

На правах рукописи

АБДУХОЛИКОВА Парвина Носировна

**СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМС_{в4-1-2,5}, ЛЕГИРОВАННОГО
ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ**

Специальность

2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Душанбе – 2022

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»

- Научный руководитель:** **Бердиев Асадкул Эгамович** – доктор технических наук, доцент
- Научный консультант:** **Ганиев Изатулло Наврузович** – доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана
- Официальные оппоненты:** **Джураев Хайрулло Шарофович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры «Вычислительных машин, систем и сетей» Таджикского национального университета
- Гулов Саломиддин Садриддинович** – кандидат технических наук, заведующей кафедрой «Материаловедение, металлургические машины и оборудование» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими
- Ведущая организация:** Таджикского государственного педагогического университета им. С. Айни.

Защита состоится: «9» января 2023 г. в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 73.1.002.02 при ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана» по адресу 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана»: www.chemistry.tj

Автореферат разослан «___» _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Холикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наряду с известными областями и масштабами использования нелегированного цинка сплавы на основе цинка также находят широкое применение в различных отраслях народного хозяйства в качестве как конструкционного материала, так и не конструкционного. В качестве конструкционного материала цинковые сплавы главным образом применяются: в полиграфической промышленности, приборостроении, авиационной промышленности, автомобильной промышленности, для изготовления предметов домашнего обихода. В качестве не конструкционного материала цинковые сплавы применяются: для литья анодов-протекторов, для изготовления припоев в производстве подшипников и гальванических элементов, как покрытия стальных листов.

Изделия из цинковых сплавов полученные различными способами литья и деформации, широко применяются в судостроении, приборостроении, авиационной, автомобильной и других отраслях промышленности. Успешное использование цинковых сплавов для конструкционных и не конструкционных целей обусловлено их технологическими, физико-химическими и эксплуатационными свойствами. Так, низкая температура плавления и высокие литейные свойства цинковых сплавов позволяют при литье под давлением и в кокиль получать отливки высокой прочности с поверхностью хорошего качества, которые практически не требуют дополнительной обработки. Благодаря указанным свойствам доля отливок из цинковых сплавов в общем объеме отливок, получаемых литьем под давлением, достаточно высока. Например, в автомобилестроении литейные цинковые сплавы применяют для отливок корпусов карбюраторов, рам спидометров, насосов, решеток радиаторов, различных декоративных деталей и т.п.

Особое место занимают цинковые протекторные сплавы. В настоящее время они являются незаменимыми для целого ряда сложных и дорогостоящих конструкций практически во всех развитых странах. Благодаря своим отличительным свойствам, которых не имеют другие протекторные материалы (сплавы на основе магния, алюминия, марганца), цинковые протекторные сплавы применяются в качестве протекторов для защиты от коррозии в морской, пластовой, подтоварной и других природных средах внутренней поверхности взрывопожароопасных помещений - танкеров и цистерн нефтеналивных судов, топливно-балластных цистерн судов всех назначений, нефтерезервуаров, судовых трубопроводов и систем, магистральных подземных нефтяных и газовых трубопроводов, ограниченных объемов и полостей, различных герметичных объемов, где не допускается накопление водорода, и других конструкций.

Цинк-алюминиевые сплавы серии ЦАМ отличаются хорошей сопротивляемостью к коррозии. Хотя обязательным условием при этом должно быть предварительное нанесение на их поверхность гальванических покрытий. Эти сплавы активно взаимодействуют с большинством кислот и щелочей.

Цинковый литейный сплав ЦАМ4-1 имеет хорошие механические свойства: предел прочности при растяжении составляет 300 МПа, а относительное удлинение при разрыве - 1 %. Температура плавления - 419,4 0С.

Сплав тягуч и устойчив к коррозии применяется для производства ответственных деталей. Все перечисленные характеристики позволили ЦАМ4-1 получить широкое применение в разного рода производствах.

Согласно ГОСТ 19424-97 содержание свинца в цинке марки ЦЗ достигает 2,0%, кадмия 0,2% и железа 0,1%. Металл такой марки, как известно, является не кондиционным, не находит потребителей и отсюда разработка состава новых сплавов на его основе является актуальной задачей. Содержание свинца в цинке и соответственно в сплаве по данным спектрального анализа составляло 2,5мас. %.

В связи с этим новому сплаву нами присвоено аббревиатура как ЦАМСв4-1-2,5 (4%Al; 1%Cu; 2,5%Pb). В литературе нами не выявлены сведения о влиянии добавок галлия, индия и таллия как легирующего компонента на физико-химические свойства сплавов серии ЦАМ. Имеются сведения о температурной зависимости термодинамических функций, легированных ЦЗМ сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Цель работы является установление температурных зависимостей термодинамических, кинетических и анодных свойств цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием и разработка состава новых композиций, которые могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных сооружений, конструкций и изделий.

В соответствии с целью диссертационной работе поставлены следующие **задачи**:

- исследование теплоемкости от температуры и изменений термодинамических характеристик цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием;
- изучение кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии, с галлием, индием, таллием и определение механизма окисления сплавов;
- на основании экспериментальных исследований определение влияния галлия, индия и таллия на анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в электролита NaCl;
- определение физико-химических характеристик сплавов для усовершенствования их химического состава с целью дальнейшего использования в различных отраслях промышленности.

Научная новизна исследований. Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 установлена зависимость изменений термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) и теплоемкости от изменения температуры и содержания легирующих элементов галлия, индия и таллия. Выявлены зависимости теплоемкости и температуры и определено, что с увеличением температурного режима теплоемкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием увеличивается, а значение энергии Гиббса сплавов уменьшается. С увеличением доли галлия, индия и таллия в цинковом сплаве ЦАМСв4-1-2,5 энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а энергия Гиббса снижается.

Выявлена зависимость скорости окисления от температуры для исследуемых сплавов. Определено, что при увеличении температурного режима скорость окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием, в твердом состоянии, имеют тенденцию к увеличению. Определена константа скорости окисления сплава, составившая 10^{-4} кг/м²·с⁻¹. Также показано, что цинковый сплав ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием окисляется согласно гиперболической закономерности.

Потенциостатическим и потенциодинамическим методами исследования установлено, что в условиях скорости развертки потенциала, равной 2 мВ/с, коррозионностойкость исходного цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 возрастает от 10 до 20% при легировании его добавками галлия, индия и таллия в не более 1,0 мас.%. Потенциал коррозии исходного сплава ЦАМСв4-1-2,5 в этом случае сдвигается в область положительных значений, а потенциалы питтингообразования и репассивации – сдвигаются в область отрицательных значений. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием наблюдается уменьшение скорости коррозии сплавов (для сплавов с 1,0 мас% добавки).

Практическая значимость работы. Выполненные исследования позволили выявить составы сплавов, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоких температурах и подобрать оптимальные концентрации легирующих добавок (галлия, индия и таллия) для повышения коррозионной стойкости исходного цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5.

В целом на основе проведенных исследований отдельные составы цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием защищены малыми патентами Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектами исследования является цинковый сплав серии ЦАМСв4-1-2,5, а также металлические галлий, индий и таллий. Сплав синтезировалась на основе изкосортного цинка марки ЦЗ.

Предметом исследования является синтез цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 состава Zn+4Al+1Cu+2,5Pb (мас. %), легированного галлием, индием и таллием, определение их состава и физико-химических характеристик, установление закономерностей изменения свойств сплавов в зависимости от природы легирующих элементов.

Исследования проводились измерением теплоемкости в режиме «охлаждения», термогравиметрическим, рентгенофазовым (ДРОН-3.0), потенциостатическим, методами на потенциостат (ПИ-50.1.1). Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложения и программы Microsoft Excel и Sigma Plot 10.

Основные положения, выносимые на защиту:

- полученные в результате исследования зависимости теплоемкости и изменений термодинамических функций от температурного режима для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием;

- кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием, определённые для полученных сплавов механизмы окисления;

- зависимости анодных характеристик цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием и скорости коррозии от концентраций легирующих компонентов, в электролитической среде NaCl;

- составы сплавов с оптимальными добавками легирующих компонентов галлия, индия и таллия, проявляющие максимальную коррозионностойкость, которые являются ценными материалами в производстве конструкционный материал.

Личный вклад автора включает анализ литературных данных, постановку и решение исследовательских задач, подготовку и проведение лабораторных экспериментов, анализ полученных результатов, формулировку основных положений и выводов диссертационной работы.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения диссертации обсуждались на: Респ. научн-прак. конф. «Подготовка специалистов технического профиля в условиях индустриализации страны», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в области науки и образования, ТГПУ им. С. Айни (г. Душанбе, 27-28 апреля, 2020г.); VII Межд. конф. «Современные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАНТ (г. Душанбе, 9-10 октября, 2020г.); Респ. научн-прак. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук, РТСУ (г. Душанбе, 28-октября, 2020г.); Респ. научно-прак. конф. «Инновационные развитие науки» с участием межд организации, Центр исследований инновационных технологий при Национальной академии наук Таджикистана (г. Душанбе, 10 декабря, 2020г.); Межд. научно-прак. конф. «Развитие энергетики и возможности» ИЭТ (р. Кушониён, Хатлонская область, 22 декабря, 2020г.); Межд. научно-прак. конф. «Роль Российско-Таджикского (славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан», посвящ. 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ (г. Душанбе, 15-16 октября, 2021г.); XVI- Нумановские чтения, «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвященной 75-летию Института химии имени В.И.Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионостойкие материалы» (г. Душанбе, 27 октября, 2021г.); Респ. научно-практ. конф. «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими (г. Душанбе, 22 декабря, 2021г.); Межд. научно-прак. конф. «XII Ломоносовские чтения», посвященной Дню таджикской науки и 30-летию установления дипломатических отношений между Республикой Таджикистан и Российской Федерацией, (г. Душанбе, 29-30 апреля, 2022г.); Межд. научно-прак. конф. «Роль преподавания общетехнических дисциплин в развитии индустриализации республики», посвященные 25-летию Национального собрания, 30-летию 16-й сессии Верховного Совета Республики Таджикистан и 75-летию преподавателя кафедры методики преподавания

технологий и предпринимательства Сайфудинов (г. Душанбе, 30 апреля 2022г.); Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе», посвя. двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук (Душанбе, 27 мая 2022 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 научных работ, из них 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и 11 статей в материалах международных и республиканских конференций. Также получено 5 малых патента Республики Таджикистан.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа включает введение, четыре главы и приложения, изложена на 140 страницах компьютерного набора, включает 53 рисунков, 41 таблиц, 113 библиографических наименований.

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

В первой главе представлен обзор литературных данных о свойства и областях использования цинка и его сплавов; теплоемкости цинка, алюминия, меди, свинца и элементов подгруппы галлия; особенности высокотемпературного окисления цинка и цинк-алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами; влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение цинка и его сплавов. На основе выполненного обзора показано, что теплофизические и термодинамические функции, кинетика окисления, анодное поведение цинка и его сплавов с другими металлами хорошо изучены. В связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

Во второй главе приведены результаты исследования теплофизических свойств и изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием.

В четвертой главе приведены результаты потенциостатического исследования анодной устойчивости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

Цинковый сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) при температуре 650-700 °С. Состав

полученных сплавов, которые содержали 0,05-1,0 мас. % галлий, индий и таллий контролировалось взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1-2%отн. синтез сплавов проводился заново. Из полученных таким образом расплавов в металлический кокиль отливались цилиндрические образцы диаметром 16 мм и длиной 30 мм для исследования теплоемкости.

В данной работе для определения теплоемкости использовалось метод сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образцов. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. Скорость охлаждения зависит от теплоемкости материала образца. Сравнивая кривые охлаждения – термограммы (зависимости температуры от времени) двух образцов, один из которых служит эталоном с известной теплоемкостью, можно определить теплоемкость другого.

Физические основы предлагаемого метода измерения состоят в следующем. Охлаждение образцов обусловлено тремя механизмами теплопередачи – теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов с хорошей точностью можно считать, что тепловой поток от нагретого тела (J) пропорционален разности между температурой поверхности образца T и температурой окружающей среды T_0 (закон Ньютона-Рихмана)

$$J = \alpha(T - T_0), \quad (1)$$

где α - коэффициент теплоотдачи.

Тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость от температуры (закон Стефана – Больцмана)

$$J = \sigma \varepsilon S(T^4 - T_0^4), \quad (2)$$

где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²·К⁴, ε - коэффициент поглощения, S - площадь поверхности тела. Лишь при небольшой разности температур $T - T_0$ он приближенно сводится к виду (3)

$$J = 4\sigma \varepsilon S T_0^3 (T - T_0). \quad (3)$$

Если не учитывать излучение и считать, что теплоемкость и коэффициент теплопередачи постоянны, а окружающая среда бесконечна и однородна, то температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте. Действительно, уравнение теплового баланса

$$\delta Q = -J d\tau \quad (4)$$

здесь имеет вид

$$c_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) d\tau, \quad (5)$$

где c_p^0 - удельная теплоемкость тела, m - его масса. Его решением является

$$T(t) = (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} + T_0, \quad (6)$$

где T_1 - начальная температура, t -время охлаждения образцов, $\tau = mc_p^0 / a \cdot S$ время тепловой релаксации в секундах.

Таким образом, если выполняются все указанные выше условия, то теплоемкость материала образца можно определить из измеренного по термограмме параметру релаксации τ . Однако, поскольку величина α не известна, измерения нужно вести параллельно с эталонным образцом с известной теплоемкостью и тех же размеров, чтобы условия охлаждения у них были идентичны. Если коэффициент α у них одинаков, то теплоемкость измеряемого материала c_x можно найти по формуле

$$c_x^0 = c_{\varepsilon}^0 \frac{m_{\varepsilon} \cdot \theta_{\varepsilon}}{m_x \cdot \theta_x}, \quad (7)$$

где C_{ε}^0 – теплоемкость эталонного материала; m_x, m_{ε} – массы исследуемого образца и эталона; θ_x и θ_{ε} – измеренная скоростей охлаждения для исследуемого образца и эталона, которые равны $\theta_x = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_x$ и $\theta_{\varepsilon} = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{\varepsilon}$.

Этот метод предполагает: 1) постоянство c_x и c_{ε} , а также коэффициента α при изменении температуры; 2) охлаждение в бесконечной среде и 3) температуры образцов, при которых излучением можно пренебречь по сравнению с теплопроводностью и конвекцией. Несоблюдение любого из данных условий нарушает экспоненциальный ход кривой охлаждения.

Разумеется, учет зависимости c_x и c_{ε} от температуры можно выполнить, разбив термограмму на узкие интервалы температур (в которых теплоемкости и коэффициент α можно считать постоянными) и найдя для каждого интервала свои скорости охлаждения образцов при данной температуре, т.е. $\theta_x(T)$ и $\theta_{\varepsilon}(T)$, которые и использовать для расчета $c_x(T)$.

В данной работе определяются средние теплоемкости по всему измеряемому интервалу температур. Коэффициенты теплопередачи α для всех образцом предполагаются одинаковыми.

Для определения скоростей охлаждения τ_{ε} и τ_x строят кривые охлаждения эталона и исследуемых образцов. Кривая охлаждения представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

Измерение теплоемкости проводилось на воздухе на установке, схема которой представлено на рисунке 1. Установка состоит из следующих узлов: электропечь 3 смонтирована на стойке 6, по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения).

Образец 4 и эталон 5 (тоже могут перемещаться) представляют собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары 4 и 5. Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру 7, который подсоединен к компьютеру 8. Включаем электропечь 3 через автотрансформатор 1, установив нужную температуру с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифрового многоканального термометра 7 отмечаем значение начальной температуры. Вдвигаем измеряемый образец и эталон в электропечь и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифрового многоканального термометра на компьютере. Далее измеряемый образец и

эталон одновременно выдвигаем из электропечи. С этого момента фиксируем снижение температуры. Записываем показания цифрового термометра на компьютере через фиксированное время (10 с). Охлаждаем образец и эталон ниже 30 °С.

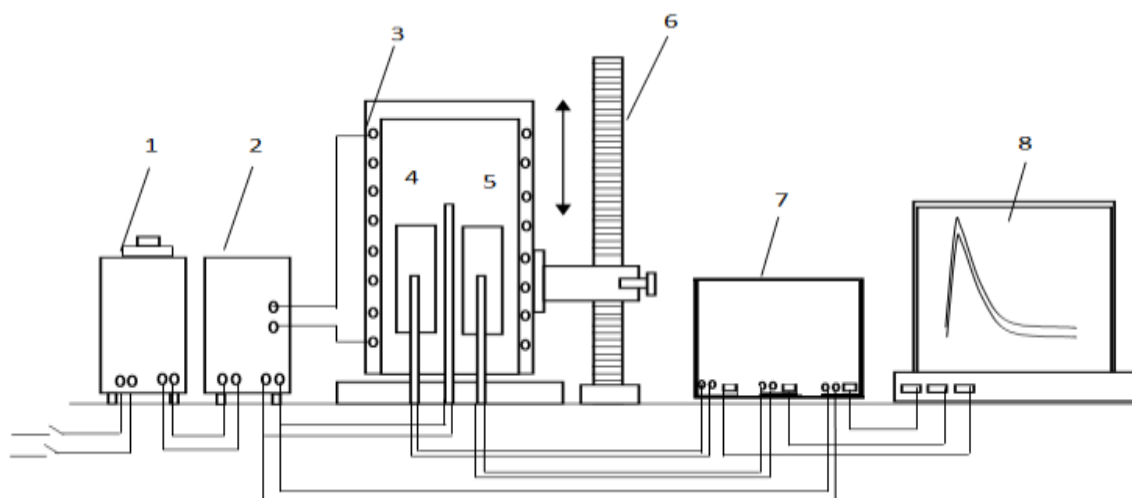


Рисунок 1 – Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения» [2,3].

Теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием измеряли в режиме «охлаждения». В качестве эталона нами была взята алюминия особой степени чистоты марки А5N (99,9995% Al). Обработка результатов измерений и построение графиков производилось с помощью программ MS Excel и Sigma Plot. Значения коэффициента корреляции составлял величину $R_{\text{корр}} = 0,966 \div 0,995$. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд. Относительная погрешность измерения температуры в интервале от 40°С до 400 °С составляла $\pm 1\%$, а в интервале более 400 °С $\pm 2,5\%$. Погрешность измерение теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4%.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием представлены на рисунке 2а и описываются уравнением вида:

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (8)$$

где a, b, p, k - постоянные для данного образца, τ - время охлаждения.

Дифференцируя уравнение (8) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (9)$$

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 2а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2б), которые описываются полиномами (8) и (9) определяли их коэффициенты, проведя компьютерную обработку.

Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (9) для исследованных сплавов приведены в таблице 1.

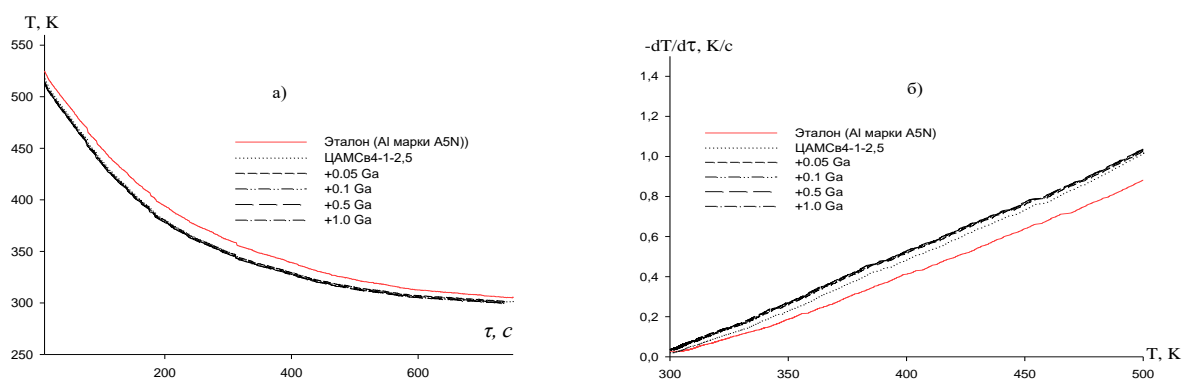


Рисунок 2 – График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки А5N) [13].

Таблица 1 – Значения коэффициентов α , b , p , k , ab , pk в уравнении (9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки А5N) [13]

Содержание галлия в сплаве, мас. %	α, K	$b, 10^{-3} c^{-1}$	p, K	$K \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	ab, Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-3}, Kc^{-1}$
0.0	213,82	5,47	316,83	0,95	1,17	0,30
0.05	226,06	5,09	301,52	0,24	1,15	7,43
0.1	226,06	5,09	300,02	0,24	1,15	7,43
0.5	226,06	5,09	299,52	0,24	1,15	7,43
1.0	226,06	5,09	300,42	0,24	1,15	7,43
Эталон	206,29	5,14	331,05	1,46	1,06	0,48

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием. Результаты расчёта показывают, что температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки А5N), описываются уравнением вида

$$C_{P_0}^0 = \alpha + bT + cT^2 + dT^3 \quad (10)$$

Значение коэффициентов в полиноме (10) (таблица 2.) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot.

Таблица 2 – Значения коэффициентов α , b , c , d в уравнении (10) для образцов из сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки А5N)

Содержание галлия в сплаве, мас. %	α , Дж/(кг·K)	b , Дж/(кг·K ²)	$c \cdot 10^{-2}$, Дж/(кг·K ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·K ⁴)	Коэффициент корреляции R
0.0	-1684,38	13,45	-3,04	2,31	0,9944
0.05	-540,03	5,46	-1,24	0,95	0,9926
0.1	-524,11	5,35	-1,22	0,94	0,9959
0.5	-523,68	5,37	-1,23	0,94	0,9927
1.0	-526,80	5,38	-1,23	0,94	0,9660
Эталон	693,77	0,98	-0,122	0,08	1.0

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов по формулам (7) и (10) через 50 К представлены на рисунке 3а и в таблице 3. Видно, что теплоемкость сплавов от температуры увеличивается, а от содержания галлия уменьшается.

Используя вычисленные данные по теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и экспериментально полученные величины скоростей охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для сплавов и эталона (Al марки А5N) по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{C_p^0 m \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (11)$$

Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 3б). В определённом температурном интервале добавки галлия увеличивают α .

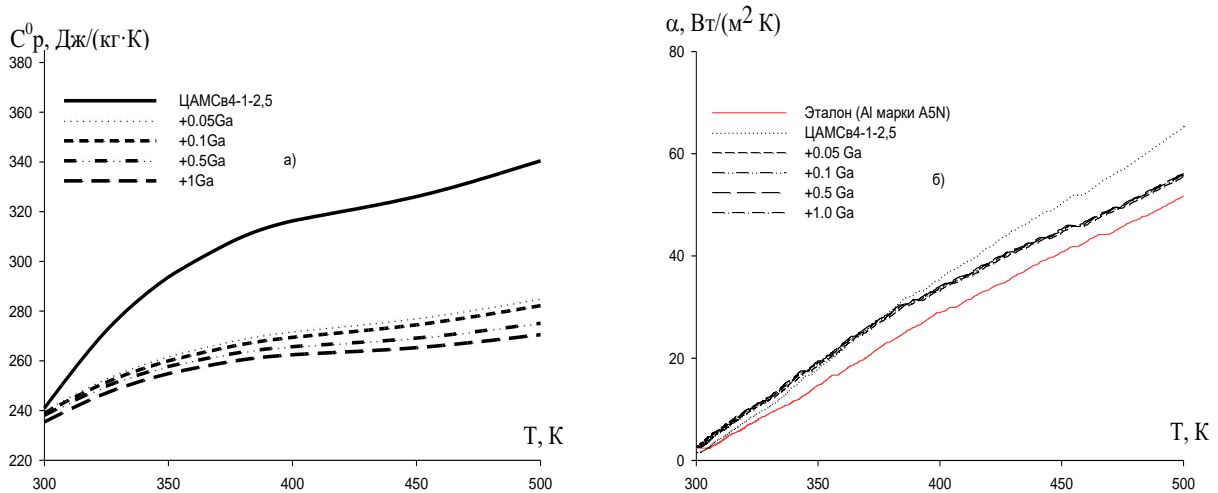


Рисунок 3 – Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием и эталона (Al марки А5N) [13].

Таблица 3 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием и эталона (Al марки А5N)

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
0.05	240,08	261,85	271,80	277,12	284,96
0.1	239,02	259,98	269,44	274,49	282,18
0.5	238,07	257,73	265,71	269,14	275,11
1.0	235,42	254,85	262,44	265,29	270,50
Эталон	903,81	927,44	949,55	970,83	991,92

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов по (12)-(14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (12)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (13)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (14)$$

где $T_0 = 298,15$ К.

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (12)-(14) через 50 К представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием и эталона (Al марки А5N)

Содержание галлия в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т, К				
	300	350	400	450	500
0.0	0,4432	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945
0.05	0,4431	13,0556	26,4312	40,1587	54,1853
0.1	0,4412	12,9788	26,2475	39,8493	53,7403
0.5	0,4395	12,8982	26,0182	39,3937	52,9745
1.0	0,4346	12,7554	25,7221	38,9204	52,2906
Эталон	1,5845	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
0.0	0,0015	0,0431	0,0840	0,1219	0,1569
0.05	0,0015	0,0403	0,0760	0,1083	0,1379
0.1	0,0015	0,0401	0,0755	0,1075	0,1368
0.5	0,0015	0,0398	0,0749	0,1064	0,1350
1.0	0,0015	0,0394	0,0740	0,1051	0,1333
Эталон	0,0056	0,1467	0,2720	0,3851	0,4885
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0.0	-0,0014	-1,1084	-4,2962	-9,4573	-16,4349
0.05	-0,0014	-1,0575	-3,9807	-8,6037	-14,7701
0.1	-0,0014	-1,0518	-3,9562	-8,5458	-14,6642
0.5	-0,0014	-1,0462	-3,9289	-8,4738	-14,5177
1.0	-0,0013	-1,0346	-3,8851	-8,3771	-14,3467
Эталон	-0,0919	-6,9999	-22,1656	-45,3862	-76,6755

* $T_0 = 298,15$ К

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена температурная зависимость теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием.

Получены полиномы, описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием в интервале температур 300-500 К. С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки галлия в изученном концентрационном интервале (0,05-1,0 мас. %) снижают теплоёмкость, энтальпию и энтропию цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, а значение энергии Гиббса при этом увеличивается.

Теплоемкость и термодинамические функции (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплавов являются важнейшими физическими характеристиками, определяющим и закономерности поведения материалов при различных внешних условиях. Это относится и для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием. Ниже приводятся сравнительные значения теплоемкости и изменений термодинамических функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием.

Результаты исследования теплоемкости и термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием, обобщены в таблицах 5, 6 на примере сплава, содержащего 1.0 мас. % легирующего компонента. Видно, что от температуры наблюдается рост теплоемкости (таблица 5) и при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием теплоемкость увеличивается, к сплавам с таллием уменьшается.

Таблица 5 – Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием, таллием и эталона (Al марки А5N)

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
ЦАМСв4-1-2,5	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
1.0%Ga	235,42	254,85	262,44	265,29	270,50
1.0%In	172,61	264,92	285,11	295,79	-
1.0%Tl	232,09	248,96	255,65	259,14	266,41
Эталон	903,81	927,44	949,55	970,83	991,92

Такая же закономерность наблюдается и для изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием. В целом исследование теплоемкости и изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием, таллием показали их повышения с ростом температуры, а значения энергии Гиббса при этом уменьшается. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с таллием энтальпия и энтропия сплавов уменьшаются и значение энергии Гиббса от сплавов с галлием к сплавам с индием увеличивается.

Таблица 6 – Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием, таллием и эталона (Al марки А5N)

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас. %	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
	Т, К				
	300	350	400	450	500
ЦАМСв4-1-2,5	0,4432	13,9709	29,3103	45,3865	61,9945
1.0% Ga	0,4346	12,7554	25,7221	38,9204	52,2906
1.0% In	0,3142	11,6835	25,6043	40,0361	-
1.0% Tl	0,4285	12,5116	25,1547	38,0233	51,1318
Эталон	1,5845	44,3485	86,6382	127,9022	167,5563
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
ЦАМСв4-1-2,5	0,0015	0,0431	0,0840	0,1219	0,1569
1.0% Ga	0,0015	0,0394	0,0740	0,1051	0,1333
1.0% In	0,0011	0,0359	0,0731	0,1071	-
1.0% Tl	0,0014	0,0387	0,0724	0,1027	0,1303
Эталон	0,0056	0,1467	0,2720	0,3851	0,4885
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
ЦАМСв4-1-2,5	-0,0014	-1,1084	-4,2962	-9,4573	-16,4349
1.0% Ga	-0,0013	-1,0346	-3,8851	-8,3771	-14,3467
1.0% In	-0,0009	-0,8887	-3,6233	-8,1384	-
1.0% Tl	-0,0013	-1,0165	-3,8081	-8,1994	-14,0347
Эталон	-0,0919	-6,9999	-22,1656	-45,3862	-76,6755

* $T_0 = 298,15K$

Указанные изменения свойств объясняются ростом степени гетерогенности структуры исходного сплава при легировании его галлием, индием и таллием. Также происходящие изменения теплоемкости и термодинамических функций исходного сплава при легировании его элементами подгруппы галлия можно объяснить их влиянием на ангармоничных колебаний кристаллической решетки сплава с ростом температуры.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В данном разделе представлены результаты исследования влияния галлия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии. Для этого была синтезирована серия сплавов с содержанием галлия от 0.01 до 1,0% по массе. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 523 К, 573 К и 623 К. Результаты исследования представлены на рисунках 4-7 и в таблицах 7, 8. Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в твердом состоянии характеризуются интенсивным процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления. Скорость

окисления данного сплава в зависимости от времени и температуры увеличивается. Однако рост удельной массы образца к 15-20 минутам приобретает постоянное значение.

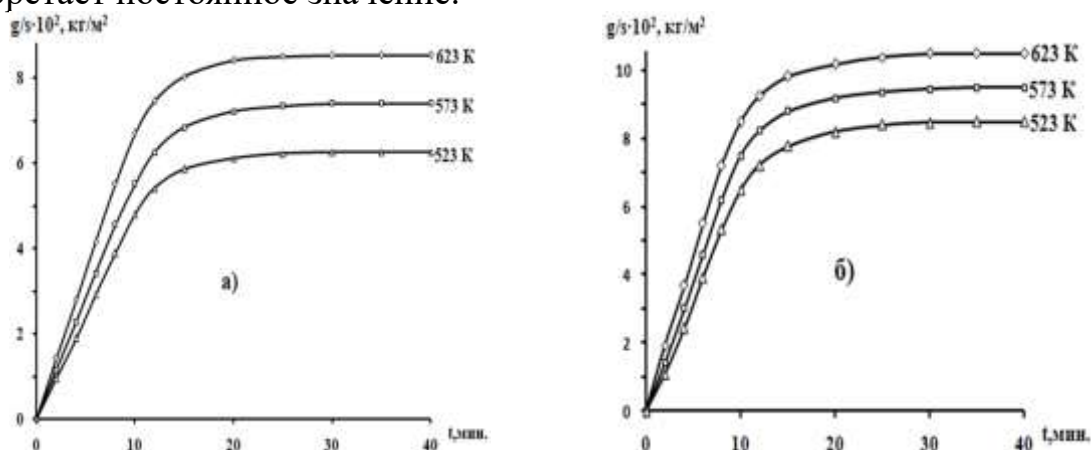


Рисунок 4 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с 0,5 мас. % галлием (б) [3,18].

Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K = g/s \cdot \Delta t$, составляет $3.48 \cdot 10^{-4}$ и $3.60 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при температурах 523 К и 623 К. Кажущаяся энергия активации окисления сплавов, вычисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости $-\lg K - 1/T$, составляет 136,8 кДж/моль (таблица 7).

Таблица 7 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, в твердом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.48	136.8
	573	3.53	
	623	3.60	
0.05	523	3.58	124.0
	573	3.63	
	623	3.70	
0.1	523	3.62	120.1
	573	3.67	
	623	3.75	
0.5	523	3.67	115.5
	573	3.73	
	623	3.79	
1.0	523	3.72	111.9
	573	3.78	
	623	3.83	

Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего 0.5 мас.% галлия, приведены на рисунке 4б. Данный сплав подвергался окислению при температурах 523 К; 573 К и 623 К. Истинная скорость окисления составляет величину $3.67 \cdot 10^{-4}$ и $3.79 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при

523 К и 623 К. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 115.5 кДж/моль.

Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с содержанием 0.05 ÷ 1.0 мас. % галлия в координатах $(g/s)^2 \cdot t$ представлены на рисунке 5, которые свидетельствуют о непрямолинейном характере кривых и гиперболическом механизме окисления. Об этом свидетельствует значение n в уравнении $y=kx^n$, где значение n изменяется от 1 до 3 (таблица 8).

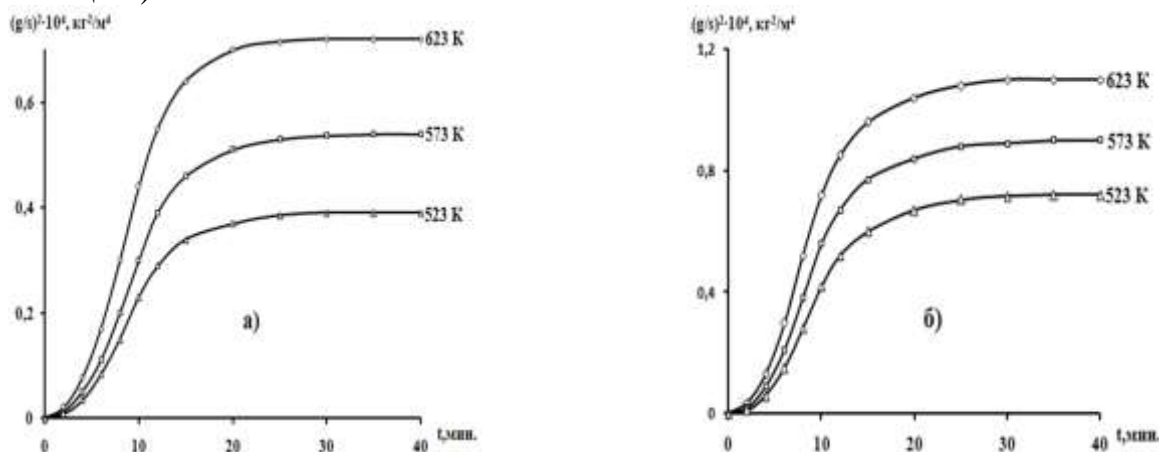


Рисунок 5 – Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) с 0.5 мас. % галлием (б) [3].

Таблица 8 – Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с галлием, в твёрдом состоянии [3]

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляций R
0.0	523	$y^* = -0,5 \cdot 10^{-1} x^3 - 1,2 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,591 x^{**}$	0,992
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^3 - 1,5 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,694 x$	0,995
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,874 x$	0,994
0.05	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-2} x^3 - 2,1 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,727 x$	0,985
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-1} x^3 - 2,7 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,875 x$	0,991
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^3 - 3,7 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,080 x$	0,992
0.1	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-3} x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,786 x$	0,988
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-1} x^3 - 2,2 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,884 x$	0,991
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^3 - 3,5 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,084 x$	0,992
0.5	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-2} x^3 - 1,7 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,791 x$	0,990
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-4} x^3 - 3,6 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,012 x$	0,992
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-6} x^3 - 4,5 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,214 x$	0,995
1.0	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-1} x^3 - 2,1 \cdot 10^{-2} x^2 + 0,858 x$	0,991
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-5} x^3 - 3,6 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,095 x$	0,994
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-7} x^3 - 6 \cdot 10^{-2} x^2 + 1,383 x$	0,995

Примечание: y^* - привесь массы образцов; x^{**} - продолжительность времени окисления.

На рисунке 6 изображена зависимость $-\lg K - 1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. % галлия, который имеет прямолинейный характер. Видно, что кривые окисления, относящиеся к сплавам с галлием, располагаются выше кривой исходного сплава.

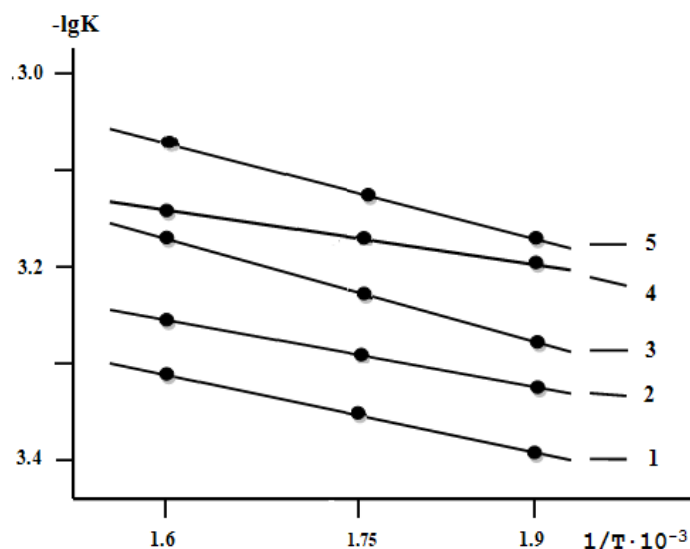


Рисунок 6 – Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5(1) с галлием, мас. %: 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) [3].

По результатам исследований построены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего различные концентрации галлия, которые представлены на рисунке 7. Кривые характеризуются монотонным увеличением скорости окисления с ростом температуры, как при 10-минутной выдержке сплавов в окислительной атмосфере, так и при 20-минутной выдержке. Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации галлия.

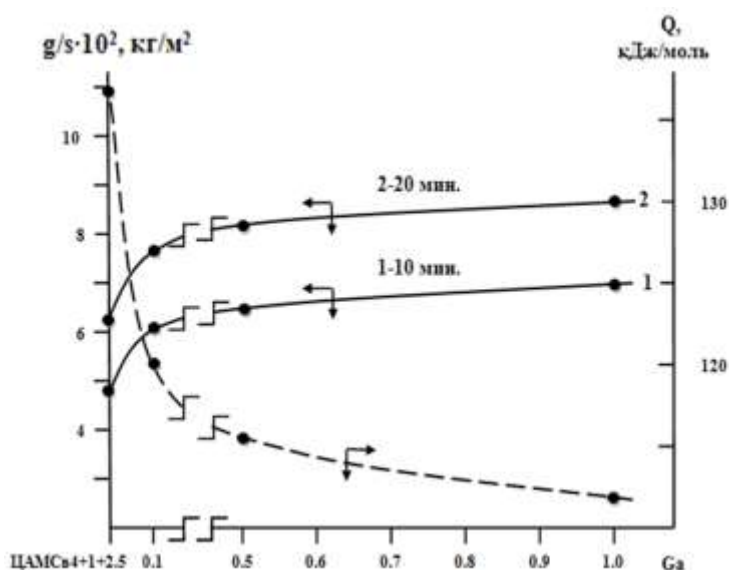


Рисунок 7 – Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с галлием при 523 К [3].

Как известно, окисление металлов при высоких температурах приводит, как правило, к образованию на поверхности реагирования оксидной плёнки или окарины. Образующаяся плёнка оксида и определяет механизм окисления. Характер окисления зависит также от плотности образующегося в результате окисления оксида.

Плотная плёнка служит преградой, разделяющей металл и газообразный кислород. В случае, когда на поверхности оксида находится достаточное количество кислорода, в таком случае скорость окисления при высоких температурах определяется диффузией в твердом состоянии через плотный слой оксида. Плотная плёнка обладает наилучшими защитными свойствами и с точки зрения практики представляет собой ценную особенность окисления металлов.

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что легирование галлием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 увеличивает скорость его окисления, что сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации окисления сплавов от 136,8 до 111,9 кДж/моль. Скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹.

В таблице 9 для сравнения представлены величины эффективной энергии активации процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Видно, что по мере перехода от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием происходит некоторое снижение величины кажущейся энергии активации сплавов. При легировании цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 галлием, индием и таллием в диапазоне изученной концентрации наблюдается снижение величины эффективной энергии активации исходного сплава. Максимальные значения энергии активации относятся к легированным галлием сплавам.

Таблица 9 – Сравнение эффективной энергии активации процесса высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием, в твердом состоянии

Легирующий элемент в сплава, мас. %	Энергия активации окисления, кДж/моль				
	Содержание добавки в сплаве, мас. %				
	-	0.05	0.1	0.5	1.0
Ga	136.8	124.0	120.1	115.5	111.9
In		119.9	115.5	111.1	108.3
Tl		116.0	112.9	109.2	106.5

Так, результаты исследования показывают, что на кинетические и энергетические параметры процесса окисления исследованных сплавов наиболее существенно влияет их химический состав и температура. Каждый из рассмотренных легирующих компонентов цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 имеет определённую область концентраций, в границах которой на окисляемость сплава ЦАМСв4-1-2,5 легирование проявляет наиболее сильное воздействие. Такая зависимость подтверждена величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов во времени, на примере сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего по 1.0 мас. % галлия, индия и таллия, соответственно при

температурах 523 К, 573 К и 623 К. При добавке 1.0 мас. % легирующего компонента к сплаву ЦАМСв4-1-2,5 отмечается повышение удельной массы оксида и более низкие энергетические затраты. Процесс взаимодействия окислительных компонентов со сплавом завершается примерно от начала процесса окисления к 15-20 минутам.

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТЕ NaCl

Исследование коррозионно-электрохимического поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием проводилось в растворе хлорида натрия с концентрацией 0.03%, 0.3 и 3.0%, с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописцем ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная (20 °С) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным - платиновый электрод.

Исследование проводилось потенциостатическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с. Электроды потенциодинамически анодно поляризовали от установившегося значения стационарного потенциала до резкого возрастания тока (до постоянного значения тока 1А), затем в обратном направлении до значения потенциала -1.5 В, при котором происходит восстановление оксидной пленки. Затем образцы снова поляризовали в положительном направлении до потенциала питтингообразования ($E_{п.о.}$). Из полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии ($E_{кор.}$) и ток коррозии ($i_{кор.}$), потенциалы питтингообразования и репассивации ($E_{реп.}$) (рисунок 8).

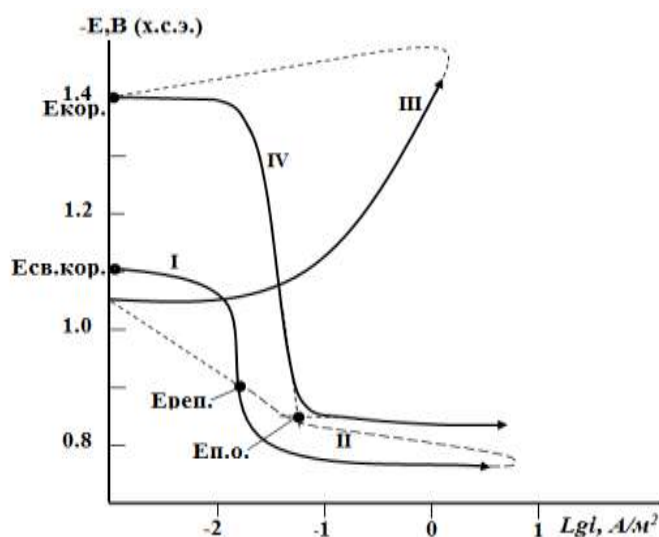


Рисунок 8 – Полная потенциодинамическая поляризационная (2мВ/с) кривая цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролите 3%-ного NaCl.

E - потенциал (В), i - плотность тока ($A \cdot m^{-2}$) [1,4,12,20].

Величину $E_{реп.}$ определяли графически как потенциал, при котором наблюдается первый перегиб на обратном ходе анодной кривой, или как

потенциал, при котором происходит пересечение прямого и обратного хода анодной поляризационной кривой. Скорость коррозии определялась по формуле:

$$K = i_{\text{кор.}} \cdot k,$$

где k – электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка составляет 1.22 г/А·час. Воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов равнялась ± 1 мВ, а плотность тока коррозии составляла $(0,001-0,005) \cdot 10^{-2}$ А/м².

Обобщённые результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием представлены в таблицах 10 и 11. Потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, индием и таллием изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 снижается от -1.064 В, в среде 0.03% NaCl до -1.103 В в среде 3.0%- ного NaCl (таблица 10).

Таблица 10 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl [1,11,12,19]

Среда NaCl мас. %	Содержание Ga, In, и Tl в сплаве, мас. %	Сплавы с Ga		Сплавы с In		Сплавы с Tl	
		-E _{св.кор.}	-E _{п.о.}	-E _{св.кор.}	-E _{п.о.}	-E _{св.кор.}	-E _{п.о.}
0.03	-	1,064	0,800	1,065	0,801	1,064	0,800
	0.05	1,050	0,790	1,019	0,780	1,010	0,740
	0.1	1,040	0,779	1,005	0,769	0,996	0,727
	0.5	1,026	0,770	0,994	0,750	0,982	0,716
	1.0	1,015	0,760	0,983	0,740	0,970	0,700
0.3	-	1,080	0,835	1,081	0,836	1,080	0,835
	0.05	1,069	0,826	1,030	0,808	1,022	0,792
	0.1	1,060	0,817	1,020	0,800	1,011	0,780
	0.5	1,048	0,810	1,010	0,790	1,000	0,768
	1.0	1,036	0,801	1,001	0,780	0,990	0,755
3.0	-	1,103	0,850	1,102	0,850	1,103	0,850
	0.05	1,084	0,837	1,050	0,816	1,040	0,808
	0.1	1,070	0,828	1,038	0,803	1,027	0,795
	0.5	1,057	0,820	1,026	0,790	1,018	0,783
	1.0	1,046	0,810	1,015	0,780	1,008	0,774

С ростом концентрации легирующего компонента отмечается изменение в положительном направлении оси ординат потенциалов репассивации и питтингообразования у сплавов с галлием, индием и таллием. С повышением концентрации хлорид-иона в электролите величины потенциалов репассивации и питтингообразования снижаются, а скорость коррозии сплавов растёт (таблица 11).

Таблица 11 – Зависимость скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl [1,11,12,19, 20]

Среда NaCl, мас. %	Содержание Ga, In, и Tl в сплаве, мас. %	Сплавы с Ga		Сплавы с In		Сплавы с Tl	
		$i_{корр} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·час	$i_{корр} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·час	$i_{корр} \cdot 10^2$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·час
0.03	-	0,076	92,72	0,075	92,71	0,076	92,72
	0.05	0,073	89,06	0,072	87,84	0,070	85,40
	0.1	0,071	86,62	0,070	85,40	0,068	82,96
	0.5	0,069	84,18	0,068	82,96	0,066	80,52
	1.0	0,067	81,74	0,066	80,52	0,064	78,08
0.3	-	0,090	109,8	0,091	109,82	0,090	109,8
	0.05	0,087	106,1	0,086	104,91	0,084	102,4
	0.1	0,085	103,7	0,084	102,41	0,082	100,0
	0.5	0,083	101,2	0,082	100,01	0,080	97,60
	1.0	0,081	98,82	0,080	97,60	0,078	95,16
3.0	-	0,102	124,4	0,103	124,45	0,102	124,4
	0.05	0,098	119,5	0,097	118,31	0,095	115,9
	0.1	0,096	117,1	0,095	115,92	0,093	113,4
	0.5	0,094	114,6	0,093	113,42	0,091	111,0
	1.0	0,092	112,2	0,091	111,01	0,089	108,5

Таким образом, потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки 2 мВ/с исследовано влияние галлия, индия и таллия на анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl. Выявлено, что легирование цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 до 1.0 мас. % галлием, индием и таллием повышает анодную устойчивость исходного сплава на 10-20%, в среде электролита NaCl.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа имеющихся в литературе сведений сделан вывод о необходимости легирования цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, с галлием, индием и таллием который используется в качестве анодных покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных сооружений, конструкций и изделий.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Показано, что с ростом содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов уменьшается, от температуры растёт. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием теплоемкость увеличивается, далее к сплавам с таллием величина теплоемкость уменьшается.

3. Исследованиями температурных зависимостей изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием показано, что при переходе от сплавов с галлием к

сплавам с индием величины энтальпии и энтропии растут, далее к сплавам с таллием снова уменьшаются. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, значение энергии Гиббса уменьшается. Изменение теплоемкости и термодинамических функций сплавов объясняется ростом степени гетерогенности структуры сплавов при их легировании галлием, индием и таллием.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью окисления порядка 10^{-4} , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$; выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления относятся к сплаву ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, а максимальные - относятся к сплавам с таллием. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации характерно для сплавов с галлием.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием, индием и таллием. Показано, что добавки легирующих компонентов в количествах от 0.05 до 1.0 мас. %, на 10-20% повышают коррозионную стойкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в нейтральной среде электролита NaCl. При этом добавки галлия, индия и таллия к сплаву ЦАМСв4-1-2,5 повышают значение электрохимических потенциалов, в среде электролита NaCl. Установлено, что с ростом концентрации хлорид-иона в электролите значение потенциалов уменьшаются и скорость коррозии сплавов растёт.

6. На основе проведенных исследований разработаны составы новых цинковых сплавов и защищены пятью малыми патентами Республики Таджикистан.

Рекомендации по практическому использованию результатов.

1. На основании проведенных физико-химических исследований научно обоснованы границы, областей легирования галлием, индием и таллием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5. В частности показано, что оптимальное количество легирующих элементов галлия, индия и таллия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 соответствует концентрации 0,05–1,0% по массе. Сплавы с галлием имеют самый низкий показатель коррозии.

2. Разработанные сплавы и способы их получения рекомендуются для использования промышленным предприятиям подведомственным Министерству промышленности и новых технологий Российской Федерации и Республики Таджикистан.

3. Опытные партии новых сплавов могут производиться на базе Государственного научного учреждения «Центр исследования инновационных технологий» при Национальной академии наук Таджикистана с целью поставки заинтересованным предприятиям и ведомствам.

**ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

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

1. Ганиев, И.Н. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, // Цветные металлы. -2022. -№ 5. -С. 33-37 (**Scopus**).

2. Ганиев, И.Н. Влияние добавок индия на теплоёмкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМ4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, А.М. Сафаров // Металлы. -2021. -№ 2. -С. 58-64 (**Scopus**).

Ganiev, I.N. Effect of indium additions on the specific heat and thermodynamic functions of a TsAMSv4-1-2.5 zinc alloy / I.N. Ganiev, **P.N. Abdukholikova**, A.E. Berdiev, S.J. Alikhonova, A.M. Safarov // Russian Metallurgy (Metally), -2021. -№. 2. -P. 302-307(**Scopus**).

3. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного галлием / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. -2021. -№ 1. -С. 84-88.

4. Ганиев, И.Н. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМ4-1, легированного галлия, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Вестник Казанского технологического университета. - 2020. - Т.23. - № 11. - С.44-48.

Изобретения по теме диссертации:

5. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1003. Сплав цинк-алюминий / И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, И.Ш. Идиев, Ф.А. Рахимов, З.Р. Обидов, С.Дж. Алиханова, **П.Н. Абдухоликова** // Приоритет изобретения от 27.02.2019 (дата госрегистрации 14.07.2019).

6. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1115, МПК С22С18/04. Сплав на основе цинка / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., **Абдухоликова П.Н.**, Аминова Н.А., Алиханова С.Дж. и др./ №1901352; заявл. 16.09.2019; опубл. 14.10.2020, Бюл. 164, 2009.-2 с.

7. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1160, МПК С22С18/04. Цинковый сплав / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., **Абдухоликова П.Н.**, Аминова Н.А., Алиханова С.Дж. и др./ №2001485; заявл. 27.11.2020; опубл. 25.05.2021, Бюл. 171, 2021.-2 с.

8. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1260, МПК С22С18/04. Способ получения коррозионностойких цинковоалюминиевых сплавов с щелочными металлами/ Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Алиева Л.З., **Абдухоликова П.Н.**, Аминова Н.А., Алиханова С.Дж. / №2101593; заявл. 27.09.2021; опубл. 10.05.2022, Бюл. 183, 2022.-2 с.

9. Малый патент Республики Таджикистан № ТД 1268, МПК С22С18/04. Цинковый сплав / Ганиев И.Н.; заявитель и патентообладатель: Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Алиева Л.З., **Абдухоликова П.Н.**, Аминова Н.А., Алиханова С.Дж. и др./№2101588; заявл. 31.08.2021; опубл.15.07.2022, Бюл.184, 2022.-2 с.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

10. Ганиев, И.Н. Влияние добавок индия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алиханова // Мат. респ. научно-практ. конф. «XII Ломоносовские чтения», посвященной Дню таджикской науки и 30-летию установления дипломатических отношений между Республикой Таджикистан и Российской Федерацией. - Душанбе. - 2022. - С. 129-132.

11. Ганиев, И.Н. Потенциодинамическое исследование влияния добавок таллия на анодное поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5 в среде электролита 3%- ного NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, Н.А. Аминова, А.Э. Бердиев, Л.З. Алиева, С.Дж. Алиханова // Современные проблемы естествознания в науке и образовательном процессе: материалы респ. научно-практ. конф., посвя. двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук. Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. - 2022. - С.152-155.

12. Ганиев, И.Н. Влияния таллия на анодное поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита 0,03%- ного NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алиханова, Н.А. Аминова // Мат. респ. научно-практ. конф. «Роль преподавания общетехнических дисциплин в развитии индустриализации республики», посвящ. 25-летию Национального собрания, 30-летию 16-й сессии Верховного Совета Республики Таджикистан и 75-летию преподавателя кафедры методики преподавания технологий и предпринимательства Сайфудинов М. - Душанбе. - 2022. - С.140-144.

13. Ганиев, И.Н. Коэффициент теплоотдачи цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алиханова // Мат. Респ. научно-практ. конф. «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан». Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. - Душанбе. - 2021. - С.74-77.

14. **Абдухоликова, П.Н.** Влияние добавок таллия на теплоемкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алиханова, Н.В. Шарифзода // XVI Нумановские чтения «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвященной 75-летию Института химии имени В.И.Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионостойкие материалы». Институт химии им. В.И.Никитина НАН Таджикистана. - Душанбе. - 2021. - С.102-106.

15. Ганиев, И.Н. Влияние добавок таллия на термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алиханова // Мат. Межд. научно-практ. конф. «Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования в Республике Таджикистан», посвящ. 30-

летию независимости РТ и 25-летию РТСУ. Российско-Таджикский (Славянский) университет. - Душанбе. - 2021. - С.14-19.

16. **Абдухоликова, П.Н.** Коэффициент теплоотдачи цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с индием / И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова, У.Н. Файзуллоев // Матер. VII Межд. конф. «Современные проблемы физики», Физико-технический институт им. С.У. Умарова НАН Таджикистана. - Душанбе. - 2020. - С.46-48.

17. Ганиев, И.Н. Влияние добавок таллия на теплоёмкость свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Матер. респ. научн-прак. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук. Российско-Таджикский (Славянский) университет. - Душанбе. - 2020. - С.66-68.

18. Ганиев, И.Н. Влияние добавок галлия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 NaCl / И.Н. Ганиев, **П.Н. Абдухоликова**, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Матер. межд. научно-прак. конф. «Развитие энергетики и возможности» ИЭТ. - Душанбе. - 2020. - С. 326-329.

19. **Абдухоликова, П.Н.** Коррозия цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с галлием, в среде электролита 3%-го NaCl NaCl / И.Н. Ганиев, П.Н. Абдухоликова, А.Э. Бердиев, С.Дж. Алихонова // Матер. респ. научно-прак. конф. «Инновационные развитие науки», с участием межд. организации. Центр исследований инновационных технологий при Национальной академии наук Таджикистана. - Душанбе. - 2020. - С.18-20.

20. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в среде электролита NaCl / И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, А.Н. Аминова, **П.Н. Абдухоликова**, С.Дж. Алихонова // Матер. респ. научн-прак. конф. «Подготовка специалистов технического профиля в условиях индустриализации страны», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных точных и математических наук в области науки и образования. ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе. - 2020. - С.5-9.

Сдано в печать __ . __ . 2022 г.
Подписано в печать __ . __ . 2022 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии РТСУ
г.Душанбе, ул. М. Турсунзаде- 30