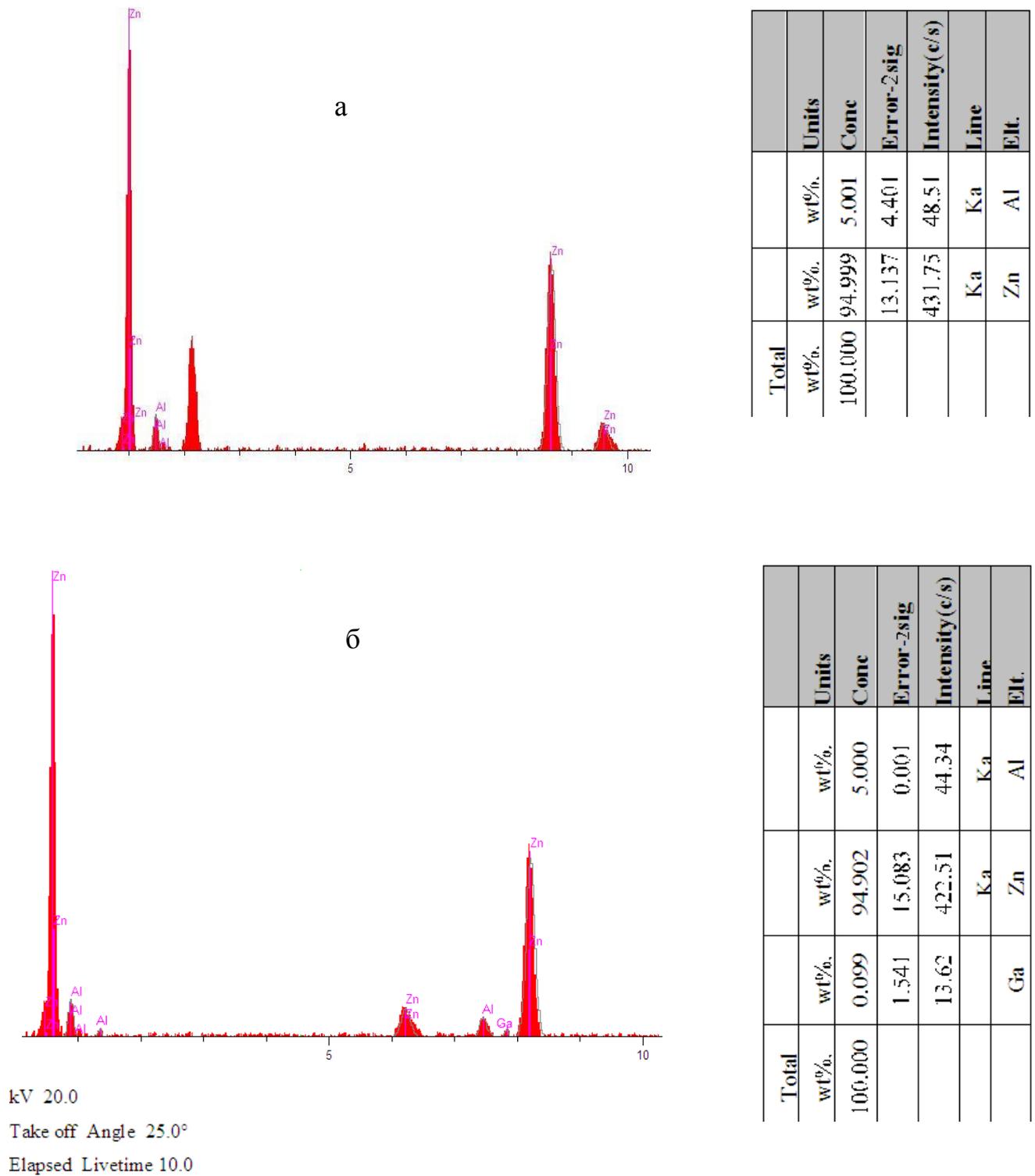
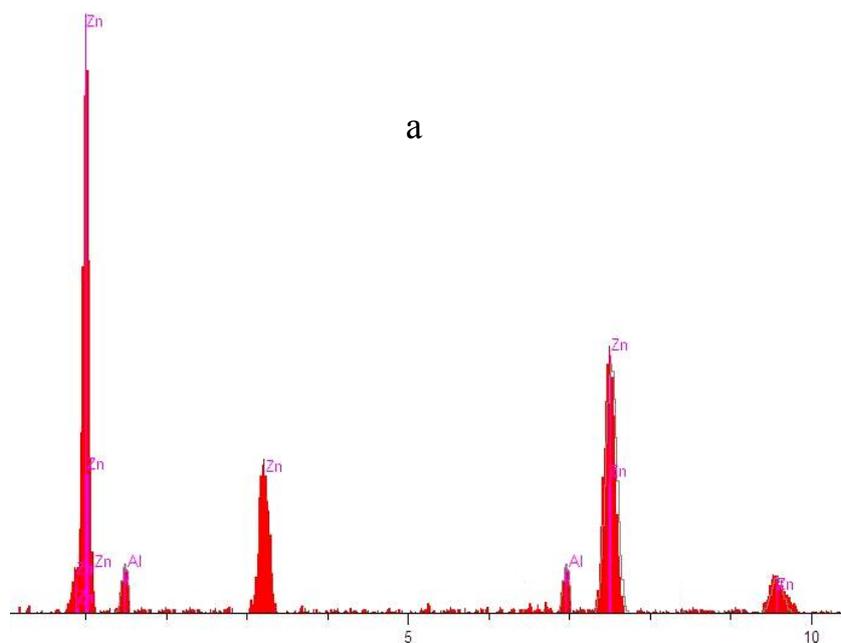
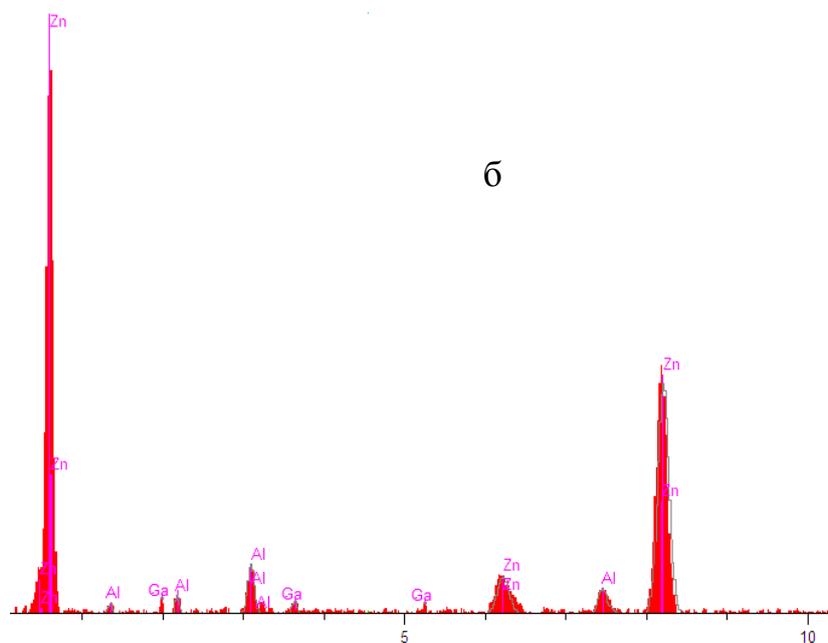


Рисунок 2.1 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов состава сплава Zn5Al (а) с 0.01 мас.% галлием (б).



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



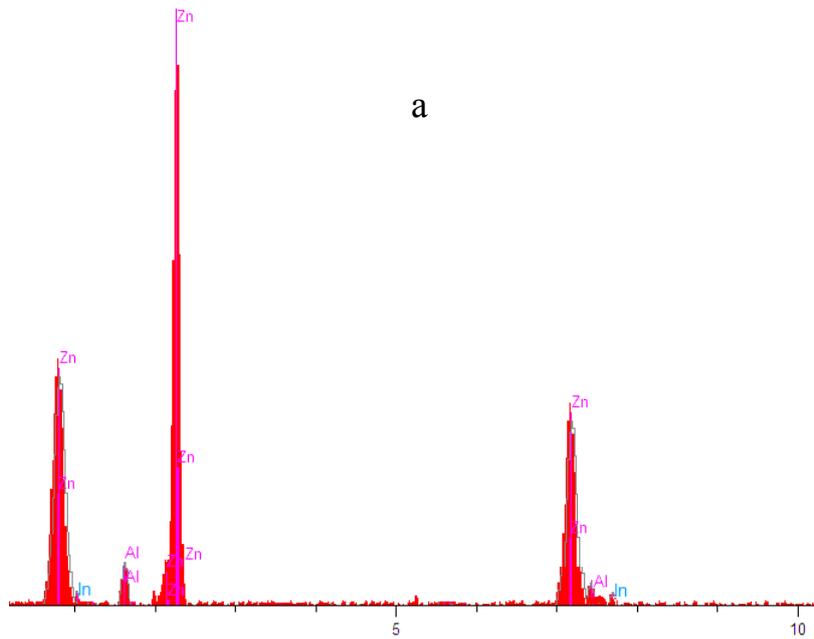
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	0.500	0.001	46.51	K α	Al
	wt%.	98.502	15.127	431.75	K α	Zn
	wt%.	0.998	1.832	13.74		Ga
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

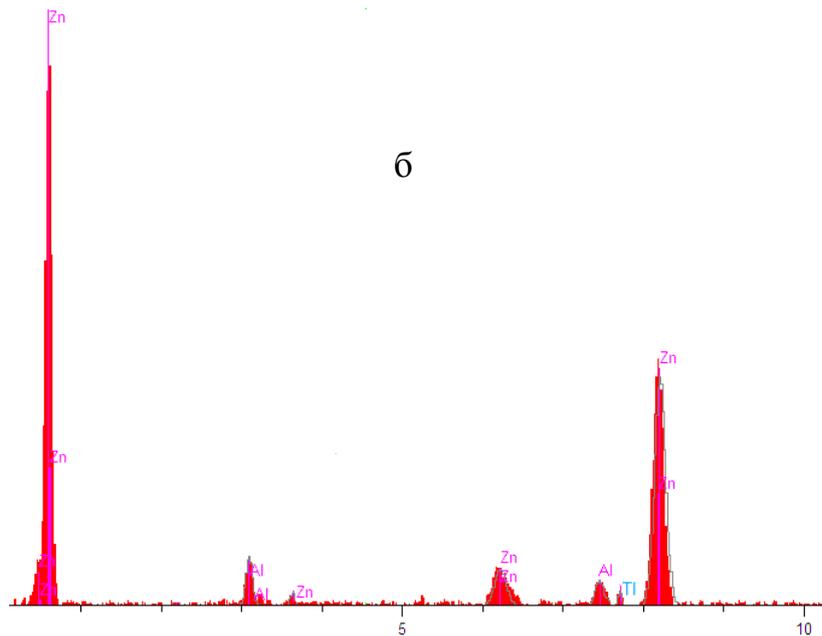
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.2 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов состава сплава Zn_{0.5}Al (а) с 1.0 мас.% галлием (б).



	Units	Cone	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	5.000	0.001	11.112	Ka	Al
	wt%.	94.950	7.353	327.14	Ka	Zn
	wt%.	0.050	0.001	7.55	Ka	In
Total	wt%.	100.000				



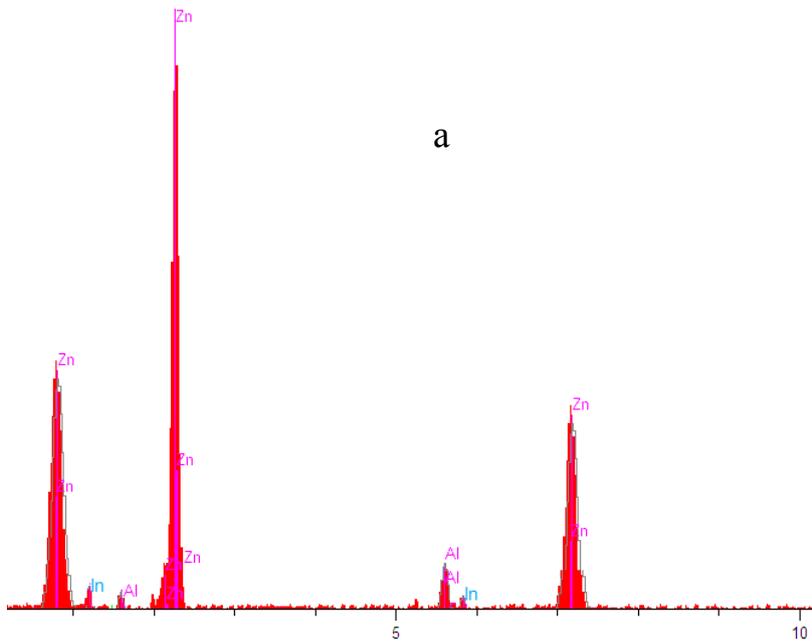
	Units	Cone	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	5.000	0.001	11.139	Ka	Al
	wt%.	94.951	12.101	498.88	Ka	Zn
	wt%.	0.049	2.568	8.93	Ka	Tl
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

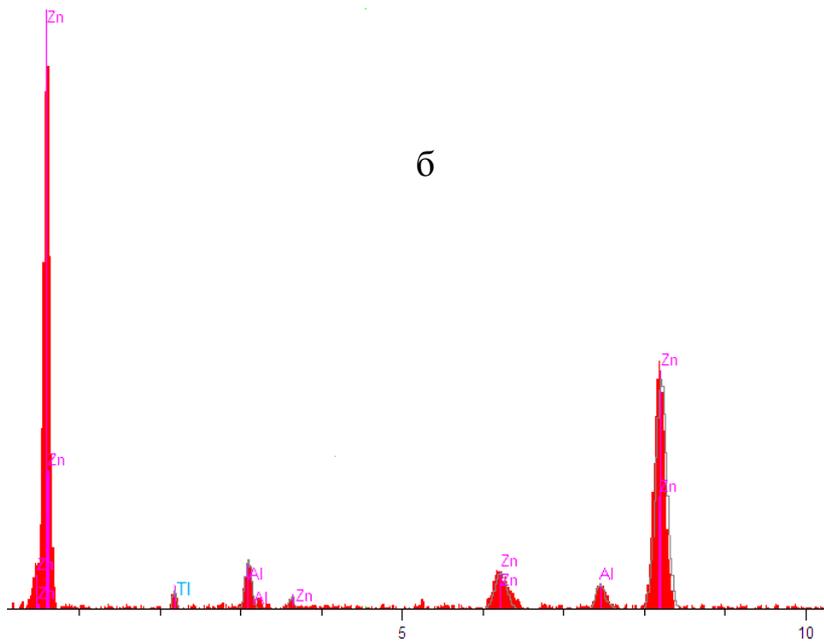
Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.3 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов состава сплава Zn5Al с 0.05 мас.% индием (а) и таллием (б).



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	0.500	0.001	15.256	Ka	Al
	wt%.	99.400	8.587	517.76	Ka	Zn
	wt%.	0.100	0.001	9.78	Ka	In
Total	wt%.	100.000				



	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	0.499	16.806	29.47	Ka	Al
	wt%.	99.404	19.688	578.98	Ka	Zn
	wt%.	0.097	3.104	8.65	Ka	Tl
Total	wt%.	100.000				

kV 20.0

Take off Angle 25.0°

Elapsed Livetime 10.0

Рисунок 2.4 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов состава сплава $Zn_{0.5}Al$ с 0.1 мас.% индием (а) и таллием (б).

2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Ускоренные темпы развития большинства отраслей промышленности, разработка современных технологических процессов, протекающих в агрессивных средах, применительно к литейным и промышленным материалам цинка и алюминия предъявляют очень высокие требования. В процессе эксплуатации различных изделий из стали и сплавов, вследствие электрохимического или химического взаимодействия их с окружающей средой происходит, безусловно, коррозия. Следовательно, нахождение причин коррозионной потери позволяет точно выбрать способ защиты стали и сплавов.

Разнообразие условий среды потребует обязательного использования массовых средств, для установления коррозионной стойкости в лабораторных и производственных испытаниях. Ускоренные лабораторные испытания проводят, чтобы за короткий срок получить данные, позволяющие оценить коррозионное поведение металла или сплава в естественных условиях в течение длительного времени. При этом нужно учитывать природу и свойства металлических материалов, состав и свойства среды, а также условия, в которых будет эксплуатироваться конструкция. Ускоренные лабораторные коррозионные испытания целесообразно использовать для получения сравнительных данных. Результаты коррозионных исследований должны предоставить возможность предвидеть и выявить коррозионное поведение различных сплавов в различных промышленных условиях.

Таким образом, одними из наиболее важных и точных методов лабораторных коррозионных исследований являются электрохимические. Чаще всего исследуется изменение потенциала сплава в определенной коррозионной среде в зависимости от времени. Более полную картину коррозионного процесса дают поляризационные кривые, по которым судят о поляризуемости исследуемого сплава, о роли катодных и анодных реакций и влиянии внутренних и внешних факторов на коррозионный процесс [81, 82]. Особенно важное место занимают поляризационные измерения при исследовании пассивирующихся систем. Отсюда, можно выявить, что

потенциостатические методы поляризации в равной мере пригодны для изучения электродных реакций, для которых существует однозначная зависимость между поляризующим током и потенциалом. В некоторых случаях (например, при наступлении пассивного состояния) такой однозначной зависимости нет, и определенному значению плотности тока могут соответствовать несколько значений потенциала [83, 84]. В этом случае однозначно только ток зависит от потенциала, и для получения анодной поляризационной кривой во всем интервале потенциалов можно использовать лишь потенциостатический метод поляризации.

Прежде чем приступить к проведению коррозионных исследований, необходимо было приготовить образцы сплавов из выбранных металлов. Далее печи электрического сопротивления (типа СШОЛ) для синтеза сплавов разогревали до 750°C , затем расплавляли Zn и Al, следом добавили легирующие компоненты (Tl, In, Ga). Из синтезированных сплавов различного состава отливали в изложницу стержни 8×140 мм, нижняя часть, по которым покрывалась коррозионностойким лаком, чтобы получить равную площадь поверхности образцы сплава для коррозионных исследований. Поскольку исходное состояние поверхности электрода в разных случаях незначительно оказывает влияние на его коррозионном поведении, чем составы сплава и электролита и другие основные условия эксперимента, что соответственно выбор способа предварительной подготовки поверхности исследуемого электрода является одним из решающих и отнюдь не простых факторов при потенциостатических и других электрохимических измерениях. Для проведения исследований использовали хлорсеребряные и платиновые электроды.

Потенциостатическое исследование коррозионного поведения Zn-Al сплавов с галлием, индием и таллием, в потенциодинамическом режиме проводилось в среде 0.03, 0.3, 3% электролита NaCl (скорость развёртки $E=2\text{мВ/с}$) на потенциостате ПИ-50,1 принцип работы, которой описан в работах [15, 36, 37, 85]. Порядок последовательность операций согласно схематическому изображению по снятию поляризационной кривой представлено на примере сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, легированного 0.05 мас.% галлием (рисунок 2.5). Образцы сплавов потенциодинамически поляризовали в положительном

направлении от установленного стационарного потенциала, при погружении образцы в электролите, следом до резкого возрастания тока во времени питтингообразования (кривая I). Затем, образцы обратно поляризовали до величины $E=1400$ В, следом на поверхности образцы происходило подщелачивание слоя (кривые II, III). Снова, образцы поляризовали в положительном направлении (кривые IV) и получили поляризационные кривые исследованных сплавов (рисунок 2.5), затем по анодным кривым находили электрохимические потенциалы сплавов. Экстраполяция по катодным кривым проводилась $E=-1.400 \div -1.600$ В. Плотности электрического тока по коррозии сплавов рассчитали с использованием катодной кривой и тафелевского наклона прямой (b_k) [15, 36, 37, 85].

Для расчёта плотности тока по коррозии (i , A/m^2) использовали уравнений: $S=\pi r^2$; $i = I/S$, где: S – действующая поверхность образцов, m^2 ; I – сила электрического тока коррозии, А. Скорость коррозии есть функцией плотности тока коррозии, определяемой по формуле: $K = i_{корр.} \cdot k$, где k – численное электрохимический эквивалент, которого равно 1.22 г/А·час.

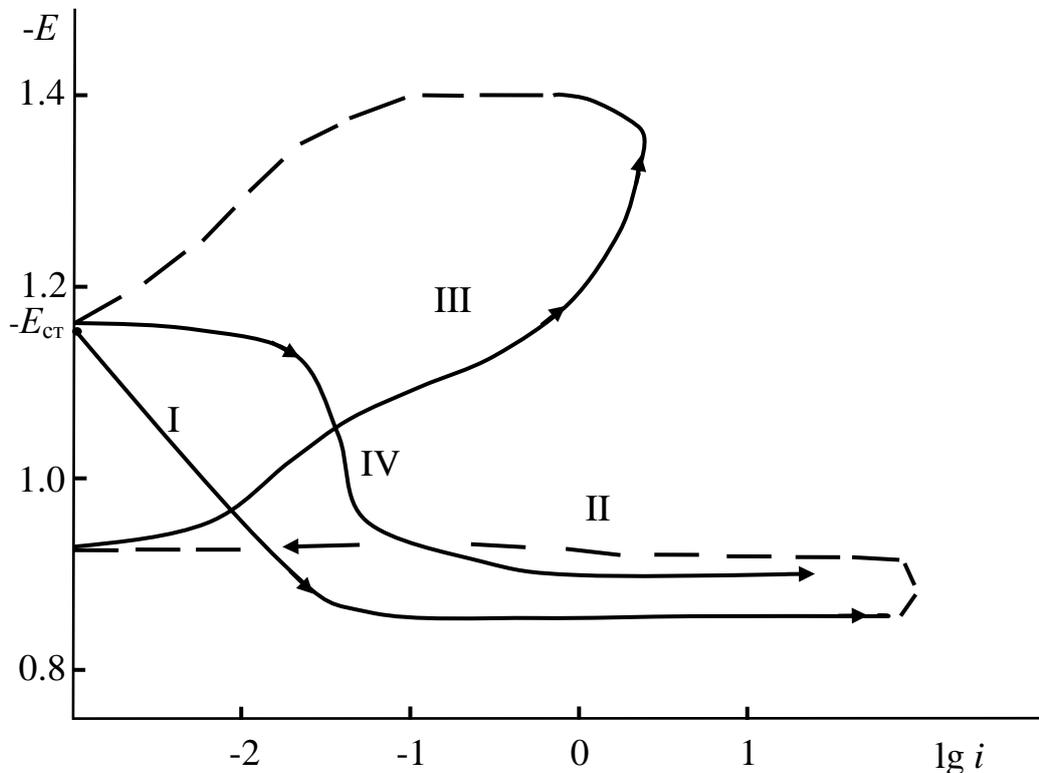


Рисунок 2.5 – Полная потенциодинамическая поляризационная (2мВ/с) кривая сплава Zn5Al, содержащего 0.1 мас.% галлия, в среде электролита 0.03% NaCl.

2.3. Влияние галлия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn5Al и Zn0.5Al [86-91]

Коррозия металлических материалов в большинстве случаев протекает по электрохимическому механизму, поэтому электрохимические методы широко используют при изучении коррозионных процессов. Наиболее часто измеряют электродные потенциалы и определяют поляризационные характеристики металлов и сплавов. Электродная реакция, протекающая в стационарных условиях, может контролироваться не только электрохимическими или другими активационными стадиями, но и транспортировкой реагентов. В последнем случае получить надежные сведения о строении межфазной границы, о механизме и кинетике разряда также удастся с помощью потенциостатических методов исследования. При изучении зависимости электрохимических параметров, например потенциала или тока от времени, либо при измерении сдвига по фазе между перенапряжением и плотностью тока можно найти величины активных и емкостных элементов эквивалентной электрической схемы, характеризующие свойства электрохимической системы, например потенциостатические (задают программу φ и регистрируют зависимость i от φ во времени t). Таким образом, установив стационарный потенциал коррозии в отсутствие тока во времени, затем можно исследовать коррозионное поведение сплавов.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с галлием проводилось в потенциодинамическом режиме ($v_{\text{разв.пот.}} = 2\text{ мВ/с}$) в 0.03; 0.3 и 3%-ном электролите NaCl.

Изменение стационарного потенциала ($E_{\text{св.кorr.}}$, х.с.э.) коррозии сплавов Zn0.5Al и Zn5Al с галлием во времени, в электролите NaCl различной среде в ходе исследования зафиксировали до 1 часа. Результаты показывают, что независимо от состава двойных сплавов, также с участием третьего компонента с различным содержанием в составе этих сплавов, исследуемый потенциал однозначно смещается в сторону положительных значений при часовой выдержке сплавов в различной среде NaCl. Наиболее смещение стационарного потенциала по мере формирования окисной пленки наблюдается впервые начало процесса

погружения образцы сплава в данном электролите. Добавки галлия к сплаву Zn0.5Al незначительно сдвигают его изменение потенциала свободной коррозии, соответственно в среде электролита 0.3%-ного NaCl. Увеличение концентрации галлия в сплаве Zn5Al значительно смещает исследуемого потенциала $E_{св.корр.}$ в сторону отрицательных величин (таблицы 2.1, 2.2).

Таблица 2.1 – Изменение стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) сплава Zn5Al с галлием во времени выдержки, в среде NaCl

NaCl, %	Добавки Ga в сплаве, масс.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	1.062	1.060	1.056	1.054	1.052	1.050	1.050	1.050
	0.01	1.118	1.115	1.110	1.107	1.106	1.105	1.105	1.105
	0.05	1.148	1.143	1.140	1.138	1.136	1.135	1.135	1.135
	0.1	1.170	1.166	1.161	1.158	1.157	1.155	1.155	1.155
	0.5	1.098	1.093	1.089	1.088	1.088	1.087	1.087	1.087
	1.0	1.083	1.079	1.073	1.073	1.071	1.070	1.070	1.070
0.3	-	1.078	1.077	1.075	1.073	1.072	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.160	1.154	1.150	1.149	1.149	1.148	1.148	1.148
	0.05	1.188	1.185	1.181	1.179	1.178	1.176	1.175	1.175
	0.1	1.204	1.200	1.197	1.194	1.194	1.193	1.193	1.193
	0.5	1.152	1.149	1.144	1.138	1.133	1.129	1.128	1.128
	1.0	1.133	1.128	1.123	1.120	1.120	1.118	1.118	1.118
3.0	-	1.208	1.206	1.204	1.200	1.195	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.251	1.247	1.244	1.241	1.239	1.238	1.238	1.238
	0.05	1.258	1.254	1.250	1.248	1.246	1.245	1.245	1.245
	0.1	1.272	1.267	1.263	1.260	1.259	1.258	1.258	1.258
	0.5	1.229	1.223	1.219	1.218	1.218	1.217	1.217	1.217
	1.0	1.221	1.218	1.214	1.213	1.213	1.212	1.212	1.212

Таблица 2.2 – Изменение стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn0.5Al с галлием во времени выдержки, в среде NaCl

NaCl, %	Добавки Ga в сплаве, масс.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.01	1.115	1.114	1.110	1.102	1.098	1.085	1.085	1.085
	0.05	1.130	1.122	1.118	1.108	1.100	1.097	1.097	1.097
	0.1	1.145	1.143	1.134	1.126	1.112	1.105	1.105	1.105
	0.5	1.062	1.060	1.054	1.050	1.047	1.045	1.045	1.045
	1.0	1.044	1.043	1.040	1.037	1.033	1.031	1.031	1.031
0.3	-	1.019	1.016	1.011	1.010	1.008	1.007	1.007	1.007
	0.01	1.153	1.152	1.150	1.147	1.142	1.133	1.133	1.133
	0.05	1.167	1.165	1.160	1.150	1.148	1.145	1.145	1.145
	0.1	1.112	1.110	1.108	1.105	1.100	1.098	1.098	1.098
	0.5	1.098	1.095	1.092	1.089	1.086	1.080	1.080	1.080
	1.0	1.088	1.088	1.086	1.082	1.079	1.075	1.075	1.075
3.0	-	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.197	1.196	1.194	1.190	1.190	1.188	1.188	1.188
	0.05	1.214	1.212	1.212	1.207	1.203	1.200	1.200	1.200
	0.1	1.208	1.207	1.200	1.198	1.197	1.195	1.195	1.195
	0.5	1.174	1.172	1.170	1.168	1.162	1.160	1.160	1.160
	1.0	1.168	1.167	1.161	1.157	1.151	1.145	1.145	1.145

Потенциодинамический режим исследования использовали при изучении анодного поведения и пассивации синтезированных сплавов, поскольку пропуская через электрод ток от внешнего источника и тем самым смещая потенциал образцы сплава в ту или иную сторону от стационарного значения потенциала коррозии, можно получить зависимость скорости электрохимических реакций (в токовых единицах) от потенциала, то есть поляризационные кривые. Результаты исследования, на примере потенциодинамических анодных ветвей поляризационных кривых Zn-Al сплавов с различным содержанием галлия, в электролите 3% NaCl показывают, что анодные ветви 2-4 относящиеся Zn-Al сплавам с галлием (рисунки

2.6 и 2.7) смещаются в сторону отрицательных значений потенциала по сравнению с кривой 1 принадлежавший исходным сплавам. Можно выяснить, что данные сплавы имеют более высокой скоростью анодного растворения.

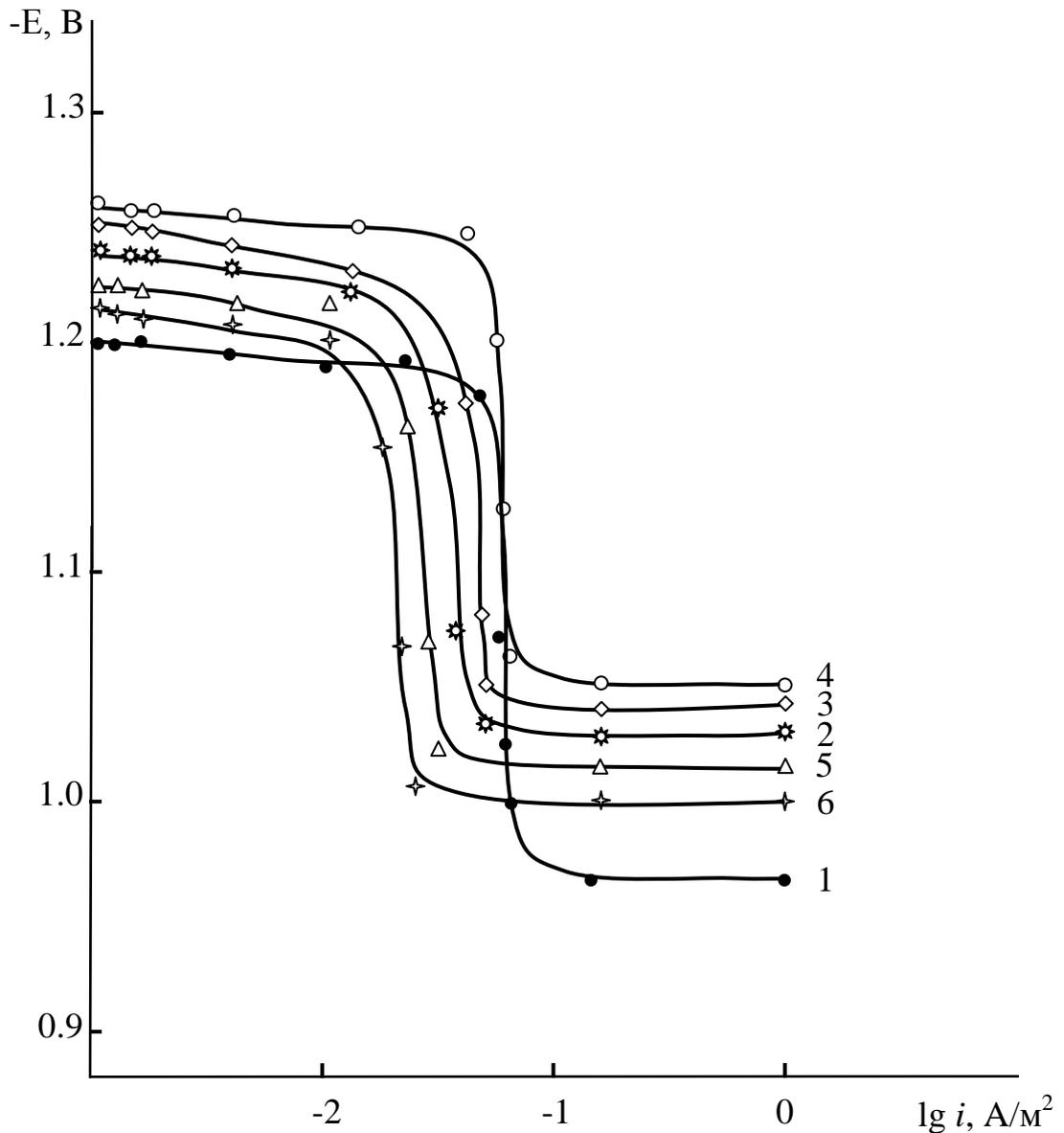


Рисунок 2.6 – Анодные ветви потенциодинамических ($v_{\text{разв.пот.}} = 2 \text{ мВ/с}$) кривых сплава Zn5Al(1), содержащего галлий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде 3% NaCl.

Легирование сплавов Zn5Al и Zn0.5Al галлием в пределах изученной концентрации (0.01-1.0 мас. %) способствует смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в отрицательном направлении. Величины потенциала коррозии исследованных сплавов мало различаются друг

от друга. Природа изменения электродного потенциала от различного состава компонентов тройных сплавов соответствует установленным значением, то есть с ростом содержания галлия в базовых сплавах Zn5Al и Zn0.5Al в область отрицательных потенциалов смещаются все исследуемые электрохимические потенциалы (таблицы 2.3, 2.4).

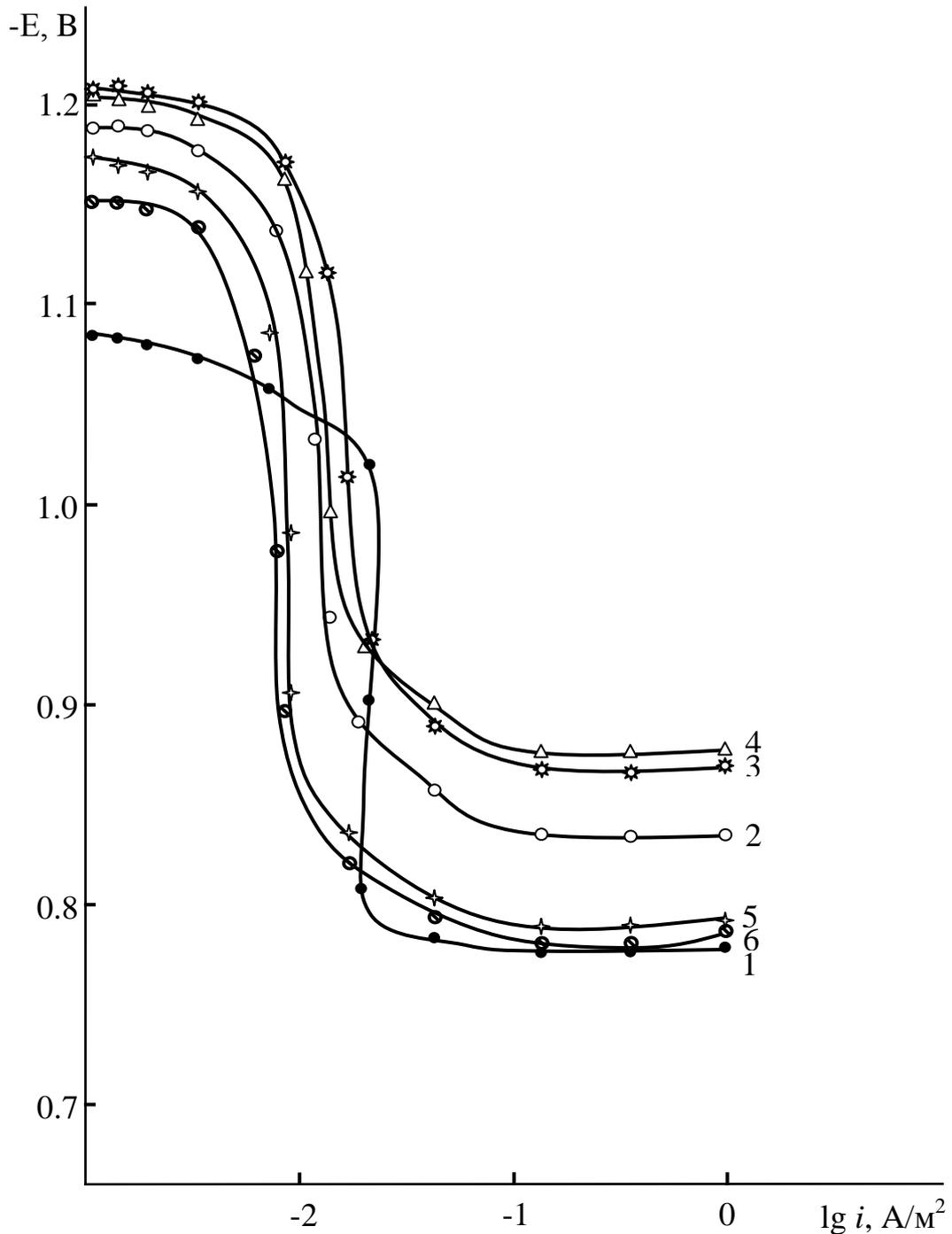


Рисунок 2.7 – Анодные ветви потенциодинамических ($v_{\text{разв.пот.}} = 2 \text{ мВ/с}$) кривых сплава Zn0.5Al(1), содержащего галлий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде 3% NaCl.

Таблица 2.3 – Влияние галлия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn5Al, в электролите NaCl различной среде

Среда NaCl, %	Содержание Ga в сплаве, масс. %	Электрохимические потенциалы (хсэ), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/М ²	Г/М ² · ч
0.03	-	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24
	0.01	1.105	1.110	0.945	0.958	0.028	0.34
	0.05	1.135	1.130	0.974	0.981	0.027	0.33
	0.1	1.155	1.158	0.900	0.014	0.025	0.31
	0.5	1.087	1.090	0.920	0.927	0.030	0.36
	1.0	1.070	1.068	0.918	0.922	0.033	0.40
0.3	-	1.070	1.080	0.935	0.950	0.105	1.28
	0.01	1.148	1.155	0.970	0.982	0.038	0.46
	0.05	1.175	1.180	1.003	1.012	0.036	0.44
	0.1	1.193	1.200	1.025	1.033	0.032	0.39
	0.5	1.128	1.137	0.963	0.975	0.042	0.51
	1.0	1.118	1.124	0.955	0.960	0.045	0.55
3.0	-	1.190	1.200	0.965	0.980	0.109	1.33
	0.01	1.238	1.240	1.030	1.035	0.053	0.65
	0.05	1.245	1.250	1.045	1.057	0.051	0.62
	0.1	1.258	1.260	1.050	1.063	0.047	0.57
	0.5	1.217	1.225	1.015	1.022	0.055	0.67
	1.0	1.212	1.215	1.000	1.014	0.057	0.70

Оценка стойкости сплавов цинка с алюминием и галлием к питтинговой коррозии возможно реализована путём сравнения значений установленных потенциалов свободной коррозии и питтингообразования в одинаковых условиях исследований (рисунки 2.8-2.11). Оценку стойкости можно провести применяя одну характеристик питтингостойкости $\Delta E_{п.о.}$, то есть $\Delta E_{п.о.} = E_{п.о.} - E_{св.корр.}$. Так,

увеличение величины питтингостойкости для исследованных сплавов системы Zn-Al-Ga в среде 0.3% NaCl – 0.247 В для базового сплава Zn0.5Al, а 0.315 В для сплава с 0.05 мас.% Ga (таблица 2.4) подтверждает об улучшении коррозионной стойкости. Отсюда, можно констатировать, что добавки галлия в диапазоне изученной концентрации улучшают показатель анодной устойчивости базовых Zn-Al сплавов (таблицы 2.3, 2.4).

Таблица 2.4 – Влияние галлия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn0.5Al, в электролите NaCl различной среде

Среда NaCl, %	Содержание Ga в сплаве, масс.%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						A/м ²	г/м ² · ч
0.03	-	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.01	1.085	1.091	0.795	0.785	0.008	0.10
	0.05	1.097	1.110	0.810	0.827	0.007	0.09
	0.1	1.105	1.103	0.771	0.811	0.010	0.12
	0.5	1.045	1.045	0.760	0.773	0.015	0.18
	1.0	1.031	1.048	0.753	0.760	0.017	0.21
0.3	-	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	1.133	1.135	0.824	0.818	0.015	0.18
	0.05	1.145	1.155	0.902	0.925	0.011	0.13
	0.1	1.098	1.095	0.785	0.831	0.017	0.21
	0.5	1.080	1.088	0.780	0.800	0.021	0.25
	1.0	1.075	1.077	0.765	0.787	0.023	0.28
3.0	-	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.01	1.188	1.188	0.835	0.863	0.016	0.20
	0.05	1.200	1.207	0.875	0.870	0.014	0.17
	0.1	1.195	1.203	0.870	0.887	0.018	0.22
	0.5	1.160	1.173	0.795	0.835	0.024	0.29
	1.0	1.145	1.153	0.790	0.820	0.027	0.33

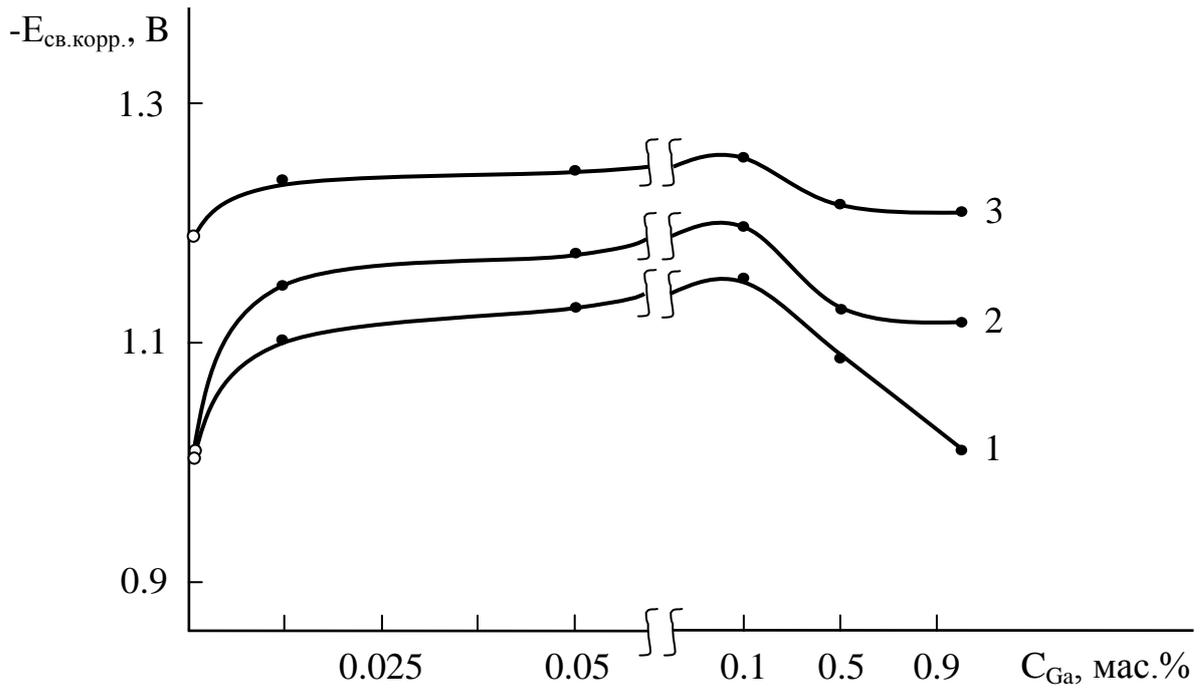


Рисунок 2.8 – Концентрационная зависимость стационарного потенциала (хсэ) коррозии ($E_{св.корр.}$) сплава Zn5Al с галлием (мас. %), в среде 0.03 (1); 0.3 (2) и 3% (3) NaCl.

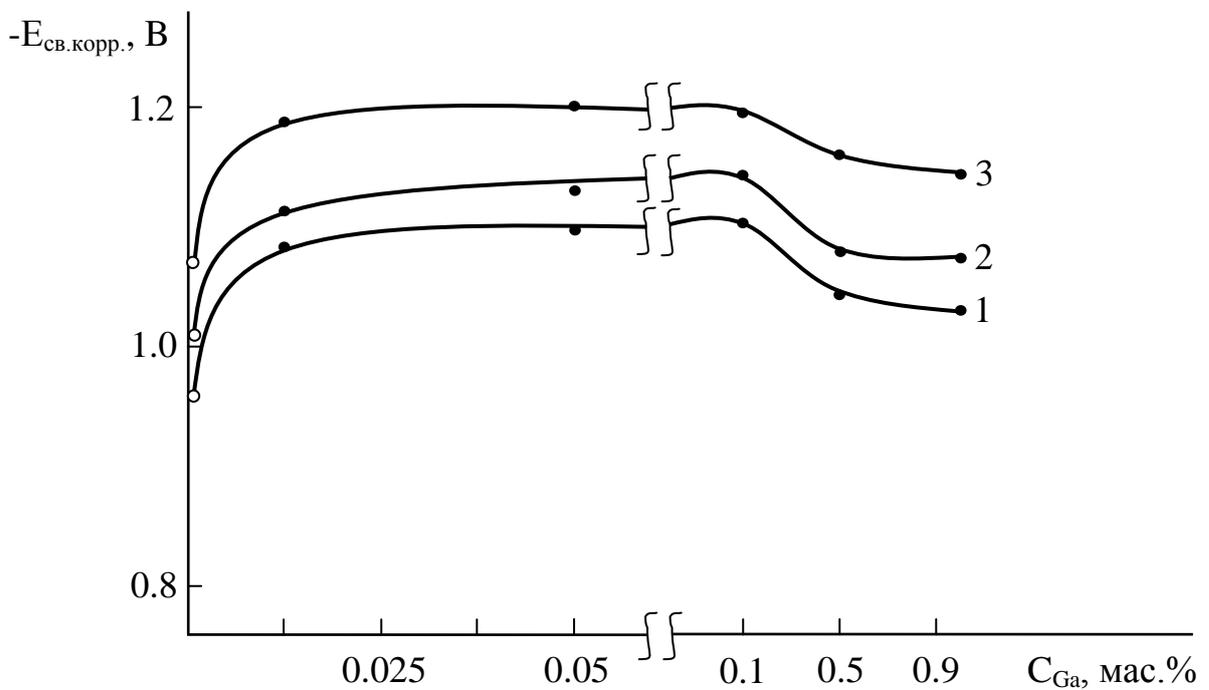


Рисунок 2.9 – Концентрационная зависимость стационарного потенциала (хсэ) коррозии ($E_{св.корр.}$) сплава Zn0.5Al с галлием (мас. %), в среде 0.03 (1); 0.3 (2) и 3% (3) NaCl.

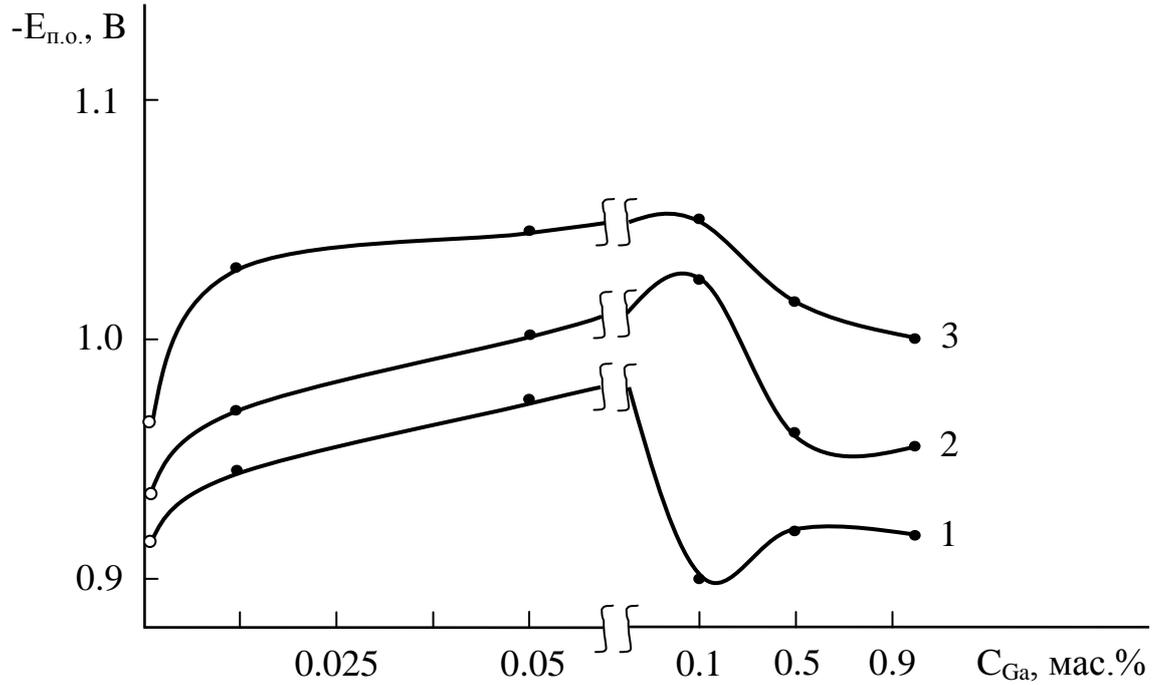


Рисунок 2.10 – Концентрационная зависимость потенциала (хсэ) питтингообразования ($E_{п.о.}$) сплава Zn5Al с галлием, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

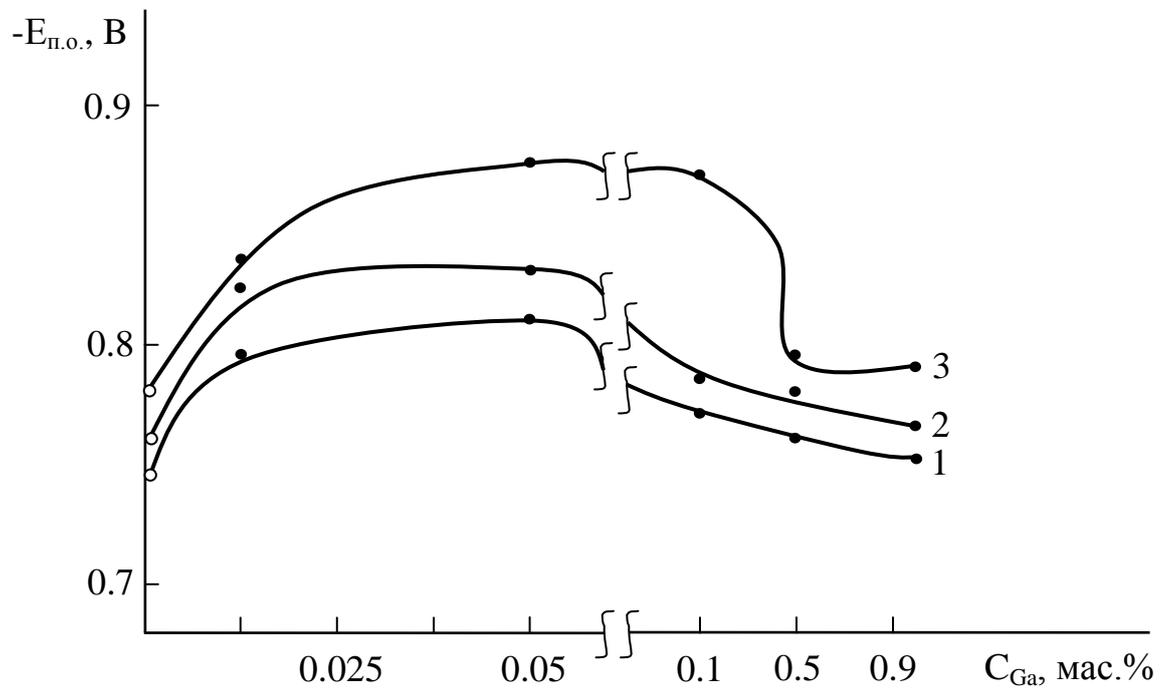


Рисунок 2.11 – Концентрационная зависимость потенциала (хсэ) питтингообразования ($E_{п.о.}$) сплава Zn0.5Al с галлием, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

Стационарные потенциалы сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с Ga лежат между областями потенциалами питтингообразования и полной пассивации, то есть в пассивной области. По мере увеличения концентрации галлия в составе исходных сплавов потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов смещается в отрицательную область. Особенно, это заметно в среде 3% NaCl при возрастании доли хлорид-иона в электролите (рисунки 2.8-2.11).

С ростом концентрации галлия отмечается снижение скорость коррозии базовых двойных Zn-Al сплавов, то есть тройные сплавы Zn-Al-Ga с участием галлия превосходят величины коррозионностойкости базовых сплавов Zn0.5Al и Zn5Al сплавов почти в 2-4 раза, соответственно в изученных средах. Повышение концентрации хлорид-иона содействует увеличению скоростью коррозии сплавов, так как видно, что наименьшее скорости коррозии соответствуют сплавам, содержащим 0.05 мас.% Ga в электролите 0.03%-ного NaCl (рисунки 2.12, 2.13).

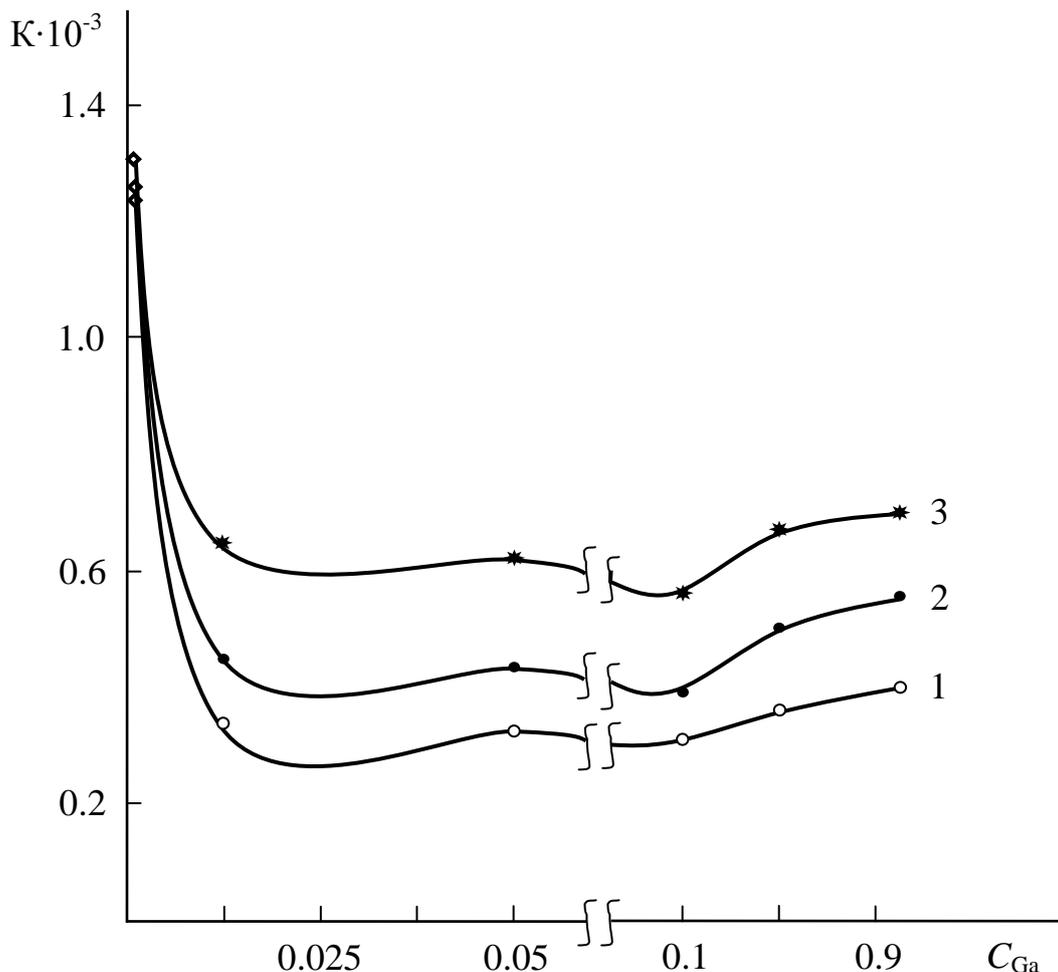


Рисунок 2.12 – Влияние содержания галлия (мас.%) на изменение скорость коррозии ($г/м^2 \cdot ч$) сплава Zn5Al, в среде 0.03(1); 0.3(2) и 3% (3) NaCl.

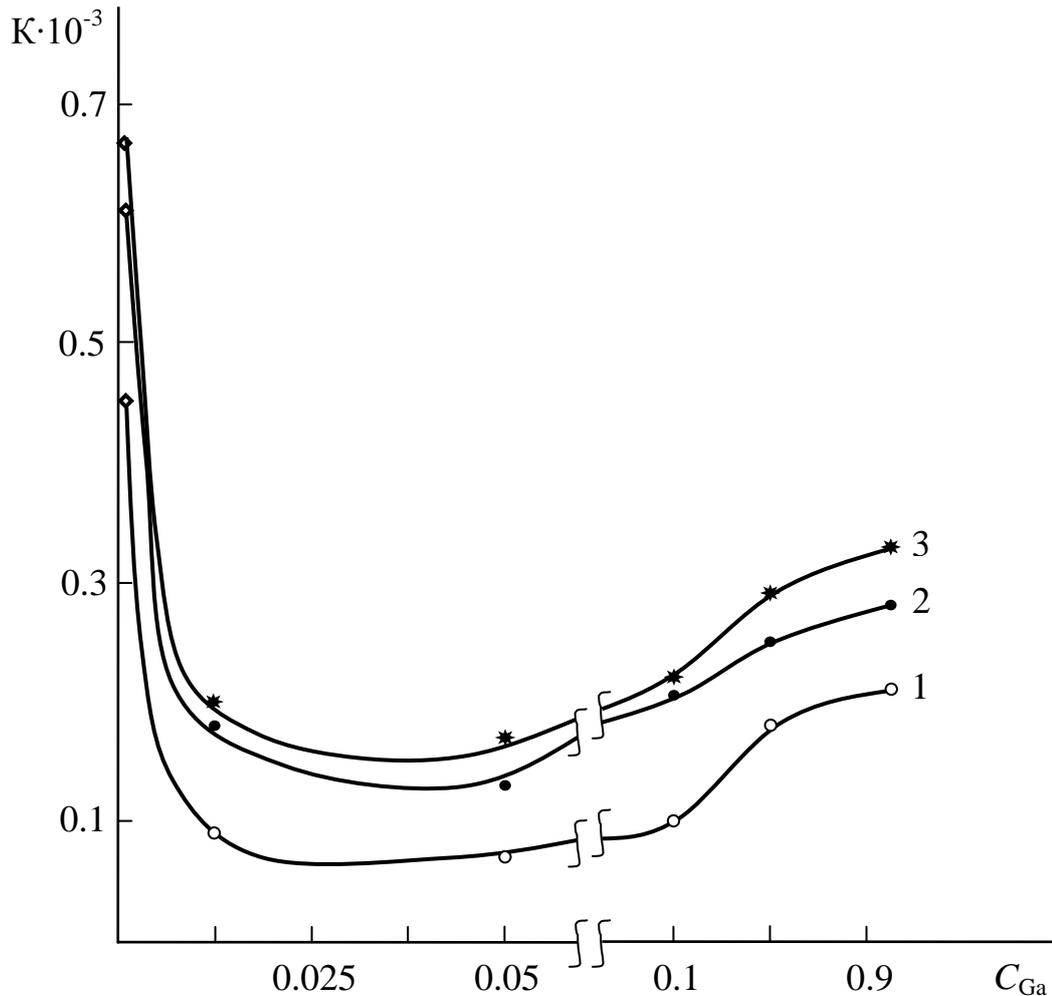


Рисунок 2.13 – Влияние содержания галлия (мас.%) на изменение скорости электрохимической коррозии (г/м²·ч) сплава Zn_{0.5}Al, в среде 0.03(1); 0.3(2) и 3% (3) NaCl.

На основе проведённых исследований показано эффективное влияние добавок галлия на коррозионное поведение Zn-Al сплавов (Zn_{0.5}Al, Zn₅Al) и установлена перспективность их легированием галлием (0.01-0.05 мас.%), так как в процессе электрохимической коррозии данных составы легированных сплавов галлием, в нейтральной среде наблюдаются заметное уменьшение скорости коррозии анодных сплавов в 2-4 раза (рисунки 2.12, 2.13). Исходя из этого, можно заключить, что разработанные оптимальные составы новых анодных сплавных протекторов и покрытий однозначно могут использоваться для защиты от коррозии стальных изделия и конструкций, соответственно работающих при значительных высоких температурах [86-91].

2.4. Влияния индия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn₅Al и Zn_{0.5}Al [92-96]

Механизм действия легирующих элементов на анодные свойства цинка и его сплавов не всегда вероятно без проведения опытных данных обусловить, какой из воздействий являются доминирующим. На поверхности цинка и его сплавов образуются фазовые защитные оксидные плёнки значительной толщины, что и предотвращает электродному потенциалу определяющей электрохимических свойств по взаимоотношению к компонентам электролита, которые участвуют в последующими электродными процессами. Также существует тесная взаимосвязь между значениями потенциала коррозии сплава и особенностями электронного строения его атомов, природой связи между ними и структурой металлических кристаллических решеток, которую следует учитывать при оценке механизма и кинетики разрушения сплавов в агрессивных средах.

Интенсивное воздействие на коррозионное поведение Zn-Al сплавов при анодных поляризационных условиях стремительно проявляют *p*-элементы, в данном случае рассеянные редкие металлы (Tl, In, Ga), которые имеют сходные параметры кристаллических решеток по отношению цинка и алюминия, кроме того в их сплавах сформировывают твердые растворы и промежуточные сплавы. Коррозия сплавов во времени отсутствия внешней поляризации определяется электрохимическими и химическими характеристиками компонентов, взаимодействия их продуктов с электролитом и структуры сплавов. При взаимоотношении с железом и стали легированных цинк-алюминиевых сплавов рассеянными редкими металлами являются анодной составляющей, так как элементами подгруппы галлия имеют более электроотрицательнее электродные потенциалы, чем у сплава с цинком и алюминием. Поэтому с целью улучшения коррозионной стойкости анодных сплавных Zn-Al протекторов и покрытий в качестве легирующего компонента в настоящей работы использованы из активных металлов, в частности металлический индий.

Зависимость стационарного потенциала электрохимической коррозии Zn-Al сплавов с индием от времени наблюдения в электролите NaCl представлены в таблицах 2.5 и 2.6. Изменение бестокового потенциала во времени при

содержании добавок индия (0.01-1.0 мас.%) к исходным сплавам Zn5Al и Zn0.5Al (поочерёдно) показывает, что основные изменения с потенциалом (сдвиг в положительную область) происходят в первые 5-15 минут, дальнейшее увеличение времени не влияет на $E_{св.кор.}$. Однако, зависимость $E_{св.кор.}$ исходных сплавов от содержания в нём индия проявляется. Так, малые добавки (0.01-0.1 мас.%) индия к сплавам Zn5Al и Zn0.5Al приводит к смещению бестового потенциала к более отрицательным значениям, чем у сплавов с 0.5 и 1.0 мас.% индием (таблицы 2.5, 2.6).

Таблица 2.5 – Временная зависимость стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии сплава Zn5Al с индием, в среде NaCl

NaCl, %	Содержание индия в сплаве,мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	1.062	1.060	1.056	1.054	1.052	1.050	1.050	1.050
	0.01	1.158	1.154	1.149	1.146	1.146	1.145	1.145	1.145
	0.05	1.206	1.203	1.200	1.199	1.198	1.197	1.197	1.197
	0.1	1.215	1.211	1.208	1.208	1.206	1.205	1.205	1.205
	0.5	1.143	1.139	1.137	1.133	1.132	1.131	1.131	1.131
	1.0	1.137	1.135	1.130	1.128	1.126	1.125	1.125	1.125
0.3	-	1.078	1.077	1.075	1.073	1.072	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.223	1.222	1.218	1.216	1.216	1.215	1.215	1.215
	0.05	1.246	1.242	1.238	1.235	1.234	1.233	1.233	1.233
	0.1	1.258	1.253	1.250	1.247	1.247	1.245	1.245	1.245
	0.5	1.189	1.188	1.184	1.183	1.181	1.180	1.180	1.180
	1.0	1.184	1.182	1.180	1.178	1.176	1.175	1.175	1.175
3.0	-	1.208	1.206	1.204	1.200	1.195	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.287	1.284	1.282	1.280	1.279	1.278	1.278	1.278
	0.05	1.291	1.290	1.288	1.287	1.286	1.285	1.285	1.285
	0.1	1.298	1.298	1.297	1.296	1.296	1.295	1.295	1.295
	0.5	1.274	1.272	1.268	1.265	1.263	1.260	1.260	1.260
	1.0	1.253	1.251	1.249	1.247	1.246	1.245	1.245	1.245

Таблица 2.6 – Временная зависимость стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии сплава Zn0.5Al с индием, в среде NaCl

NaCl, %	Содержание индия в сплаве, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.01	1.072	1.070	1.063	1.059	1.056	1.055	1.055	1.055
	0.05	1.133	1.133	1.130	1.127	1.115	1.105	1.105	1.105
	0.1	0.997	0.996	0.993	0.990	0.988	0.985	0.985	0.985
	0.5	0.993	0.991	0.987	0.981	0.974	0.971	0.971	0.971
	1.0	0.984	0.984	0.980	0.973	0.967	0.963	0.963	0.963
0.3	-	1.019	1.016	1.011	1.010	1.008	1.007	1.007	1.007
	0.01	1.065	1.065	1.061	1.058	1.057	1.055	1.055	1.055
	0.05	1.091	1.090	1.083	1.079	1.076	1.073	1.073	1.073
	0.1	1.043	1.041	1.038	1.031	1.026	1.020	1.020	1.020
	0.5	1.023	1.020	1.019	1.017	1.017	1.015	1.015	1.015
	1.0	1.029	1.027	1.020	1.016	1.011	1.010	1.010	1.010
3.0	-	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.152	1.151	1.148	1.141	1.137	1.135	1.135	1.135
	0.05	1.162	1.160	1.157	1.155	1.151	1.148	1.148	1.148
	0.1	1.104	1.103	1.100	1.098	1.096	1.095	1.095	1.095
	0.5	1.100	1.097	1.093	1.090	1.090	1.087	1.087	1.087
	1.0	1.094	1.093	1.090	1.084	1.080	1.075	1.075	1.075

Потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых сплавов Zn0.5Al и Zn5Al с различным содержанием индия в потенциостатических условиях наглядно демонстрирует наличие активной, пассивной и транспассивной области активности электрохимической реакции в соответствующем интервале потенциалов. Анодные ветви кривых сплавов располагаются правее кривых базовых цинк-алюминиевых сплавов, то есть в область более отрицательных потенциалов, с которого видно, что

поляризационные кривые характеризуются наличием устойчивой пассивной областью даже при концентрации индия 1.0 мас.%. Область активного растворения приходится на значения потенциалов $-0.265 \div -0.280$ В (рисунок 2.14). Видно, что переход от активного растворения к пассивному приводит к снижению токов растворения и увеличению угла наклона. С ростом легированных сплавов до 0.1 мас.% индием величины плотности тока увеличиваются, а затем при легировании базовых цинк-алюминиевых сплавов до 1.0 мас.% индием несколько уменьшаются (рисунки 2.14, 2.15).

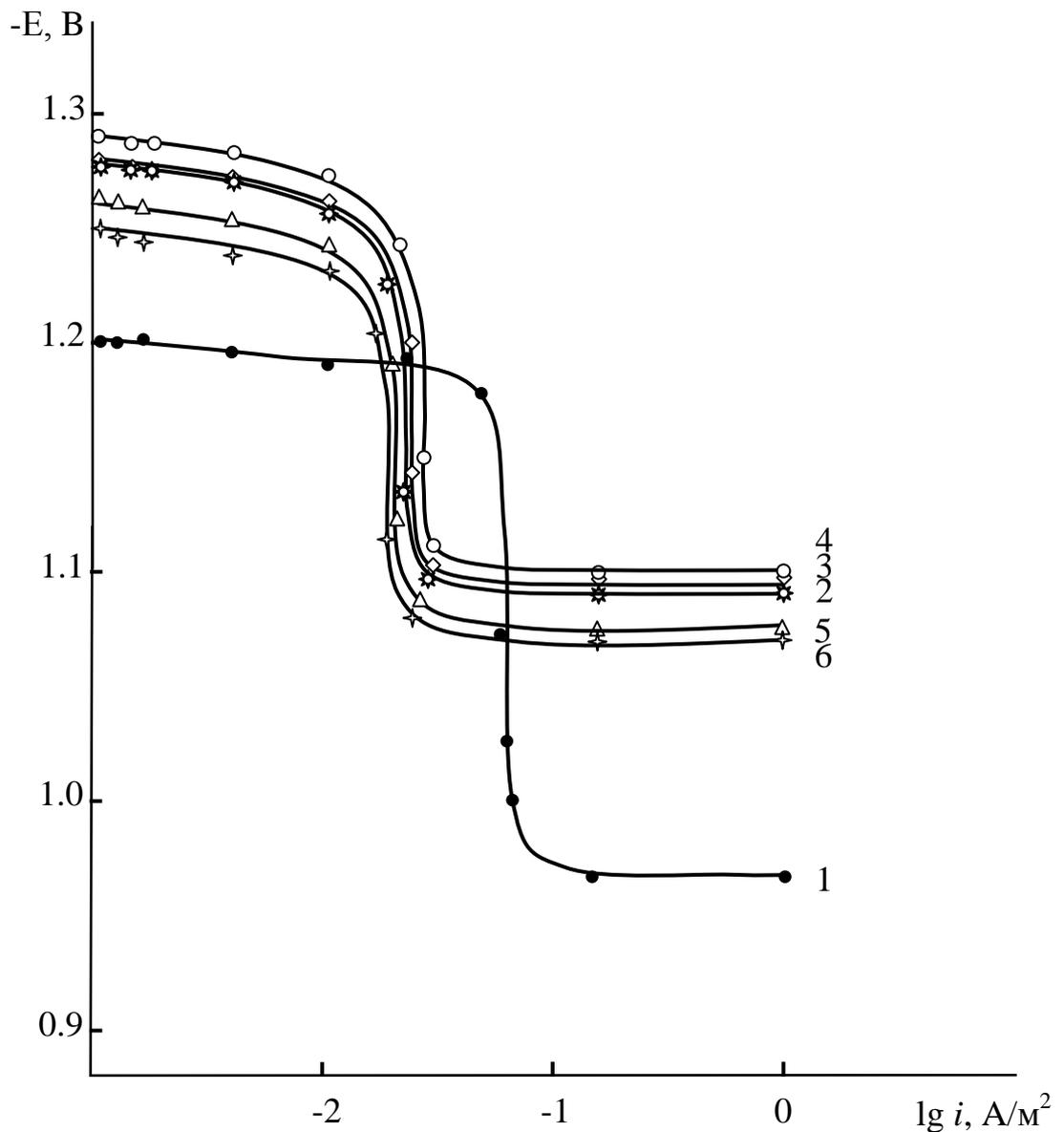


Рисунок 2.14 – Анодные ветви потенциодинамических ($v_{\text{разв.пот.}} = 2 \text{ мВ/с}$) кривых сплава Zn5Al(1), содержащего индий, мас.%: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде 3% NaCl.

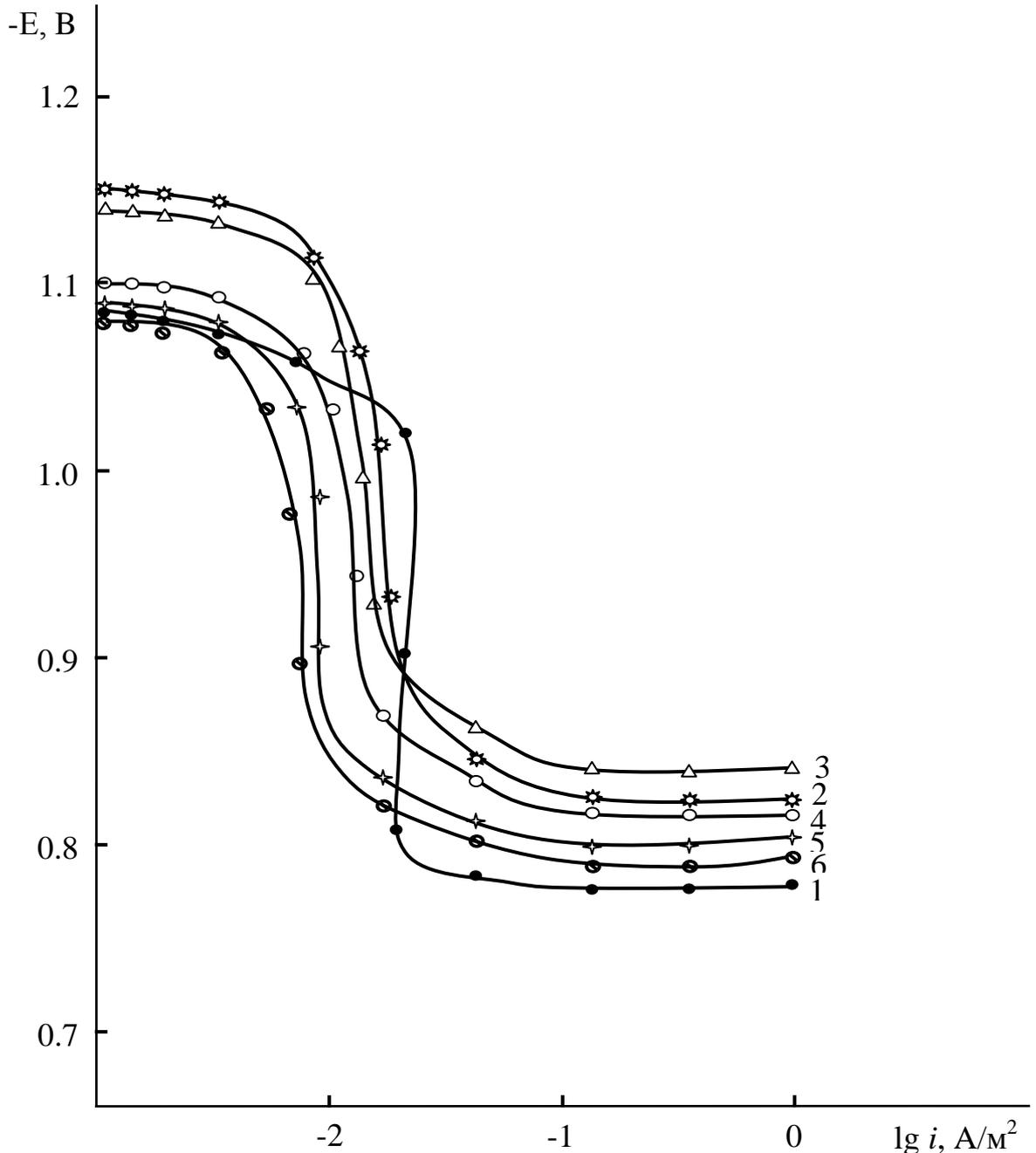


Рисунок 2.15 – Анодные ветви потенциодинамических ($v_{\text{разв.пот.}} = 2 \text{ мВ/с}$) кривых сплава $Zn_{0.5}Al(1)$, содержащего индий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде 3% $NaCl$.

С повышением концентрации легирующего элемента потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования сплавов Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$ в изученном диапазоне, особенно при легировании данных сплавов 0.01-0.05 мас. % индием смещаются в отрицательную область. Добавки более 0.1 мас. % индия к цинк-алюминиевым сплавам несколько смещают указанные электрохимические

потенциалы в положительную сторону, но последнее не уменьшают значение этих величин по сравнению с установленным значением потенциалов для базовых Zn-Al сплавов в электролите NaCl различной среде (таблицы 2.7, 2.8).

Таблица 2.7 – Влияние индия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn5Al, в электролите NaCl различной среде

Среда NaCl, %	Содержание In в сплаве, масс. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.03	-	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24
	0.01	1.145	1.150	0.985	0.908	0.026	0.32
	0.05	1.197	1.200	1.000	1.011	0.024	0.29
	0.1	1.205	1.211	1.010	1.027	0.021	0.27
	0.5	1.131	1.137	0.960	0.978	0.027	0.33
	1.0	1.125	1.132	0.953	0.971	0.028	0.34
0.3	-	1.070	1.080	0.935	0.950	0.105	1.28
	0.01	1.215	1.215	1.035	1.042	0.037	0.45
	0.05	1.233	1.235	1.044	1.058	0.034	0.41
	0.1	1.245	1.250	1.065	1.081	0.032	0.39
	0.5	1.180	1.180	1.005	1.018	0.039	0.47
	1.0	1.175	1.180	1.000	1.013	0.040	0.48
3.0	-	1.190	1.200	0.965	0.980	0.109	1.33
	0.01	1.278	1.280	1.090	1.003	0.048	0.58
	0.05	1.285	1.280	1.095	1.107	0.045	0.55
	0.1	1.295	1.290	1.100	1.114	0.043	0.52
	0.5	1.260	1.265	1.075	1.085	0.051	0.62
	1.0	1.245	1.250	1.070	1.082	0.053	0.65

Приведенные данные по стабилизации значений потенциал свободной коррозии разрешают при трансформировании наружных условий выявить о его значительной воспроизводимости по сопоставлению с E_{п.о.} и возможности использования E_{реп.} независимо как критерия оксидных плёнок защите свойств. Более постоянен и в меньшей уровню потенциал репассивации, чем

питтингообразования зависит от состава электролита и положения поверхности электрода. Значение потенциалов ($E_{\text{св.корр.}}$ и $E_{\text{п.о.}}$) являются значимыми критериями в оценке стабильности исследуемого сплава к точечно-питтинговой коррозии. Следовательно, определение $E_{\text{реп.}}$ весьма немаловажно для практических целей, лишь назначает область значений потенциалов, которое не сформируется питтинг. Видимо, что-то меньше концентрация хлорид-иона в электролите NaCl, то есть наименьшее количество индия нужно применить, чтобы достичь высокой коррозионностойкости исследуемых сплавов против агрессии питтинговой коррозии (рисунки 2.16-2.19).

Таблица 2.8 – Влияние индия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn0.5Al, в электролите NaCl различной среде

Среда NaCl, %	Содержание In в сплаве, масс. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		- $E_{\text{св.корр.}}$	- $E_{\text{корр.}}$	- $E_{\text{п.о.}}$	- $E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{корр.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.03	-	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.01	1.055	1.025	0.798	0.807	0.007	0.09
	0.05	1.020	1.063	0.817	0.822	0.006	0.07
	0.1	0.985	0.990	0.775	0.787	0.009	0.10
	0.5	0.971	0.984	0.770	0.787	0.012	0.15
	1.0	0.963	0.975	0.750	0.766	0.014	0.17
0.3	-	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	1.055	1.064	0.810	0.837	0.011	0.13
	0.05	1.073	1.070	0.828	0.855	0.009	0.10
	0.1	1.020	1.028	0.796	0.805	0.014	0.17
	0.5	1.015	1.015	0.795	0.811	0.017	0.21
	1.0	1.010	1.008	0.780	0.795	0.019	0.23
3.0	-	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.01	1.135	1.140	0.823	0.835	0.014	0.17
	0.05	1.148	1.150	0.843	0.855	0.011	0.13
	0.1	1.095	1.100	0.815	0.820	0.016	0.20
	0.5	1.087	1.090	0.807	0.824	0.020	0.24
	1.0	1.075	1.080	0.793	0.811	0.022	0.27

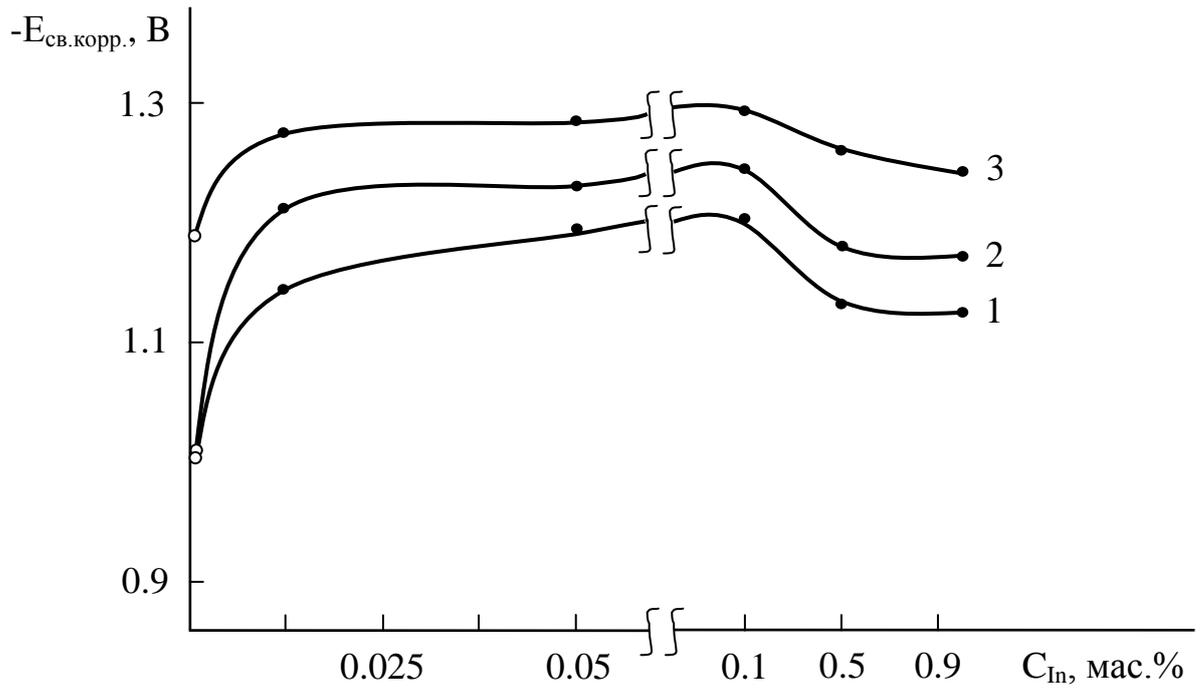


Рисунок 2.16 – Концентрационная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn5Al, содержащего индия (мас.%), в среде 0.03 (1); 0.3 (2) и 3% (3) NaCl.

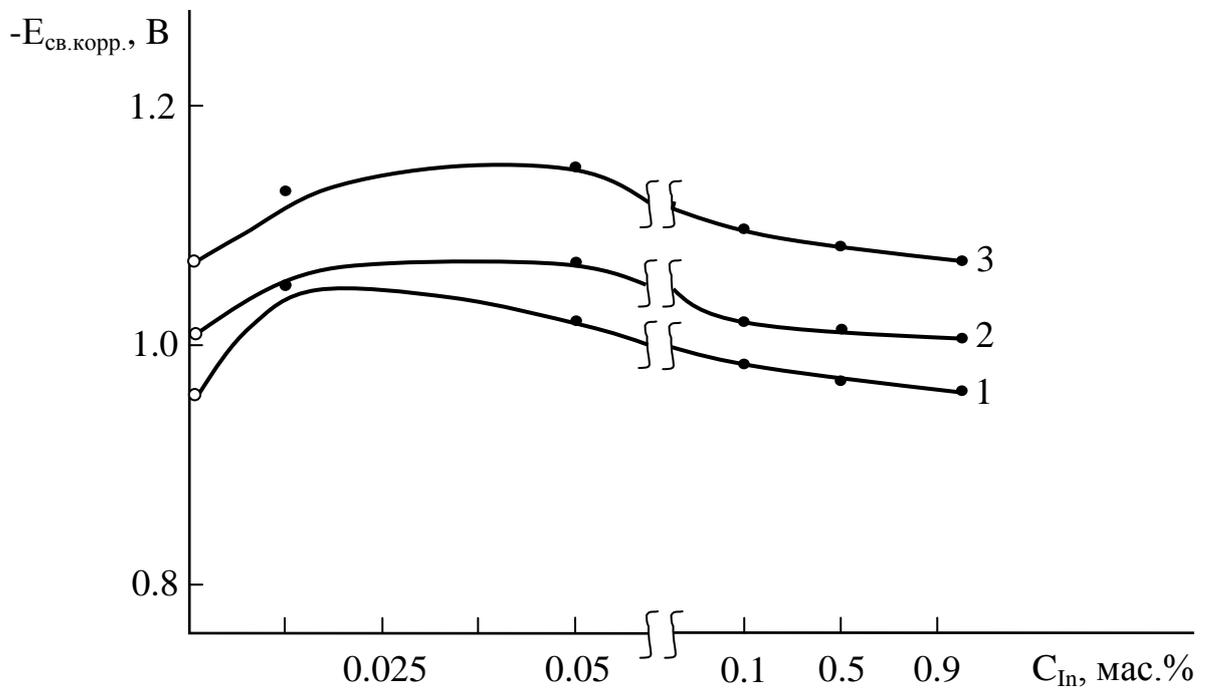


Рисунок 2.17 – Концентрационная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn0.5Al, содержащего индия (мас.%), в среде 0.03 (1); 0.3 (2) и 3% (3) NaCl.

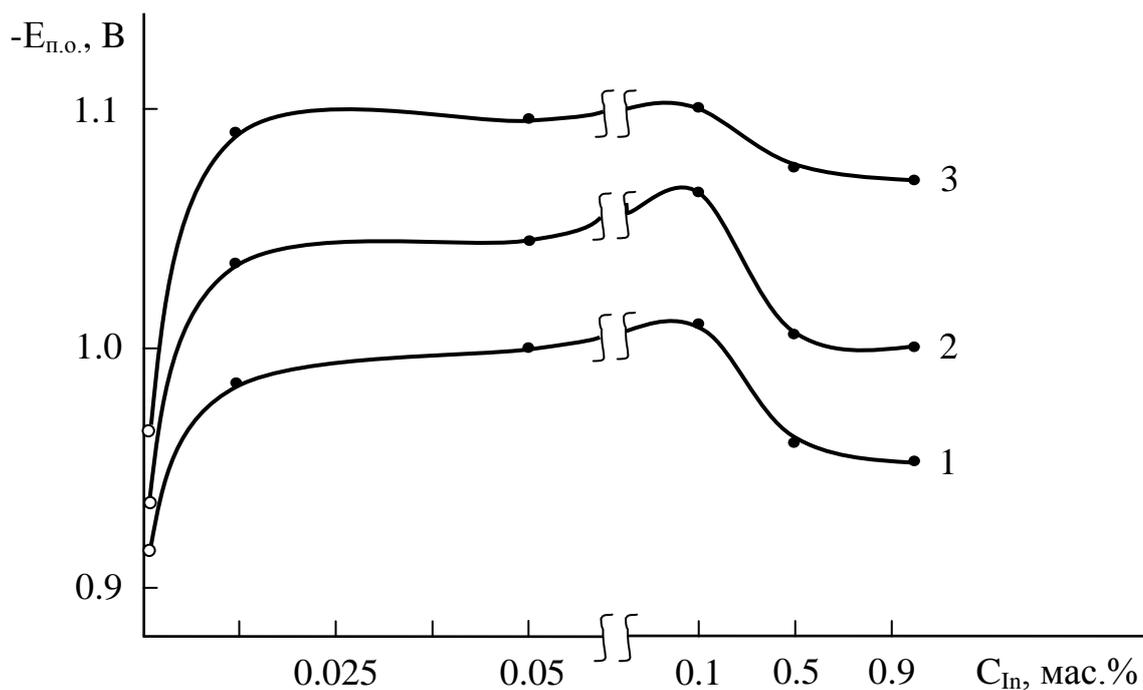


Рисунок 2.18 – Концентрационная зависимость потенциала (хсэ) питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) сплава Zn5Al с индием, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

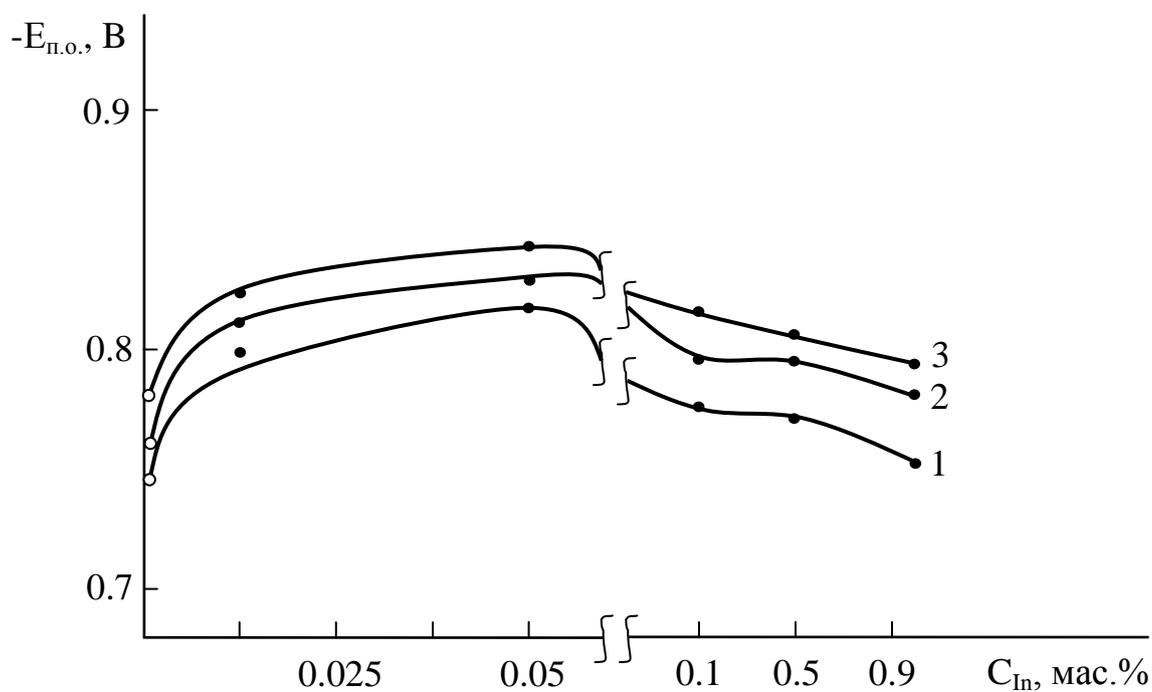


Рисунок 2.19 – Концентрационная зависимость потенциала (хсэ) питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$) сплава Zn0.5Al с индием, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

Вышеописанное также подтверждается характером расположения анодных потенциодинамических кривых исследованных сплавов в области расчёта тока коррозии. Подобная рассматриваемость наблюдаются в трёх исследованных средах 0,03; 0,3 и 3,0% NaCl (рисунки 2.14, 2.15).

Далее видимо с повышением концентрации третьего компонента (добавки индия) в составе Zn-Al сплавов отмечается уменьшение скорости электрохимической коррозии сплавов, то есть легированные сплавы индием по коррозионной устойчивости превосходят исходных цинк-алюминиевых сплавов почти в 2-5 раз. Повышение содержания хлорид-иона в электролите NaCl содействует увеличению скорости электрохимической коррозии сплавов, то есть мало зависит от состава исследованных сплавов (рисунки 2.20, 2.21).

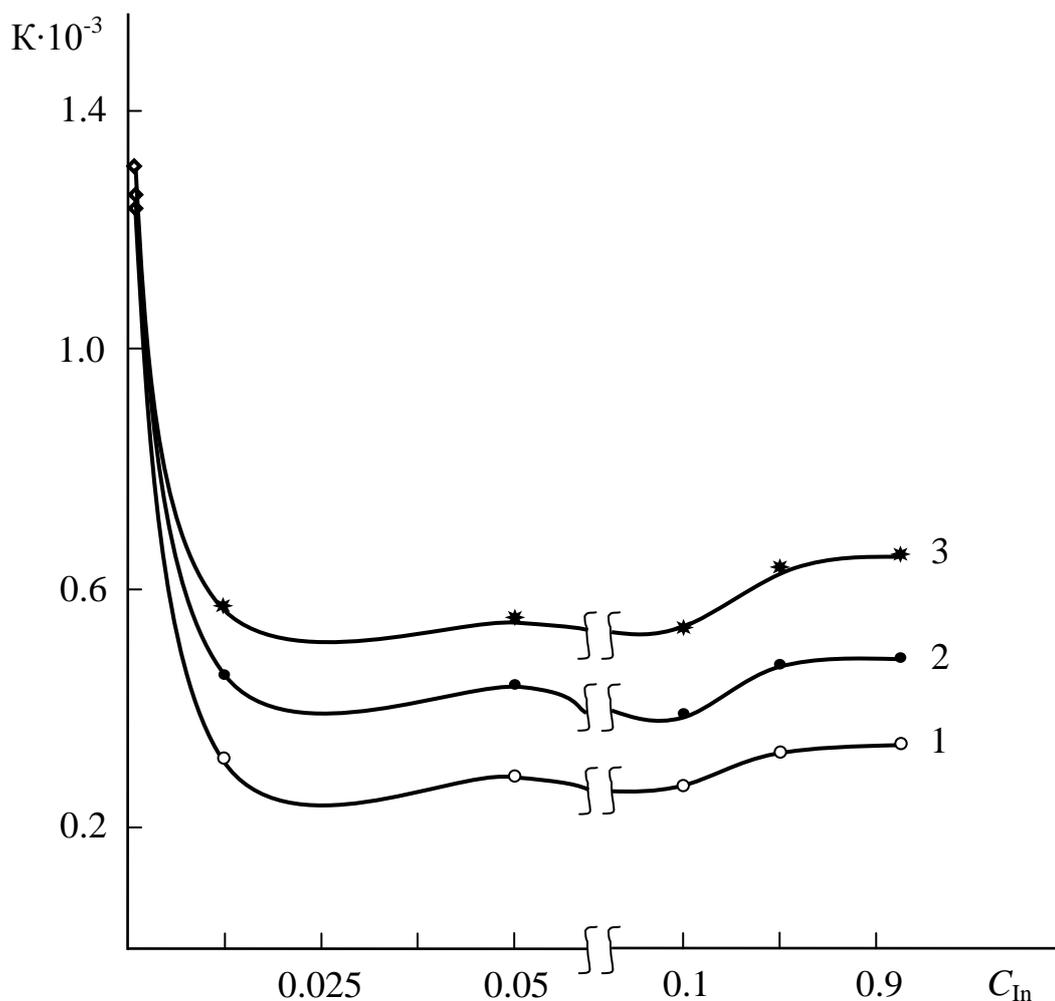


Рисунок 2.20 – Влияние содержания индия (мас.%) на изменение скорость коррозии ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплава Zn5Al, в среде 0,03(1); 0,3(2) и 3% (3) NaCl.

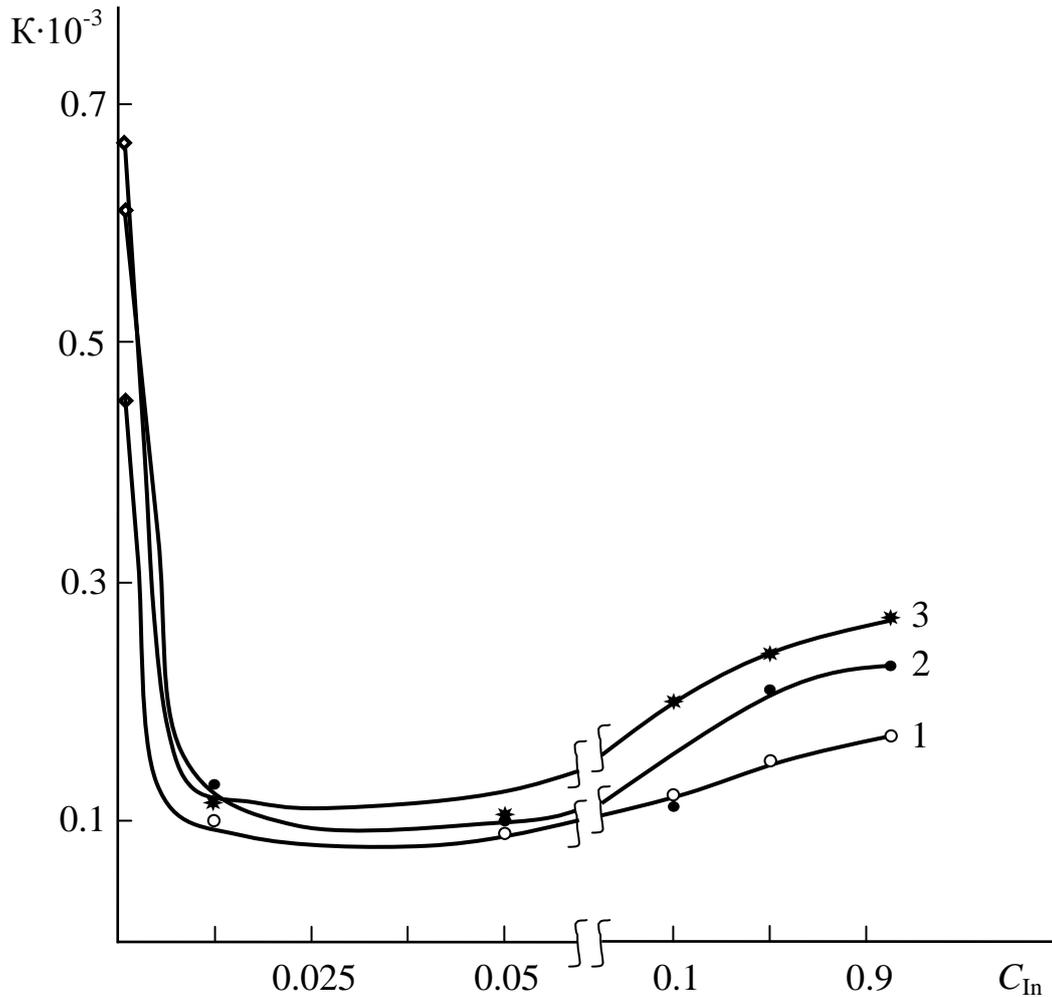


Рисунок 2.21 – Влияние содержания индия (мас.%) на изменение скорость коррозии ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, в среде 0.03(1); 0.3(2) и 3% (3) NaCl .

В целом, легирование цинк-алюминиевых сплавов индием показало возможность их взаимовоздействие, которое проявляется неоднозначно. Легирующий эффект индия (в диапазоне 0.01-0.1 мас.%) к сплавам Zn_{5}Al и $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ наблюдается при малой скорости анодного саморастворения исследуемых сплавов с наименьшим значением плотности тока (таблицы 2.7, 2.8) и скорости коррозии (рисунки 2.20, 2.21) равным 2-5 раза. Следовательно, разработанные оптимальные составы новых сплавов могут быть использованы как анода-протектора и покрытий для защиты от коррозии стальных конструкций и изделия, особенно в хлоридсодержащей среде [92-96].

2.5. Влияние таллия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn5Al и Zn0.5Al [97-100]

Увеличение и разрушения фазового слоя цинкового сплава во время анодной поляризации в динамических условиях равновесия процессов создает постоянного влияющий источник ионов указанного элемента в электродном слое. Следовательно, различают две возможных путей осуществления свойств ионизированной компонентов сплава. В первом случае совершается перераспределение процессов: повышение фазового слоя и ионизация Zn- сплава замедляются, а выделение O_2 облегчается на поверхности электрода. Во втором случае добавление в Zn некоторых легирующих элементов могут способствовать формированию мелкоструктуры сплавов и уплотнение защитного окисного слоя при отложении низкорастворимых солей в их объёме.

Стационарный потенциал ($\chi_{сэ}$) коррозии сплавов независимо от состава таллия и коррозионной среды смещается в положительную область по мере выдержки сплавов в течение 1 часа и стабилизируется в течение 35 мин. С ростом концентрации легирующего компонента (до 0.05 мас.%) $E_{св.корр}$ смещается в отрицательную сторону и далее (при свыше 0.1 мас.%) станет положительным и такое поведение отмечается для всех сплавов в различных средах электролита (таблицы 2.9, 2.10). Научный факт подтверждает, что максимальная растворимость таллия в исходном сплаве может превышать, так как при растворимостью переходом границы фаз встречается скачкообразного изменения свойств исследуемых сплавов.

Анодные ветви кривых поляризации Zn-Al сплавов с таллием в электролите NaCl свидетельствуют о смещении кривых всех сплавов с добавками таллия в область отрицательных значений потенциала по сравнению с исходными сплавами. Стадийность процесса растворения характеризуется на анодных кривых исследованных сплавов, которые показывают существование трёх областей (активной, пассивной и транспассивной) кинетики анодного растворения сплавов, причем процесс пассивация необратима. Процесс снятие потенциодинамических кривой обратного или повторного хода не позволяют приобрести анодную петлю.

Кривые, относящиеся к сплавам, содержащим таллием (0.01-1.0 мас.%, рисунок 2.22) (0.01-0.05 мас.%, рисунок 2.23) располагаются правее кривым сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, а анодные кривые легированные сплавы с более 0.1 мас.% таллия (рисунок 2.23) располагаются левее кривой сплава Zn0.5Al в изученных средах NaCl, что подтверждает увеличения и уменьшения анодной устойчивости Zn-Al сплавов при легировании их с таллием (рисунки 2.22, 2.23).

Таблица 2.9 – Временная зависимость стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии сплава Zn5Al с таллием, в среде NaCl

NaCl, %	Содержание таллия в сплаве, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	1.062	1.060	1.056	1.054	1.052	1.050	1.050	1.050
	0.01	1.098	1.097	1.093	1.090	1.088	1.085	1.085	1.085
	0.05	1.118	1.116	1.112	1.109	1.107	1.105	1.105	1.105
	0.1	1.145	1.142	1.139	1.137	1.137	1.135	1.135	1.135
	0.5	1.087	1.086	1.084	1.080	1.079	1.075	1.075	1.075
	1.0	1.078	1.076	1.070	1.069	1.069	1.067	1.067	1.067
0.3	-	1.078	1.077	1.075	1.073	1.072	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.141	1.140	1.136	1.133	1.131	1.128	1.128	1.128
	0.05	1.168	1.166	1.160	1.158	1.158	1.155	1.155	1.155
	0.1	1.192	1.189	1.186	1.182	1.179	1.173	1.173	1.173
	0.5	1.138	1.137	1.131	1.125	1.122	1.118	1.118	1.118
	1.0	1.115	1.115	1.112	1.110	1.110	1.108	1.108	1.108
3.0	-	1.208	1.206	1.204	1.200	1.195	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.220	1.217	1.215	1.215	1.210	1.208	1.208	1.208
	0.05	1.236	1.235	1.230	1.226	1.219	1.215	1.215	1.215
	0.1	1.244	1.241	1.236	1.231	1.226	1.225	1.225	1.225
	0.5	1.205	1.204	1.200	1.198	1.198	1.195	1.195	1.195
	1.0	1.192	1.190	1.187	1.184	1.181	1.180	1.180	1.180

Таблица 2.10 – Временная зависимость стационарного потенциала (х.с.э.)

коррозии сплава Zn0.5Al с таллием, в среде NaCl

NaCl, %	Содержание таллия в сплаве, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.01	0.996	0.996	0.990	0.988	0.983	0.980	0.980	0.980
	0.05	1.019	1.017	1.010	1.004	0.995	0.993	0.993	0.993
	0.1	0.974	0.973	0.968	0.960	0.960	0.957	0.957	0.957
	0.5	0.959	0.958	0.956	0.954	0.950	0.948	0.948	0.948
	1.0	0.958	0.957	0.950	0.944	0.937	0.933	0.933	0.933
0.3	-	1.019	1.016	1.011	1.010	1.008	1.007	1.007	1.007
	0.01	1.047	1.046	1.037	1.031	1.028	1.024	1.024	1.024
	0.05	1.061	1.060	1.057	1.051	1.046	1.041	1.041	1.041
	0.1	1.019	1.017	1.013	1.010	1.004	1.000	1.000	1.000
	0.5	0.998	0.997	0.990	0.988	0.987	0.985	0.985	0.985
	1.0	0.988	0.988	0.981	0.978	0.975	0.973	0.973	0.973
3.0	-	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.109	1.107	1.100	1.098	1.097	1.096	1.096	1.096
	0.05	1.118	1.116	1.110	1.110	1.107	1.106	1.106	1.106
	0.1	1.074	1.071	1.068	1.066	1.063	1.061	1.061	1.061
	0.5	1.059	1.058	1.051	1.048	1.046	1.045	1.045	1.045
	1.0	1.052	1.050	1.044	1.040	1.036	1.031	1.031	1.031

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn0.5Al и Zn5Al с таллием в среде электролита NaCl представлены в таблицах 2.11 и 2.12. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходных цинк-алюминиевых сплавов с ростом концентрации таллия в диапазоне 0.01-0.05 мас.% смещаются в область отрицательных значений (таблицы 2.11, 2.12), а при

исследовании сплава $Zn_{0.5}Al$ с таллием в пределах изученной концентрации (0.1-1.0 мас.% Tl) в положительную область (таблица 2.12), то есть проявляет неоднотипный характер. Легирующий компонент сплава в 2-4 раза монотонно понижает скорость коррозии базовых Zn-Al сплавов в коррозионных средах. Установленная закономерность наблюдается в изученных средах 3; 0.3; 3% NaCl имеет место во всех исследованных средах 0.03; 0.3 и 3.0% NaCl (таблицы 2.11, 2.12).

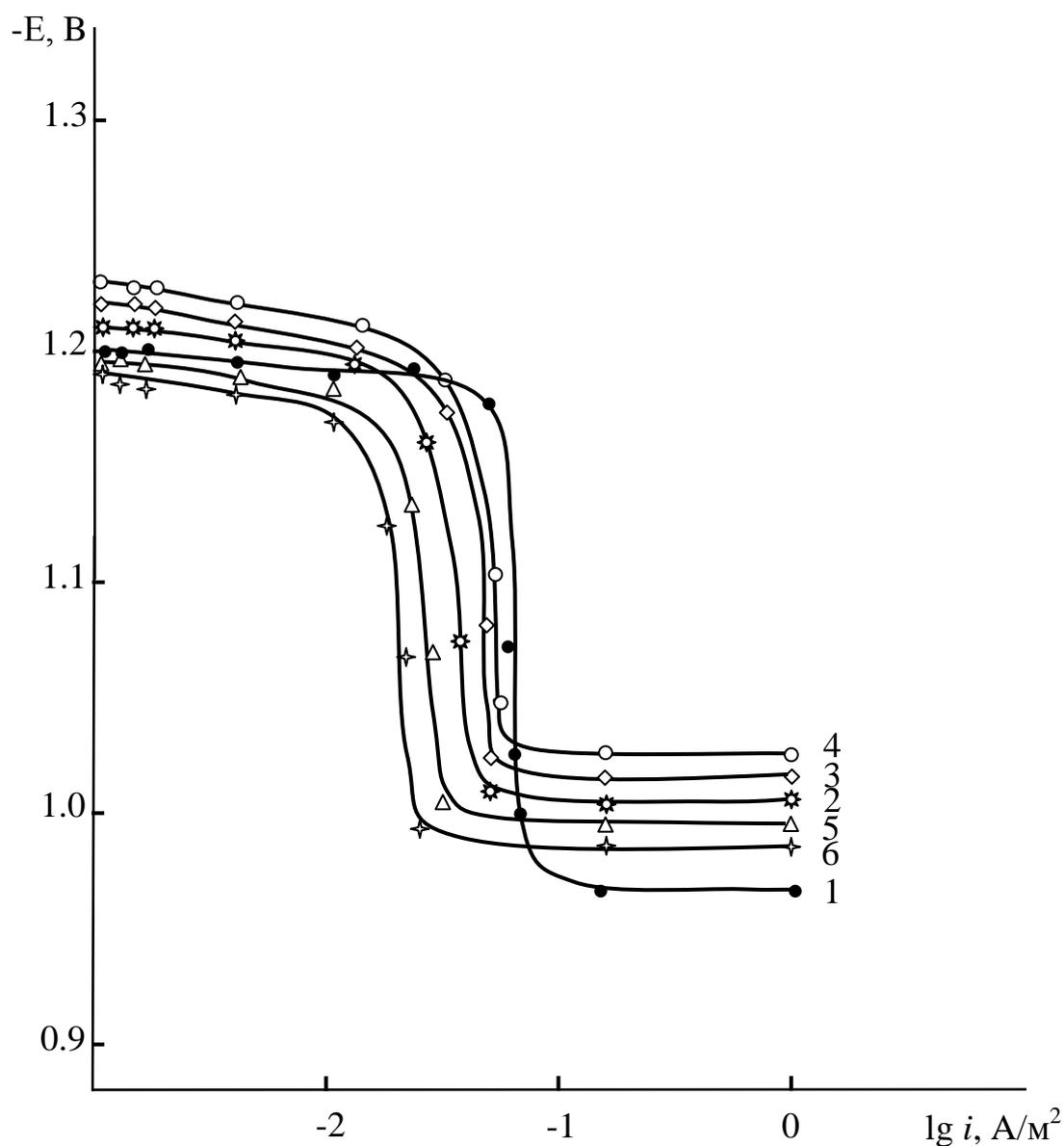


Рисунок 2.22 – Анодные ветви потенциодинамических ($v_{разв.пот.} = 2 мВ/с$) кривых сплава $Zn_{5}Al(1)$, содержащего таллий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде 3% NaCl.

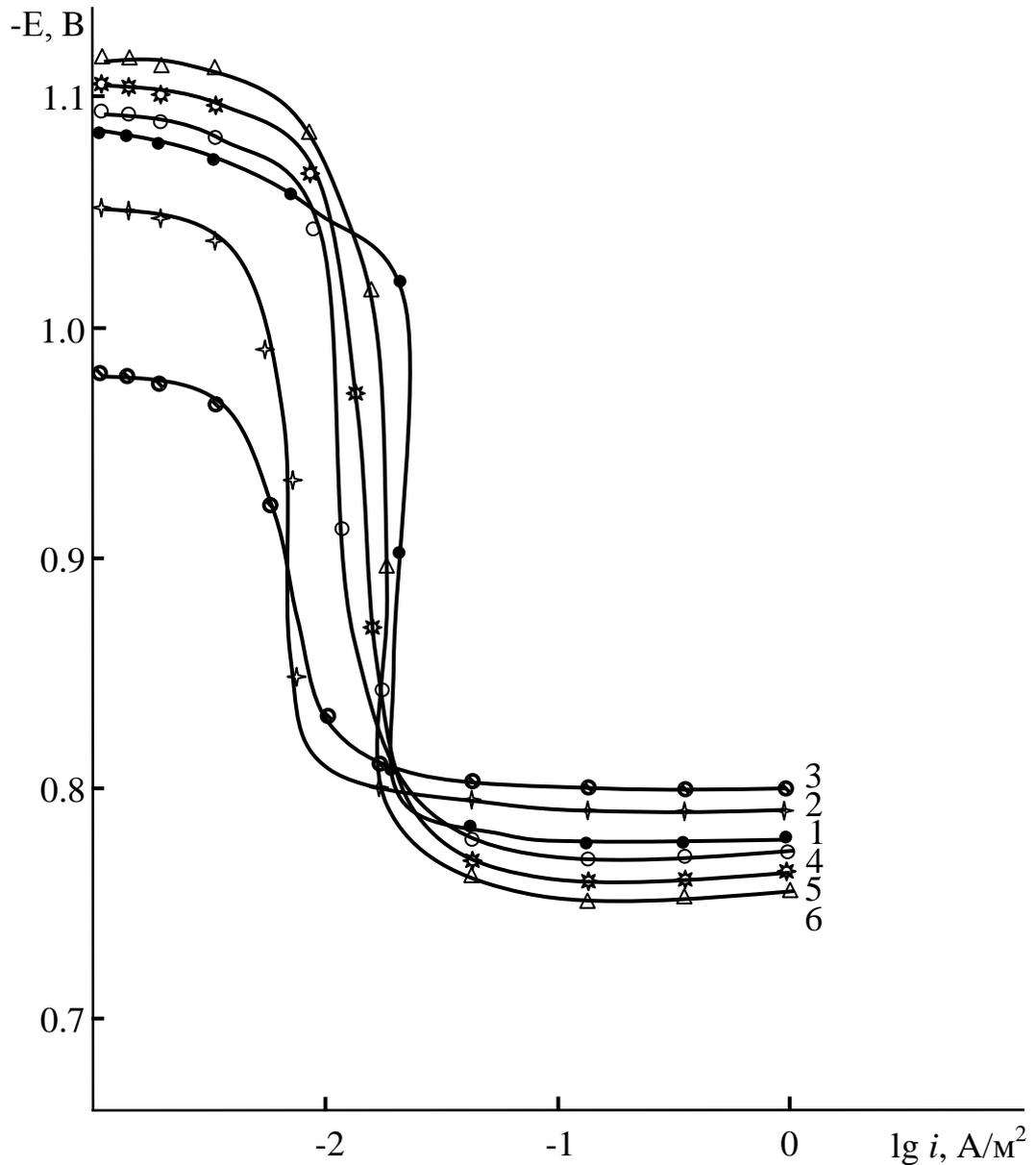


Рисунок 2.23 – Анодные ветви потенциодинамических ($v_{\text{разв.пот.}} = 2 \text{ мВ/с}$) кривых сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}(1)$, содержащего таллий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде 3% NaCl .

Стабилизация кинетики процесса анодной коррозии сплавов в ходе потенциодинамической поляризации достигается неизменно для низколегированных сплавов. На поверхности сплавов, содержащих больших добавок таллия образуются высокие по толщине слоя из продуктов коррозии компонентов, о чем свидетельствует изменение значения веса образцов сплавов от менее отрицательных до более положительных величин (при добавке

различного количества Тl в сплавы Zn5Al и Zn0.5Al) (рисунки 2.22, 2.23).

Таблица 2.11 – Влияние таллия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn5Al, в электролите NaCl различной среде

Среда NaCl, %	Содержание Тl в сплаве, масс. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{реп.}}$	$i_{\text{кор.}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/м^2	$\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
0.03	-	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24
	0.01	1.085	1.090	0.935	0.948	0.047	0.57
	0.05	1.105	1.115	0.964	0.971	0.038	0.46
	0.1	1.135	1.148	0.980	0.990	0.036	0.44
	0.5	1.075	1.083	0.925	0.938	0.051	0.62
	1.0	1.067	1.070	0.920	0.927	0.053	0.65
0.3	-	1.070	1.080	0.935	0.950	0.105	1.28
	0.01	1.128	1.135	0.950	0.960	0.057	0.70
	0.05	1.155	1.160	0.983	0.995	0.055	0.67
	0.1	1.173	1.180	1.005	1.023	0.050	0.61
	0.5	1.118	1.115	0.953	0.965	0.060	0.73
	1.0	1.108	1.110	0.945	0.950	0.062	0.75
3.0	-	1.190	1.200	0.965	0.980	0.109	1.33
	0.01	1.208	1.210	1.005	1.015	0.067	0.82
	0.05	1.215	1.220	1.010	1.027	0.065	0.79
	0.1	1.225	1.230	1.025	1.033	0.064	0.78
	0.5	1.195	1.196	0.995	1.005	0.072	0.88
	1.0	1.180	1.190	0.985	0.998	0.076	0.93

При увеличении концентрации NaCl в 10(0.3%) и 100(3%) раз потенциал репассивации и коррозии изученных сплавов понижается, что косвенно указывает о снижении коррозионностойкости при повышении агрессивности среды. Положительная динамика воздействия потенциалов свободной коррозии и питтингообразования эффективно отражается изменением коррозионностойкости

сплавов, в общем (рисунки 2.24-2.27).

Таблица 2.12 – Влияние таллия на коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn0.5Al, в электролите NaCl различной среде

Среда NaCl, %	Содержание Tl в сплаве, масс. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/М ²	г/М ² · ч
0.03	-	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.01	0.980	0.991	0.786	0.768	0.011	0.13
	0.05	0.993	1.002	0.803	0.752	0.009	0.11
	0.1	0.957	0.963	0.740	0.740	0.016	0.19
	0.5	0.948	0.955	0.732	0.738	0.024	0.29
	1.0	0.933	0.944	0.721	0.725	0.029	0.35
0.3	-	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	1.024	1.031	0.789	0.788	0.020	0.24
	0.05	1.041	1.052	0.793	0.792	0.013	0.16
	0.1	1.000	1.013	0.755	0.759	0.025	0.31
	0.5	0.985	0.998	0.742	0.751	0.026	0.32
	1.0	0.973	0.987	0.729	0.733	0.039	0.47
3.0	-	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.01	1.096	1.106	0.803	0.810	0.024	0.29
	0.05	1.106	1.118	0.816	0.823	0.020	0.24
	0.1	1.061	1.072	0.771	0.782	0.033	0.40
	0.5	1.045	1.053	0.764	0.773	0.041	0.50
	1.0	1.031	1.048	0.757	0.761	0.043	0.52

Из таблицы 2.11 2.12 наблюдается, что потенциалы стационарной коррозии, репассивации и питтингообразования сплавов с ростом добавки индия (0.01-0.1 мас.%), смещаются в отрицательную область, что оказывают благоприятное воздействие на анодных свойств Zn-Al сплавов, соответственно в среде NaCl.

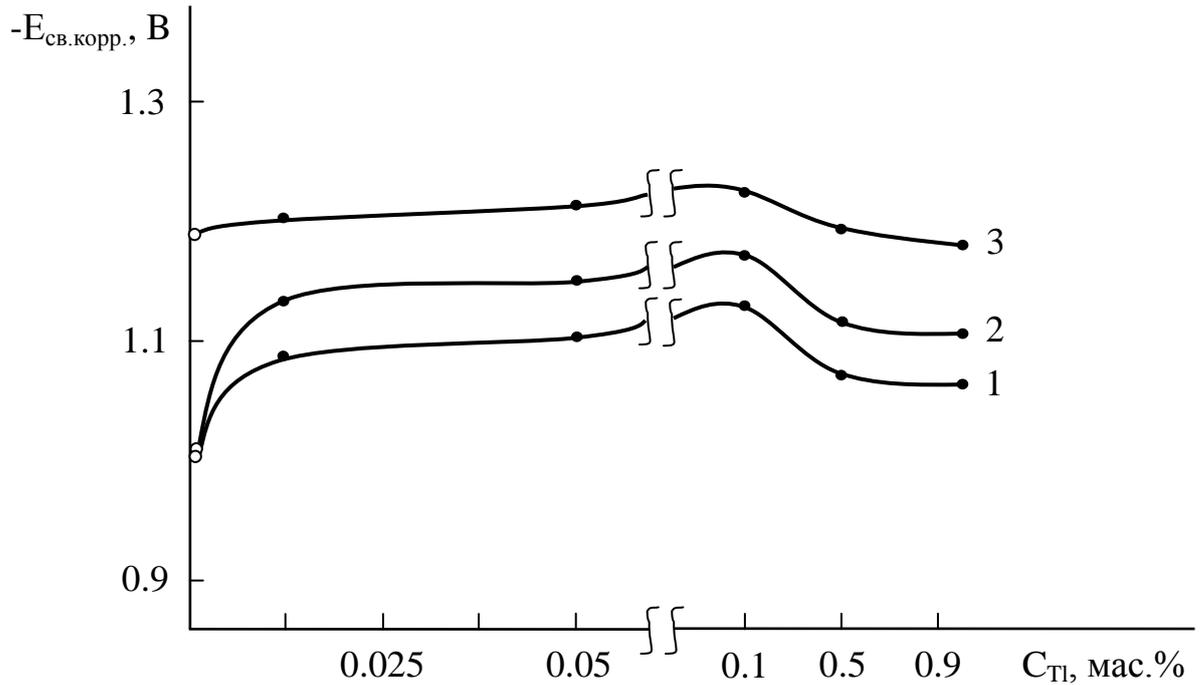


Рисунок 2.24 – Концентрационная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn5Al, содержащего таллия (мас.%), в среде 0.03 (1); 0.3 (2) и 3% (3) NaCl.

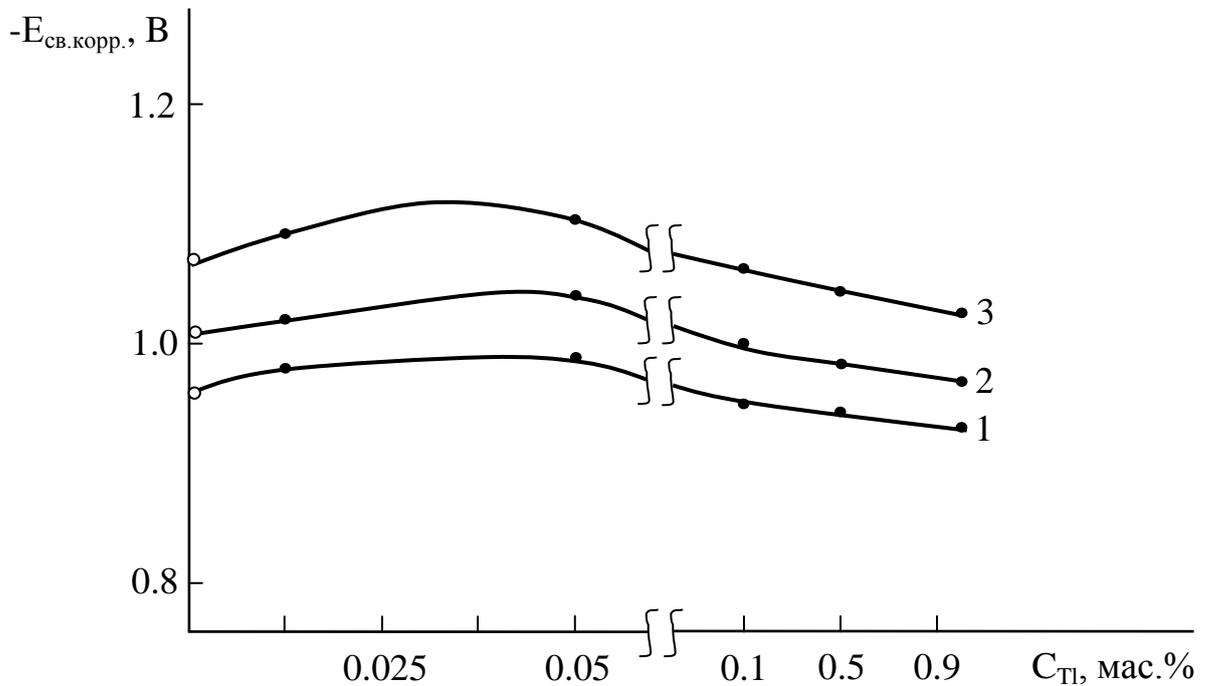


Рисунок 2.25 – Концентрационная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn0.5Al, содержащего таллия (мас.%), в среде 0.03 (1); 0.3 (2) и 3% (3) NaCl.

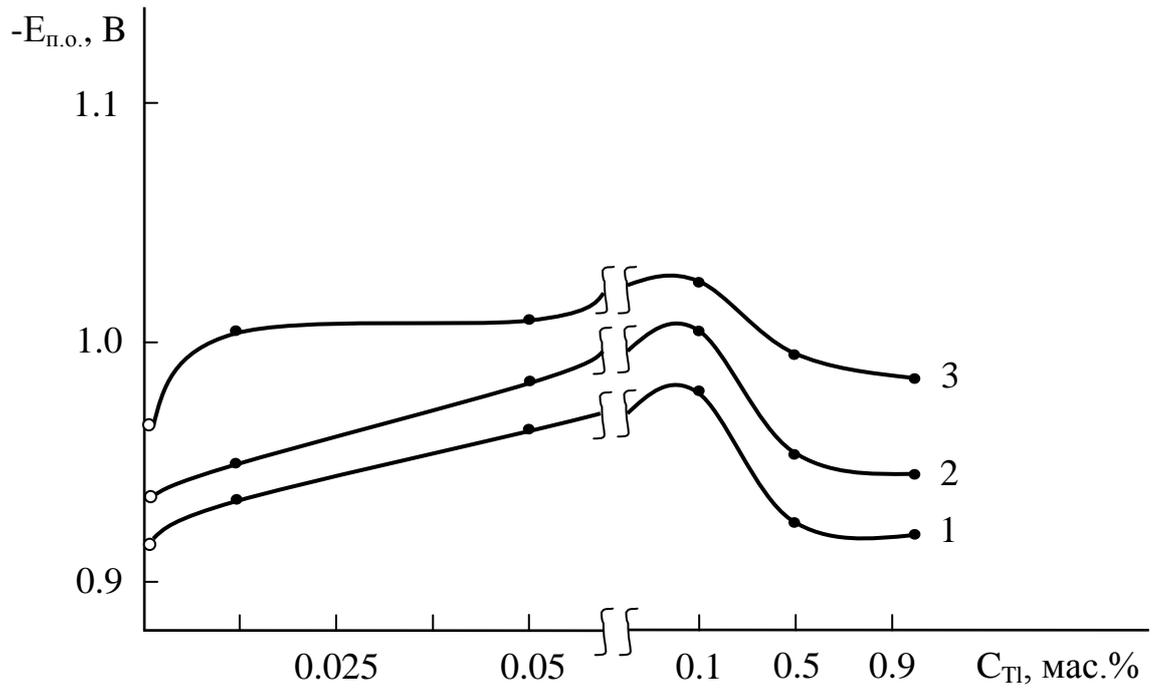


Рисунок 2.26 – Концентрационная зависимость потенциала (хсэ) питтингообразования ($E_{no.}$) сплава Zn5Al с таллием, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

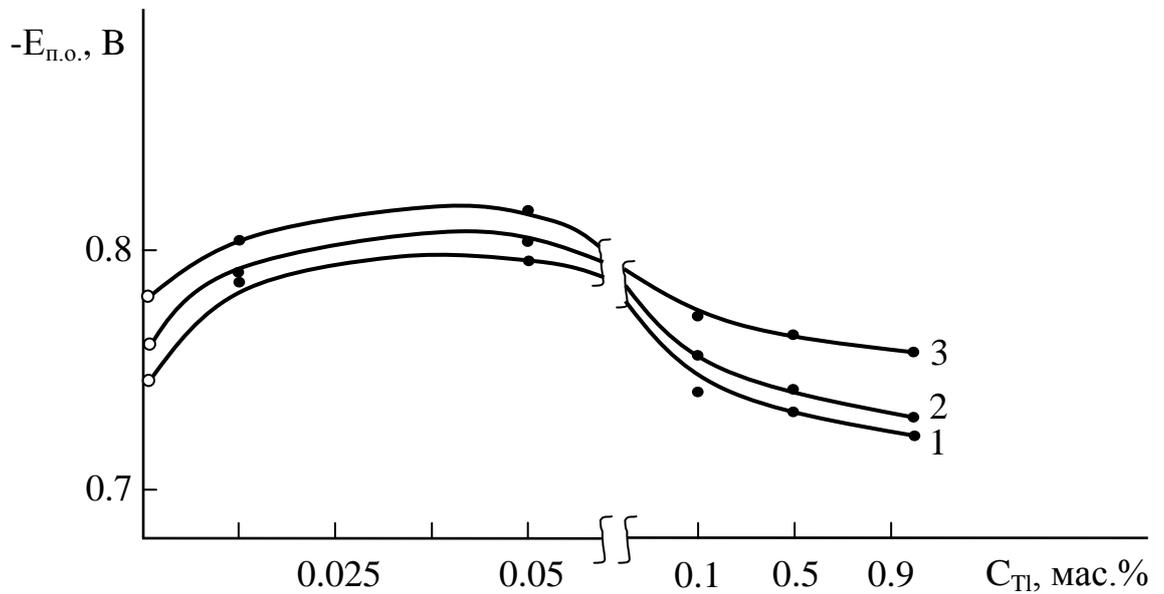


Рисунок 2.27 – Концентрационная зависимость потенциала (хсэ) питтингообразования ($E_{no.}$) сплава Zn0.5Al с таллием, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

Скорость коррозии и соответственно плотность тока коррозии Zn-Al сплавов Zn0.5Al и Zn5Al, содержащих таллием с возрастанием концентрации хлорид-иона в электролите NaCl растёт, то есть независимо от химсостава и особенностей различных свойств легирующего элемента, подобная рассмотренность отмечается для указанных сплавов. Влияние содержания ионы хлора на коррозии сплавов связано с адсорбцией, что стремительно приведёт к образованию наружного слоя различных фазовых окислов адсорбировано-цинкатных соединений на поверхности и в порах образцов сплавов. При добавлении цинкового сплава различными компонентами электрохимическая неоднородность повышается и коррозионностойкость устанавливается количеством и природой легирующих элементов (рисунки 2.28, 2.29).

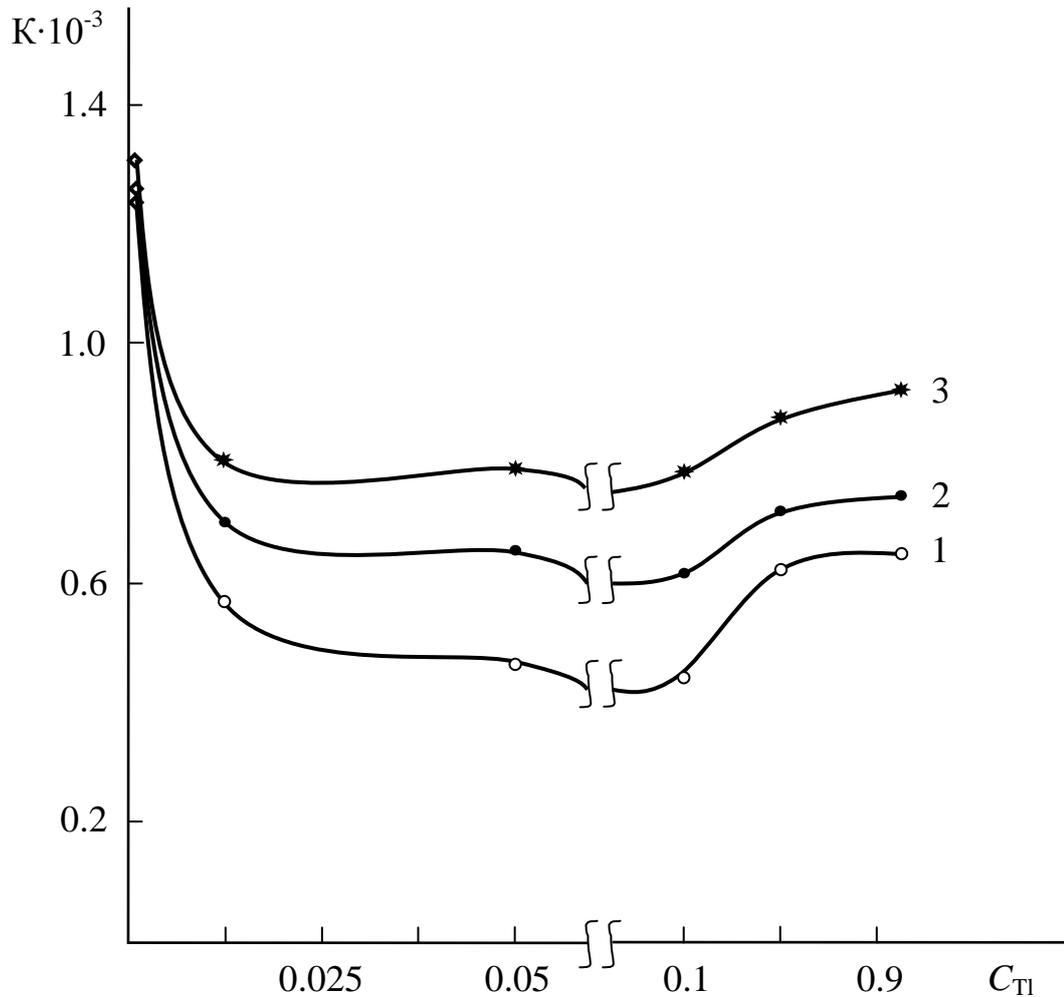


Рисунок 2.28 – Влияние содержания таллия (мас.%) на изменение скорость коррозии ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) сплава Zn5Al, в среде 0.03(1); 0.3(2) и 3% (3) NaCl.

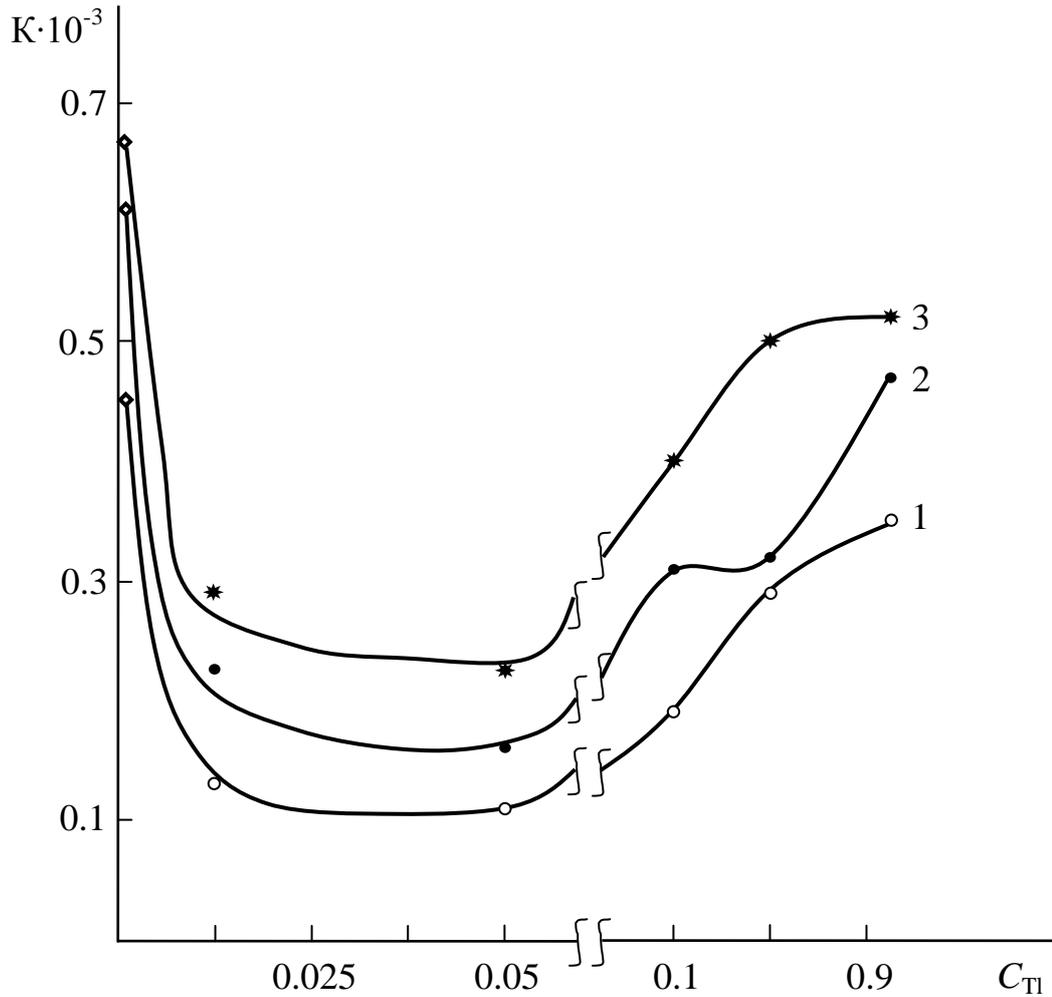


Рисунок 2.29 – Влияние содержания таллия (мас.%) на изменение скорость коррозии ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплава Zn0.5Al, в среде 0.03(1); 0.3(2) и 3% (3) NaCl.

Таким образом, результаты исследования анодного поведения Zn-Al сплавов Zn0.5Al и Zn5Al с таллием позволяют рекомендовать наиболее перспективные составы легированных сплавов с таллием (0.01-0.1 мас.%), так как скорость коррозии данных сплавов уменьшаются в 2-4 раза (таблицы 2.11, 2.12, рисунки 2.28, 2.29), что соответственно могут использоваться как анодных защитных покрытий при противокоррозионной защиты стальных сооружений, конструкций, изделий в нейтральной среде [97-100].

2.6. Обсуждение результатов

Современная защита металлических конструкций от коррозии основывается на следующих способах: увеличение химического сопротивления различных конструкционных материалов, изолирование поверхности различных конструкций от агрессивности различной (производственной) среды, понижение коррозии наложением электрического внешнего тока (например – электрохимическая защита). В основе электрохимической защиты лежит зависимость скорости коррозии от величины электродного потенциала. Снижения скорости коррозии можно достичь как смещением потенциала металла и сплава в отрицательную сторону (катодная защита), так и в положительную сторону (анодная защита). При этом анодная защита применима только для пассивирующихся металлов и сплавов. В отличие от катодной защиты анодную защиту можно использовать для предотвращения коррозии любого оборудования и конструкций, в том числе работающего в сильноагрессивных средах, даже если технологическая среда является товарным продуктом.

В современных производственных условиях эксплуатации различных стальных изделий связано с нарастанием агрессии окружающей среды, что соответственно цинковые покрытия не могут обеспечить надежной защиты от коррозии. Кроме того, все более ощутимым становится дефицит цинка. Поиски новых материалов для защитных покрытий ведутся в различных направлениях. Присутствие алюминия в цинковом покрытии в небольших количествах (0.15-0.55%) положительно влияет на защитные действия цинковых покрытий. Например, алюминий, переходя в окисную пленку, сильно модифицирует свойства цинка, увеличивая противокоррозионное действие. Так, установлено, что эффективными для различных стальных конструкций являются анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия, которые наносят на поверхности конструкций, то есть погружением различных конструкций в расплав данного покрытия горячим способом [101-105].

Выбор того или иного метода предотвращения коррозии зависит от сложности защищаемой конструкций, состава среды и условий её эксплуатации, особенностей и ограничений применимости конкретного метода. Наиболее

универсальным и распространенным методом борьбы с коррозией остаётся подбор коррозионностойким материалов. Очевидно, для выполнения указанных условий сплавляемые элементы должны относиться к одной или близкой группе периодической таблицы элементов или смежным и родственным группам: чем благоприятнее объемный и электрохимические факторы, тем выше бывает взаимная растворимость металлов [106].

В последнее время стали широко применять сплавы на основе цинка, алюминия и магния в качестве протекторного материала для защиты от коррозии металлоконструкций и сооружений. В результате авторами [37] показано, что по мере убывания содержания алюминия в сплаве и возрастания магния образцы разрушаются интенсивнее. Процессы растворения в растворе NaCl протекают значительно быстрее, чем в воде. Оптимальным составом с целью использования сплава в качестве протектора вероятнее всего является состав с содержанием магния 40% [37].

Анализ влияния большого ряда элементов на протекторные характеристики алюминия (стационарный потенциал и эффективность протектора) позволил выделить элементы, оказывающие положительное влияние [37]. К числу таких элементов можно отнести магний, барий, свинец, цинк и кадмий, который незначительно сдвигают потенциал сплава в положительную сторону (на 0.1-0.3 В) по сравнению с чистым алюминием [37, 107]. Для активации алюминия легируют её с такими элементами как: In, Ga, Tl [65]. Введение легирующего элемента в алюминий обеспечивает наиболее сдвиг потенциала электрохимической коррозии в направлении отрицательных значений. Легированный сплав, микродобавками индия отличается хорошей устойчивостью, первоначально сравнимой с устойчивостью цинка в тех же условиях. Добавление галлия несколько приводит к быстрому растворению сплава при скоростях электрохимической коррозии порядка нескольких mA/cm^2 , что соответственно наблюдается рост скорости электрохимической коррозии во времени. Однако вследствие усиления коррозии и неравномерного растворения одновременно увеличивается и площадь поверхности образца, скорость коррозии алюминиевого сплава, легированного галлием однозначно остается постоянной. Сплавы

Al-0.01In-0.01Ga отличаются уникальными свойствами по сравнению со сплавами алюминия с индием, хотя скорость электрохимической коррозии чуть больше [37, 65].

В заключении следует отметить, что идея применения цинковых и алюминиевых сплавов как протекторного материала однозначно привлекает внимание специалистов на протяжении достаточно длительного времени. Наибольшее значение обладают сплавы, которые являются жертвенными анодами по отношению к стали и обеспечивают ее катодную защиту. Тогда, нелегированные цинковые и алюминиевые сплавы при легировании их с дополнительными компонентами, которые обладают отрицательный потенциал электрохимической коррозии и теоретически обеспечивают наиболее защиту стали, не могут играть роль жертвенного анода, так как растворяются в пассивном состоянии [37, 65]. Поэтому, возникла необходимость в разработке новых анодных сплавных протекторов и покрытий на основе цинк-алюминиевых сплавов.

В обобщенном виде в таблицы 2.13, 2.14 и на рисунки 2.30, 2.31 представлены результаты исследования анодного поведения сплавов Zn5Al-Ga(In, Tl) и Zn0.5Al-Ga(In, Tl) в электролите NaCl различной среде. Сплавление базовых сплавов Zn0.5Al и Zn5Al с галлием и индием даёт сходные эффекты, чем сплавы с таллием. Происходит значительное смещение стационарного потенциала, то есть прямой Тафеля, в отрицательную сторону. Вместе с тем плотность тока пассивации не увеличивается так сильно, как в случае таллия. Таллий также имеет отрицательное влияние на дифференциальный эффект, чем индий и галлий. С ростом добавки легирующих элементов в данном сплаве стационарные потенциалы коррозии и питтингообразования сдвигаются в сторону отрицательных значений.

Увеличение доли хлорид-иона в электролите способствует снижению потенциалов коррозии, репассивации и питтингообразования сплавов, и соответственно росту скорости электрохимической коррозии (таблицы 2.3, 2.4, 2.7, 2.8, 2.11, 2.12). Добавки легкоплавкого металла (Ga, In, Tl) приводят к депассивации анодных сплавов (Zn5Al, Zn0.5Al) и сдвигу потенциала коррозии

сплавов в отрицательную область. Это обусловливается тем, что указанные легирующие компоненты сначала переходят из состава сплава в исследуемый электролит, затем осаждаются на поверхности сплавов в зависимости от электрохимической реакции обмена с цинком и алюминием, что в результате локально отделяется окисная пленка на поверхности сплавов, которые способствует активацию данных сплавов, то есть процесс является автокаталитическим.

Таблица 2.13 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn5Al с элементами подгруппы галлия, в электролите NaCl

Электролит NaCl, %	Содержание Ga в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание In в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Tl в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}
		В			В			В	
0.03	-	1.050	0.915	-	1.050	0.915	-	1.050	0.915
	0.01	1.105	0.945	0.01	1.145	0.985	0.01	1.085	0.935
	0.05	1.135	0.974	0.05	1.197	1.000	0.05	1.105	0.964
	0.1	1.155	0.990	0.1	1.205	1.010	0.1	1.135	0.980
	0.5	1.087	0.920	0.5	1.131	0.960	0.5	1.075	0.925
	1.0	1.070	0.918	1.0	1.125	0.953	1.0	1.067	0.920
0.3	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935
	0.01	1.148	0.970	0.01	1.215	1.035	0.01	1.128	0.950
	0.05	1.175	1.003	0.05	1.233	1.044	0.05	1.155	0.983
	0.1	1.193	1.025	0.1	1.245	1.065	0.1	1.173	1.005
	0.5	1.128	0.963	0.5	1.180	1.005	0.5	1.118	0.953
	1.0	1.118	0.955	1.0	1.175	1.000	1.0	1.108	0.945
3.0	-	1.190	0.965	-	1.190	0.965	-	1.190	0.965
	0.01	1.238	1.030	0.01	1.278	1.090	0.01	1.208	1.005
	0.05	1.245	1.045	0.05	1.285	1.095	0.05	1.215	1.010
	0.1	1.258	1.050	0.1	1.295	1.100	0.1	1.225	1.025
	0.5	1.217	1.015	0.5	1.260	1.075	0.5	1.195	0.995
	1.0	1.212	1.000	1.0	1.245	1.070	1.0	1.180	0.985

Таблица 2.14 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn0.5Al с элементами подгруппы галлия, в электролите NaCl

Электролит NaCl, %	Содержание Ga в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание In в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Tl в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}
		В			В			В	
0.03	-	0.960	0.745	-	0.960	0.745	-	0.960	0.745
	0.01	1.085	0.795	0.01	1.055	0.798	0.01	0.980	0.786
	0.05	1.097	0.810	0.05	1.020	0.817	0.05	0.993	0.803
	0.1	1.105	0.771	0.1	0.985	0.775	0.1	0.957	0.740
	0.5	1.045	0.760	0.5	0.971	0.770	0.5	0.948	0.732
	1.0	1.031	0.753	1.0	0.963	0.750	1.0	0.933	0.721
0.3	-	1.007	0.760	-	1.007	0.760	-	1.007	0.760
	0.01	1.133	0.824	0.01	1.055	0.810	0.01	1.024	0.789
	0.05	1.145	0.830	0.05	1.073	0.828	0.05	1.041	0.793
	0.1	1.098	0.785	0.1	1.020	0.796	0.1	1.000	0.755
	0.5	1.080	0.780	0.5	1.015	0.795	0.5	0.985	0.742
	1.0	1.075	0.765	1.0	1.010	0.780	1.0	0.973	0.729
3.0	-	1.070	0.779	-	1.070	0.779	-	1.070	0.779
	0.01	1.188	0.835	0.01	1.135	0.823	0.01	1.096	0.803
	0.05	1.200	0.875	0.05	1.148	0.843	0.05	1.106	0.816
	0.1	1.195	0.870	0.1	1.095	0.815	0.1	1.061	0.771
	0.5	1.160	0.795	0.5	1.087	0.807	0.5	1.045	0.764
	1.0	1.145	0.790	1.0	1.075	0.793	1.0	1.031	0.757

Из рисунки 2.30 и 2.31 наблюдается, что в системе сплавов Zn5Al-In и Zn0.5Al-In скорость коррозии характеризуется минимумом при содержании индия 0.01-0.1 мас.%, чем для базовых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, что соответственно составляет -0.27 и $0.07 \cdot 10^{-3}$ г/м²·час, в электролите NaCl. Максимальная скорость электрохимической коррозии обладают сплавы, содержащие 1.0 мас.% таллия. При этом, сплавы с галлием находятся в промежуточное положение.

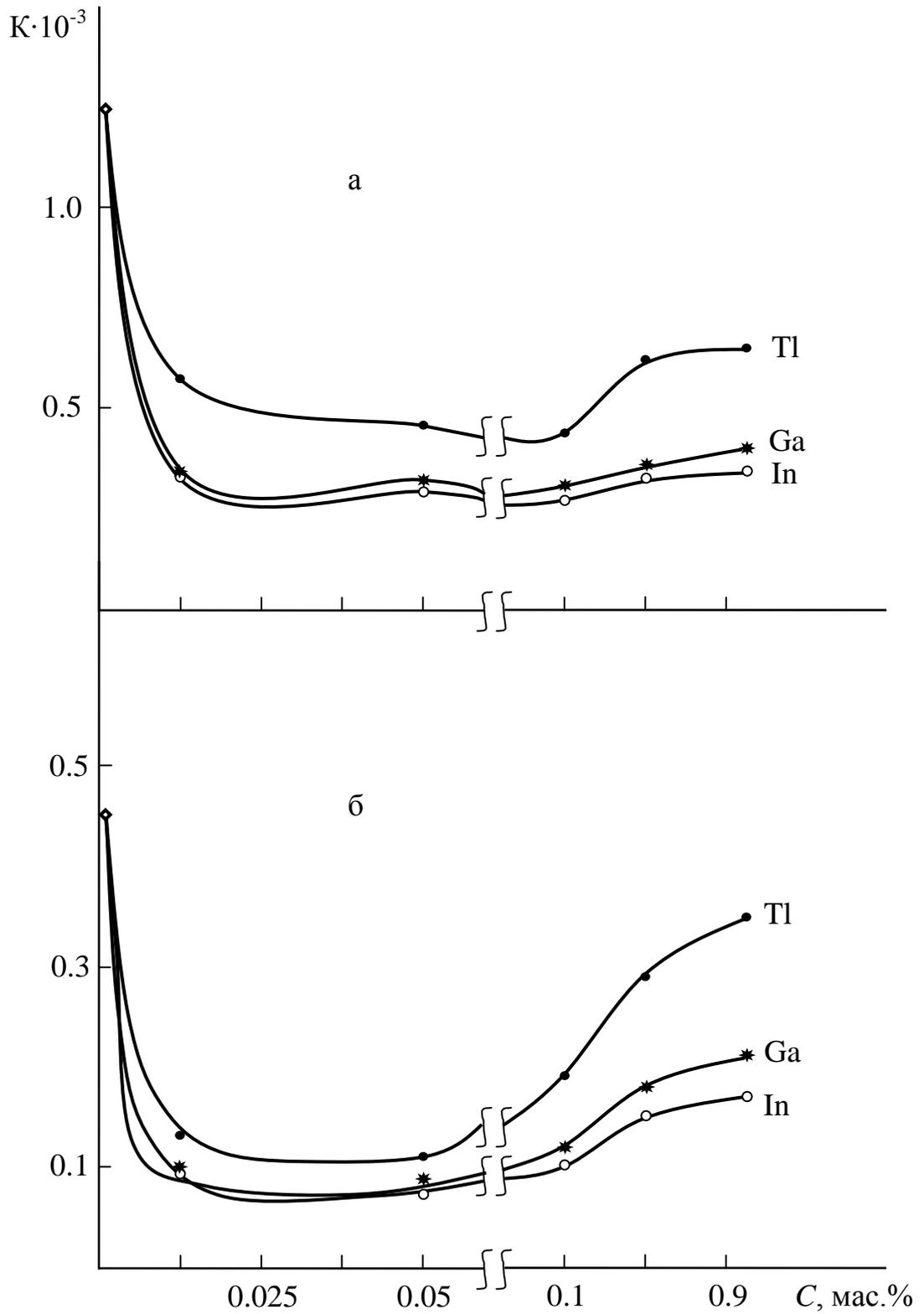


Рисунок 2.30 – Влияние содержания галлия, индия и таллия (C , мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) Zn-Al сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), в среде 0.03% NaCl.

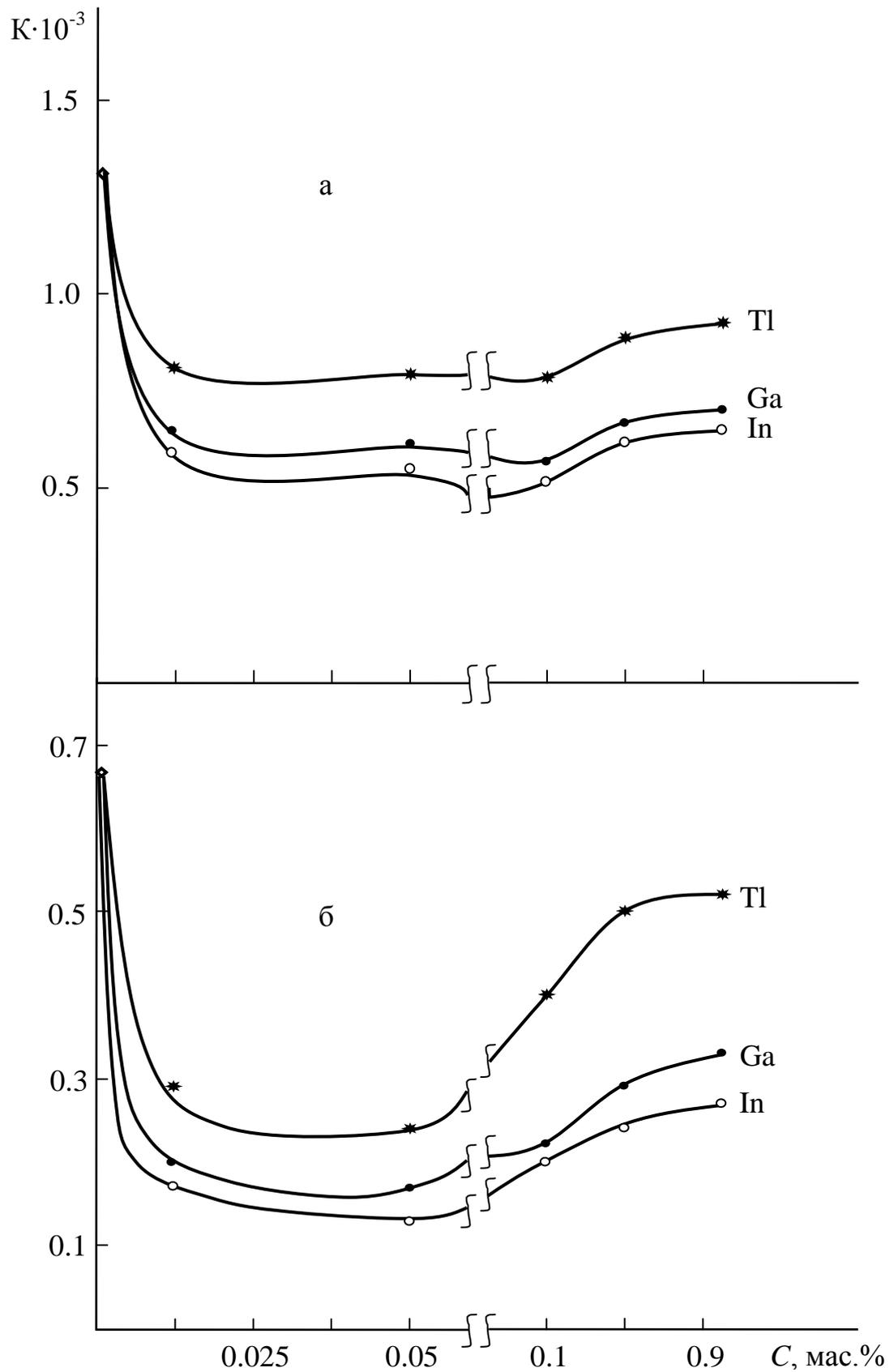


Рисунок 2.31 – Влияние содержания галлия, индия и таллия (C , мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) Zn-Al сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), в среде 3% NaCl.

Легирующие добавки (Ga, In, Tl) в пределах изученной концентрации способствуют уменьшению скорости коррозии базовых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al. Плотности тока и скорость коррозии сплавов Zn0.5Al-Ga(In, Tl) и Zn5Al-Ga(In, Tl) при росте доли ионов хлорида растут. Подобная зависимость относятся и для всех исследованных сплавов, несмотря на их различного состава и важности физикохимия легирующего элемента. Если сравнить, то наблюдается уменьшение величины скорость коррозии в соответствии с переходом от Zn-Al сплавов с индием к Zn-Al сплавам с галлием и далее к легированным таллием Zn-Al сплавов, что не коррелируется в пределах компонентов подгруппы галлия. При увеличении содержания хлорид-иона в электролите наблюдается рост скорость коррозии базовых сплавов и сплавов с галлием, индием и таллием. Сравнения базовых сплавов показывают, что величины скорость электрохимической коррозии исходного сплава Zn0.5Al меньше, чем у базового сплава Zn5Al, следовательно, легированный сплав Zn0.5Al третьим компонентом (Ga, In, Tl) обладают наименьшее значения скорости коррозии по сравнению легированного сплава Zn5Al с элементами подгруппы галлия. В обоих случаях наблюдается снижение скорость коррозии базовых цинк-алюминиевых сплавов при легировании третьим компонентом (рисунки 2.30, 2.31).

В качестве примера на рисунках 2.32 и 2.33 представлены микрофотографии сплавов $\times 500$, снятые на электронном микроскопе (SEM-AIS2100). Микроструктуры легированных сплавов с элементами подгруппы галлия (по 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 мас.%) характеризуется мелкозернистую структуру по сравнению с микроструктурой базовых Zn-Al сплавов (рисунки 2.32 и 2.33). Поскольку коррозионное поведение сплавов определяется их химическими и фазовыми составами, то при этом фазовый состав зависит от физикохимия взаимодействия компонентов сплава. Легирующий элемент сплава однозначно играет роли структурообразователя либо модификатора. Несмотря на количество наличих фаз в составе сплавов модификатор воздействует на площади различных фазовых включений. В данном случае, элементов подгруппы галлия, в частности индий и галлий играют роли модификатора структуры базовых цинк-алюминиевых сплавов.

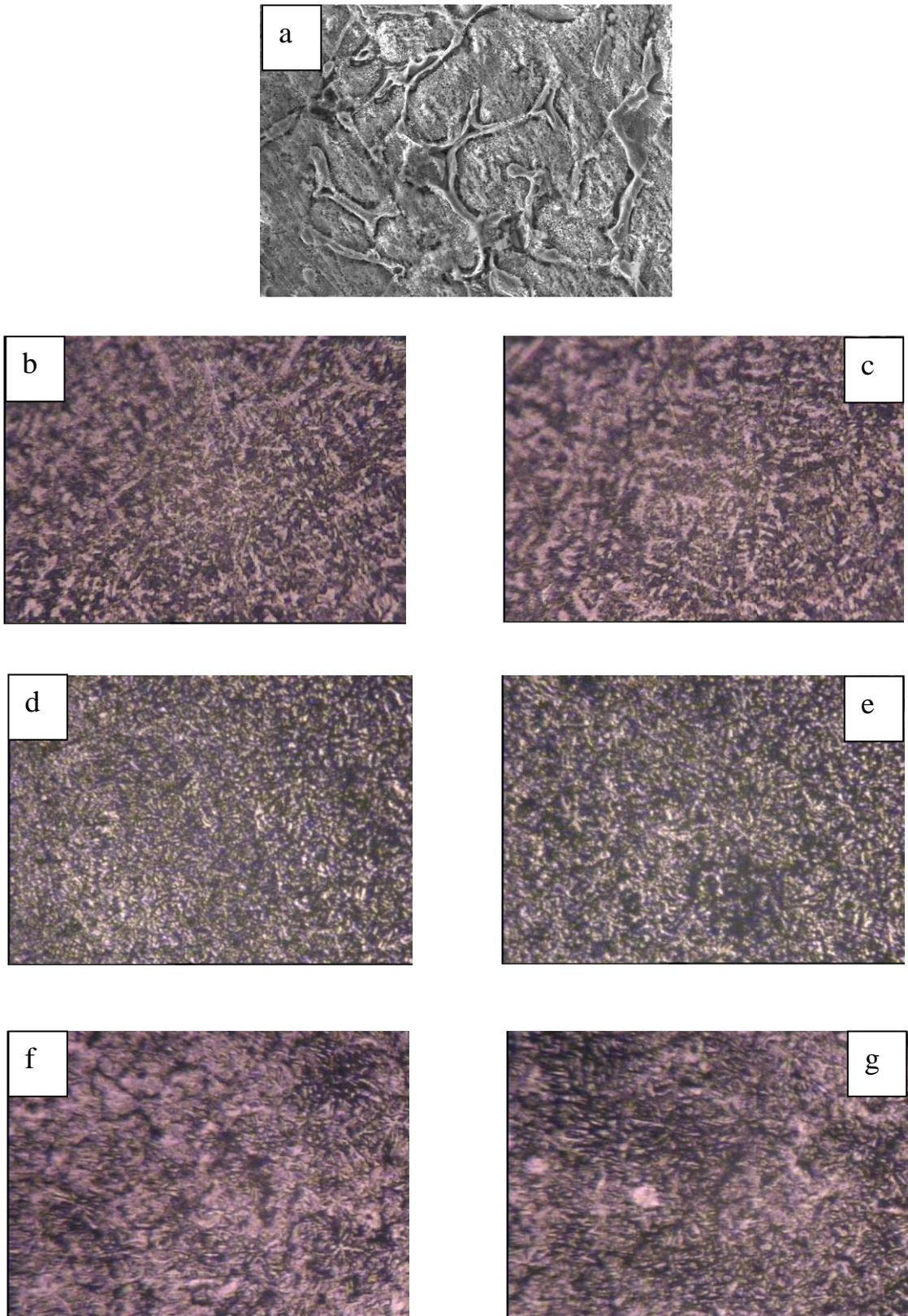


Рисунок 2.32 – Микроструктуры (x500) сплава Zn5Al (a), содержащего по 0.01 (b, d, f) и 0.1 (c, e, g) мас.% галлий (b, c), индий (d, e) и таллий (f, g).

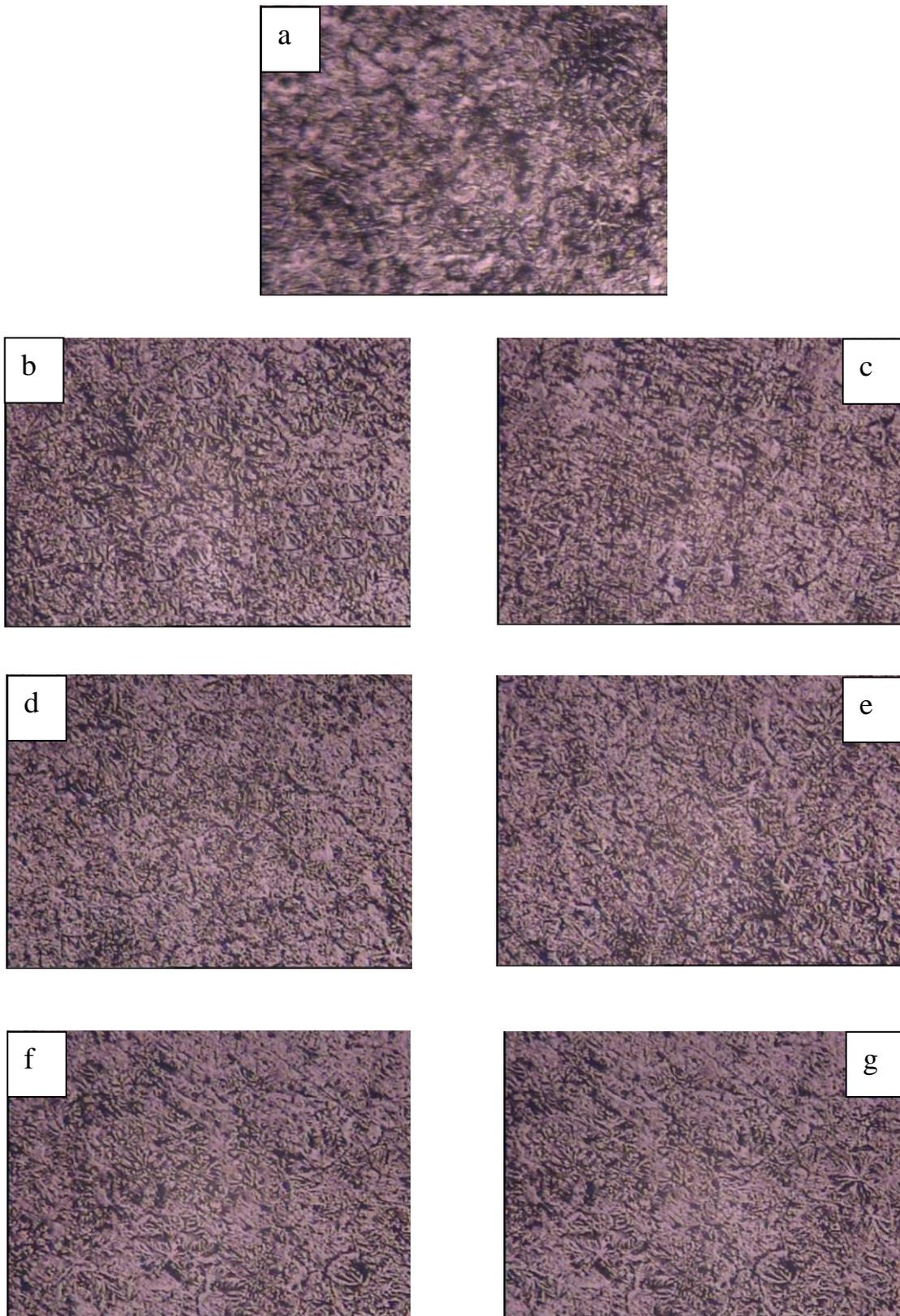


Рисунок 2.33 – Микроструктуры (x500) сплава $Zn_{0.5}Al$ (a), содержащего по 0.01 (b, d, f) и 0.1 (c, e, g) мас.% галлий (b, c), индий (d, e) и таллий (f, g).

Можно предположить, что на поверхности Zn-Al-Ga(In, Tl) сплавов может образовываться плёнка оксида элементов подгруппы галлия с высокой электронной и ионной проводимостью вместо оксидов ZnO и Al₂O₃ обуславливающего переход цинка и алюминия в пассивное состояние и это становится возможным, так как галлий, индий и таллий является поверхностно-активными элементами (таблицы 2.13, 2.14).

Механизм влияния модификаторов обуславливаются тем, что сложившись по граням появляющихся зёрен во времени затвердевания сплава затрудняют явление рекристаллизацию или фазовых коагуляцию, что препятствует возрастание зерен и укрепляя грани тормозят кинетики процесса их рекристаллизации.

Структуры продуктов коррозии в случае диспергирования целиком перекрывают небольшую по значению межкристаллитную прослойку и обостряют пассивность сплавов, что соответственно, такое воздействие имеют элемент из подгруппы галлия. Отсюда, можно выявить, что существует параллелизм между повышением коррозионностойкости и нестабильности зернистости сплавов, что указывает имеющееся представление о модифицирующей влияние легирующих элементов на коррозии цинк-алюминиевых сплавов (рисунки 2.32, 2.33).

Цинк-алюминиевые (анодные) сплавы обладают существенное различие от других анодных материалов, содержащееся в формировании на поверхностной стороне фазовое слои, составляющее из оксидов большой толщины. Анодное поведение сплавного электрода определяет этот слой, следовательно, можно охарактеризовать как систему металлооксидов с электропроводимостью основы и фазового оксидного слоя и необычно с большой величины потенциала. Процессы адсорбции радикалов и ионов затрагиваются в существенной степени при этих свойств и обуславливаются изменением природы их химической связи с поверхностью. Отдельные ионы рассеянных металлов (в частности Ga, In, Tl), входящие в составе Zn-Al сплавов смогут изменять активность поверхности в зависимости от электродных реакций и перераспределяются при их скорости.

Промежуточный сплав по составу, присоединяющимся к грани перехода от зоне растворимости легирующих элементов в базовых сплавов недалеко к эвтектики из твёрдых растворов и интерметаллических соединений

преимущественно соответствуют изменением в свойствах. Отсюда, коррозионное поведение сплавов устанавливается растворимостью продуктов химической и электрохимической коррозии компонентов сплава. При условиях анодной поляризации указанный фактор играет важную определённую роль. Добавки элементов подгруппы галлия к сплавам Zn5Al и Zn0.5Al очень результативны, особенно, индий среди элементов подгруппы галлия эффективно улучшает коррозионноустойчивость анодных сплавов.

Улучшение коррозионностойкости базовых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al при легировании с галлием, индием и таллием обуславливается ими модифицирующими воздействиями на структуру твёрдых растворов на основе цинка. Также уплотнением защитного слоя окислов или же ростом истинной поверхности анода низкорастворимого продукта процесса окисления.

Проведённые исследования подтверждают, что концентрации галлия, индия и таллия в количествах 0.01–0.1 мас.% повышают коррозионностойкости Zn-Al сплавов (Zn0.5Al, Zn5Al), соответственно, в нейтральной среде NaCl. Следовательно, легирование Zn-Al сплавов такими элементами-активаторами, как галлий, индий и талий оказывают эффективное воздействие на коррозионно-электрохимическое поведение базовых сплавов и его анодные характеристики.

Можно заключить, что легирование сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с Ga, In и Tl эффективно влияет на изменения коррозионностойкости сплавов в целом. Скорость коррозии сплавов, легированных (в пределах 0.01-0.1 мас.%) элементами подгруппы галлия по сравнению с базовыми Zn-Al сплавами (Zn0.5Al, Zn5Al), в 2-5 раза меньше (рисунки 2.30 и 2.31). Таким образом, предложенные составы исследованных сплавов рекомендуются использовать как сплавных покрытий и протекторов при электрохимической анодной защите от коррозионной агрессии стальных материалов: конструкций, изделия и сооружений, работающих в различных агрессивных средах [86-100, 108].

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

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

Исследование высокотемпературное окисление сплавов в воздушной среде представляет собой интересный пример отрасли знаний, поскольку интенсивно изучаются в связи с тем, что процессы окисления чрезвычайно важны для новейших отраслей техники. Высокотемпературное окисление – основа газовой коррозии – является в свою очередь достаточно сложным процессом, определяющим законы роста оксидных слоев. Окисляющим газом кроме кислорода могут быть серо- и углеродсодержащие газы и др. [109-111].

Методики непрерывного взвешивания образцы сплавов в процессе окисления при нагревании с автоматической регистрацией веса, метода меток, рентгенографии, электронной микроскопии и т.п. – все это позволило в настоящее время глубже изучить отдельные элементарные акты процесса окисления: механизм начальных стадий окисления, включая адсорбцию газа на чистой поверхности сплава, образование зародышей окисла, рост этих зародышей, формирование и рост кристаллитов оксида, механизм образования окисной пленки и роста окарины, дефекты структуры и их взаимодействия [109-111]. С применением данного метода можно определить кинетические показатели процесса окисления сплавов. К преимуществам метода можно отнести сравнительную простоту аппаратной установки и допустимое его применения при различных высоких температурах. Для исследования процесса окисления образцы сплавов использовали установку, который принцип действия установки описан подробно в работе [111].

Далее по растяжению пружины фиксировали изменение веса с поддержкой катетометра КМ-8. Использовали корундовые тигли в экспериментах с $d=18-20$ и $h=25-26$ мм. Предварительно тигли перед экспериментом подвергли

прокаливанию при $T=1000-1200^{\circ}\text{C}$ до неизменного веса в окислительной среде. Платино-платинородиевыми термопарами – 5, которой находился на поверхности изучаемого сплава, измеряли температуру. В чехол из Al_2O_3 помещался термопара. Далее поддерживали нагрузку печи с заданной температуры, достоверностью $\pm 2^{\circ}\text{C}$ регулируя помощника-теристора. Потенциометр ПП-63 использовали для регистрации температуры исследования. Установку охлаждали по завершению опытов, далее взвешивали тигель содержащий образцы сплавов и определяли их реакционную поверхность, снимая с поверхности сплавов сформировавшуюся оксиную плёнку и расшифровку оксидов проводили методом РФА. Погрешность опыта, возможно, выявить путём расчёта формулой истинной скорости процесса окисления:

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

s – поверхность; g – вес образца; t – время.

Относительная погрешность найдём из суммы погрешностей:

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

Точность взвешивания рассчитаем:

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

Погрешность при взвешивании сплава до и после эксперимента на аналитических весах представляет значение $0.0001_{\text{ТВ}}$ (числитель 2 и 3 слагаемого). Δg – достоверность взвешивания весов или чувствительность в процессе пробы, устанавливаемая путём калибровки совместно с подвеской, тиглём с навеской и платиновой нитью. Вместе с тем весы контролировали на неизменность упругости пружин. Весы, используемые в опытах имели параметры:

$W = 20$ витков; $D - 3.8 \cdot 10^2$ м; $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м.

Уравнение калибровки систем:

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

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

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

где: m – вес целой системы; k – неизменная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); Δh – рост длины пружины и фиксируется с поддержкой катетометра (КМ-8) с шкалой деления $0.010 \cdot 10^{-3}$ м.

Таким образом, найденная по уравнению (3.3) значение погрешности ($\Delta g/g$), составила 2.9%. Температура процесса измеряли с помощью Pt-платинородиевой термопарой, который горячий спай находилось на поверхности определяемого уровня расплава. При этом точность зафиксирования температуры приняли равной ± 2 °С. Погрешность в измерениях составляло:

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

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов окисления сплавов. Метод РФА порошка образцы сплавов использовали, чтобы получить сведения о составе фаз, образующийся в продуктах окисления исследуемых сплавов [112]. РФА изучали на приборе ДРОН-2.0, в результате дифрактограммы получали с применением медного K_{α} - излучения. На дифрактограмме любая фаза обладает своя систем пиков и ей соответствует кристаллическую решетку с установленными параметрами. Расчёт линий дифрактограммы позволяет получать достоверные данные о качественном анализе фазовом составе изцчаемого образца. Интенсивность дифракционных линий фаз на дифрактограммах продуктов окисления зависит от различных факторов, а также от количества фаз. С ростом содержания фазы в сплаве, интенсивность линий оксидов относившихся ей возрастает.

В зависимости от полученной информации на дифрактограммах фазовый состав изучаемых оксидов выполняли следующим образом: расчётом определяли интенсивность (J) и межплоскостное расстояние (d) для фаз,

которых имеются лишь данные о размерах и типы ячейки, найденные при расчёте опытной дифрактограммы. Опытным путём полученных d и J при сравнительном наблюдении если будет совпадать в пределах фазы, тогда можно осуждать о существовании фазы, а если не совпадает, то тогда фаза отсутствует. Установленные d и J при расчёте опытной дифрактограммы, сопоставляли со справочными и литературными материалами. Вывод о наличии искомой фазы принимали на основе итогов сравнения [112-114]. Далее учитывали сравнительную интенсивность линий, то есть, рассматривая полученные результаты можно выявить, что интенсивность фазовой линий на дифрактограмме однозначно зависит от количества фаз в изученном сплаве. В этой связи вероятно полное исчезновение небольших линий фазы, если её количество в сплаве очень мало. Вывод о наличии в изучаемой сплавной смеси искомой фазы, быть может, лишь при условии неперемного наличия на дифрактограмме не менее трёх интенсивных линий [112-114].

По известной методике [114] проводили расчётов рентгенограмм с применением уравнения Вульфа-Брэгга. Для рентгенофазового анализа порошка сплавов изготовили с помощью напильника. Каждого образца перед исследованием очистили металлической щеткой, далее очищали спиртом и ацетоном по 2 раза. Чтобы избежать от попадания микрочастиц металлического материала порошок напильника очищали магнитом. На поверхности каретки прибора тонкий равномерным слоем нанесли порошок образцов, чтобы он восполнил среднюю действующую часть каретки. На каретки аппарата пипеткой наносили 3-4 капли спирта, чтобы устойчиво прилипла порошка. После того каретку с образцом сплавов вставили в аппарат и снимали изображение дифрактограмму $6 \div 80^\circ$ по счётчика показанию аппарата.

3.2. Влияние галлия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al [115-117]

Для всестороннего понимания реакций окисления и их механизмов необходимо изучить разные аспекты окисления всевозможными методами. Изучение скоростей реакций и кинетики даёт ценные сведения о механизме реакции и той её стадии, скорость которой лимитирует скорость всей реакции. Однако простое использование скоростей реакций и кинетики ещё не служит достаточным основанием для объяснения механизмов реакции; не менее необходимо идентифицировать продукты окисления, охарактеризовать способ их образования и определить микроструктуру, как окислившегося сплава, так и поверхностного оксида.

Исследование воздействия температуры и химического состава на кинетику процесса высокотемпературного окисления Zn-Al сплавов (Zn0.5Al, Zn5Al) с различным содержанием галлия, в твердое состояние, проводили термогравиметрическим методом с непрерывным взвешиванием образцы сплавов, в воздушной среде при температурах 523, 473 и 623 К.

Результаты исследования кинетики окисления Zn-Al сплавов с различным содержанием галлия при указанных температурах представлены на рисунках 3.1-3.4. Общее наблюдение кривых протекания процесса окисления сплавов, содержащих галлий подтверждают, что быстрое наращивание удельного привеса впервые 5-10мин окисления происходит при плавное торможение процесса высокотемпературного окисления исследуемых образцы сплавов. Кинетические кривые (впервые 10мин) с последующих торможением процесса обладают степенной характер с интенсивной первичной скоростью окисления. С ростом температуры в определённом интервале наблюдается плавное увеличение скорости окисления изученных сплавов. Микролегированные сплавы галлием обладают незначительное значение скорости окисляемости сплавов по сравнению с макролегированные сплавы (0.5-1.0 мас.%) (таблицы 3.1, 3.2). Торможение скорости окисления сплавов происходит значительно при больших её толщинах окисной плёнки, что имеют более растянутый характер в первоначальном этапе.

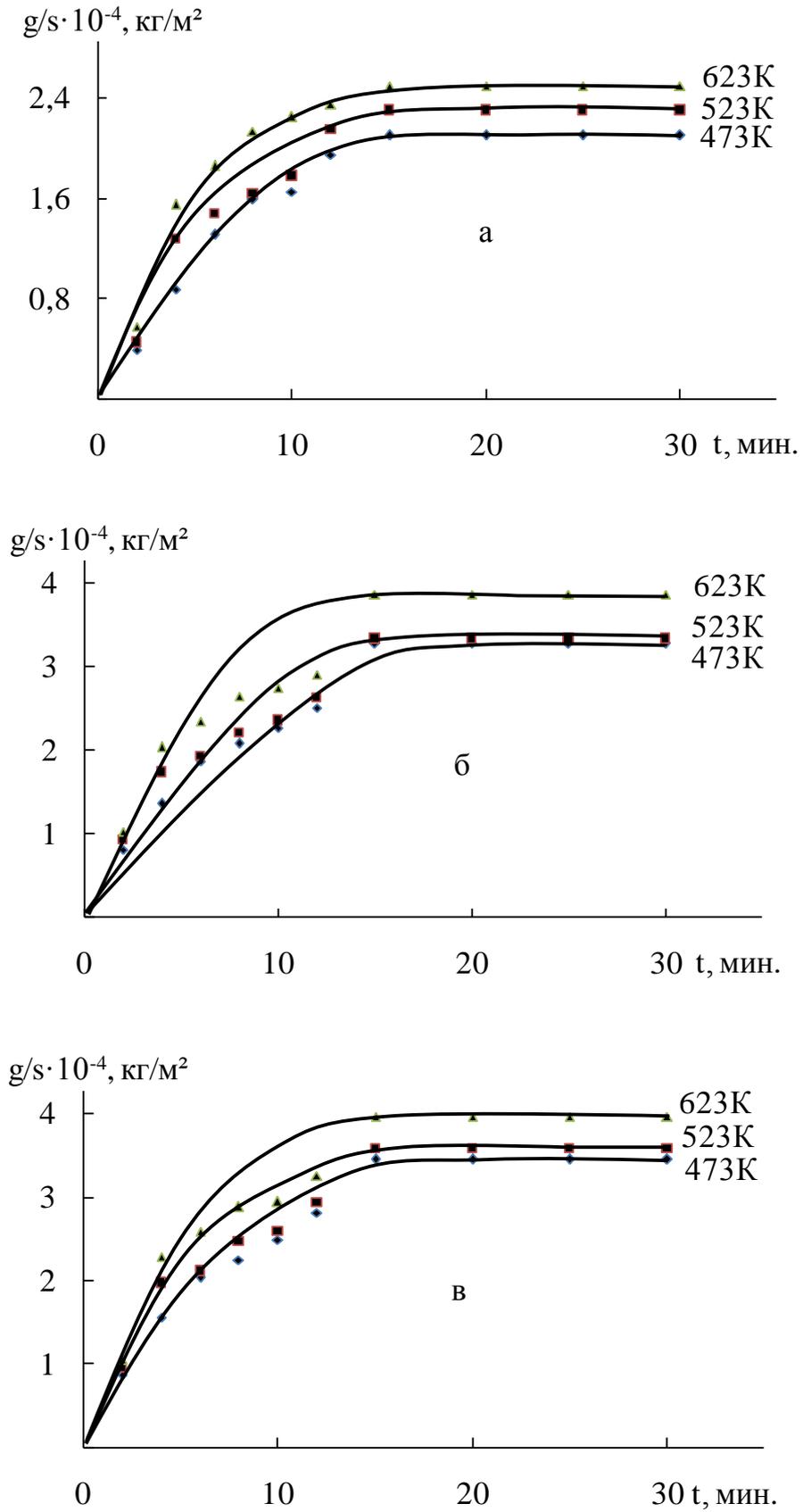


Рисунок 3.1 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al(а), содержащего галлий, мас. %: 0.01(б); 0.05(в).

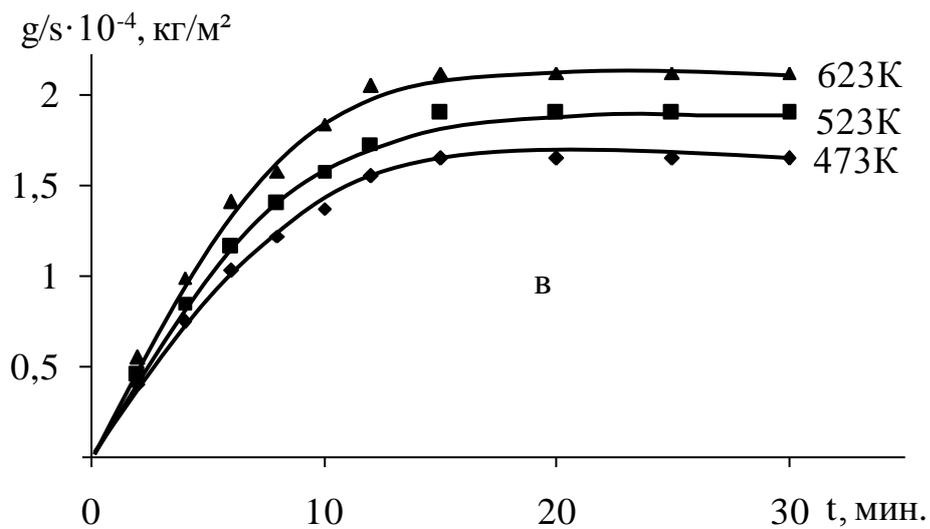
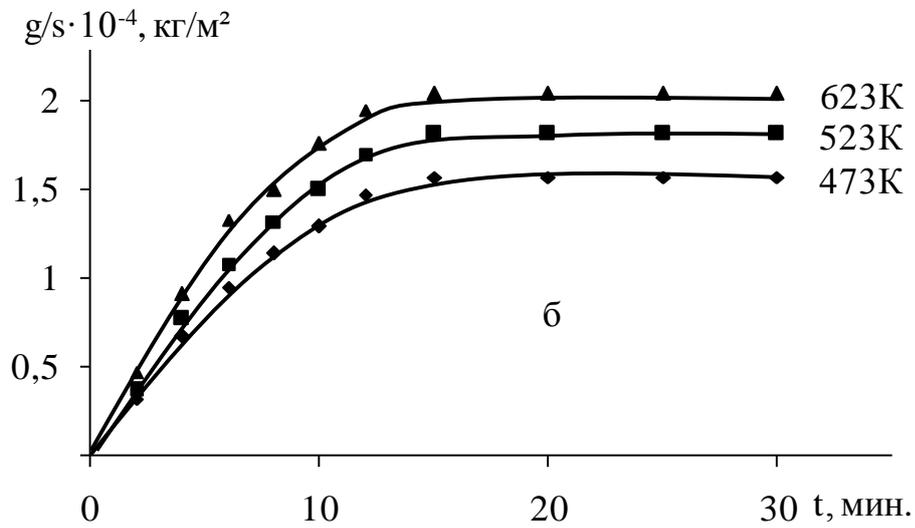
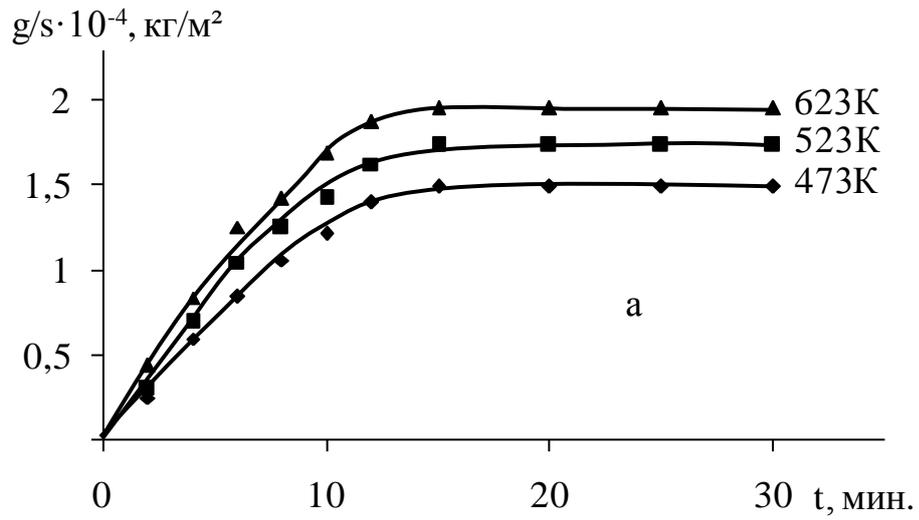


Рисунок 3.2 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn_{0.5}Al(а), содержащего галлий, мас.‰: 0.01(б); 0.05(в).

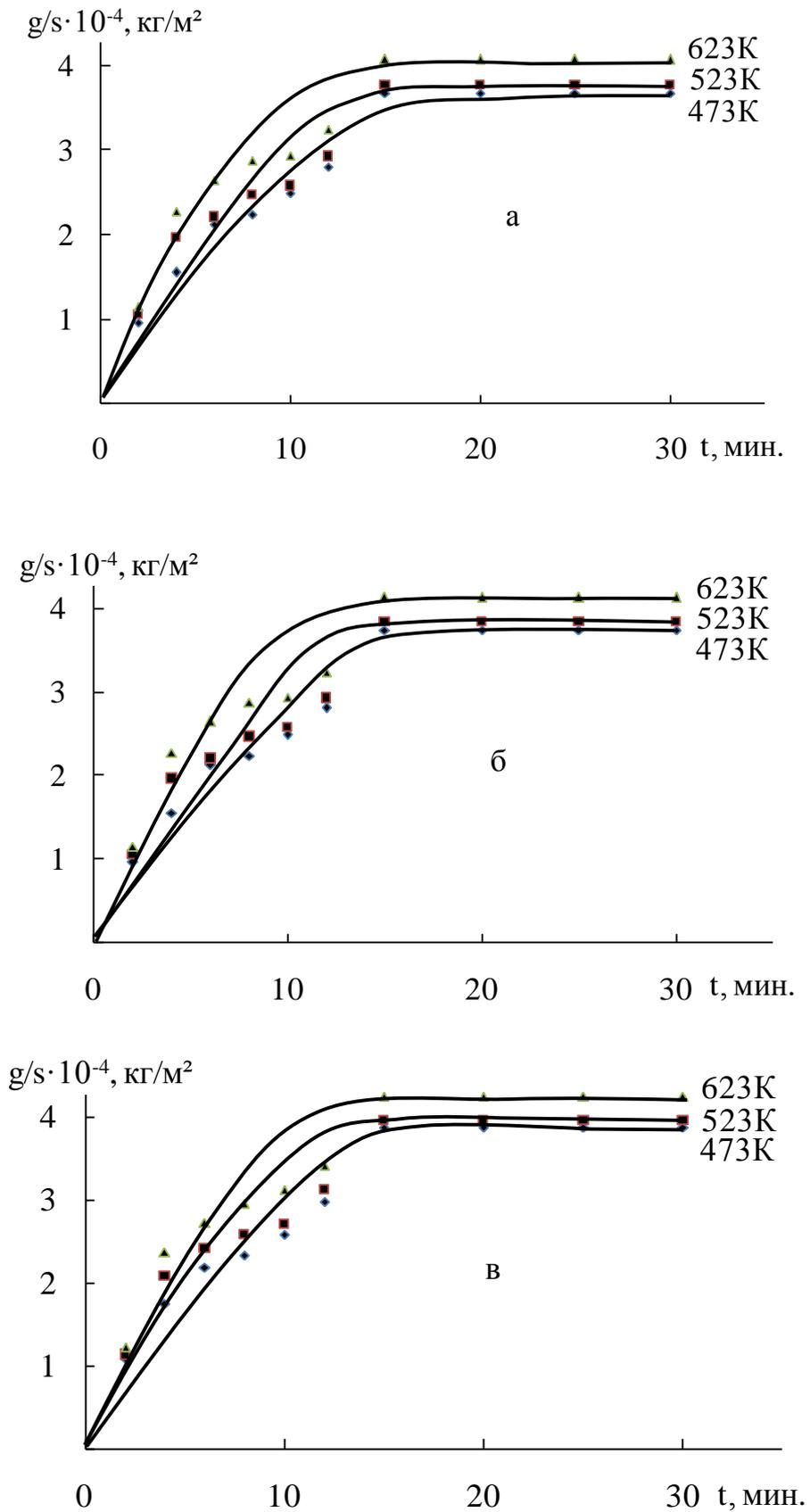


Рисунок 3.3 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, легированного галлием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

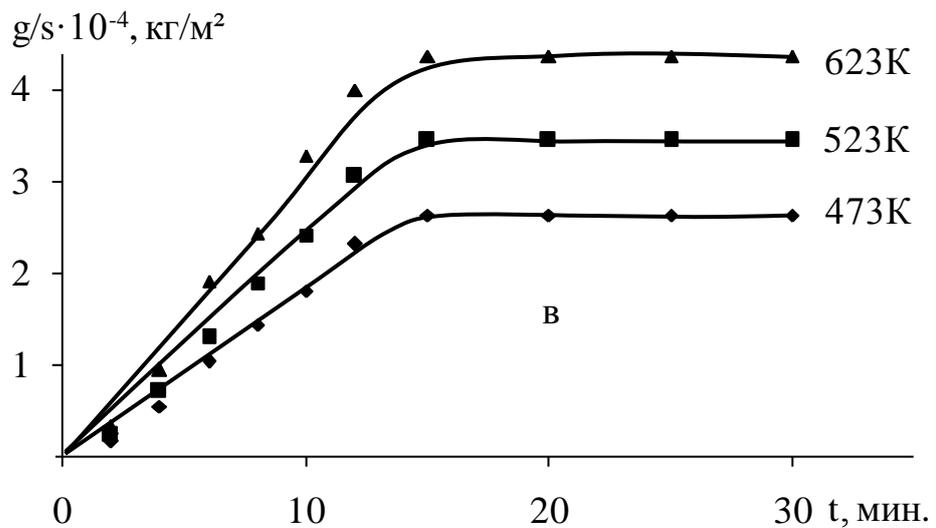
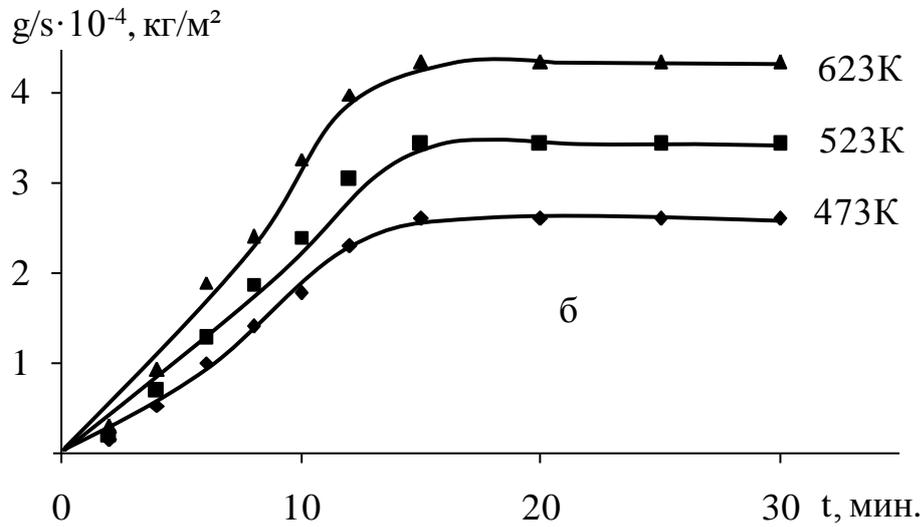
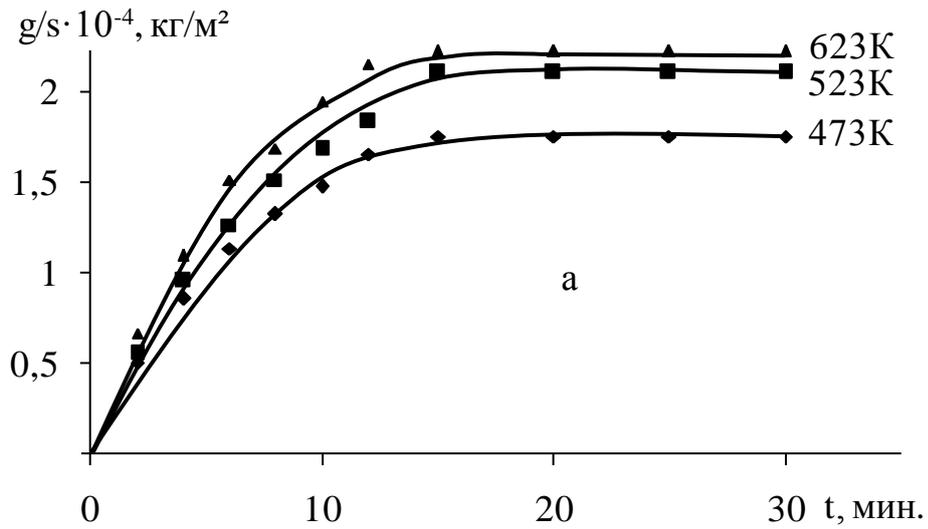


Рисунок 3.4 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn_{0.5}Al, легированного галлием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

Таблица 3.1 – Влияния галлия на кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, в твердом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Температура, К	Истинная скорость $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	473	3.11	128.4
	523	3.55	
	623	3.91	
0.01	473	4.53	116.3
	523	4.89	
	623	5.33	
0.05	473	4.71	109.8
	523	5.07	
	623	5.51	
0.1	473	4.90	98.6
	523	5.21	
	623	5.69	
0.5	473	5.08	89.0
	523	5.44	
	623	5.91	
1.0	473	5.26	81.5
	523	5.66	
	623	6.13	

Высокотемпературное окисление исследованных сплавов кислородом воздуха подчиняется закону гипербола, что наблюдается из кинетических кривых $(g/s)^2 - t$ (рисунок 3.5), которые характеризуется непрямолинейный вид. Подобное также наблюдается из аналитических зависимостей $y = Kt^n$, где n меняется в пределах 2÷5 (таблица 3.3).

Таблица 3.2 – Влияния галлия на кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn0.5Al, в твердом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Температура, К	Истинная скорость $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	473	3.30	168.4
	523	3.68	
	623	4.11	
0.01	473	3.42	143.6
	523	3.91	
	623	4.31	
0.05	473	3.46	140.5
	523	3.93	
	623	4.34	
0.1	473	3.52	135.2
	523	3.98	
	623	4.41	
0.5	473	3.61	126.8
	523	4.09	
	623	4.53	
1.0	473	3.71	120.0
	523	4.16	
	623	4.64	

В координатах зависимости $\lg K - 1/T$ кинетические кривые окисления изображаются прямыми линиями (рисунок 3.6), где углом наклона вычислены величины эффективной энергии активации данных сплавов (таблицы 3.1 и 3.2). Анализ данных показывают, что среди Zn-Al сплавов с галлием максимальную скорость окисления имеет сплав Zn5Al, содержащий 1.0 масс.% галлий с энергией активации равной 81.5 кДж/моль, притом значения последнего составляет 128.4 кДж/моль для исходного сплава Zn5Al (таблица 3.1).

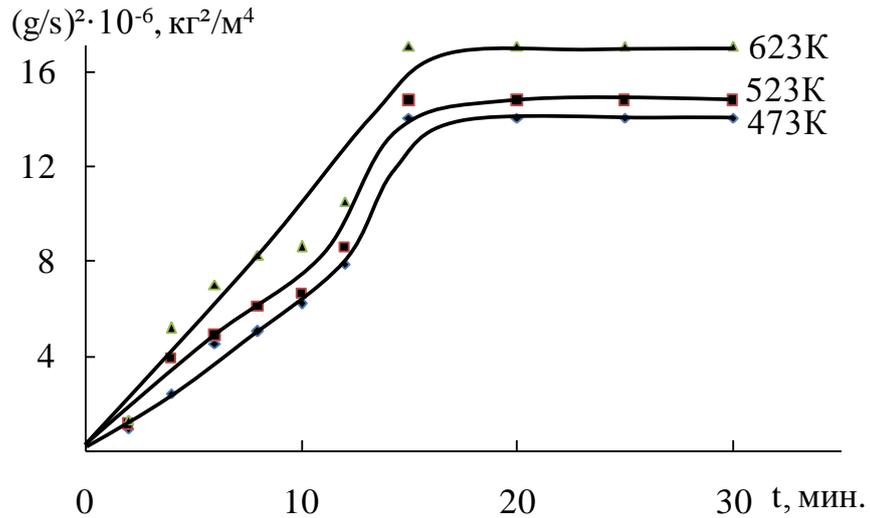


Рисунок 3.5 – Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас.% галлий.

Таблица 3.3 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплава Zn5Al с различным содержанием галлия

Содержание галлия в сплаве, мас.%	Температура, К	Полиномы кинетических кривых	Степень достоверности, R ²
-	473	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.017x^2 + 0.337x - 0.212$	0.993
	523	$y = -7E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.022x^2 + 0.371x - 0.102$	0.969
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.618x - 0.385$	0.985
0.5	473	$y = -2E - 05x^5 + 0.001x^4 - 0.036x^3 + 0.343x^2 - 2.008x + 1.910$	0.970
	523	$y = -3E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.050x^3 + 0.540x^2 - 3.117x + 3.105$	0.968
	623	$y = -3E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.066x^3 + 0.776x^2 - 4.787x + 5.436$	0.969
1.0	473	$y = -2E - 06x^5 + 0.001x^4 - 0.037x^3 + 0.346x^2 - 2.000x + 1.543$	0.973
	523	$y = -3E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.052x^3 + 0.566x^2 - 3.387x + 3.368$	0.971
	623	$y = -3E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.060x^3 + 0.706x^2 - 4.532x + 4.923$	0.974

На рисунке 3.7 приведены изохроны окисления базового цинк-алюминиевого сплава (Zn0.5Al) с галлием при температуре 523К. Следует отметить, что легирование данного сплава галлием приводит к некоторому росту скорости окисления. При содержании легирующего компонента (0.01-0.05 мас.%)

Ga) в базовом сплаве Zn0.5Al наблюдается незначительный рост скорости процесса окисления образцы сплавов, в изотермических условиях. Дальнейшее увеличение количество галлия в исходном сплаве до 1.0 мас.% приводит к значительному увеличению окисляемости сплавов. Тогда, чем больше содержания галлия в сплаве Zn0.5Al, тем растянуты начальные этапы высокотемпературного окисления. В итоге наблюдается плавное повышение и снижение величины скорости окисляемости и энергией активации процесса высокотемпературного окисления. Величины истинной скорости процесса окисления исследованных сплавов колеблется в интервале $4.41 \div 4.64 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитанная величины энергия активации данных сплавов, соответственно колеблется $135.2 \div 120.0 \text{ кДж/моль}$, следовательно, окисления исследованных сплавов происходит с большими энергетическими затратами (таблица 3.2).

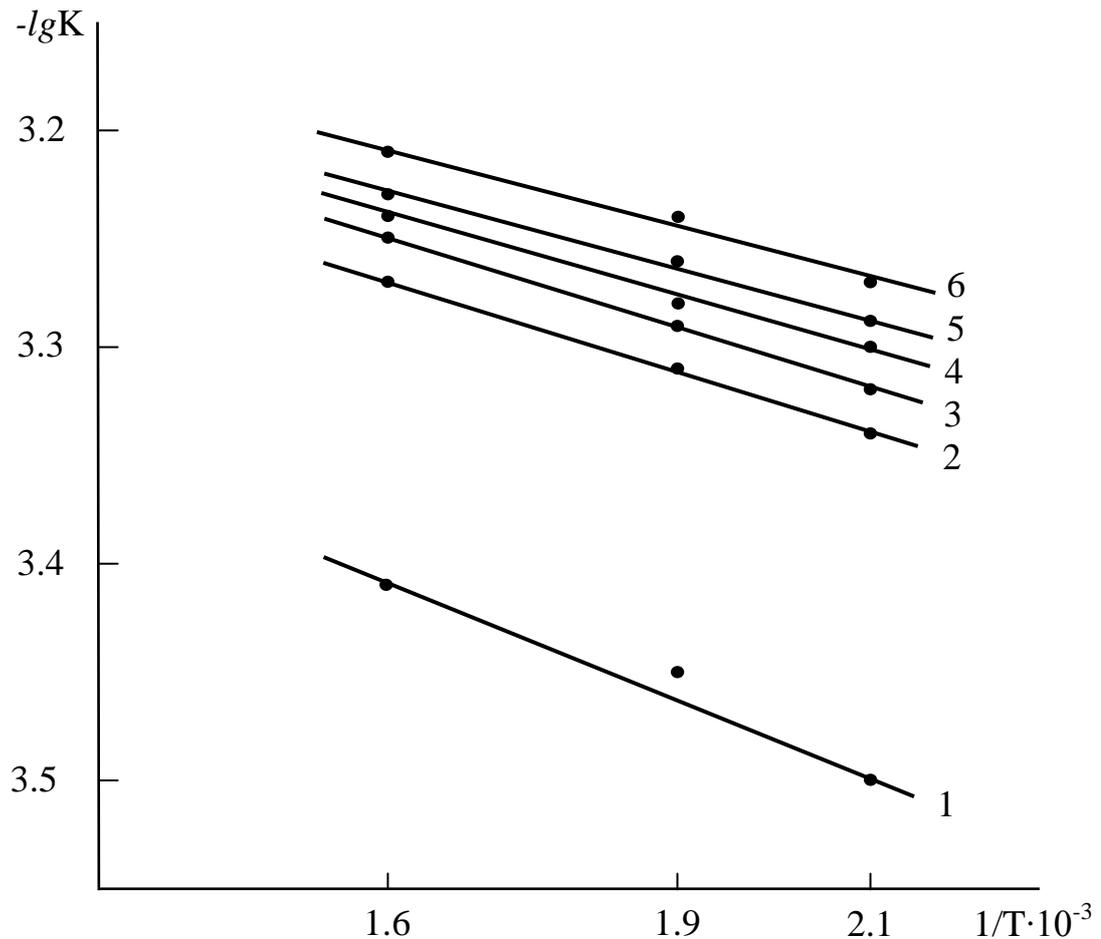


Рисунок 3.6 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn5Al(1), содержащего галлий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6).

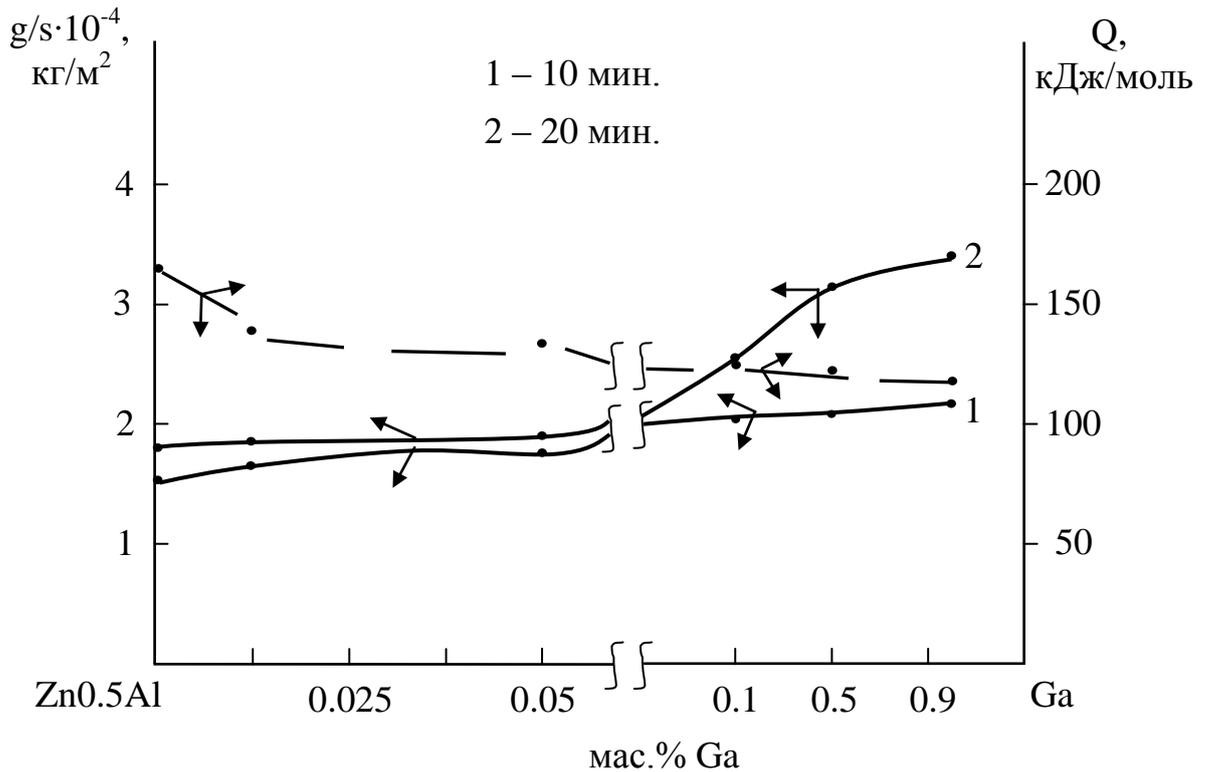


Рисунок 3.7 – Изохроны окисления (523К) сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, легированного галлием.

Методом РФА на дифрактометре ДРОН-2.0 изучены продукты окисления исследованных сплавов, сформировавшиеся при взаимодействии с кислородом воздуха. Штрихдифрактограммы интенсивность линий продуктов окисления Zn-Al сплавов с галлием (рисунки 3.8, 3.9) подтверждает о наличие устойчивых оксидов ZnO , Al_2O_3 и Ga_2O_3 .

Результаты экспериментальных исследований высокотемпературного окисления сплавов систем $\text{Zn}_{5}\text{Al-Ga}$ и $\text{Zn}_{0.5}\text{Al-Ga}$ в твёрдом состоянии, в интервале температур 473-623 К, свидетельствуют, что исследованных Zn-Al сплавов с различным содержанием галлия не подчиняются закону парабола, о чём подтверждает результаты обработки квадратичных кривых процесса окисления сплавов. Во всех случаях отмечается повышение истинной скорости окисления сплавов с температурой. Эффективная энергия активации изменяется в интервале $168.4 \div 81.5$ кДж/моль и заметно её уменьшению с повышением концентрации галлия больше 0.5 мас.% (таблицы 3.1-3.3) [115-117].

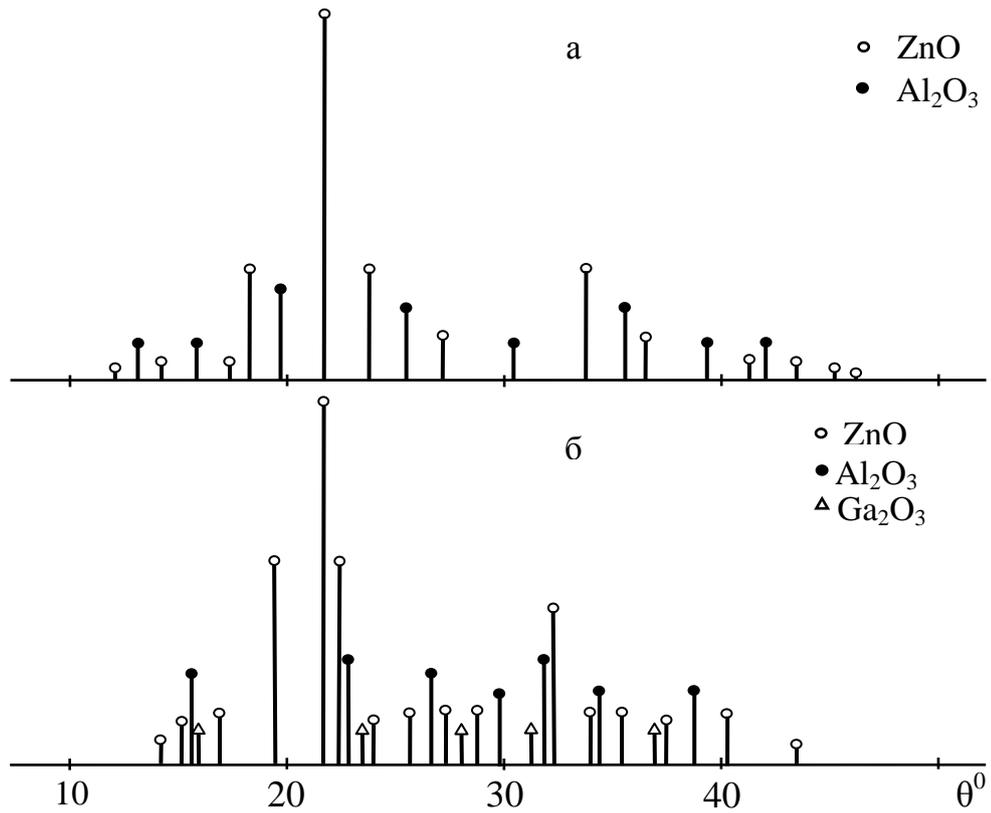


Рисунок 3.8 – Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn5Al (а) с 0.5 мас.% галлием (б).

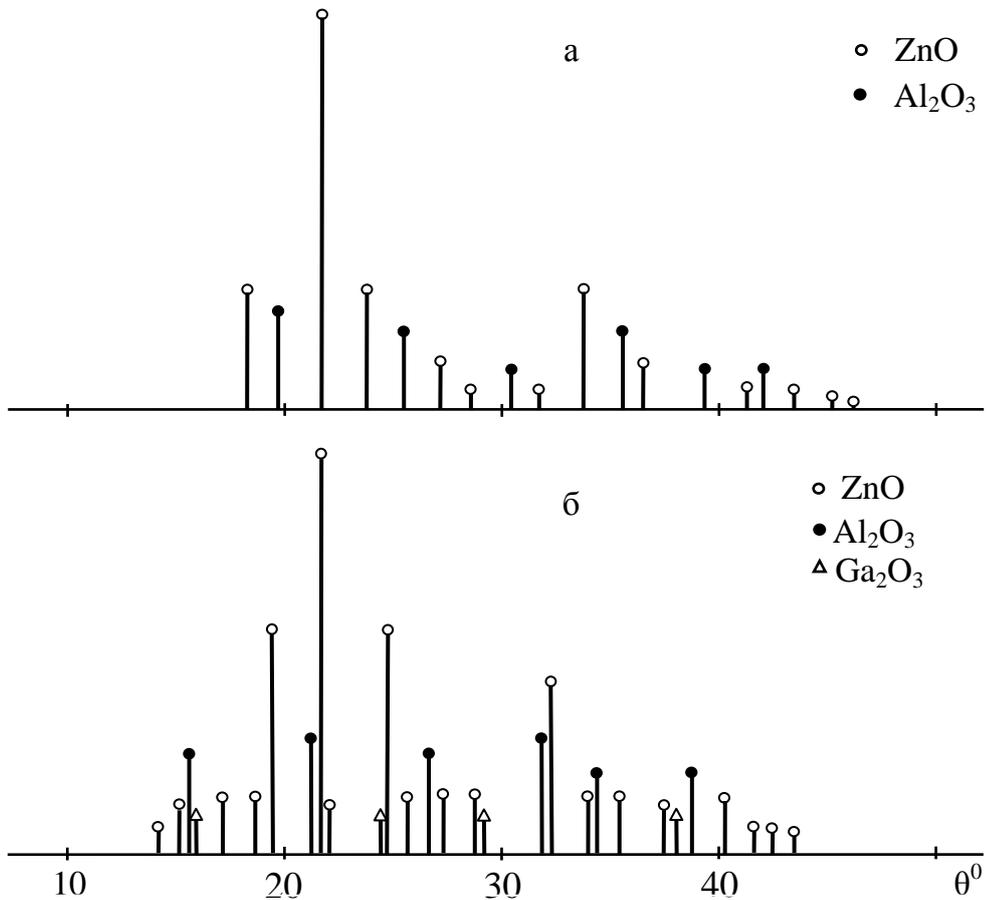


Рисунок 3.9 – Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn0.5Al (а) с 0.05 мас.% галлием (б).

3.3. Влияние индия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al [118]

Цинк-алюминиевые сплавы широко применяются для защиты стальных сооружений, изделий, конструкций от коррозии, как анодные материалы. В этой связи, актуальность исследования определяется необходимостью изучению процессов взаимодействия металлических сплавов как анодного протектора и покрытий с различными газообразными и агрессивными средами. Zn-Al сплавы относятся к классу наиболее часто используемый в электрохимической промышленности. Легирование данных сплавов активными металлами, в частности элементами подгруппы галлия, даёт возможность разработать новые анодных протекторов и покрытий.

На рисунках 3.10-3.13 представлены кинетические кривые зависимости изменения привеса массы образца сплавов от времени взаимодействия с температурой и кислородом воздуха. Оксидная образовавшаяся пленка в начале окисления очень тонкая, так как не обладает защитными противокоррозионными свойствами, что соответственно подтверждается увеличением скорости окисления. Величины скорость процесса окисления Zn-Al сплавов равняется 3.55 и $3.68 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹, соответственно (таблицы 3.4, 3.5).

Взаимодействие легированного сплава индием различной концентрации с кислородом воздуха при изученных температурах различается от окисления базовых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al. При 12-15мин начального процесса сохраняется линейная зависимость, далее формирование защитной оксидной поверхности завершается к 30 мин, а процесс окисления характеризуется переходом в виде гиперболу (рисунки 3.10-3.13). Эффективная энергия активации высокотемпературного окисления изученных образцы сплавов колеблется в диапазоне 168.4÷85.0 кДж/моль (таблицы 3.4, 3.5).

Высокотемпературное окисление сплавов кислородом газовой фазы подчиняется закону роста оксидной плёнки – гипербола, что подтверждается кривым зависимостей $(g/s)^2-t$ (рисунок 3.14), поскольку не приобретают прямолинейный вид, зависимости $y = Kt^n$ указывает, что $n = 2 \div 5$ (таблица 3.6).

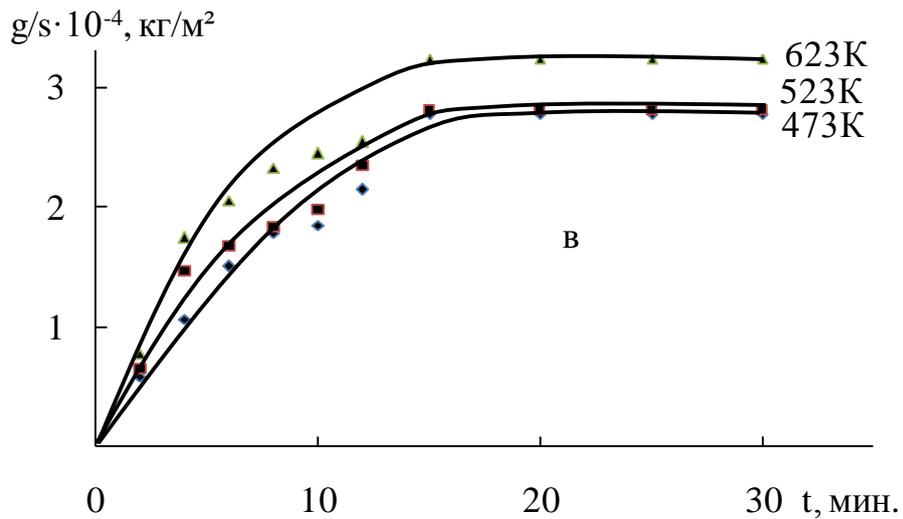
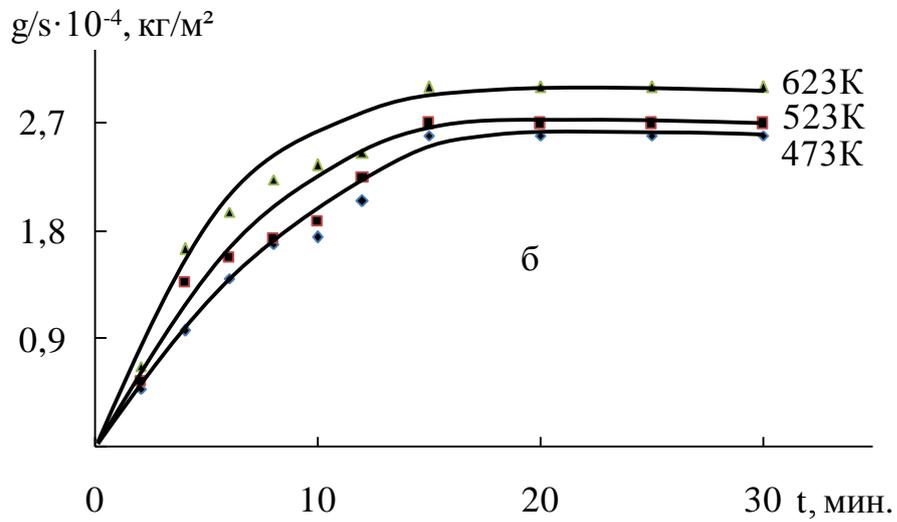
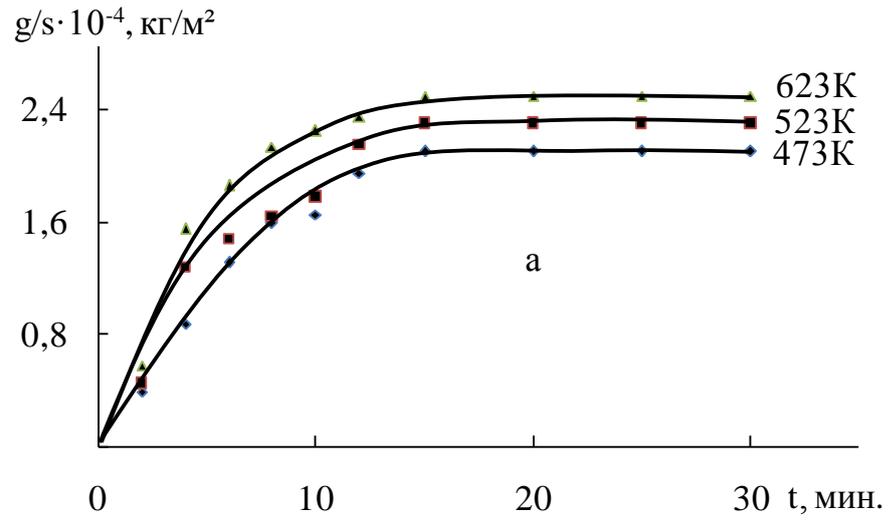


Рисунок 3.10 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al(а), содержащего индий, мас. %: 0.01(б); 0.05(в).

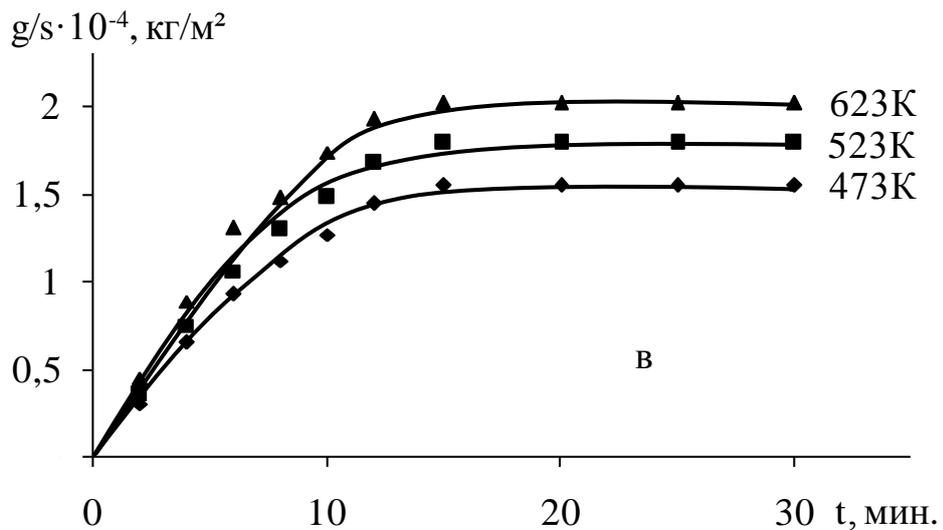
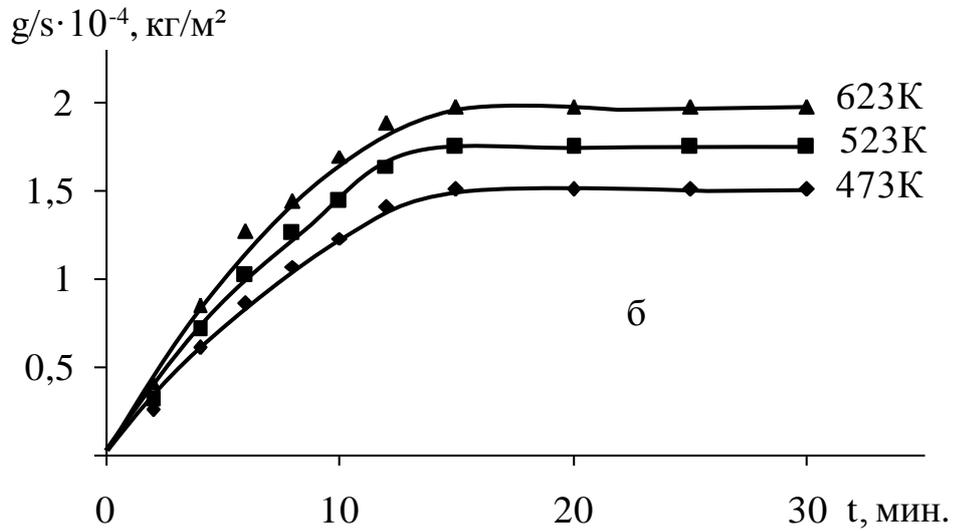
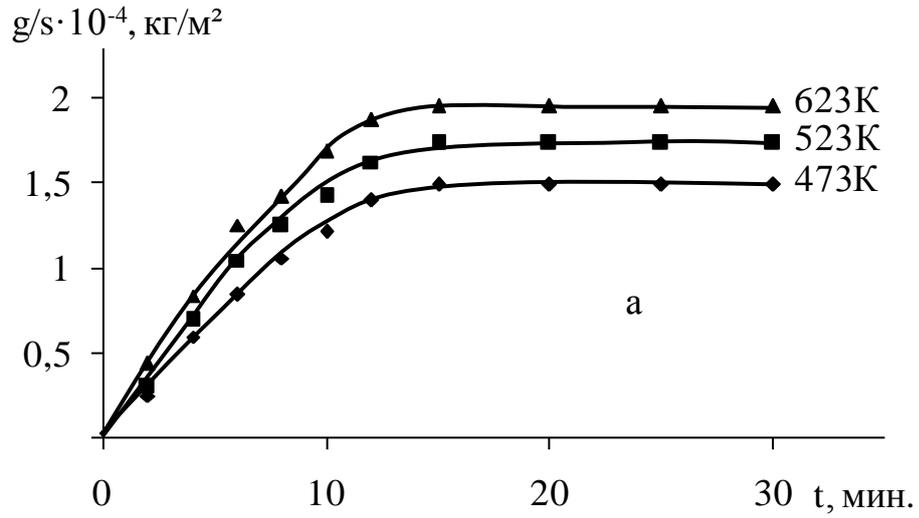


Рисунок 3.11 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn_{0.5}Al(а), содержащего индий, мас.‰: 0.01(б); 0.05(в).

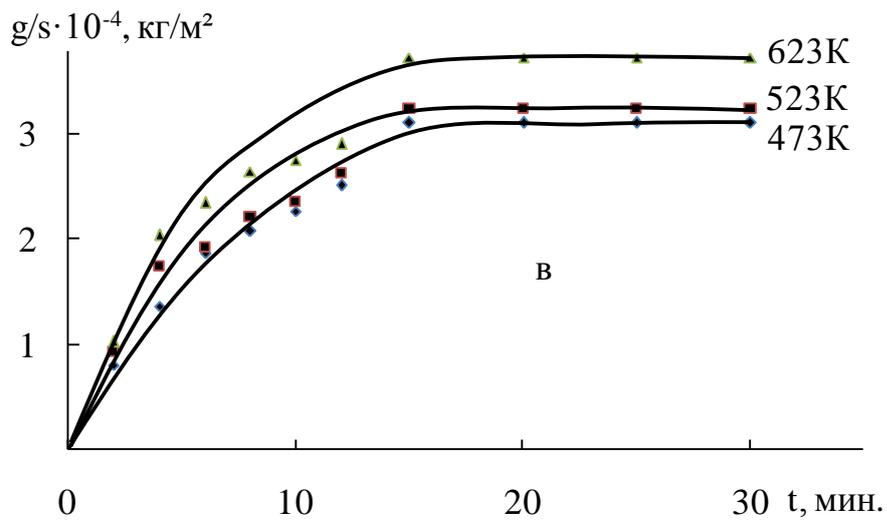
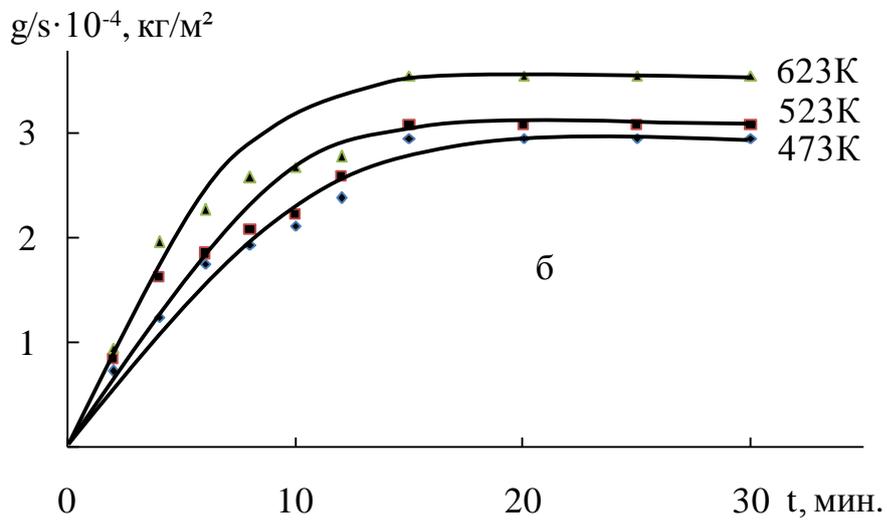
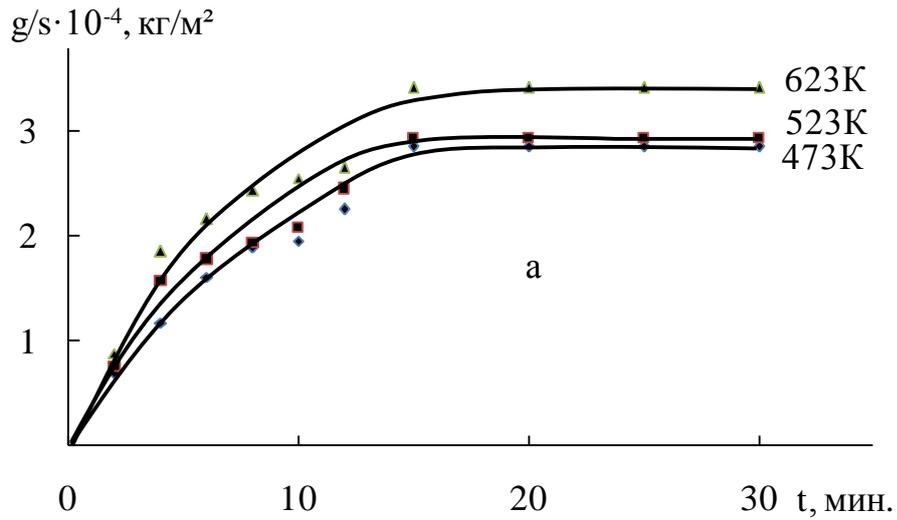


Рисунок 3.12 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, легированного индием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

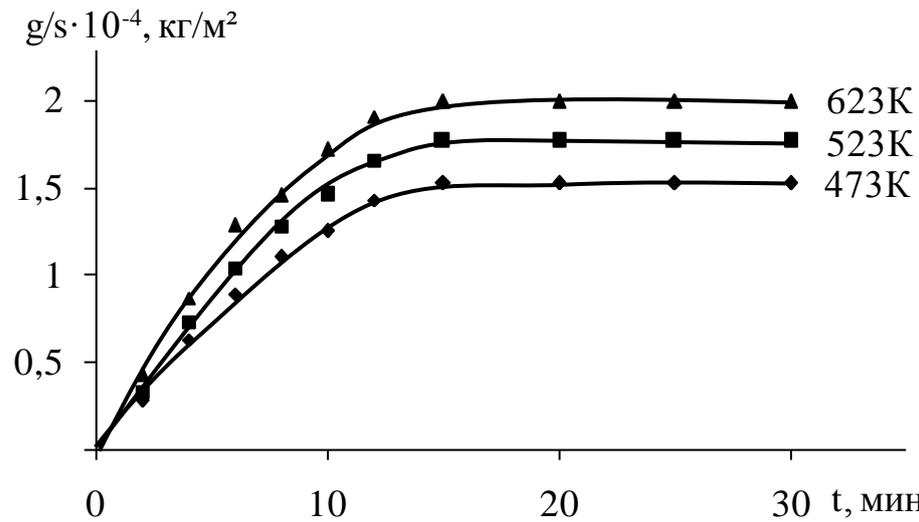


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, содержащего 0.1 мас.% индий.

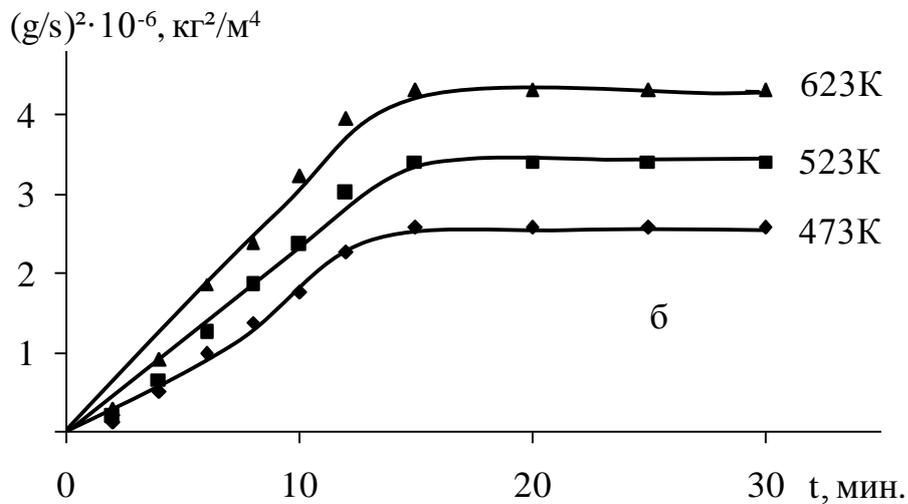
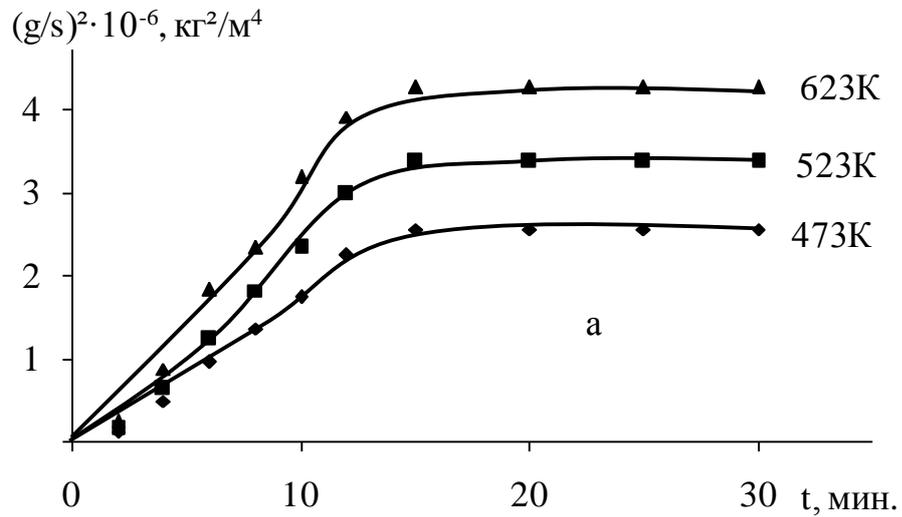


Рисунок 3.14 – Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, содержащего индий, мас.%,: 0.5(а); 1.0(б).

Таблица 3.4 – Влияния индия на кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, в твердом состоянии

Содержание In в сплаве, мас. %	Температура, К	Истинная скорость $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	473	3.11	128.4
	523	3.55	
	623	3.91	
0.01	473	4.35	120.5
	523	4.71	
	623	5.13	
0.05	473	4.40	111.7
	523	4.96	
	623	5.39	
0.1	473	4.63	100.6
	523	5.04	
	623	5.51	
0.5	473	4.82	93.3
	523	5.31	
	623	5.77	
1.0	473	5.43	85.0
	523	5.59	
	623	6.03	

На рисунке 3.15 приведены изохроны окисления базового цинк-алюминиевого сплава (Zn5Al) с индием при температуре 523К. Следует отметить, что легирование данного сплава индием приводит к некоторому росту скорости окисления. При содержании легирующего компонента (0.01-0.05 мас.% In) в базовом сплаве Zn5Al наблюдается незначительный рост скорости процесса окисления образцы сплавов, в изотермических условиях. Далее роста количество

индия в сплаве до 1.0 мас.% приводит к увеличению окисляемости сплавов. Тогда, чем больше содержания индия в составе сплавов, тем растянуты начальные этапы процесса окисления. В общем, наблюдается снижение величины эффективной энергии активации и повышение значение истинной скорости окисления исследуемых сплавов (таблицы 3.4, 3.5).

Таблица 3.5 – Влияния индия на кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn0.5Al, в твердом состоянии

Содержание In в сплаве, мас.%	Температура, К	Истинная скорость $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	473	3.30	168.4
	523	3.68	
	623	4.11	
0.01	473	3.32	156.6
	523	3.71	
	623	4.16	
0.05	473	3.34	152.0
	523	3.73	
	623	4.18	
0.1	473	3.38	144.3
	523	3.83	
	623	4.24	
0.5	473	3.40	133.7
	523	3.95	
	623	4.37	
1.0	473	3.49	128.1
	523	4.05	
	623	4.48	

Таблица 3.6 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплава Zn5Al с различным содержанием индия

Содержание индия в сплаве, мас.%	Температура, К	Полиномы кинетических кривых	Степень достоверности, R ²
-	473	$y = -1E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.009x^2 + 0.224x - 0.164$	0.997
	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.011x^2 + 0.266x - 0.185$	0.998
	623	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.013x^2 + 0.294x - 0.108$	0.996
0.5	473	$y = -1E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.058x^2 - 0.079x + 0.096$	0.996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.090x^2 - 0.168x + 0.211$	0.997
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.110x^2 - 0.136x + 0.172$	0.996
1.0	473	$y = -1E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.057x^2 - 0.065x + 0.083$	0.996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.091x^2 - 0.167x + 0.238$	0.998
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.111x^2 - 0.142x + 0.218$	0.996

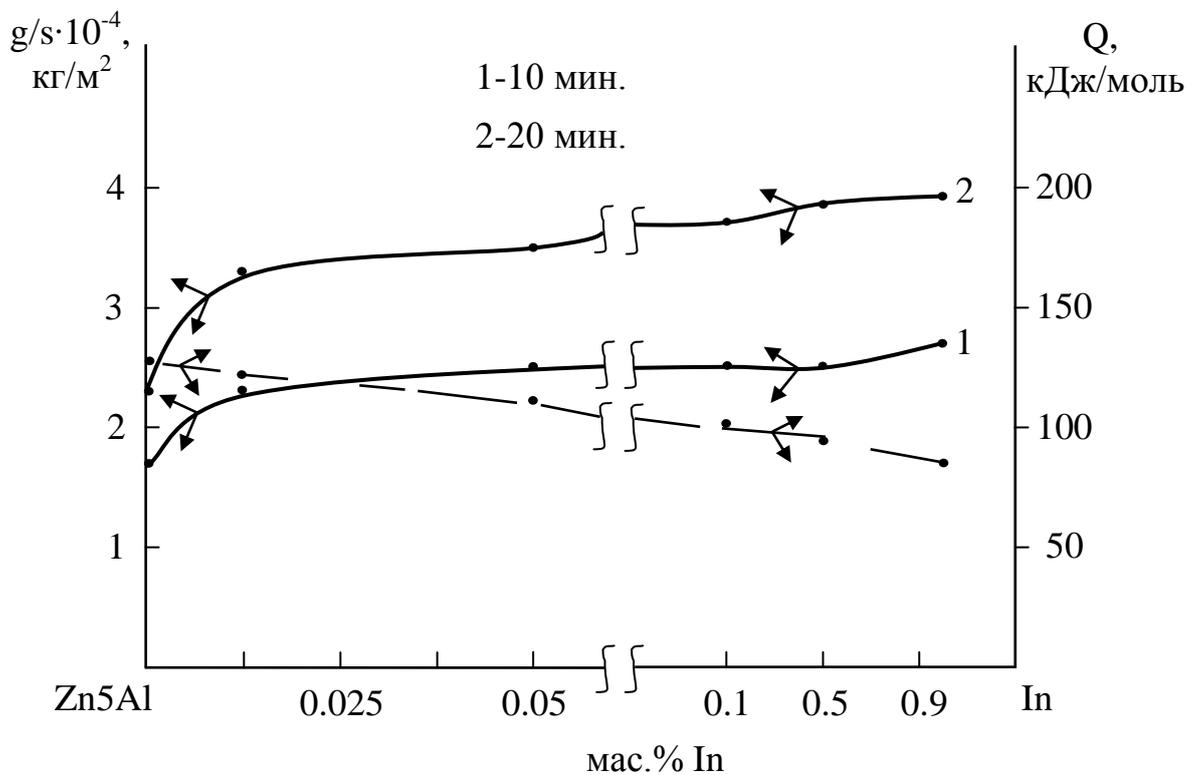


Рисунок 3.15 – Изохроны процесса окисления (523К) сплава Zn5Al с различным содержанием индия.

Исследования продуктов образующихся пленок на поверхности сплавов методом РФА подтверждают то положение, что лимитирующим этапом во всем процессе окисления является диффузия кислорода и металлов через оксидную плёнку. Так, на поверхности исследованных сплавов формируется плёнка практически из оксидов ZnO , Al_2O_3 и In_2O_3 с минимальным количеством вакансий и, следовательно, с большими диффузионными затруднениями в доставке кислорода к поверхности реакции (рисунок 3.16)

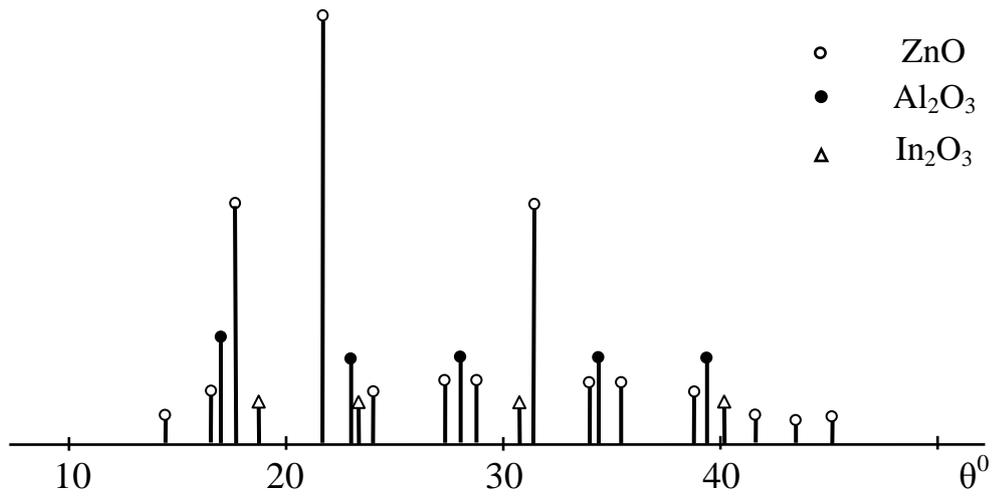


Рисунок 3.16 – Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ (а) с 0.1 мас.% индием (б).

Результаты исследования высокотемпературного процесса окисления $Zn-Al$ сплавов с индием, в твёрдом состоянии, кислородом газовой фазы, показало, что окисляемость сплавов системы $Zn_{5Al}-In$ больше, чем у сплавов системы $Zn_{0.5Al}-In$. Легированные сплавы 0.5 и 1.0 мас.% индия по сравнению со сплавами 0.01-0.1 мас.% индия обладают наибольшим значением истинной скорости окисления и наименьшей величиной эффективной энергии активации (таблицы 3.4, 3.5). Выявлено, что легирующий компонент (в пределах 0.01-0.05 мас.% In) благоприятно влияет на окисляемость анодных сплавов Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$ в плане их работы при высоких температурах и различных агрессивных средах [118].

3.4. Влияние таллия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al [119]

Окисление сплавов Zn0.5Al и Zn5Al с таллием, в атмосфере воздуха проводилось при температурах 473, 523 и 623 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследуемых сплавов представлены на рисунках 3.17-3.20. С ростом привеса массы образцы сплавов (g/s) наблюдается повышение температуры относительно от времени (t) процесса высокотемпературного окисления. Процесс окисления интенсивно протекает в первые 10-12 минут и приобретает прямолинейный характер, то есть защитные свойства образующегося тонкой оксидной плёнки на поверхности исследуемых образцы сплавов проявляется в ранних стадиях высокотемпературного процесса. Истинная скорость окисления исследования изменяется в ходе окисления для сплавов систем Zn5Al-Tl (от 3.55 до $3.99 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и Zn0.5Al-Tl (от 3.68 до $4.22 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), а величины эффективной энергии активации данных сплавов колеблется в диапазоне $128.4 \div 73.7$ и $168.4 \div 116.5$ кДж/моль, соответственно при изученной температуре 523 К (таблицы 3.7, 3.8). Далее, при образовании плотного защитного окисного слоя из оксидов Zn, Al и Tl, процесс окисления несколько затормаживается и кинетические кривые приобретают вид гиперболы, о чём свидетельствуют непрямолинейности квадратичные кривых зависимостей $(\text{g/s})^2 \cdot t$ (рисунок 3.21) и аналитические зависимостей $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 5$ (таблица 3.9), которые указывают, что процесс высокотемпературного окисления исследуемых сплавов не подчиняются параболическим законом роста оксидной плёнки, в выбранном температурном интервале исследования. Дальнейшее окисление наблюдаемого до 1 часа (в данном случае на кривых процесса окисления сплавов показано только 30 мин.) не влияет на увеличение удельной массы. Величины минимума и максимума скорости процесса окисления, и соответственно энергия активации относятся к цинк-алюминиевым сплавам, легированными 0.01 и 0.05 мас.% добавляемого компонента, которые характеризуются высокой энергией взаимодействия компонентов в твёрдом состоянии (таблицы 3.7, 3.8).

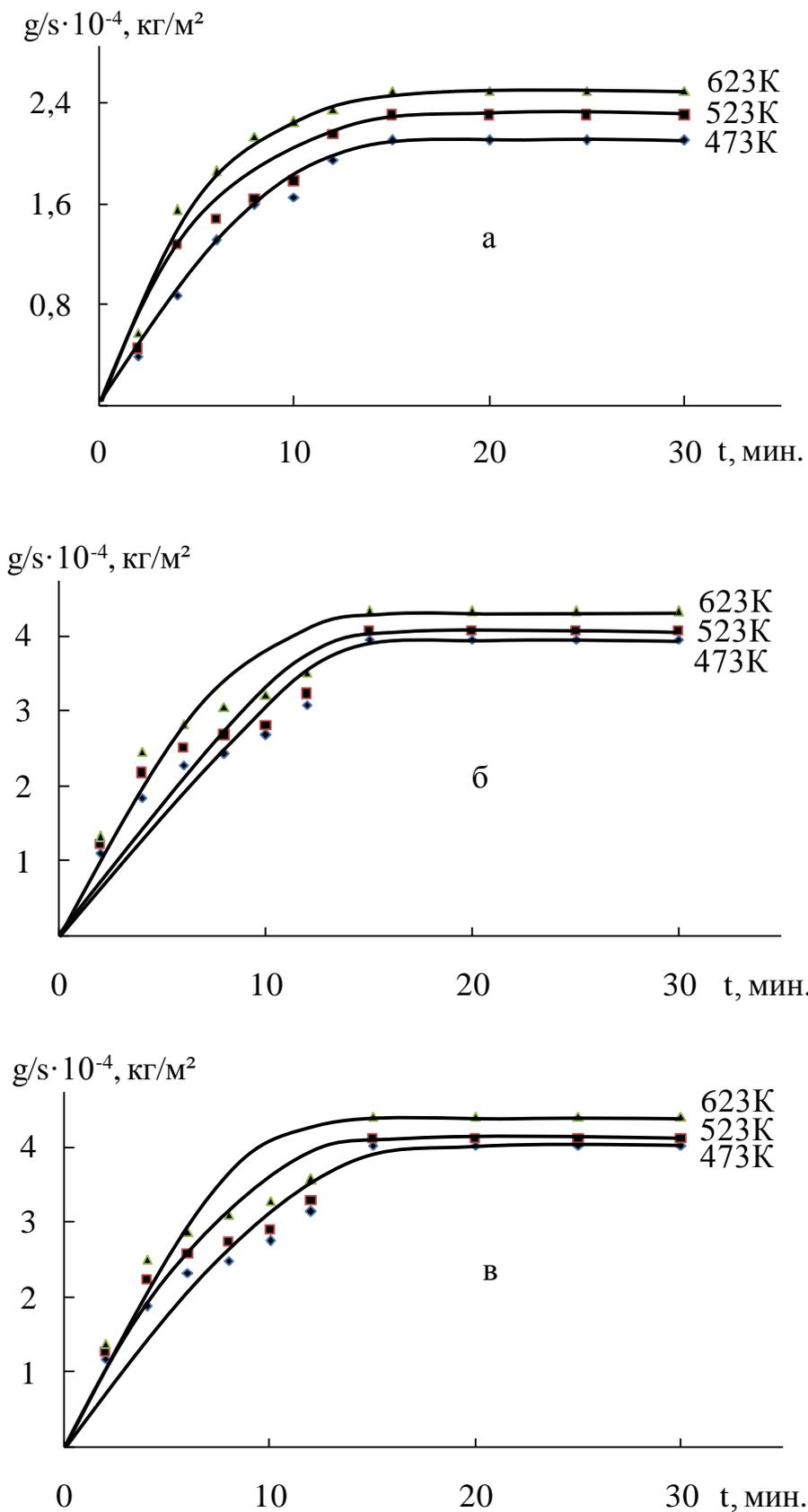


Рисунок 3.17 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al(а), содержащего таллий, мас.%.: 0.01(б); 0.05(в).

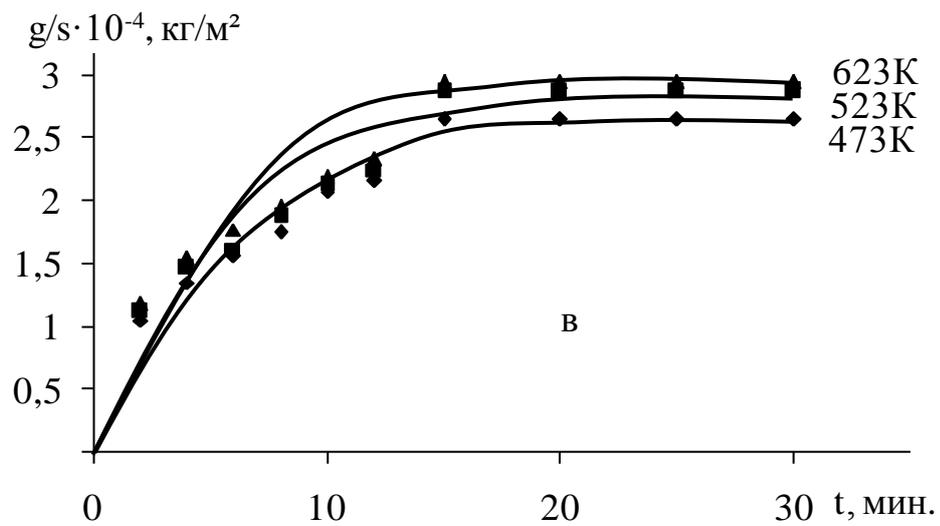
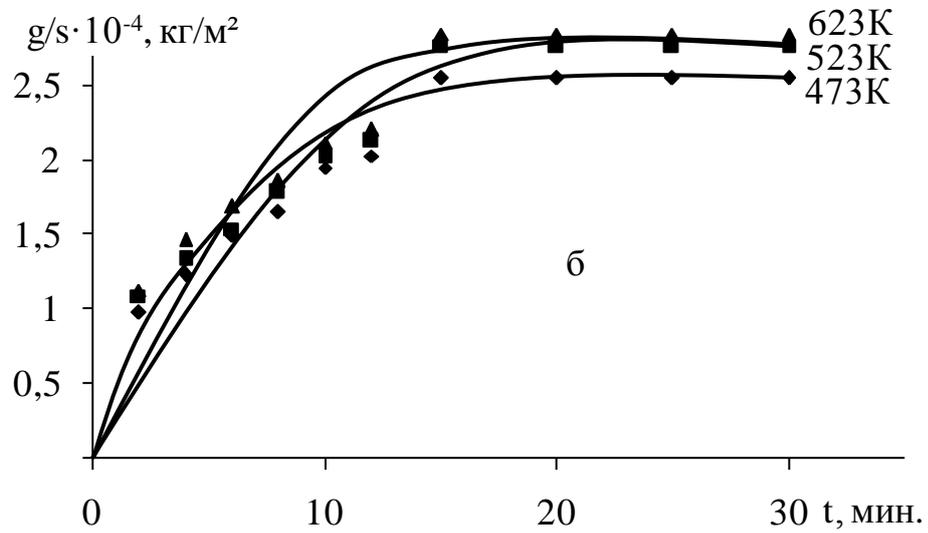
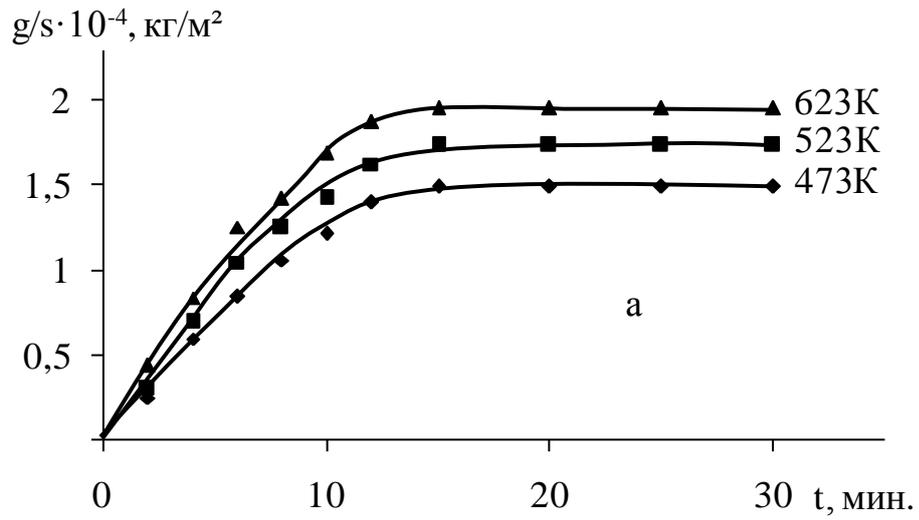


Рисунок 3.18 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn_{0.5}Al(а), содержащего таллий, мас. %: 0.01(б); 0.05(в).

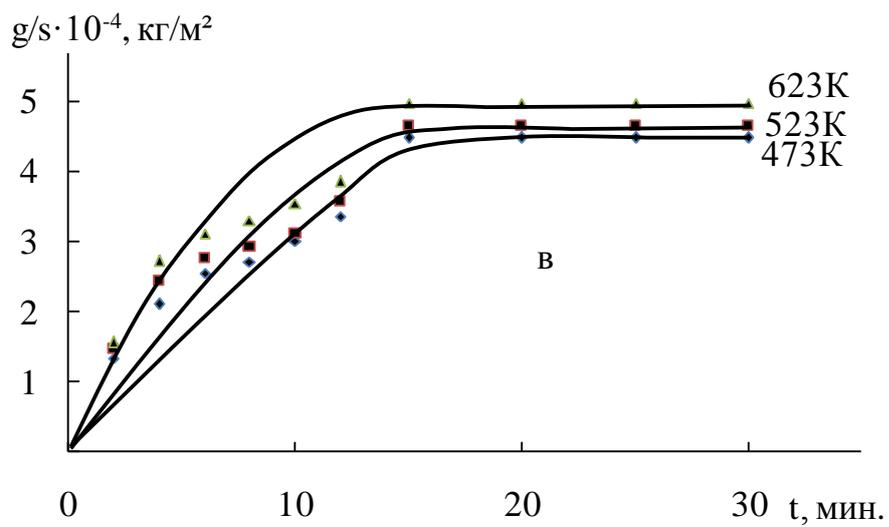
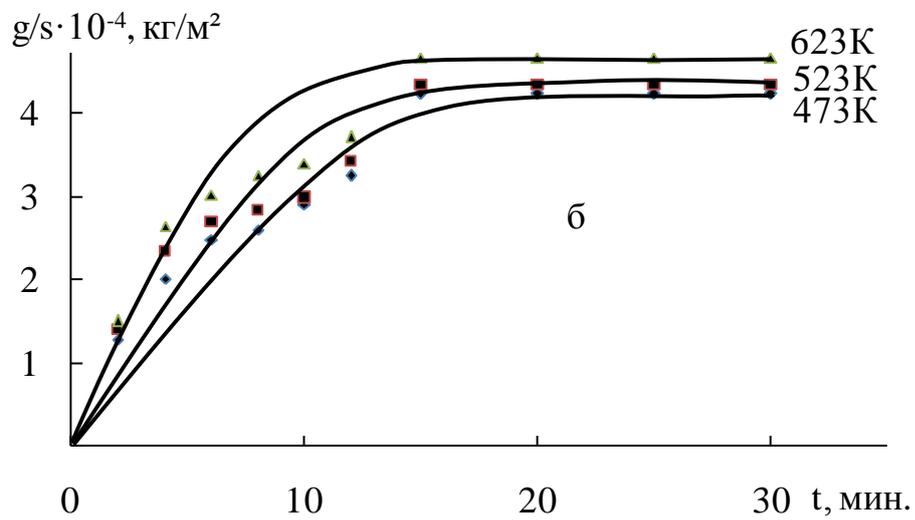
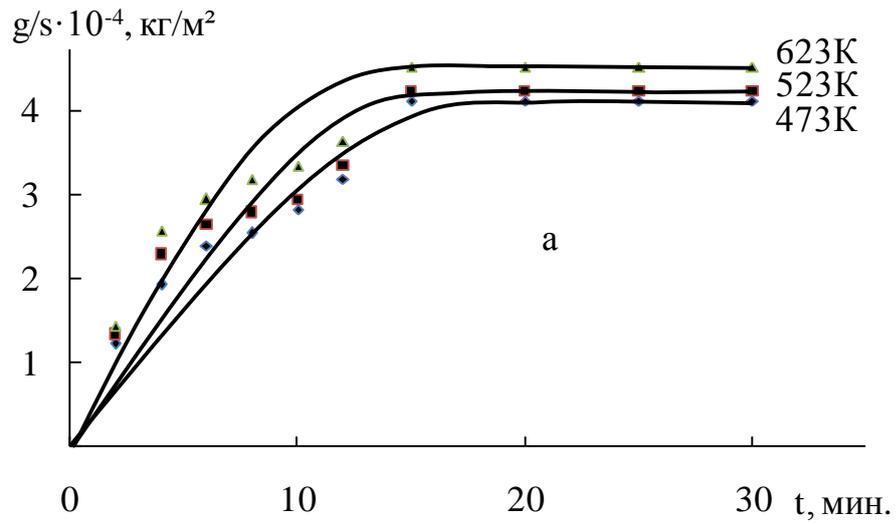


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, легированного галлием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в).

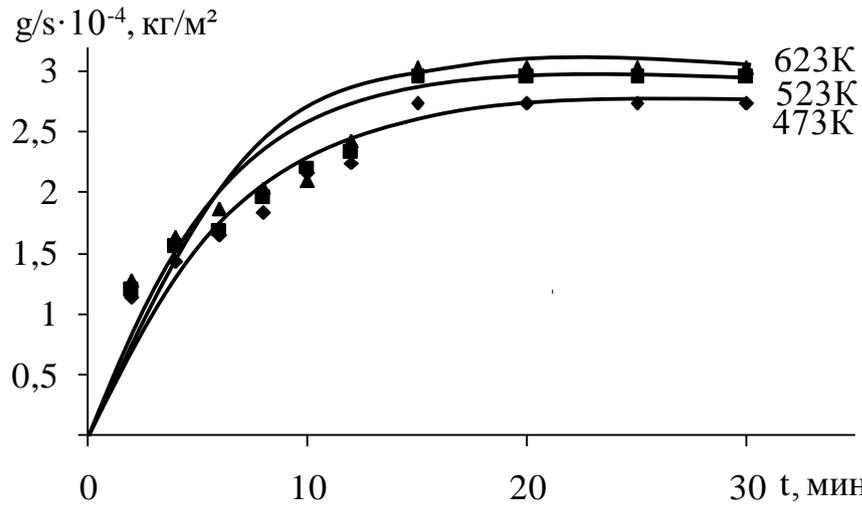


Рисунок 3.20 – Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего 0.1 мас.% таллий.

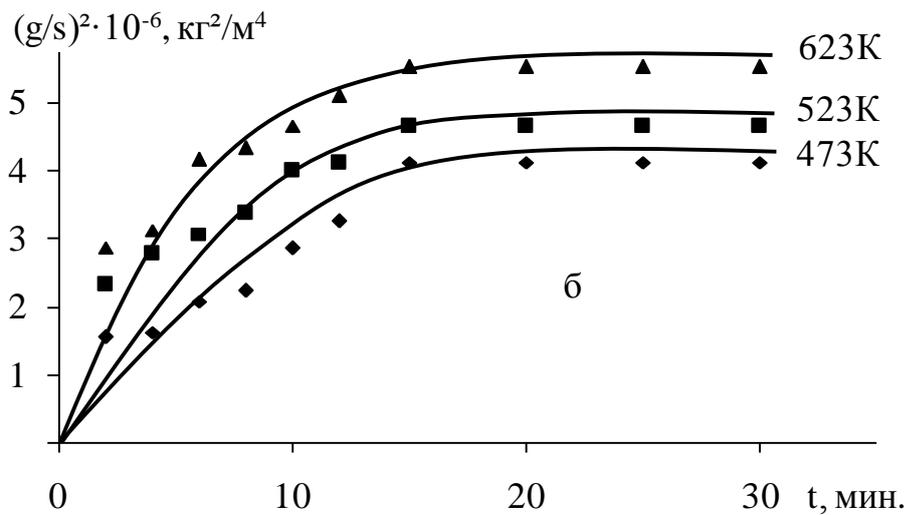
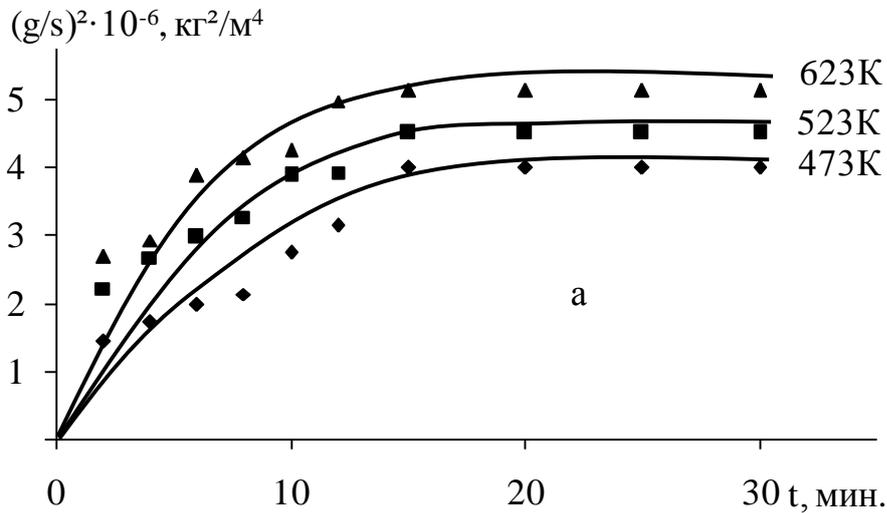


Рисунок 3.21 – Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего таллий, мас. %: 0.5(а); 1.0(б).

Таблица 3.7 – Влияния таллия на кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, в твердом состоянии

Содержание Тl в сплаве, мас. %	Температура, К	Истинная скорость $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	473	3.11	128.4
	523	3.55	
	623	3.91	
0.01	473	4.86	113.5
	523	5.12	
	623	5.66	
0.05	473	5.04	102.6
	523	5.40	
	623	5.84	
0.1	473	5.23	93.5
	523	5.54	
	623	6.02	
0.5	473	5.41	84.2
	523	5.77	
	623	6.24	
1.0	473	5.59	73.7
	523	5.99	
	623	6.44	

Результаты исследования показали, что Zn-Al сплавы с таллием (в диапазоне концентрации 0.01÷0.05 мас.%) способствует незначительному повышению скорости окисления. С ростом температуры и по мере увеличения содержания легирующей добавки отмечается увеличение окисляемости сплавов, а процесс протекает с диффузионными затруднениями в оксидной плёнке (таблицы 3.7 и 3.8).

Таблица 3.8 – Влияния таллия на кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn0.5Al, в твердом состоянии

Содержание Тl в сплаве, мас. %	Температура, К	Истинная скорость $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
-	473	3.30	168.4
	523	3.68	
	623	4.11	
0.01	473	3.49	137.7
	523	3.95	
	623	4.37	
0.05	473	3.51	134.8
	523	3.97	
	623	4.38	
0.1	473	3.54	130.4
	523	4.00	
	623	4.40	
0.5	473	3.63	122.0
	523	4.11	
	623	4.52	
1.0	473	3.72	116.5
	523	4.22	
	623	4.64	

Цинк-алюминиевые сплавы с 1.0 мас.% таллием характеризуются ростом окисляемостью при сравнении с исходными сплавами Zn0.5Al и Zn5Al. Увеличение скорости процесса окисления исследованных сплавов вызывает уменьшению эффективной энергии активации процесса (таблицы 3.7, 3.8).

Таблица 3.9 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплава Zn0.5Al с различным содержанием таллия

Содержание таллия в сплаве, мас.%	Температура, К	Полиномы кинетических кривых	Степень достоверности, R ²
-	623	$y = -1E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.009x^2 + 0.224x - 0.164$	0.996
	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.011x^2 + 0.266x - 0.185$	0.998
	473	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.013x^2 + 0.294x - 0.108$	0.997
0.5	623	$y = -1E - 07x^5 + 0.001x^4 - 0.004x^3 + 0.041x^2 - 0.078x + 2.367$	0.975
	523	$y = -2E - 07x^5 + 0.002x^4 - 0.022x^3 + 0.078x^2 - 0.156x + 2.017$	0.988
	473	$y = -3E - 07x^5 + 0.001x^4 - 0.035x^3 + 0.121x^2 - 0.134x + 1.614$	0.986
1.0	623	$y = -1E - 07x^5 + 0.002x^4 - 0.022x^3 + 0.185x^2 - 0.288x + 2.375$	0.983
	523	$y = -2E - 07x^5 + 0.002x^4 - 0.029x^3 + 0.042x^2 - 0.092x + 2.173$	0.991
	473	$y = -3E - 08x^5 + 0.003x^4 - 0.065x^3 + 0.278x^2 - 0.424x + 1.888$	0.988

В качестве примера на рисунке 3.22 изображена зависимость $\lg K-1/T$ для Zn5Al сплава с различным содержанием таллия. Наблюдается, что все кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления легированных таллием сплавов находятся с левой стороны от кривой исходного сплава, что показывают снижение кинетики окисления цинк-алюминиевого сплава в 2-3 раза.

Оксидные плёнки, сформировавшиеся при окислении образцов сплавов, в результате рентгенофазового анализа, на примере легированного сплава 1.0 мас.% таллием состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃ и Ti₂O₃ (рисунок 3.23).

В общем, дальнейшее легирование цинк-алюминиевых сплавов более 0.1 мас.% таллием однозначно-нецелесообразно, поскольку приводит к некоторому росту скорости окисления, следовательно, снижению эффективной энергии активации анодных сплавов Zn5Al и Zn0.5Al [119].

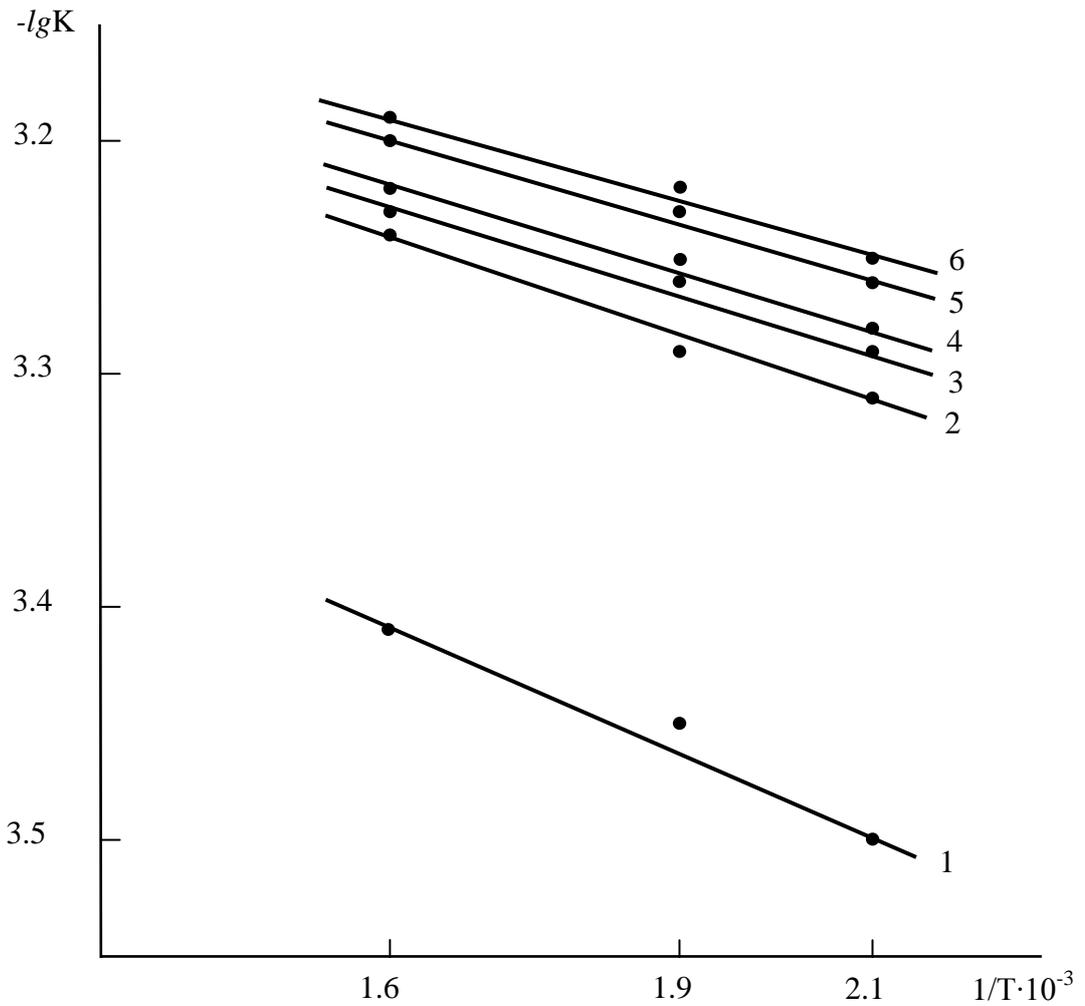


Рисунок 3.22 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава $Zn_{5}Al$ (1), содержащего таллий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6).

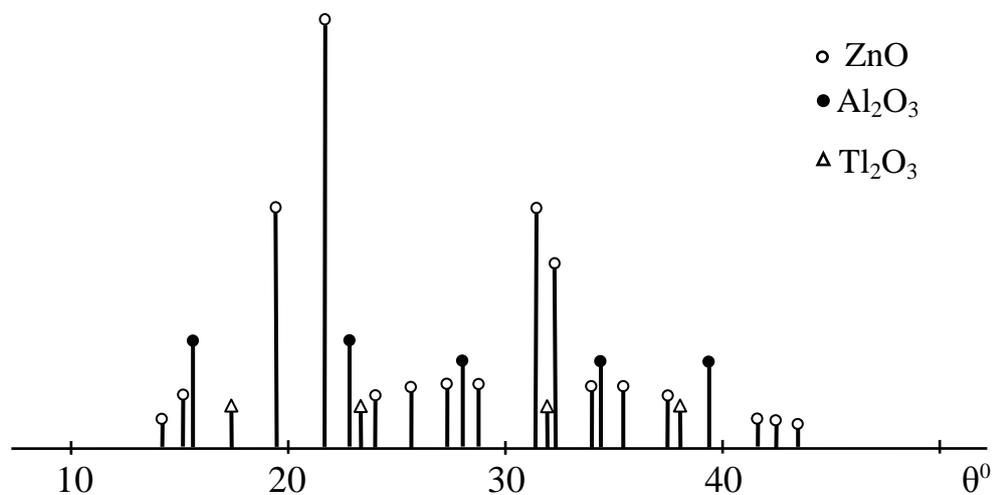


Рисунок 3.23 – Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ (а) с 1.0 мас. % таллием (б).

3.5. Обсуждение результатов

Анализ литературы [109-111] показывают, что на поверхности цинка высокой степени чистоты при наивысших температурах сформируется среднепрочный оксидных пленок, которые можно охарактеризовать наименьшим значением величины линейного расширения. Следующий факт можно привести на примере влияния ряд факторов и внутренних напряжений на разрыв окисной плёнки и организации условия для протекания реакции высокотемпературного окисления. Другой аргумент является степени чистоты каждого компонента состава сплавов, поскольку в случае многокомпонентных систем механизм протекания процесса окисления очень сложно. Здесь первоначально важно анализировать синтеза сплавов при образовании твёрдого раствора, эвтектики или других соединений. При этом важную роль, однозначно, играет всякие продукты, формирующиеся при окислении сплавов, концентрация металлов в сплаве, их природа и сродство к O_2 и т.п.

Высокотемпературное окисление Zn-Al сплавов, легированных галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии исследовали в воздушной среде при температурах 473, 523 и 623 К. Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления обладают степенной зависимостью с интенсивной первоначальной скорости окисления впервые 10-12 мин и дальнейшее замедлением кинетики процесса. Торможение скорости окисления сплавов наступает при образовании больших её толщинах оксидов на поверхности реагирования. Сравнительный анализ кривых (523 К) процесса окисления сплавов показывает, что добавки по 0.05 мас.% Ga и In незначительно повышает окисляемость сплавов Zn₅Al и Zn_{0.5}Al. Добавки 0.05 мас.% Tl способствует росту удельной массы сплава, что заметно увеличивается скорости окисления данных сплавов (рисунки 3.24, 3.25). Установленные закономерности подтверждаются значениями кинетических и энергетических показателей процесса окисления исследованных сплавов, в твёрдом состоянии. Введение мизерных добавок Ga, In и Tl в Zn-Al сплавов незначительно снижают окисляемость сплавов по сравнению с большими добавками (таблицы 3.1-3.9).

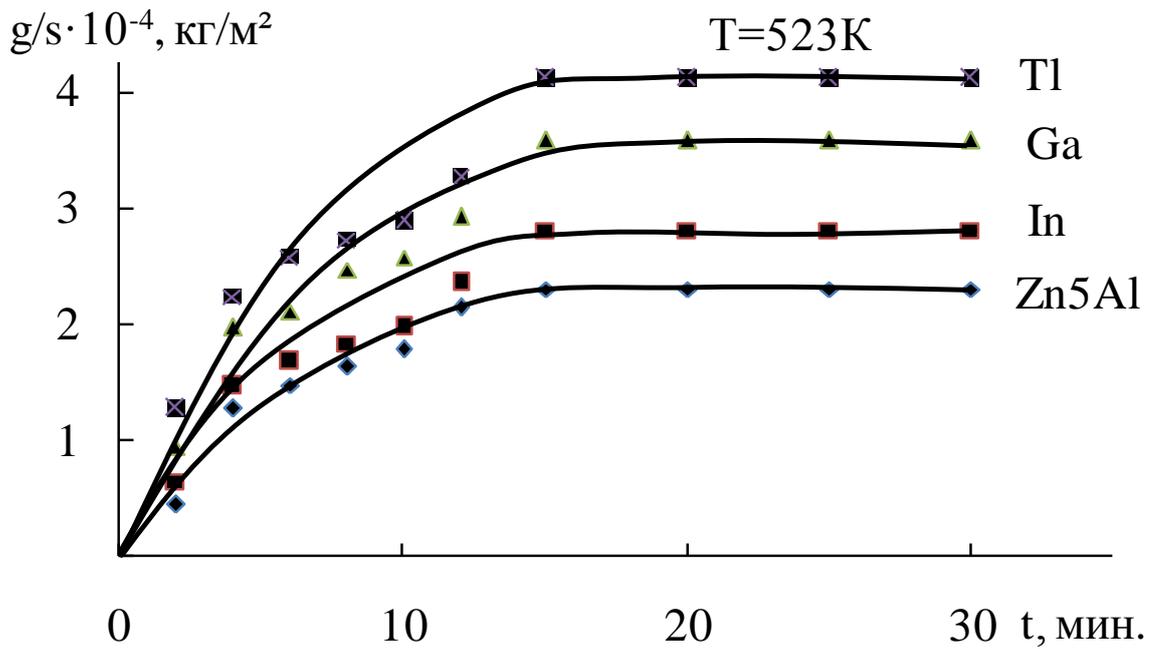


Рисунок 3.24 – Кинетические кривые (523K) процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, содержащего по 0.05 мас.% галлий, индий и таллий.

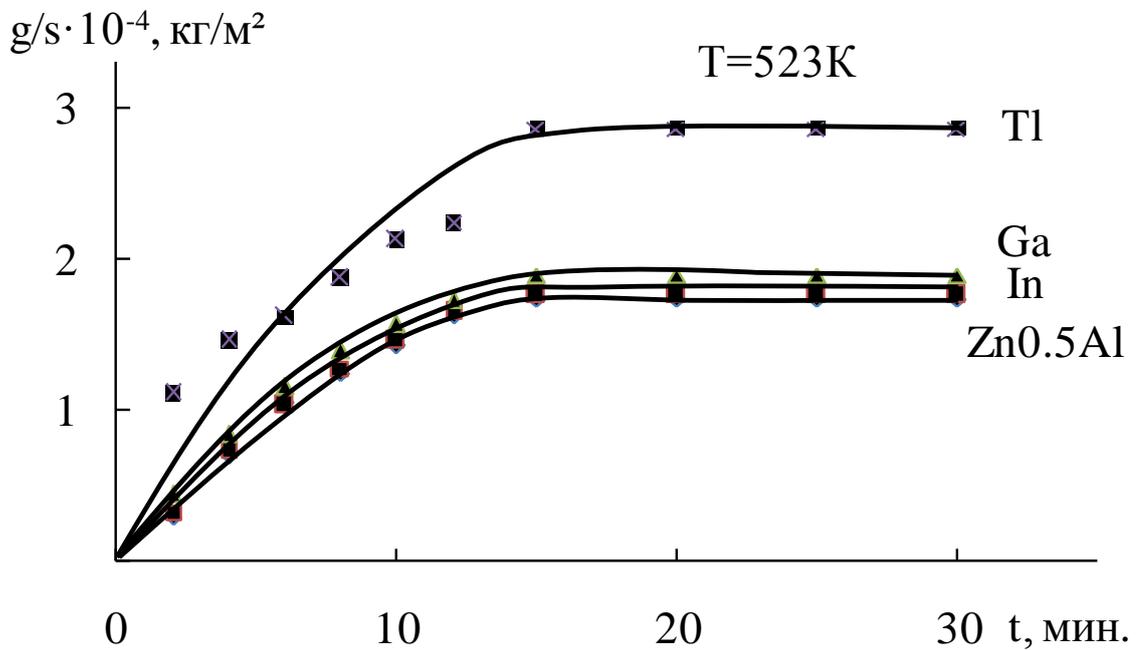


Рисунок 3.25 – Кинетические кривые (523K) процесса высокотемпературного окисления сплава Zn0.5Al, содержащего по 0.05 мас.% галлий, индий и таллий.

Известно, что диффузия по границам зёрен в сплавах есть функция ориентации зерен и, следовательно, ориентацию зерен оксида в окисной пленке или окалине необходимо тоже учитывать. При окислении сплавов и росте плотной окисной пленки можно ожидать, что диффузия по границам зёрен приобретает все большее значение с уменьшением температуры по следующим причинам: энергия активации диффузии по границам зерен меньше энергии активации объемной диффузии; размеры кристаллитов оксидов, как правило, становятся тем меньше, а следовательно, площадь границ зерен тем больше, чем ниже температура. Другой аргумент это влияние содержания легирующего элемента в сплаве основа при окислении, что характеризуется увеличением или снижением скорости окисления, что в данном случае процесс окисления подчиняется формально-кинетическому закону – гипербола, определяющим этапом является протекание диффузионные процессы внутри оксидной плёнки. Данную закономерность можно анализировать при изменении значения энергии активации, что она обратно пропорциональна скоростью окисление сплавов.

Динамику изменения привес массы образца сплавов во времени при всех исследованных температур можно проследит по зависимости изменения состава легирующего компонента в пределах изученной концентрации. Исследуемые сплавы в первоначальном процессе окисления обуславливаются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха. При этом сплавы, содержащие 0.5 и 1.0 мас.% легирующего компонента характеризуются более растянутые по сравнению со сплавами, содержащего наименьшее количество галлия, индия и таллия. Цинк-алюминиевые сплавы, содержащие 0.01-0.05 мас.% легирующего компонента имеют высокую устойчивостью к окислению. Все кинетические кривые процесса окисления Zn-Al сплавов с галлием, индием и таллием (в данном случае, показано только на примере некоторых сплавов) не укладываются на прямые линии в координатах изменении удельного веса от времени $(g/s)^2 \cdot 10^{-4} - t$, что свидетельствует о гиперболическом механизме окисления исследуемых сплавов (рисунки 3.26, 3.27 и таблицы 3.10, 3.11).

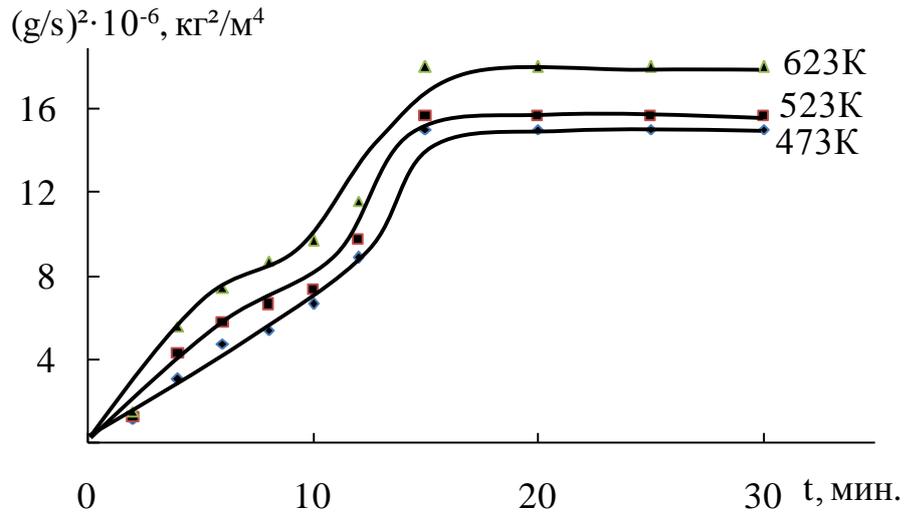


Рисунок 3.26 – Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, содержащего 1.0 мас.% галлий.

Таблица 3.10 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплава Zn5Al с различным содержанием элементов подгруппы галлия

Содержания компонентов сплава, мас.%	Температура, К	Полиномы кинетических кривых	Степень корреляции, R^2
-	473	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.017x^2 + 0.337x - 0.212$	0.993
	523	$y = -7E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.022x^2 + 0.371x - 0.102$	0.969
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.618x - 0.385$	0.985
0.5Ga	473	$y = -2E - 05x^5 + 0.001x^4 - 0.036x^3 + 0.343x^2 - 2.008x + 1.910$	0.970
	523	$y = -3E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.050x^3 + 0.540x^2 - 3.117x + 3.105$	0.968
	623	$y = -3E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.066x^3 + 0.776x^2 - 4.787x + 5.436$	0.969
0.5In	473	$y = -3E - 05x^5 + 0.000x^4 - 0.012x^3 + 0.117x^2 - 0.970x + 1.009$	0.981
	523	$y = -1E - 05x^5 + 0.000x^4 - 0.019x^3 + 0.200x^2 - 1.439x + 1.313$	0.980
	623	$y = -2E - 05x^5 + 0.001x^4 - 0.042x^3 + 0.516x^2 - 3.420x + 4.086$	0.971
0.5Tl	473	$y = -3E - 05x^5 + 0.001x^4 - 0.046x^3 + 0.459x^2 - 2.695x + 2.041$	0.972
	523	$y = -3E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.063x^3 + 0.684x^2 - 4.017x + 3.505$	0.970
	623	$y = -4E - 05x^5 + 0.002x^4 - 0.076x^3 + 0.886x^2 - 5.521x + 5.494$	0.972

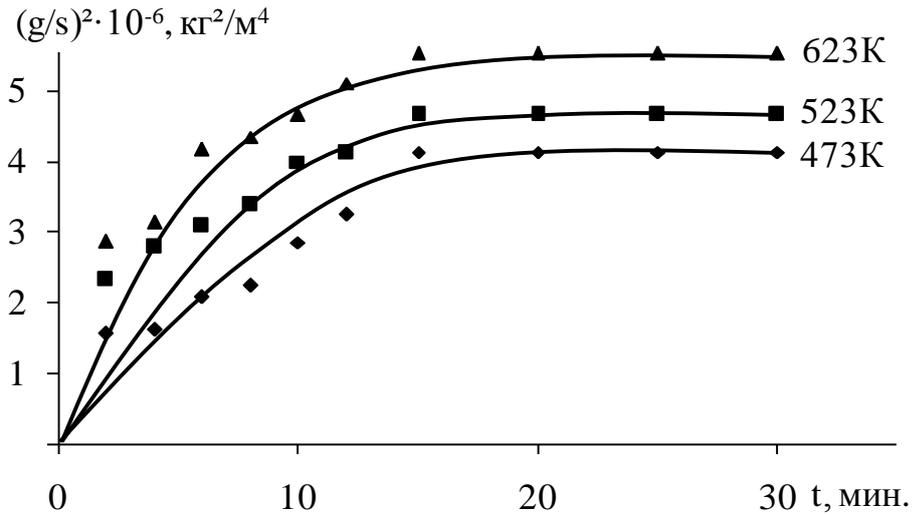


Рисунок 3.27 – Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего 0.5 мас.% галлий.

Таблица 3.11 – Результаты математической обработки кинетических кривых окисления сплава Zn_{0.5}Al с различным содержанием элементов подгруппы галлия

Содержания компонентов сплава, мас.%	Температура, К	Полиномы кинетических кривых	Степень корреляции, R ²
-	473	$y = -1E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.009x^2 + 0.224x - 0.164$	0.997
	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.011x^2 + 0.266x - 0.185$	0.998
	623	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.013x^2 + 0.294x - 0.108$	0.996
0.5Ga	473	$y = -1E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.057x^2 - 0.065x + 0.093$	0.996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.091x^2 - 0.167x + 0.248$	0.998
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.111x^2 - 0.142x + 0.228$	0.996
0.5In	473	$y = -1E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.058x^2 - 0.079x + 0.096$	0.996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.090x^2 - 0.168x + 0.211$	0.997
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.110x^2 - 0.136x + 0.172$	0.996
0.5Tl	473	$y = -1E - 07x^5 + 0.001x^4 - 0.004x^3 + 0.041x^2 - 0.078x + 1.614$	0.986
	523	$y = -2E - 07x^5 + 0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.078x^2 - 0.156x + 2.017$	0.988
	623	$y = -3E - 07x^5 + 0.002x^4 - 0.035x^3 + 0.121x^2 - 0.134x + 2.367$	0.985

Для сравнительного анализа в обобщенном виде на рисунке 3.28 и таблицах 3.12 и 3.13 приведены результаты исследования влияния различных добавок галлия, индия и таллия на кинетику процесса высокотемпературного окисления сплавов Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$. Видно, что при переходе от легированных сплавов галлием к сплавам с индием наблюдается уменьшение истинной скорости окисления исследованных сплавов (рисунок 3.28), что сопровождается росту эффективной энергии активации процесса окисления (таблицы 3.12, 3.13). Далее при переходе от индия к таллию окисляемость сплавов несколько растёт и при этом снижается энергии взаимодействия исследованных сплавов в пределах изученной концентрации. Показано, что добавки легирующего компонента незначительно увеличивают окисляемость цинк-алюминиевых сплавов в диапазоне 0.01-0.05 мас.%, а истинная скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} . Установлено, что окисление данных сплавов подчиняется формально-кинетическому закону – гипербола (таблицы 3.1-3.7)

Анализируя результаты исследования, можно выявить, что сходство результатов исследований привеса и роста оксидов ZnO , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 явно свидетельствует о том, что окисление сводится главным образом к росту слоя данных оксидов. Кривые скорости окисления тоже говорят о подчинении результатов гиперболической временной зависимости (рисунки 3.26-3.30). Это означает, что рост оксида определяется скоростью диффузии. В процессе роста, скорость которого определяется скоростью диффузии, толщина разных слоев определяется относительными скоростями диффузии в слоях и градиентами химической концентрации [110]. Если диффузия через один слой идет относительно быстро, то слой будет соответственно толстым. Наоборот, если скорость диффузии в слое весьма мала по сравнению с её скоростями в соседних фазах, то толщина слоя может быть столь малой, что экспериментально такой слой можно и не обнаружить [120]. Более того, если температурная зависимость роста разных слоев неодинакова, то относительная толщина слоев есть функция температуры. Таким образом, на примере процесса формирования оксида ZnO можно охарактеризовать следующее, что улетучивающиеся пары цинка взаимодействуют с кислородом, образуя частицы ZnO , которые осаждаются и

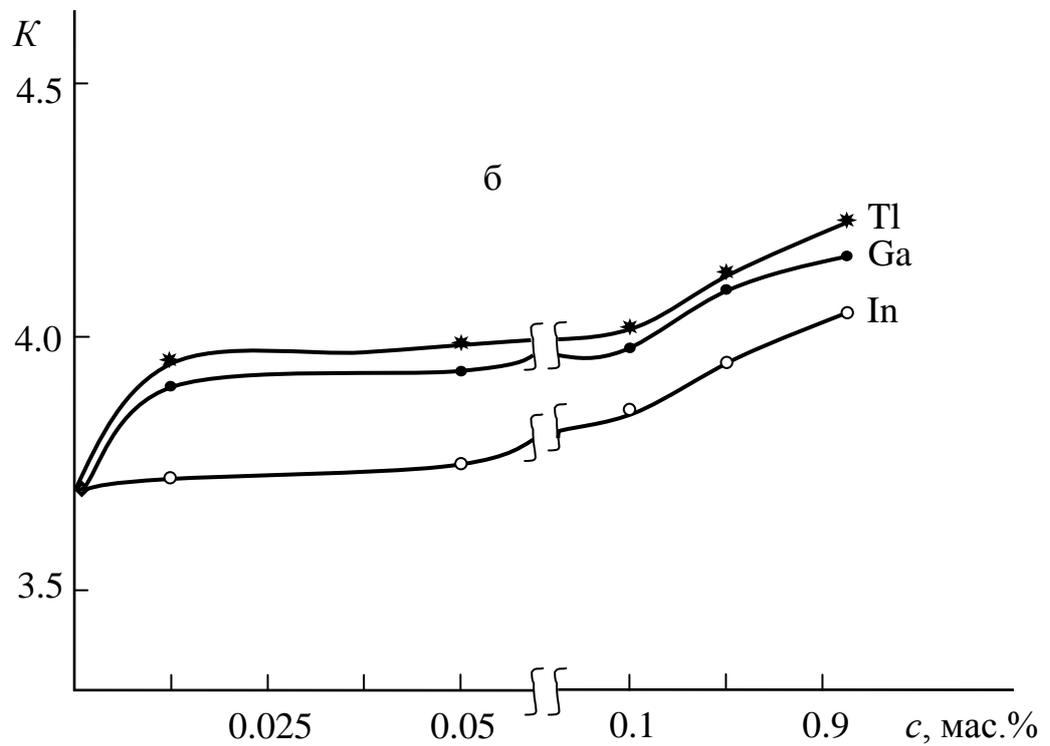
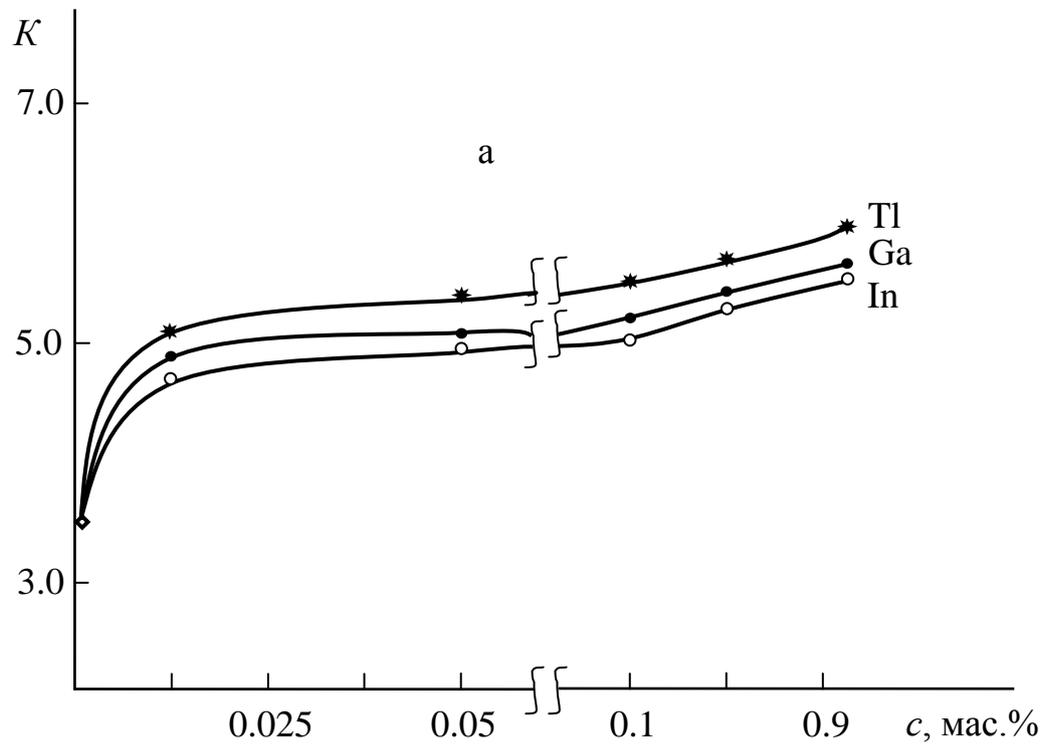


Рисунок 3.28 – Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления ($K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б) от содержания (c , мас.%) легирующих элементов подгруппы галлия.

растают в этот пористый оксидов рассеянных металлов (Ga, In, Tl). По мере образования ZnO поры и трещины со временем заполняются, что ведет к образованию плотного наружного слоя ZnO. После завершения этой стадии процесса ZnO служит защитной плёнкой, так что скорость окисления теперь определяется уже скоростью диффузии цинка через слой ZnO.

Таблица 3.12 – Сравнительная зависимость энергия активации процесса окисления сплава Zn5Al от содержания легирующих элементов подгруппы галлия

температура, К	содержания компонента сплава	энергия активации, кДж/моль					
		добавки компонента, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
473 523 623	-	128.4	-	-	-	-	-
	Ga	-	116.3	109.8	98.6	89.0	81.5
	In	-	120.5	111.7	100.6	93.3	85.0
	Tl	-	113.5	102.6	93.5	84.2	73.7

Таблица 3.13 – Сравнительная зависимость энергия активации процесса окисления сплава Zn0.5Al от содержания легирующих элементов подгруппы галлия

температура, К	содержания компонента сплава	энергия активации, кДж/моль					
		добавки компонента, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
473 523 623	-	168.4	-	-	-	-	-
	Ga	-	143.6	140.5	135.2	126.8	120.0
	In	-	156.6	152.0	144.3	133.7	128.1
	Tl	-	137.7	134.8	130.4	122.0	116.5

Результаты исследования продуктов окисления Zn-Al сплавов, легированных галлием, индием и таллием методом рентгенофазового анализа показало, что при окислении сплавов образуются следующие оксиды: ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃, Tl₂O₃ (рисунки 3.29, 3.30).

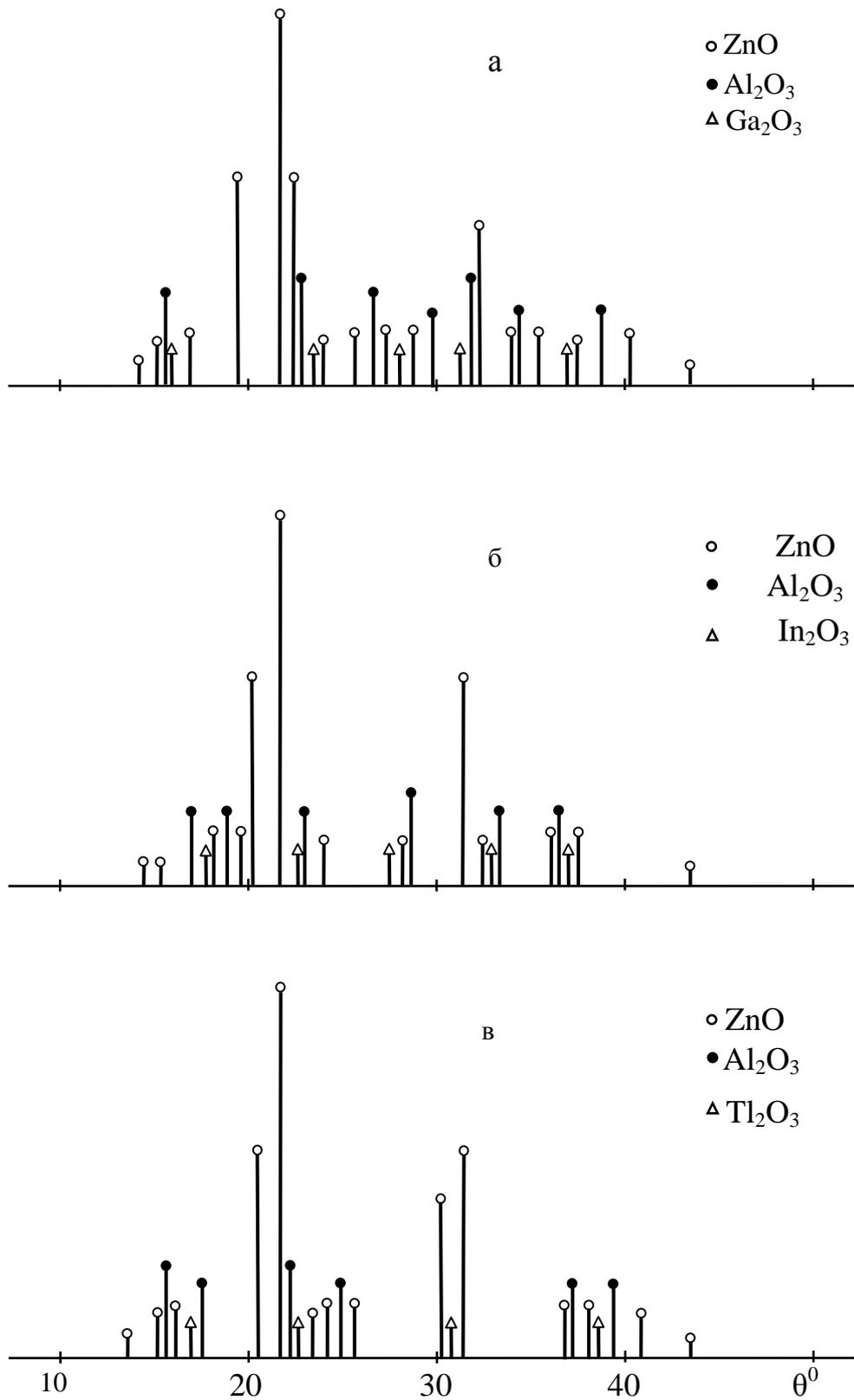


Рисунок 3.29 – Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn₅Al, содержащего по 0.5 мас.% галлий (а), индий (б) и таллий (в).

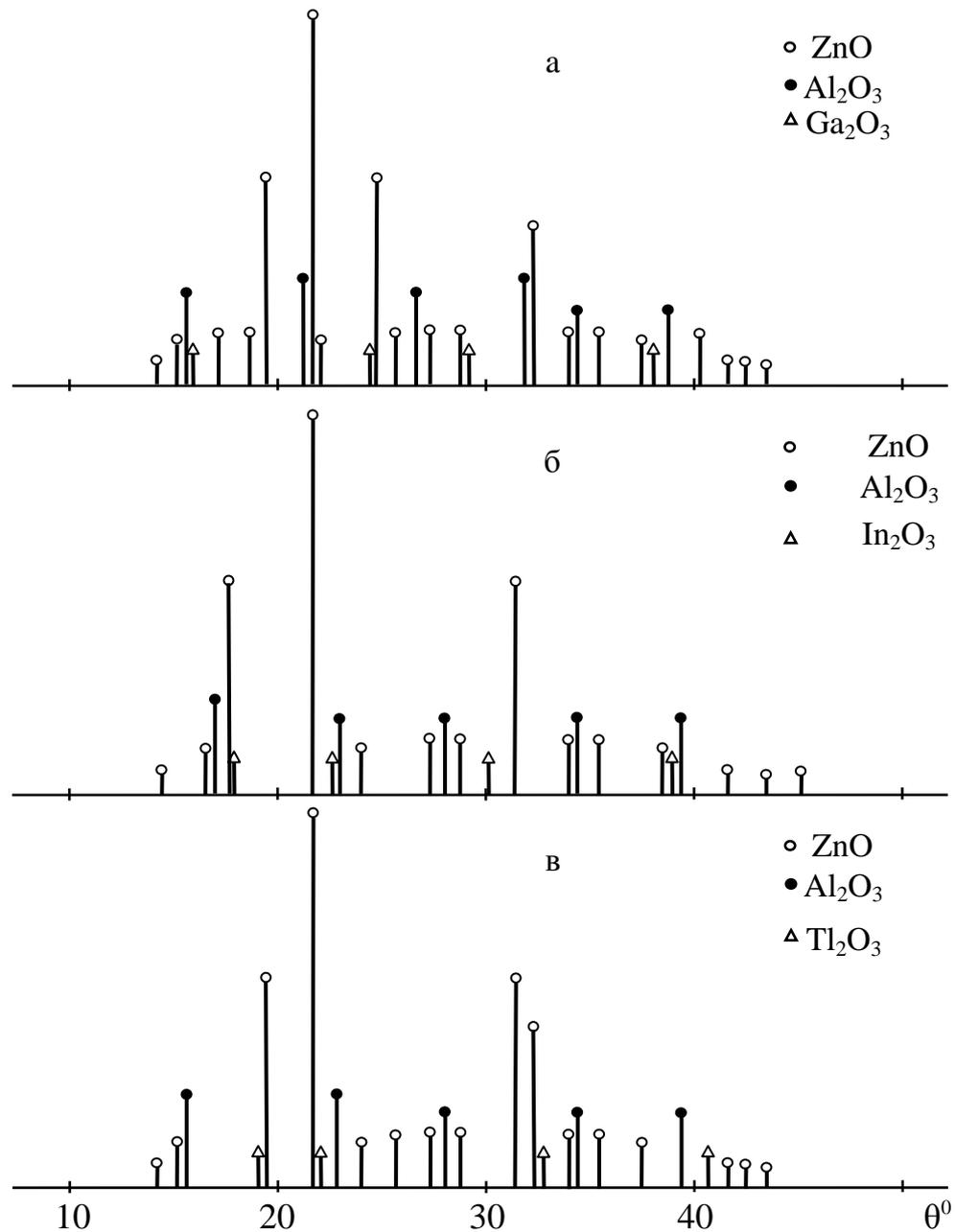


Рисунок 3.30 – Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего по 0.05 мас.% галлий (а), индий (б) и таллий (в).

В целом, термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие сплавов Zn₅Al и Zn_{0.5}Al с Ga, In и Tl с кислородом воздуха при температурах 473, 523 и 623 К, в твердом состоянии. Установлены кинетические и энергетические показатели процесса окисления сплавов. Показано, что добавки (0.01÷0.05 мас.%) элементов подгруппы галлия незначительно увеличивают окисляемость сплавов Zn₅Al и Zn_{0.5}Al. Предложенные составы новых разработанных сплавных протекторов и покрытий рекомендуется использовать при анодной защите стальных материалов от коррозии [115-119].

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с), в среде электролита NaCl различной концентрации показано, что скорость коррозии цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al уменьшается в 2-5 раза при легировании их галлием, индием и таллием (0.01-0.1 мас.%). При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область отрицательных значений. При переходе от легированных галлием сплавов к сплавам с индием скорость коррозии сплавов уменьшается, а далее к сплавам с таллием несколько растёт, соответственно в электролите NaCl различной концентрации, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы галлия. Установлено, что скорость коррозии сплава Zn0.5Al меньше, чем у сплава Zn5Al, следовательно, наименьшее значение скорости коррозии относятся сплавам системы Zn0.5Al-Ga (In, Tl). Сравнение характеристик сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, обработанных галлием, индием и таллием показывает, что сплавы с индием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с галлием и таллием. Следовательно, среди легирующего металла из подгруппы галлия наиболее эффективными модификаторами структуры цинк-алюминиевых сплавов является индий.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Показано, что с ростом температуры и содержания металла из подгруппы галлия в сплавах Zn5Al и Zn0.5Al скорость окисления незначительно увеличивается. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления сплавов (в диапазоне изученной концентрации) при переходе от сплавов с галлием к сплавам индием увеличивается, а далее к сплавам с таллием уменьшается. Выявлено, что сплавы Zn5Al и Zn0.5Al с таллием

имеют минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные индием – максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления. Цинк-алюминиевые сплавы с галлием занимают промежуточное положение. Определено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.1 мас.% незначительно увеличивают окисляемость анодных сплавов Zn5Al и Zn0.5Al.

3. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, содержащих элемента из подгруппы галлия, и их роль в формировании механизма процесса высокотемпературного окисления сплавов. Определено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды – ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃.

4. Микроструктуры цинк-алюминиевых сплавов, легированных галлием, индием и таллием изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы (Ga, In, Tl), особенно галлий и индий значительно измельчают структуру сплавов Zn5Al и Zn0.5Al. Цинк-алюминиевые сплавы с таллием имеют наиболее крупнозернистую структуру, чем сплавы с галлием и индием.

5. Составы, разработанных новых коррозионностойких сплавов в качестве анодных протекторов и покрытий, защищены малым патентом Республики Таджикистан № TJ 793.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 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. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл. – М.: Металлургия, 1971. – 494 с.
4. Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий / И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.
5. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 199, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; 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.
6. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 276, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №0900343; заявл. 19.05.09; опубл. 02.12.09, Бюл. 56, 2009.– 2 с.
7. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 309, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000422; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.
8. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 310, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000423; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.
9. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 317, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева / №1000427; заявл.

- 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
10. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 318, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев, Р.Н. Амини / №1000428; заявл.
09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
11. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 319, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.И. Ганиева / №1000429; заявл.
09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
12. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 422, МПК С22С 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель:
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, А. Сафаров, М. Джураева /
№1100559; заявл. 09.02.11; опубл. 18.05.11, Бюл. 62, 2011.– 2 с.
13. Патент Исламской Республики Иран № IR 27467. Цинк-алюминиевый
сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: Р.Н. Амини, З.Р. Обидов,
И.Н. Ганиев / Приоритет изобретения от 18.12.2014г.
14. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. /
Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 604 с.
15. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами
II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Изд. дом: LAP
LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 288 с.
16. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. –
М.: Гос. изд. физ.-мат. литер. – 3-х том 1, 1976. – 755 с.
17. Obidov, Z.R. Corrosion-electrochemical and physicochemical properties of
Al+2.18% Fe alloy alloyed with indium / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, B.B. Eshov,
I.T. Amonov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. –
No. 2. – P. 263-266.
18. 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.

19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of the thallium alloyed Al+2.18% Fe alloy / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2012. – Vol. 85. – No. 11. – P. 1691-1694.
23. Амонов, И.Т. Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия: монография / И.Т. Амонов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 256 с.
24. Ганиев, И.Н. Влияние состава и концентрации хлорионов на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова // Известия АН Тадж. ССР.– 1989.– № 2.– С. 37-41.
25. Ганиев, И.Н. Влияние некоторых переходных металлов на анодное поведение алюминия в нейтральных средах / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев и др. УИ Всесоюзная конференция по электрохимии. Черновцы, 1988.– С. 876-879.
26. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ.– под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Металлургия, 1976.– 200 с.
27. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин.– М.: Металлургия, 1986.– 640 с.
28. Рачев, Х.Д. Справочник по коррозии / Х.Д. Рачев, С.Т. Стефанова; пер. с болгар. под. ред. Н.И. Исаева М.: Мир, 1982.- 519 с.
29. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов.– М.: Металлургия, 1982.- 352 с.

30. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия. – 1975. – 816 с.
31. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин. – М.: Машгаз., 1983. – 260 с.
32. Назаров, Х.М. Лёгкие алюминиевые сплавы, содержащие щёлочноземельные металлы: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Назаров Холмурод Марипович. – Душанбе, 2003. – 55 с.
33. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова. – М.: Metallurgia, 1973. – 232 с.
34. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. – М.: Metallurgia, 1976. – 301 с.
35. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
36. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. – 334 с.
37. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 208 с.
38. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия Zn5Al в среде NaCl / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т.51. – № 9. – С. 691-695.
39. Алиев, Д.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 1(134). – С. 55-58.
40. Алиев, Д.Н. О влиянии щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых покрытий / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник Таджикского технического

- университета.– 2011.– № 2(14).– С. 14-17.
41. 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.
 42. 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.
 43. 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.
 44. 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.
 45. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев и др. // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– №7.– С.557-560.
 46. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2010.– № 3(140).– С.91-95.
 47. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, в среде электролита // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 2010.– № 3(140).– С. 96-100.
 48. 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.
 49. 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.
50. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Mg и Zn55Al-Mg, в нейтральной среде NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сбор. матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Восточное партнерство». Прага. – 2011. – Т.6. – С. 12-17.
51. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additive beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // Mater. International conf. on «Euromat-2011». – Montpellier. France. – 2011. – P. 823.
52. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Be и Zn55Al-Be, в нейтральной среде NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Современный научный вестник. – 2011. – № 13(109). – С. 98-104.
53. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of strontium-doped Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2012. – Vol. 48. – No. 3. – P. 352-355.
54. Amini, R.N. Potentiodynamical research of Zn-Al-Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 110-114.
55. Обидов, З.Р. Влияние pH 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.
56. Amini, R.N. Galfan I and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Irani, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 30. – No. 3. – P. 969-973.
57. Обидов, З.Р. Влияние pH 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.

58. Амини, Р.Н. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl / Р.Н.Амини, И.Н.Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Известия АН Республики Таджикистан.– 2009.– № 4(137).– С. 78-82.
59. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Mat. 17th International Conf. on Solid Compounds of Transition Elements.– Annecy. France.– 2010.– P. 78.
60. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– № 2.– С. 131-134.
61. Амини, Р.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием: монография / Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Изд. дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 178 с.
62. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы: монография / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Изд. дом: LAP LAMBERT Academic Publishing.– 2014.– 100 с.
63. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с некоторыми элементами второй группы периодической системы Д.И. Менделеева / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Б.Б. Эшов // Известия РАН. Мет. – 1995. – № 2. – С. 38-42.
64. Эшов, Б.Б. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Эшов Бахтиёр Бадалович. – Душанбе, 1998. – 25 с.
65. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование сплавов систем Al-Ga, Al-In и Al-Cd / И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, Б.Б. Эшов // Журнал прикладной химии, 1993. – Т. 66. – № 7. – С. 1636-1638.
66. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn5Al, легированного стронцием / Д.Н.Алиев, Н.И.Ганиева, З.Р. Обидов // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения. Химико-металлург. институт им. Ж. Абишева.– 2011.– С. 160-162.
67. Ганиев, И.Н. Окисление сплава Zn5Al, легированного барием, кислородом

- газовой фазы / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2011.– Т.54.– № 5.– С. 381-385.
68. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2011.– Т.54.– № 6.– С. 489-492.
69. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Изд. дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.– 156 с.
70. 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.
71. 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.
72. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан.– 2012.– № 3(48).– С. 92-97.
73. 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.
74. 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.
75. 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.
76. 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.

77. Алиев, Д.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник технолог. университет Таджикистана.– 2014.– Т.1(22).– С. 8-11.
78. Алиханова, С.Д. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Zn55Al / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Сбор. мат. Межд. научно-практ. конф. посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн З. Рази. Институт химии АН Республики Таджикистан.– Душанбе, 2015.– С. 64-66.
79. 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.
80. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.
81. 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.
82. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
83. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со шведск. – под ред. Я.М. Колотыркина.– М.: Металлургия, 1991.– 158 с.
84. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
85. Колотыркина, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.
86. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного галлием / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев // Сб. матер. межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Тюмень. – Т. 2. – 2016. – С. 226-228.
87. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова,

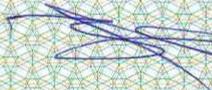
- М.К. Эшбоева // Сб. матер. Всеросс. междунар. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону ТюмГНГУ». – Тюмень. – 2015. – Т. 4. – С. 60-62.
88. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного галлием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. – ТГУ. – 2016. – Т. 1. – № 1 (33). – С. 21-25.
89. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава $Zn+0.5\% Al$, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. тез. докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки». – Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе. – 2015. – С. 30.
90. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного галлием, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан». – Институт химии АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 144-146.
91. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия и таллия на потенциал свободной коррозии сплава $Zn+0.5\% Al$, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. VII межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТГУ. – 2014. – С. 192-193.
92. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn_5Al , легированного индием / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посв. 70-летию образования Института химии. – 2016. – С. 158-160.
93. Одинаева, Н.Б. Влияние индия на потенциал свободной коррозии сплава $Zn+0.5\% Al$, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – ТНУ. – 2013. – С. 30-32.

94. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного индием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.Б. Бободжонов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. – № 1-2. – С. 86-89.
95. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного индием, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета. – 2014. – № 4 (28). – С. 73-76.
96. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного индием и таллием, в нейтральной среде / Н.Б. Одинаева, У.Ш. Якубов, З.Р. Обидов // Сб. статей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – Ч. 1. – Пенза. – 2017. – С. 30-32.
97. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного таллием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, З.Р. Обидов // Сб. статей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – в 2-х частях. – Ч.1. – Пенза. – 2017. – С. 249-251.
98. Одинаева, Н.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. респ. научно-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». – ТГПУ им. С. Айни. – 2014. – С. 35-36.
99. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного таллием, в среде электролита $NaCl$ / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Сб. матер. респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 77-79.
100. Одинаева, Н.Б. Потенциодинамическое исследование сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.Н. Амини // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57. – № 8. – С. 686-689.
101. Огинский, М.Н. Руководство по горячему цинкованию / Пер.с нем.– под. ред.

- М.Н. Огинского. – М.: Металлургия, 1975. – 376 с.
102. 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». – ТГУ им. М.С. Осими. – 2009. – С. 133-135.
103. 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.
104. Обидов, З.Р. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. мат. IV межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». – Днепрпетровск. Украина. – 2011. – С. 171-177.
105. 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». – ТГУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 256-259.
106. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова. – Тула: Приокск. кн. изд., 1981. – 88 с.
107. Балыбин, Ю.Ф. Протекторные свойства сплавов системы Al-Mg / Ю.Ф. Балыбин, С.Ш. Сергазина // Межд. сб. науч. тр. «Коррозия металлов и сплавов. – Алмата. – 1985. – С. 108.
108. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 793. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов, Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева / № 1601022; заявл. 31.03.16, опубл. 12.10.16, бюл. 63, 2016. – 2 с.
109. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
110. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1975. – 365 с.
111. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских,

- А.А. Киташев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 116 с.
112. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986. – 200 с.
113. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литер., 1979. – 863 с.
114. Ушанский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Ушанский и др. – М.: Metallurgia, 1982. – 632 с.
115. Одинаева, Н.Б. Окисление сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного галлием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э. Бердиев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук». – Российско-Таджикский(Славянский) университет. – 2018. – С. 72-75.
116. Сафарова, Ф.Р. Кинетика окисления сплава $Zn5Al$, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 3. – С. 258-264.
117. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 165-171.
118. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного индием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, И. Латипов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017. – № 4(169). – С. 90-98.
119. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\%Al$, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – Таджикский технический университет им. М.С. Осими. – 2018. – № 1 (41). – С. 113-119.
120. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: Metallurgia, 1981. – 216 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

<p>ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН</p>		<p>ИДОРАИ ПАТЕНТӢ</p>
<p>ГУВОҲНОМА</p>		
<p>Шахрванд</p>	<p>Сафарова Ф.Р.</p>	
<p>муаллифи ихтирои</p>	<p><i>ХҶЛАИ РҶҲ БО АЛҶОМИНИЙ</i></p>	
<p>Ба ихтироъ нахустпатенти</p>	<p>№ ТҶ 793</p>	<p>дода шудааст.</p>
<p>Дорандаи нахустпатент</p>	<p>Обидов З.Р., Рахимов Ф.А., Сафарова Ф.Р., Одинаева Н.Б.</p>	
<p>Сарзамин</p>	<p>Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>	
<p>Ҳаммуаллиф(он)</p>	<p>Обидов З.Р., Рахимов Ф.А., Одинаева Н.Б.</p>	
<p>Аввалияти ихтироъ</p>	<p>31.03.2016</p>	
<p>Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза</p>	<p>31.03.2016</p>	
<p>Аризаи №</p>	<p>1601022</p>	
<p>Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>	<p>12 октябри с. 2016 ба қайд гирифта шуд</p>	
<p>Нахустпатент эътибор дорад аз</p>	<p>31 март</p>	<p>с. 2016 то 31 мартс. 2026</p>
<p>Ин гувоҳнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад</p>		
<p>ДИРЕКТОР</p>	 <p>Ҷ. Чумъахонзода</p>	