

На правах рукописи



АЛИХАНОВА Сурайё Джамшедовна

**КОРРОЗИЯ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al
С ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ**

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

АВТОРЕФЕРАТ
**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Душанбе – 2017

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

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

кандидат технических наук, доцент
Обидов Зиёдулло Рахматович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
главный научный сотрудник Агентства
по ядерной и радиационной безопасности
АН Республики Таджикистан
Назаров Холмурод Марипович

кандидат химических наук, ведущий научный
сотрудник Физико-технического института
им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан
Сафаров Амиршо Гоибович

Ведущая организация: кафедра «Технология и машиноведения»
Таджикского государственного педагогического
университета им. С. Айни

Защита состоится 17 января 2018 года в 11⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И.
Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:
734063, г.Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте
Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан
www.chemistry.tj

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года

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



Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Борьба с коррозией и усовершенствование ее методов имеет большое значение в промышленном секторе, так как позволяет снижать экономические потери от коррозии технологического оборудования, тем самым способствует дальнейшему развитию технического прогресса. Фундаментальные исследования процессов коррозии способствуют дальнейшему прогрессу в данной области. Такие исследования, начавшиеся в середине прошлого века, привели не только к пониманию природы процесса коррозии, но к установлению важных особенностей их механизма и целого ряда принципиальных закономерностей. Это послужило основой для создания новых методов, материалов и средств защиты металлов от коррозии. Одним из эффективных методов борьбы с коррозией металлов является использование защитных покрытий. Среди анодных покрытий особое место отводится цинку. Цинк является весьма активным металлом, легко реагирует, как с щелочными, так и с кислыми растворами. В соединениях с железом анодом выступает цинк, поэтому в процессах коррозии металлов, которые происходят на оцинкованных поверхностях различных деталей, растворяется не основной металл, а цинк, до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие основного металла.

В промышленных районах цинковые покрытия разрушаются со скоростью около 1.0-1.5 мкм в год. По мере накопления продуктов коррозии цинка на поверхности основных металлов снижается скорость растворения цинковых покрытий, то есть образующаяся из продуктов коррозии плёнка толщиной до 20 мкм является дополнительной защитой от коррозии. Цинковые покрытия являются широко распространенными, так как цинк имеет хорошие защитные свойства и низкую стоимость по сравнению с другими цветными металлами. Более 60% от различных видов гальванических покрытий приходится на цинковые покрытия.

Последнее время за рубежом нашли применение в качестве защитного покрытия цинк-алюминиевые защитные покрытия Гальфан I (цинк + 5 мас% алюминия) и Гальфан II (цинк + 55 мас% алюминия), которые отличаются более высокими защитными характеристиками, чем покрытия из чистого цинка.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок редкоземельных металлов (РЗМ) цериевой подгруппы (церий, празеодим, неодим) на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, изучению их коррозионностойкости и кинетики высокотемпературного окисления сплавов с целью оптимизации их оптимального состава.

Цель работы заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ цериевой подгруппы, которые используются в качестве анодных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных сооружений, конструкций и изделий.

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

- установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических свойств сплавов в различных агрессивных средах;
- изучены механизмы процессов высокотемпературного окисления сплавов в твердом состоянии;
- определены в продуктах окисления сплавов их фазовые составляющие и выявлена их роль в коррозионном процессе;
- разработаны оптимальные составы легированных РЗМ цинк-алюминиевых сплавов, которые защищены двумя патентами Республики Таджикистан.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований установлено закономерности в изменении коррозионных и электрохимических характеристиках цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al в зависимости от содержания церия, празеодима и неодима, в средах электролитов NaCl, HCl и NaOH при различных значениях pH среды. Изучены механизмы процессов высокотемпературного окисления тройных сплавов и определены их кинетические параметры.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимального состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом, неодимом, отличающихся коррозионной стойкостью и защитой их малыми патентами Республики Таджикистан.

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

Методы исследования:

- метод микрорентгеноспектрального анализа состава сплавов на сканирующем электронном микроскопе SEM (в Открытом университете Исламской Республике Иран);
- потенциостатический метод исследования сплавов в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ-50.1;
- термогравиметрический метод изучения кинетики высокотемпературного окисления сплавов;
- метод рентгенофазового анализа продуктов окисления сплавов;

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик легированных РЗМ цериевой подгруппы сплавов Zn5Al и Zn55Al, в зависимости от pH среды;
- закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом и неодимом;
- результаты изучения продуктов окисления тройных сплавов, выявлении их роли в процессах окисления, определении механизма окисления сплавов в твердом состоянии.

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

Степень достоверности и апробация работы. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях и семинарах: VI Международной научно-практической конференции «Нумановские чтения» - Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2009); Республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» - Таджикский технический университет (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2009); Республиканской научно-теоретической конференции «Молодежь и современная наука» - Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан (Душанбе, 2010); IV Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке» - ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2010); Республиканской научно-практической конференции «Инновационные технологии в науке и технике» - Технологический университет Таджикистана (Душанбе, 2010); Республиканской научно-практической конференции «Академик М. Осими и развитие образования» - ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); Республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии» - Таджикский национальный университет (Душанбе, 2011); Международной научно-практической конференции «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии» - Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); Республиканской научно-технической конференции «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства» - ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); Международной научно-практической конференции, посвященной 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази - Институт химии АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» - Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе (Душанбе, 2015); Всероссийской научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону» - ТюмГНГУ (Тюмень, 2015); Международной научной конференции «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», посвященной празднику – Дню науки в Туркменистане (Ашхабад, 2015); Международном форуме «Молодежь – движущая сила интеллектуального развития страны» - Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан, Технологический университет Таджикистана и Компания «РОССОТРУДНИЧЕСТВО» в Республике Таджикистан (Душанбе, 2015).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 24 работы, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан – «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник ТТУ им. акад. М.С. Осими» и получены 2 патента Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 135 страницах компьютерного набора, включает 38 таблиц, 55 рисунков. Список литературы включает 102 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе «Физико-химические и коррозионные свойства цинк-алюминиевых сплавов и покрытий» приведен анализ имеющихся литературных данных по физико-химическим и механическим свойствам цинка, алюминия, редкоземельных металлов цериевой подгруппы и сплавов системы цинк-алюминий, а также по высокотемпературному окислению и коррозионно-электрохимическому поведению анодных защитных цинк-алюминиевых покрытий. В частности показано, что:

- свойства сплавов системы Al-Zn изучены в ограниченном интервале легирующих компонентов, как со стороны цинка, так и со стороны алюминия. Также, что добавки цинка к алюминию до 7.0 мас% при высоких температурах увеличивают кажущуюся энергию активацию процесса окисления жидких сплавов и тем самым несколько снижают скорость окисления.
- исследованием анодного поведения сплавов системы Al-Zn показано, что легирование алюминия небольшим количеством цинка смещает потенциалы питтингообразования и свободной коррозии в отрицательную область.
- наиболее подробные сведения имеются о влиянии элементов второй группы периодической таблицы на физико-химические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al. Показано, что добавки бериллия, магния и ЩЗМ повышают анодную устойчивость указанных сплавов в различных средах. Вместе с тем, отмечается, что в литературе и в сети интернета практически отсутствуют сведения о влиянии РЗМ цериевой подгруппы на коррозионно-электрохимические свойства и высокотемпературное окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Таким образом, можно заключить, что исследование влияния РЗМ цериевой подгруппы на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, особенности кинетики высокотемпературного окисления тройных сплавов в твердом состоянии и определение продуктов окисления сплавов и их роли в формировании механизма окисления сплавов являются актуальной задачей и имеют, как

фундаментальный, так и прикладной характер. Учитывая факт, что сплавы Zn5Al и Zn55Al в основном используются, как анодные защитные покрытия, и вопросы коррозионной устойчивости выступают на общий план, необходимо исследовать коррозионно-электрохимические характеристики данных сплавов, с целью определения оптимальной концентрации легирующих добавок (РЗМ цериевой подгруппы) и областей их устойчивости в зависимости от рН среды.

ГЛАВА 2. КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zn5Al И Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

Методики исследования электрохимических свойств сплавов. Для исследования коррозии металлов успешно применяются электрохимические и потенциостатические методы. Потенциостатические методы позволяют изучить роль электродного потенциала в поведении металла (сплава) в пассивном состоянии. Выявлено, что важнейшей коррозионной характеристикой металла является зависимость скорости растворения от потенциала, которая используется при расчете коррозионной стойкости определенного металла или сплава, а также для нахождения оптимального способа защиты в заданных условиях.

В качестве исходных материалов использовали цинк марки ХЧ (гранулированный); алюминий марки А7 и его лигатуры с церием (10% Ce), празеодимом (10% Pr) и неодимом (10% Nd). Сплавы для исследования были получены в печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650–750°C. Элементный состав указанных сплавов контролировался на электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в растворах HCl, NaCl и NaOH. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Потенциостатическое исследование анодного поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ цериевой подгруппы, проводилось в кислой (0.001н, 0.01н, 0.1н HCl), нейтральной (0.03, 0.3, 3% NaCl) и щелочной (0.001н, 0.01н, 0.1 NaOH) средах, в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.

В качестве примера на рисунке 1 представлены анодные ветви поляризационных кривых сплава Zn5Al, легированного церием, в различных средах. Видно, что кривые 2-4, отвечающие сплавам с добавками 0.005-0.05 мас% церия, имеют более положительный потенциал по сравнению с исходным сплавом Zn5Al (кривая 1), следовательно, данные сплавы имеют более низкую скорость анодного растворения.

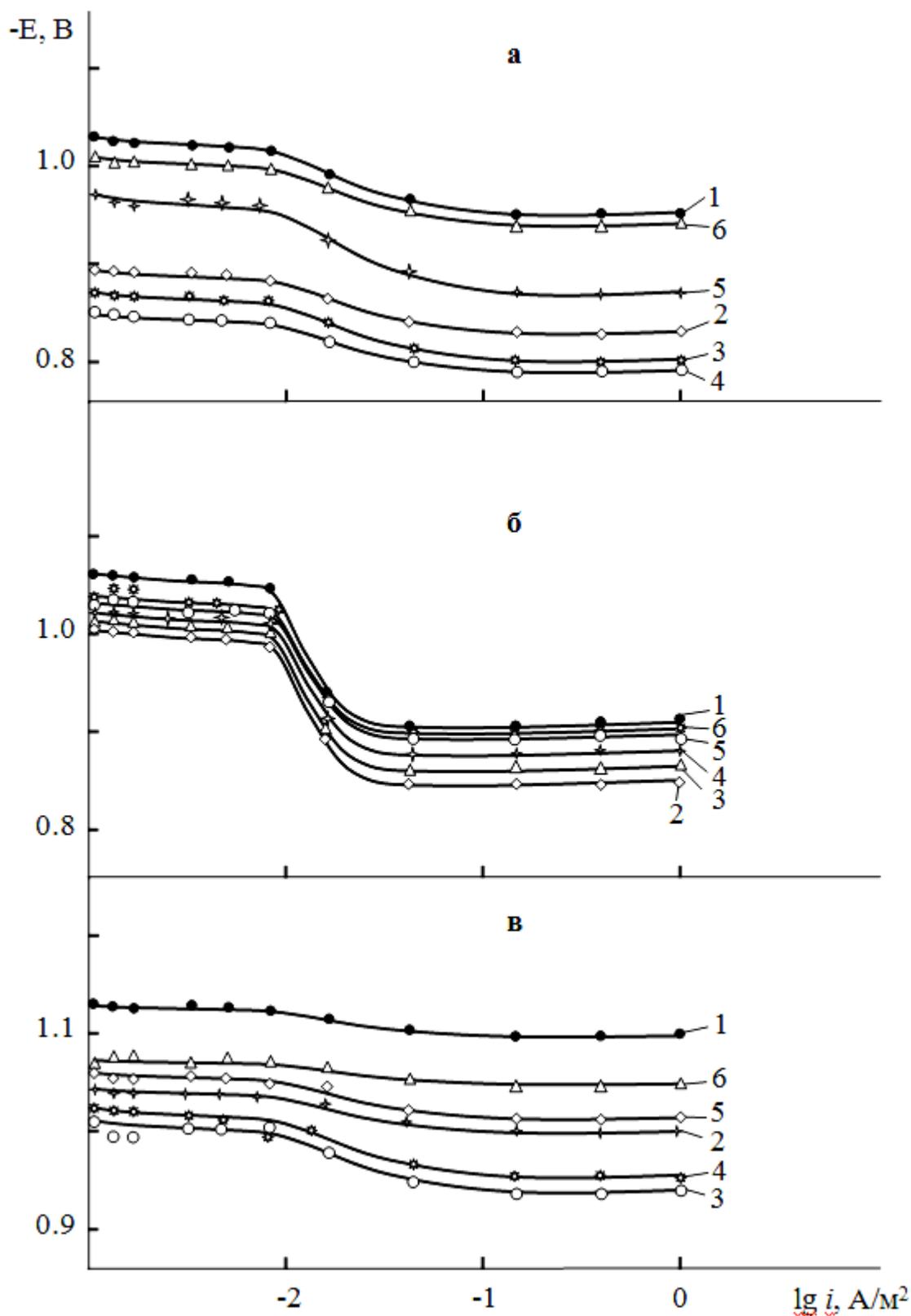


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего церия, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6) в средах электролитов 0.001н HCl (а), 0.03%-ного NaCl (б) и 0.001н NaOH (в).

Проведенные исследования показывают, что добавки церия, празеодима и неодима в количествах 0.005÷0.05 мас% сдвигают потенциал свободной коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную сторону. Однако, дальнейший рост содержания легирующего компонента до 0.5 мас% сдвигает $E_{св.корр.}$ в отрицательную область значений, и при этом наиболее заметен рост величины потенциалов коррозии ($E_{корр.}$), питтингообразования ($E_{по.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) в отрицательном направлении, соответственно в электролите NaCl (таблицы 1 и 2).

Таблица 1. Потенциалы свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) и питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплава Zn5Al, легированного церием в различных средах

Содержание Се в сплаве, мас.%	Среда	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	Среда	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$	Среда	$-E_{св.корр.}$	$-E_{п.о.}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.005		0.930	0.860		1.084	0.907		1.126	1.090
0.01		0.890	0.825		1.052	0.924		1.106	1.060
0.05		0.853	0.815		1.065	0.937		1.060	1.030
0.1		1.008	0.855		1.071	0.942		1.090	1.055
0.5		1.054	-		1.076	0.956		1.106	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.005		0.915	0.850		1.055	0.877		1.097	1.050
0.01		0.900	0.818		1.025	0.890		1.075	1.040
0.05		0.870	0.805		1.033	0.905		1.046	1.010
0.1		0.975	0.890		1.047	0.912		1.070	1.025
0.5		1.030	0.965		1.056	0.926		1.088	1.050
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.005		0.890	0.835		1.035	0.855		1.057	1.005
0.01		0.875	0.800		1.007	0.876		1.040	0.940
0.05		0.840	0.795		1.018	0.888		1.008	0.955
0.1		0.960	0.875		1.029	0.895		1.025	1.015
0.5		1.006	0.943		1.038	0.913		1.055	1.055

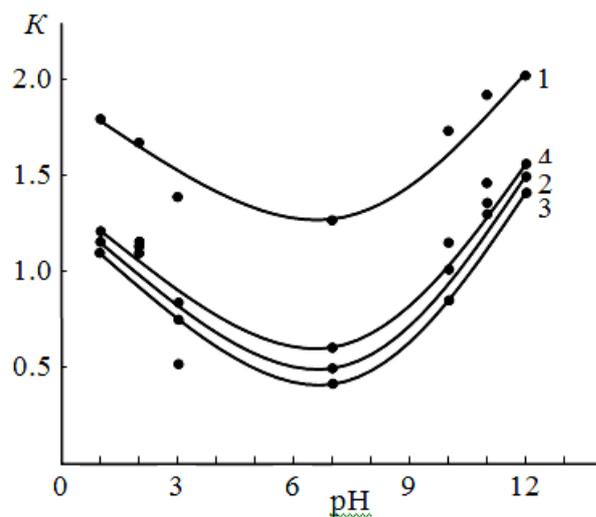
Результаты исследования показывают, что значение потенциала свободной коррозии сплава Zn55Al, содержащего различную концентрацию церия, празеодима и неодима, в среде электролита NaCl меньше по сравнению со сплавом Zn55Al, легированным указанным элементом, соответственно в кислой и щелочной среде электролитов HCl и NaOH (таблица 2). Такая закономерность наблюдается при рассмотрении других потенциалов и скорости коррозии от состава электролита и количества добавки.

С ростом концентрации хлорид-ионов потенциал свободной коррозии сплава Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом и неодимом уменьшается, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-ионов. Подобная тенденция имеет место во всех исследованных средах (таблицы 1 и 2).

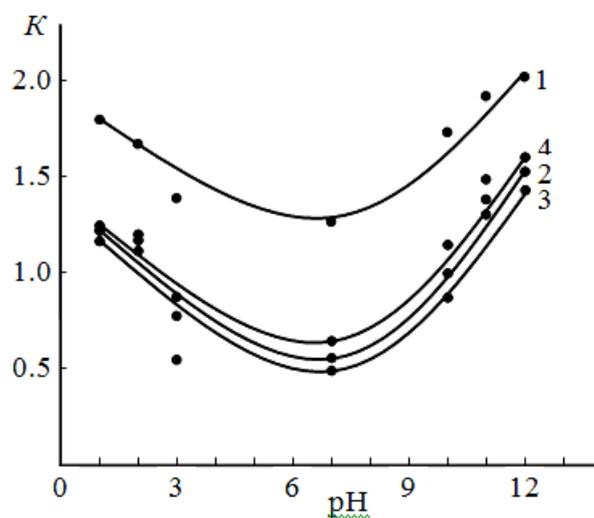
Таблица 2. Потенциалы свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn55Al, легированного церием, в различных средах

Содержание Се в сплаве, мас. %	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.085	1.040	3% NaCl	1.020	0.900	0.1н NaOH	1.130	1.075
0.005		1.015	0.966		0.966	0.830		1.069	1.010
0.01		1.007	0.940		0.990	0.850		1.036	0.990
0.05		0.938	0.875		0.995	0.860		0.999	0.890
0.1		0.945	0.900		1.013	0.875		1.028	0.950
0.5		1.010	0.980		1.030	0.900		1.072	1.000
-	0.01н HCl	1.055	1.012	0.3% NaCl	1.000	0.880	0.01н NaOH	1.100	0.940
0.005		1.007	0.935		0.947	0.810		1.031	0.875
0.01		0.991	0.920		0.970	0.830		1.014	0.830
0.05		0.930	0.895		0.975	0.840		0.963	0.780
0.1		0.960	0.910		0.988	0.855		1.015	0.805
0.5		1.065	0.945		1.010	0.880		1.040	0.995
-	0.001н HCl	1.025	0.950	0.03% NaCl	0.970	0.850	0.001н NaOH	1.065	1.000
0.005		0.948	0.855		0.920	0.820		0.931	0.845
0.01		0.926	0.840		0.940	0.810		0.915	0.817
0.05		0.918	0.810		0.945	0.790		0.839	0.795
0.1		0.940	0.865		0.961	0.835		0.911	0.860
0.5		0.977	0.895		0.979	0.855		1.007	0.925

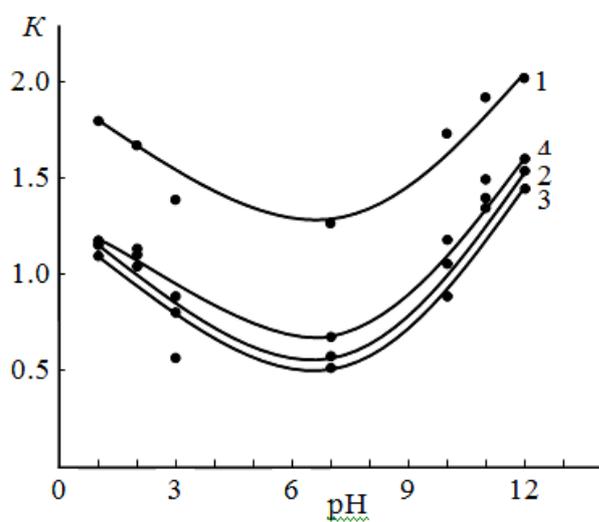
На рисунке 2 и 3 представлены зависимости скорости коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих церий, празеодим и неодим (0.005-0.1 мас%) от pH среды, рассчитанные по значениям плотности токов коррозии указанных сплавов, снятых в электролитах 0.1н (pH=1); 0.01н (pH=2); 0.001н (pH=3) HCl, 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=12); 0.01н (pH=11); 0.001н (pH=10) NaOH. Так, наблюдается плавное снижение скорости коррозии при легировании исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии, но по абсолютной величине последний не превышает скорость коррозии исходных сплавов (рисунок 2, 3).



а)



б)



в)

Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3) и 0.1 мас.% (4) церия (а), празеодима (б) и неодима (в) от pH среды.

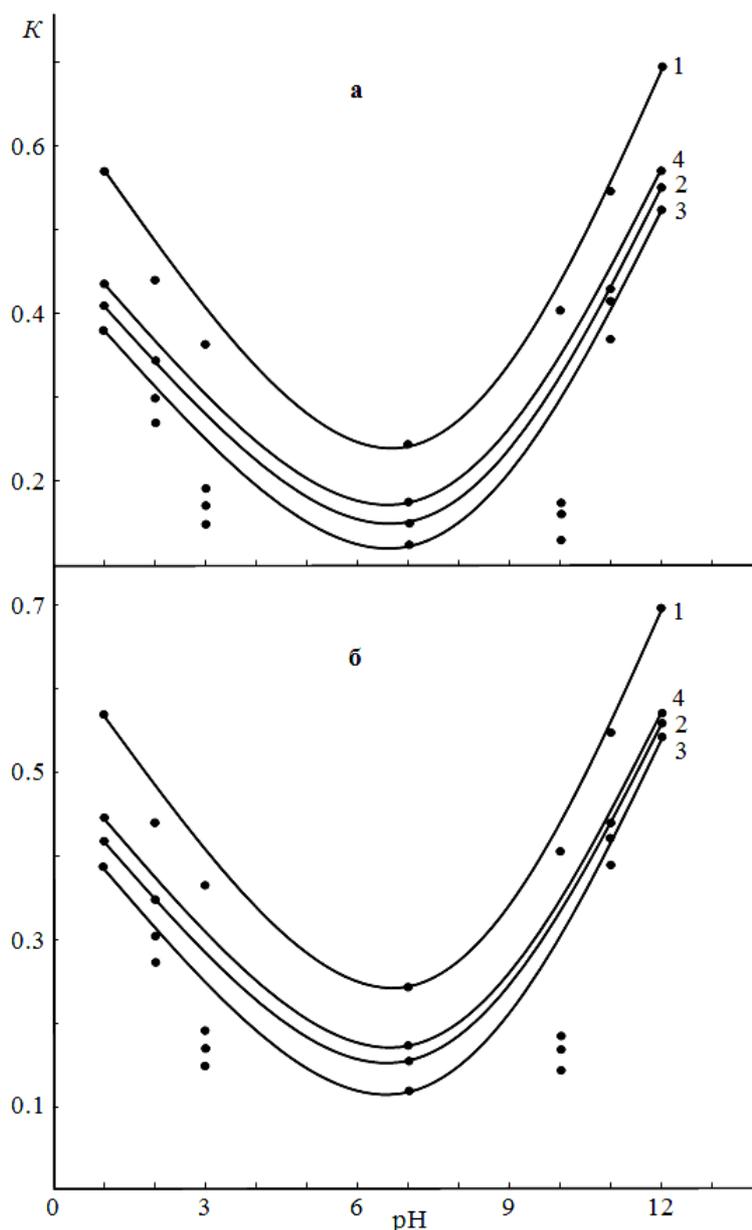


Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) сплава Zn55Al (1), содержащего 0.005 (2), 0.05 (3), 0.1 (4) мас.% церия (а) и празеодима (б) от pH среды.

Таким образом, в результате проведённых исследований анодного поведения легированных церием, празеодимом и неодимом сплавов (Zn5Al и Zn55Al), в щелочной - 0.001н (pH=10) NaOH; нейтральной - 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой - 0.001н (pH=3) HCl средах выявлено, что легирующие добавки в пределах 0.005–0.05 мас.% улучшают анодную стойкость исходных сплавов. Показано, что сплавы с празеодимом и неодимом имеют более крупную структуру, чем сплавы с церием. Определено, что добавки церия являются более эффективными для указанных групп сплавов, чем празеодим и неодим. Скорость коррозии легированных сплавов в 2–3 раза ниже исходных сплавов Zn5Al, Zn55Al и их можно применять в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций и сооружений.

ГЛАВА 3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ Zn5Al и Zn55Al, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления. Кинетику окисления твердых сплавов изучали термогравиметрическим методом. Для проведения исследования использована установка, состоящая из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающимися крышками, имеющими отверстия для газопроводящей трубки, термопары и тигля с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке к пружине из молибденовой проволоки. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200°C в окислительной среде до постоянного веса. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа. Для получения информации о составе фаз в продуктах окисления использовали метод рентгенофазового исследования порошка. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0, а дифрактограммы снимали с использованием медного K_{α} -излучения.

Для исследования процесса окисления была получена серия цинк-алюминиевых сплавов с содержанием церия, празеодима и неодима в диапазоне 0.005-0.5 мас%. Термогравиметрическим методом исследовали кинетику окисления твердых сплавов на воздухе, для чего измеряли увеличение массы образца, вследствие роста оксидной плёнки во времени, при постоянных температурах 523, 573 и 623 К. Истинную скорость окисления вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым, по формуле: $K = g/s \cdot \Delta t$, а значение кажущейся энергии активации процесса окисления вычисляли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $lgK - 1/T$.

Приведенные на рисунке 4 кинетические кривые окисления на примере сплава Zn55Al, легированного церием, показывают, что процесс окисления в начальных стадиях протекает по линейному, далее к 20-25 мин по гиперболическому закону, о чем свидетельствует формирование защитной оксидной плёнки, которая заканчивается к 20-25 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Направление кинетических кривых подчеркивает гиперболический закон взаимодействия расплава с газовой фазой. Об этом свидетельствует непрямолинейный характер кривых в координатах $(g/s)^2 - t$. Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных неодимом, в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов приведены в таблице 3.

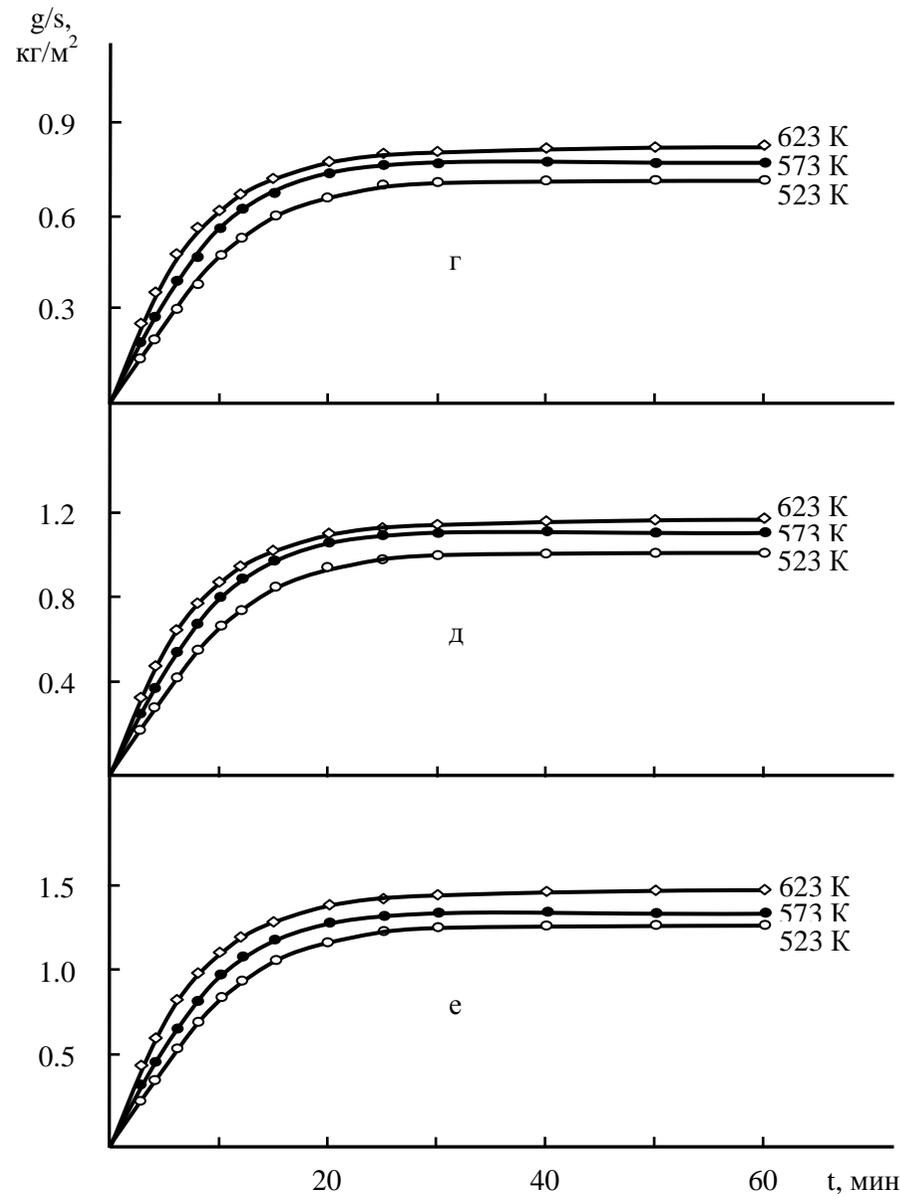
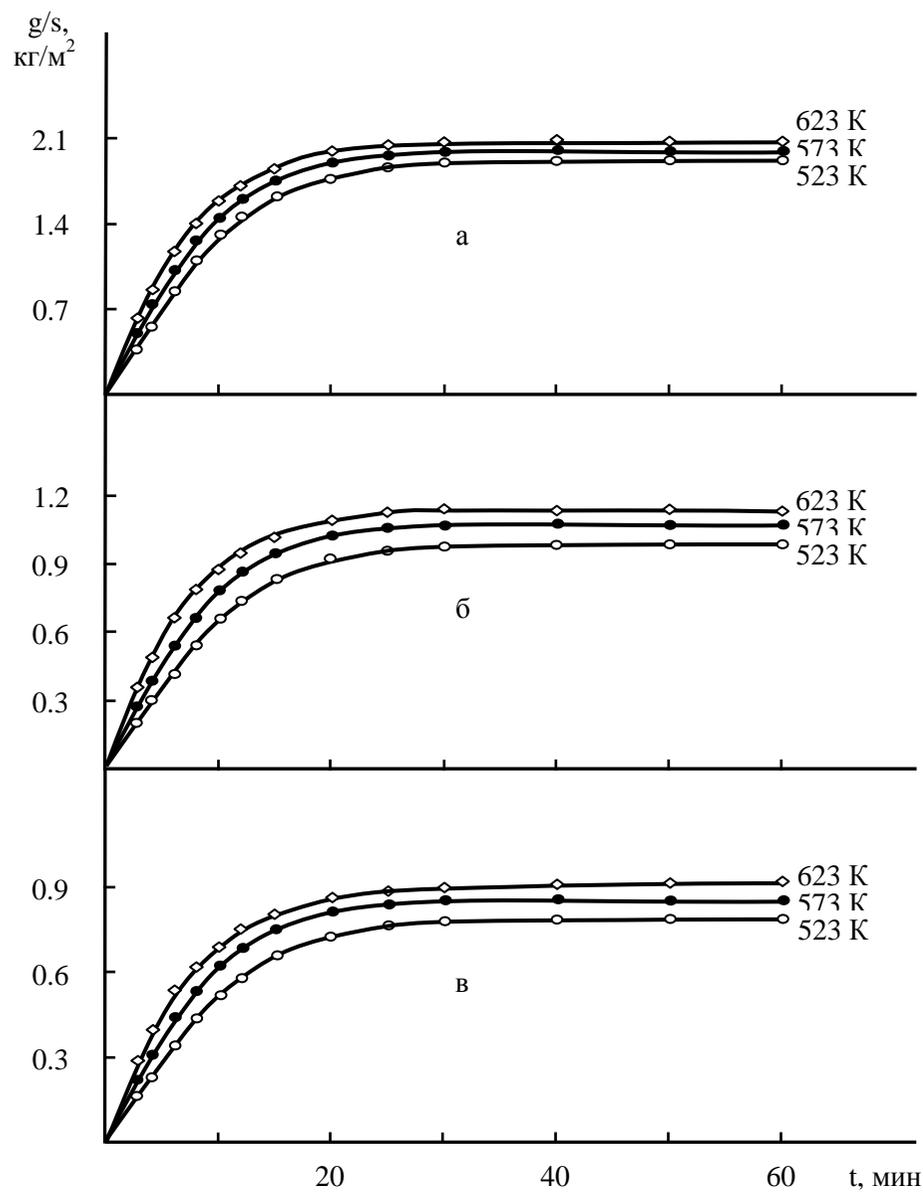


Рисунок 4. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а), содержащего церий, мас%: 0.005 (б); 0.01 (в); 0.05 (г); 0.1 (д); 0.5 (е).

Таблица 3. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных неодимом, в твердом состоянии

Температура окисления, К	Содержание неодима в сплаве Zn5Al, мас%	Истинная скорость окисления ($K \cdot 10^{-4}$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание неодима в сплаве Zn55Al, мас%	Истинная скорость окисления ($K \cdot 10^{-4}$), $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.89	147.3	0.005	1.81	171.9
573		3.39			2.21	
623		3.61			2.48	
523	0.01	2.75	156.0	0.01	1.79	177.5
573		3.30			2.20	
623		3.61			2.46	
523	0.05	2.46	159.3	0.05	1.70	188.0
573		3.00			2.10	
623		3.30			2.37	
523	0.1	2.97	136.0	0.1	1.97	162.0
573		3.43			2.47	
623		3.80			2.77	
523	0.5	3.02	133.9	0.5	2.20	160.0
573		3.50			2.70	
623		3.81			3.06	

Видно, что малые добавки неодима 0.005-0.05 мас% способствуют значительному уменьшению истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al. Так, истинная скорость окисления при температуре 523 К имеет величину $3.07 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ для исходного сплава Zn5Al, а для сплава, содержащего 0.05 мас% неодима, составляет $2.46 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ (таблица 3).

В качестве примера на рисунке 5 представлена зависимость $\lg K$ от $1/T$ для цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного празеодимом, в пределах изученных концентраций. Видно, что процесс окисления в зависимости от температуры исследованных сплавов характеризуется ростом. Кривые (2-4), принадлежащие легированным празеодимом сплавам, располагаются значительно ниже, чем кривая (1) исходного сплава Zn5Al.

Динамику изменения истинной скорости окисления и кажущейся энергии активации процесса окисления твердых цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом, можно наблюдать по изохрону окисления сплава Zn55Al, содержащего празеодим в различной концентрации, который построен при температуре 573 К, соответствующий 10 и 20 минутам процесса окисления (рисунок 6). Кривые процесса окисления характеризуются монотонным снижением истинной скорости окисления и повышением кажущейся энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве Zn55Al до 0.05 мас%. Однако, добавки празеодима 0.1 и 0.5 мас% несколько увеличивают окисляемость исходного сплава (рисунок 6).

Из таблицы 4 видно, что для РЗМ цериевой подгруппы при переходе от легированных церием сплавов к сплавам с неодимом, значения кажущейся энергии активации процесса окисления уменьшаются, а с ростом концентрации легирующего элемента (0.005-0.05 мас% Ce, Pr, Nd) в сплавах Zn5Al и Zn55Al увеличиваются.

Таблица 4. Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ цериевой подгруппы

Легирующий компонент сплавов Zn5Al и Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Содержание добавки, мас%					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
Zn5Al	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
Zn55Al	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

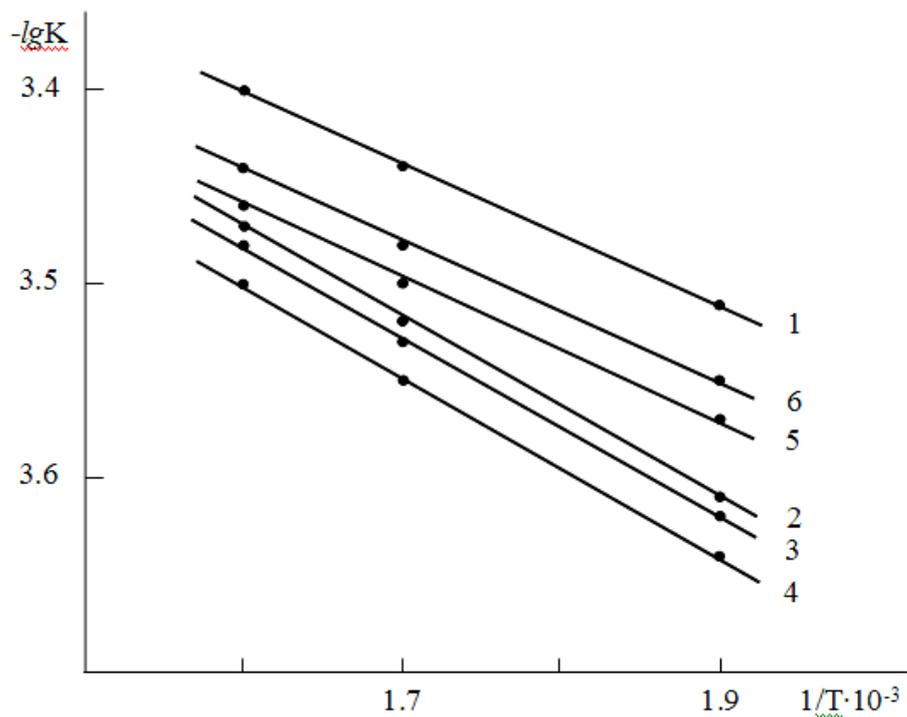


Рисунок 5. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn5Al (1), содержащего празеодим, мас%: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6).

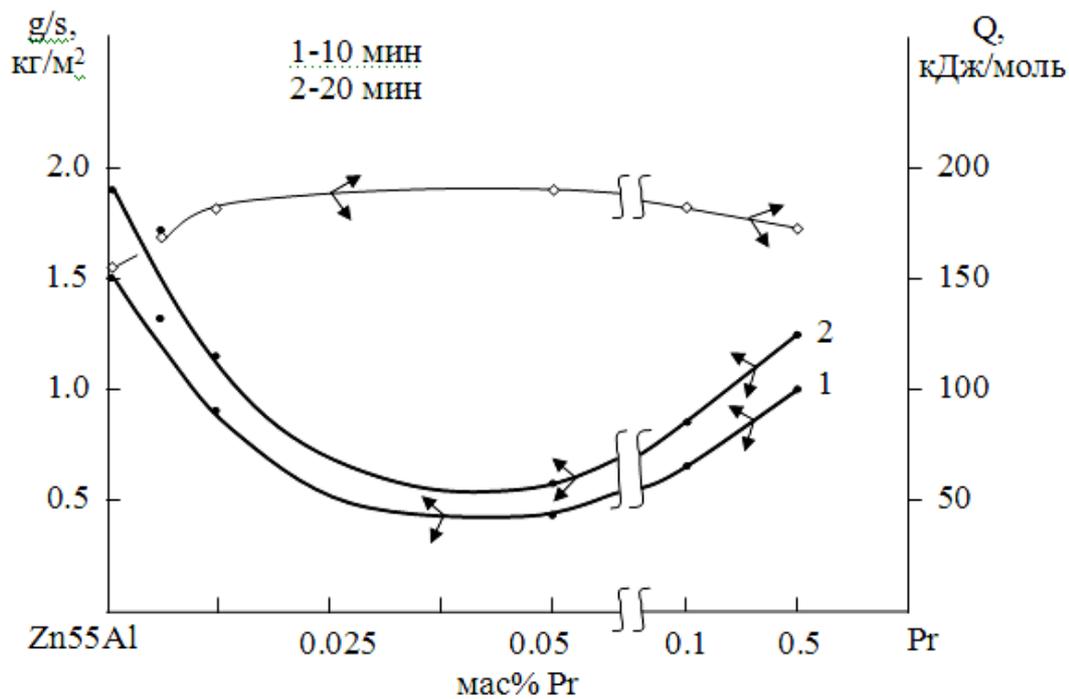


Рисунок 6. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, легированного празеодимом.

В целом, по данным экспериментальных исследований кинетики окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных церием, празеодимом и неодимом, установлено, что самые минимальные значения скорости окисления характерны для цинк-алюминиевых сплавов с церием, а максимальные – относятся к легированным неодимом сплавам. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с празеодимом занимают промежуточное положение. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов в основном состоят из простых оксидов - Al_2O_3 , ZnO, $ZnAl_2O_4$, Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и двойных оксидов - $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ и $Al_2O_3 \cdot Pr_2O_3$. Выявлено, что легирующие компоненты значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al в пределах 0.005-0.05 мас% Ce, Pr, Nd, и являются перспективными в плане использования в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкций, изделий и сооружений при высоких температурах.

ВЫВОДЫ

1. Потенциодинамическим методом в кислых (0.001н HCl (pH=3)), нейтральных (0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7)) и щелочных (0.001н (pH=10) NaOH) средах установлено, что скорость коррозии сплавов уменьшается в 2-3 раза при легировании их церием, празеодимом и неодимом до 0.05 мас%. Установлены закономерности изменения основных электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от содержания легирующих компонентов и хлорид-ионов.

2. Кинетика высокотемпературного окисления твердых сплавов систем Zn5Al-Ce (Pr, Nd) и Zn55Al-Ce (Pr, Nd) исследована методом термогравиметрии в кислороде воздуха. Установлен гиперболический характер окисления данных сплавов. Выявлено, что сплавы Zn5Al и Zn55Al с церием имеют минимальные величины энергии активации и скорости окисления, а сплавы, легированные неодимом - максимальные значения данных величин. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с празеодимом занимают промежуточное положение. Выявлено, что легирующие компоненты в пределах 0.005-0.05 мас% значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов.

3. Фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов, содержащих РЗМ цериевой подгруппы и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления изученных сплавов представлены одинарными оксидами - Al_2O_3 , ZnO, Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и двойными оксидами - $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ и $Al_2O_3 \cdot Pr_2O_3$.

4. Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы значительно измельчают структуру сплавов Zn5Al и Zn55Al. Сплавы с празеодимом и неодимом имеют более крупную структуру, чем сплавы с церием. Составы, разработанные в качестве анодных защитных покрытий сплавов, защищены двумя малыми патентами Республики Таджикистан.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных
ВАК при Президенте Республики Таджикистан*

1. **Алиханова, С.Д.** Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И. Ганиев [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010, т.53, №7, с.557-560.
2. **Алиханова, С.Д.** Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, в среде электролита NaCl // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов [и др.] // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2010, № 3(140), с.96-100.
3. **Алиханова, С.Д.** Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2012, № 3(48), с.92-97.
4. **Алиханова, С.Д.** Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного церием / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов [и др.] // Вестник Таджикского технического университета, 2014, № 4(28), с.82-87.

Статьи, опубликованные в материалах конференции

5. Обидов, З.Р. Анодное поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных цериевым мишметаллом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, **С.Д. Алиханова**, И.Н. Ганиев // Мат. VI Междунар. конф. «Нумановские чтения», Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2009, с.152-154.
6. Обидов, З.Р. Коррозия цинк-алюминиевых сплавов, легированные празеодимом, как защитные покрытия / З.Р. Обидов, **С.Д. Алиханова**, И.Н. Ганиев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2009, с.125-127.
7. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, **С.Д. Алиханова** // Мат. Респ. науч.-теор. конф. «Молодежь и современная наука», Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан, 2010, с.189-192.
8. Обидов, З.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn55Al, легированного церием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, **С.Д. Алиханова**, И.Н. Ганиев // Мат. IV Междунар. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2010, с.136-138.
9. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных церием / З.Р. Обидов, **С.Д. Алиханова**, Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и технике», Душанбе, ТУТ, 2010, с.125-128.

10. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Мат. Междунар. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Абишевские чтения, Караганда, Казахстан, 2011, с.178-180.
11. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных неодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Академик М. Осими и развитие образования», Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011, с.237-241.
12. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного церием, празеодимом и неодимом, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, М. Джураева // Мат. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии», Душанбе, ТНУ, 2011, с.56-57.
13. Алиханова, С.Д. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных церием / С.Д. Алиханова, А.В. Амонова, З.Р. Обидов // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука», Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан, 2011, с.376-379.
14. Алиханова, С.Д. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных празеодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Мат. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011, с.130-131.
15. Алиханова, С.Д. Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев // Мат. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011, с.46-48.
16. Алиханова, С.Д. Влияние церия на кинетику окисления сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$ / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Мат. Респ. науч.-теорет. конф. «Молодежь и современная наука», Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан, 2011, с.380-385.
17. Алиханова, С.Д. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава $Zn_{55}Al$ / С.Д.Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Междунар. научно-практ. конф., посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн З. Рази, Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2015, с.64-66.
18. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn_5Al , легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Г. Шарипов // Сб. тез. докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки», Душанбе, Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе, 2015, с.27-28.
19. Обидов, З.Р. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{55}Al$, легированного неодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Д.Г. Шарипов // Сб. матер. Междунар. науч. конф. «Наука,

- техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», посв. празднику – Дню науки в Туркменистане, Ашхабад, 2015, с.229-234.
20. Обидов, З.Р. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{5}Al$, легированного празеодимом / З.Р. Обидов, **С.Д. Алиханова**, Ф.Р. Сафарова, С.Б. Бобоева // Сб. матер. Всеросс. Межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону», Тюмень, ТюмГНГУ, 2015, т.3, с.81-88.
21. **Алиханова, С.Д.** Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{5}Al$, легированного церием / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Г. Шарипов // Междунар. форум «Молодежь – движущая сила интеллектуального развития страны», Душанбе, ТУТ, 2015, с.76-78.

Другие издания

22. **Алиханова, С.Д.** Анодное поведение сплавов $Zn_{5}Al$ и $Zn_{55}Al$ с РЗМ цериевой подгруппы: монография / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014.– 100 с.

Изобретения по теме диссертации

23. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 199, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / **С.Д. Алиханова**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, С.Д. Алиханова / №0800256; заявл. 11.11.08; опубл. 24.12.08, Бюл. 53, 2009. – 2 с.
24. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 317, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / **С.Д. Алиханова**; 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.

ШАРҲИ МУХТАСАР

ба диссертатсияи Алихонова Сурайё Чамшедовна «Коррозияи хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al бо серий, празеодим ва неодим», барои дарёфти дараҷаи илмии номзоди илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 05.17.03 – технологияи равандҳои электрохимиявӣ ва муҳофизат аз коррозия

Мақсади корҳои таҳқиқотӣ ин коркарди таркиби оптималии хӯлаҳои руҳ-алюминий Zn5Al ва Zn55Al, ки бо серий, празеодим ва неодим чавхаронида шудаанд, мебошад, ки ҳамчун рӯйпӯшҳои хӯлави анодӣ барои ҳифзи намудани конструксияҳо, маснуот ва иншоотҳои пӯлодӣ аз коррозия истифода мешаванд.

Ба сифати маводҳои аввалияи таҳқиқот руҳи тамғаи ХЧ (гранулшакл), алюминии тамғаи А7 ва лигатураи он бо серий (10% Се), празеодим (10% Пр) ва неодим (10% Nd) истифода гардидааст.

Бо усули потенциодинамикӣ дар муҳитҳои кислотагӣ (0.001н HCl (pH=3)), нейтралӣ (0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7)) ва ишқорӣ (0.001н (pH=10) NaOH) аниқ карда шудааст, ки ҳангоми чавхаронидани хӯлаҳои аввалия бо серий, празеодим ва неодим (то 0.05 %-и вазн) суръати коррозия 2-3 маротиба кам мешавад. Қонуниятҳои тағйирёбии ҳосиятҳои асосии электрохимиявӣ (потенциалҳои коррозия, пिटтингҳосилшавӣ ва репассивӣ)-и хӯлаҳо аз миқдори компонентҳои чавхаронӣ аниқ карда шудааст.

Кинетикаи оксидшавии баландхароратии хӯлаҳои саҳти системаҳои Zn5Al-Се (Pr, Nd) ва Zn55Al-Се (Pr, Nd) бо усули термогравиметрӣ дар оксигени ҳаво таҳқиқ шудааст. Вобастагии гиперболии оксидшавии хӯлаҳо аниқ карда шудааст. Муайян карда шудааст, ки хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al бо серий бузургии минималии энергияи ҷаъолшавӣ ва суръати оксидшавиро доранд, вале хӯлаҳои бо неодим чавхаронида бошад – дорои қиматҳои максималии ин бузургӣ мебошанд. Хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al бо празеодим ҳолати фосилавино ишғол менамоянд. Аниқ карда шудааст, ки компонентҳои чавхаронӣ дар ҳудуди 0.005-0.05 %-и вазн оксидшавии хӯлаҳои аввалияро намоён кам менамоянд.

Таркиби ҷазавии маҳсули оксидшавии хӯлаҳои руҳ-алюминий, ки дар таркибашон МНЗ-и зергурӯҳи серий доранд ва нақши онҳо дар раванди оксидшавӣ бо усули таҳлили рентгенофазаӣ муайян карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки маҳсули оксидшавии хӯлаҳои таҳқиқшуда аз оксидҳои якҷанда - Al₂O₃, ZnO, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ ва дучандаи ZnAl₂O₄, Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·Ce₂O₃ ва Al₂O₃·Pr₂O₃ иборатанд.

Микроструктураҳои хӯлаҳои таҳқиқшуда дар микроскопи SEM навъи AIS2100 омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки элементҳои чавхаронӣ структураҳои хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al –ро намоён хурд месозанд. Хӯлаҳои бо празеодим ва неодим нисбат ба хӯлаҳои бо серий буда, дорои структураҳои калонҳаҷм мебошанд. Таркиби хӯлаҳои коркарднамудаи ба сифати рӯйпӯшҳои хӯлави анодии муҳофизатӣ истифодашаванда, бо ду патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ҳифз карда шудааст.

Рисолаи диссертатсионӣ аз муқаддима, навиди адабиёт, се боб, хулосаҳо, рӯйхати адабиёт ва замиро дар бар мегирад. Диссертатсия дар 135 саҳифаи ҳуруфчинии компютерӣ баён мегардад, ки дорои 38 ҷадвал ва 55 расм мебошад. Рӯйхати адабиётҳо аз 102 номгӯй иборат аст.

Дар натиҷаи таҳқиқотҳо 22 мақола ба нашр расидааст, аз ҷумла 4 мақола дар маҷаллаҳои тақрибӣ, ки ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия намудааст; дар 36 маводҳои конфронсҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ ва 2 патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст.

Калимаҳои калидӣ: коррозия, хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al, чавхаронӣ, МНЗ зергурӯҳи серий, услубҳои потенциостатикӣ ва термогравиметрӣ, таҳлили микрорентгеноспектралӣ ва рентгенофазаӣ, ҳосиятҳои коррозсионӣ-электрохимиявӣ, рафтори анодии хӯлаҳо.

РЕЗЮМЕ

к диссертации Алихановой Сурайё Джамшедовны «Коррозия сплавов Zn5Al и Zn55Al с церием, празеодимом и неодимом», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Цель работы заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ цериевой подгруппы, которые используются в качестве анодных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных сооружений, конструкций и изделий.

В качестве объекта исследования использовались цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и с церием (10% Ce), празеодимом (10% Pr) и неодимом (10% Nd).

Потенциодинамическим методом в кислых (0.001н HCl (pH=3)), нейтральных (0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7)) и щелочных (0.001н (pH=10) NaOH) средах установлено, что скорость коррозии сплавов уменьшается в 2-3 раза при легировании их церием, празеодимом и неодимом до 0.05 мас%. Установлены закономерности изменения основных электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от содержания легирующих компонентов и хлорид-ионов.

Кинетика высокотемпературного окисления твердых сплавов систем Zn5Al-Ce (Pr, Nd) и Zn55Al-Ce (Pr, Nd) исследована методом термогравиметрии в кислороде воздуха. Установлен гиперболический характер окисления данных сплавов. Выявлено, что сплавы Zn5Al и Zn55Al с церием имеют минимальные величины энергии активации и скорости окисления, а сплавы, легированные неодимом - максимальные значения данных величин. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с празеодимом занимают промежуточное положение. Выявлено, что легирующие компоненты в пределах 0.005-0.05 мас% значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов.

Фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов, содержащих РЗМ цериевой подгруппы и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления изученных сплавов представлены одинарными оксидами - Al_2O_3 , ZnO, Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и двойными оксидами - $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ и $Al_2O_3 \cdot Pr_2O_3$.

Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы значительно измельчают структуру сплавов Zn5Al и Zn55Al. Сплавы с празеодимом и неодимом имеют более крупную структуру, чем сплавы с церием. Составы, разработанные в качестве анодных защитных покрытий сплавов, защищены двумя малыми патентами Республики Таджикистан.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 135 страницах компьютерного набора, включает 38 таблиц, 55 рисунков. Список литературы включает 102 наименований.

По результатам исследований опубликовано 22 работы, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан; в 18 материалах международных и республиканских конференций и получены 2 патента Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Ключевые слова: коррозия, сплавы Zn5Al и Zn55Al, легирование, РЗМ цериевой подгруппы, потенциостатический и термогравиметрический метод, микрорентгено-спектральный и рентгенофазовый анализ, коррозионно-электрохимические свойства, анодное поведение сплавов.

SUMMARY

on Surayo Alikhonova's dissertation "Corrosion of alloys Zn5Al and Zn55Al with cerium, praseodymium and neodymium», wich represented for getting science degrees of candidate of chemical science on 05.17.03 – technology of electrochemical processes and protection against corrosion

The work purpose consists in working out of optimum structure zinc-aluminium of alloys Zn5Al and Zn55Al, alloyed REM a cerium subgroup which are used as anode coverings for increase of corrosion firmness of steel constructions, designs and products.

As object of research were used zinc of mark ХЧ (granulated), aluminium of mark А7 and with cerium (10 % Ce), празеодимом (10 % Pr) and неодимом (10 % Nd).

Potentiodynamical method in sour (0.001N HCl (pH=3)), neutral (0.03; 0.3; 3 % NaCl (pH=7)) and alkaline (0.001N (pH=10) NaOH) environments are established, that speed of corrosion of alloys decreases in 2-3 times at alloed their cerium, praseodymium and neodymium till 0.05 wt.%. Laws of change of the basic electrochemical characteristics (corrosion potentials, pitting formation and repassivation) alloys from the maintenance of alloying components and chlorides-ions are established.

Kinetic high-temperature oxidation of firm alloys of systems Zn5Al-Ce (Pr, Nd) and Zn55Al-Ce (Pr, Nd) it is investigated by a method thermo gravimetrical in air oxygen. Hyperbolic character of oxidation of the given alloys is established. It is revealed, that alloys Zn5Al and Zn55Al with cerium have the minimum sizes of energy of activation and speed of oxidation, and the alloys alloyed neodymium - the maximum values of the given sizes. Alloys Zn5Al and Zn55Al with prazeodymium occupy intermediate position. It is revealed, that alloying components within 0.005-0.05 wt.% considerably reduce oxidability of initial alloys.

Phase structure of products of oxidation zinc-aluminium of the alloys containing REM a cerium subgroups and their role in the course of oxidation are defined by x-ray diffraction method the analysis. Showed, that products of oxidation of the studied alloys are presented unary oxids - Al₂O₃, ZnO, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ and double oxids - ZnAl₂O₄, Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·Ce₂O₃ and Al₂O₃·Pr₂O₃.

Microstructures of the investigated alloys are studied on microscope SEM of series AIS2100. It is shown, that alloying elements considerably crush structure of alloys Zn5Al and Zn55Al. Alloys with praseodymium and neodymium have larger structure, than alloys with cerium. The structures developed as anode sheeting's of alloys, are protected by two patents of Republic Tajikistan.

The dissertation consists of introduction, the review of the literature, three heads, conclusions, the list of the literature and appendices. Work is stated on 135 pages of a computer set, includes 38 tables, 55 drawings. The literature list includes 102 names.

By results of researches 22 works, including 4 articles in the journals recommended BAK at the President of Republic Tajikistan are published; in 18 materials of the international and republican conferences and 2 patents of Republic Tajikistan for structures of the developed alloys also are received.

Key words: corrosion, alloys Zn5Al and Zn55Al, alloying, REM cerium subgroup, potentiostatical and thermo gravimetrical methods, electron microprobe and x-ray diffraction, corrosion-electrochemical properties, anodic behaviour of alloys.

Сдано в набор 04.10.2017. Подписано в печать 10.10.2017.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура литературная.
Формат 60x84_{1/16}. Услов. печ. л. 1,5.
Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии РТСУ,
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе,
ул. Мирзо Турсунзаде-30