

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

АЛИЕВА ЛОЛА ЗУХУРБЕКОВНА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО СПЛАВА
ЦАМС_v4-1-2,5 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор, академик
Национальной академии наук Таджикистана

Ганиев Изатулло Наврузович

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА И ЕГО СПЛАВОВ С АЛЮМИНИЕМ, МЕДЬЮ, СВИНЦОМ, ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ (обзор литературы)	10
1.1. Производства и использование цинка и его сплавов.....	10
1.2. Теплофизические свойства цинка, алюминия, меди, свинца, лития, натрия и калия	16
1.3. Структурные составляющие и фазы в оксидных пленках на основе цинк-алюминиевых сплавов	29
1.4. Коррозионное и анодное поведение цинка и покрытий на его основе	30
1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи.....	38
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ	40
2.1. Теория метода и схема установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел	40
2.2. Влияние добавок лития на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5	44
2.3. Влияние натрия на теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5	50
2.4. Влияние добавок калия на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5	54
2.5. Исследование микроструктуры и механических свойств цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с щелочными металлами.....	60

2.6. Заключение по второй главе	65
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ	
ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И	
КАЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ	68
3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов	
и продуктов их окисления	68
3.2. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5,	
легированного литием, в твердом состоянии	72
3.3. Влияние натрия на кинетику окисления цинкового	
сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии	79
3.4. Влияние калия на кинетику окисления цинкового	
сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии	87
3.5. Заключение по третьей главе	95
ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	
АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-	
2,5 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ, В СРЕДЕ	
ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl	97
4.1. Методики получения и исследования коррозионно-	
электрохимических свойств сплавов	97
4.2. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с	
литием, в среде электролита NaCl	100
4.3. Влияние натрия на коррозионно-электрохимическое	
поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита	
NaCl	105
4.4. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава	
ЦАМСв4-1-2,5, легированного калием, в среде электролита NaCl ..	111
4.5. Заключение по четвертой главе	115
ВЫВОДЫ	119
ЛИТЕРАТУРА	121
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Примерно 30 % цинкового проката составляют цинковые листы общего назначения, которые подразделяются по толщине на четыре группы: 0,15 – 0,4 мм; 0,5 – 0,9 мм; 1,0 – 1,2 мм; 1,5 мм и более. Цинковые листы используют при изготовлении химических источников тока, оцинкованной посуды и др. Из цинковых листов изготавливают печатные формы к ротационным машинам в полиграфической промышленности. Цинковые аноды применяют для оцинкования деталей гальваническим способом. Большое количество цинковых листов расходуется в строительстве на кровельные покрытия, на изготовление труб, сточных желобов [1-4].

Наиболее широкое распространение цинк получил в качестве покрытия для предотвращения коррозии железа и сплавов на его основе (сталей). Для этой цели расходуется до 50% получаемого промышленностью цинка. Цинкованные - это нанесение цинка или его сплавов на поверхность металлического изделия применяется для защиты от коррозии стальных листов, проволоки, ленты, крепежных деталей, деталей машин и приборов, арматуры и трубопроводов [5-7].

Первоначально цинковое покрытие получали методом погружения детали в расплавленный цинк, так называемым горячим методом, который для крупногабаритных изделий, например трубопроводов, не потерял своего значения и в настоящее время. Для получения тонких цинковых покрытий чаще всего применяют электролитическое цинкованные деталей. Оба рассмотренных метода выполнимы только в цеховых условиях [8, 9].

Для улучшения защитных свойств цинковых покрытий и продления срока их службы поверхность покрытий дополнительно пассивируют (фосфатируют, хроматируют), промасливают или окрашивают. На основании высоких защитных свойств цинковых покрытий были проделаны работы, направленные на создание способов их нанесения не в цеховых условиях, а на объекте без демонтажа изделий. Были созданы газотермические и другие

способы напыления. Но хотя их применение позволило резко улучшить свойства покрытий, проблема упрощения нанесения покрытий оставалась не до конца разрешенной в условиях эксплуатации металлоконструкций и изделий. В связи с этим представляло интерес создание способов нанесения цинковых покрытий, по своей простоте и доступности не отличающихся от способов нанесения лакокрасочных материалов [9].

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 °С. Сплав тягуч и устойчив к коррозии применяется для производства ответственных деталей. Все перечисленные характеристики позволили ЦАМ4-1 получить широкое применение в разного рода производства [2, 10].

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.%. Поэтому аббревиатура данного сплава нами была изменена ЦАМСв4-1-2,5. Для улучшения характеристики сплавы серии ЦАМ легируются различными добавками. Сплав ЦАМСв4-1-2,5 (4%Al; 1%Cu; 2,5Pb) является литейным и в основном используется для производства отливок, получаемых литьём под давлением, реже – в кокиле и песчаные формы. Из этих сплавов можно получить очень точные по размерам со сложными очертаниями контуров отливки со стенкой толщиной порядка 0,6 мм.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы заключается в исследовании влияния добавок лития, натрия и калия на тепловые, термодинамические, кинетические и анодные свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 и разработке оптимального состава сплавов, которые предназначены в качестве анодных эффективных

антикоррозионных покрытий для защиты металлических конструкций, изделий и сооружений.

Для решения поставленной цели в диссертационной работе необходимо решить следующие **задачи**:

- исследовать влияние температуры и состава сплавов на удельную теплоемкость и изменений термодинамические функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием, натрием и калием;

- исследовать влияния добавок лития, натрия и калия на кинетику высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии;

- исследовать коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием, натрием и калием, в среде электролита NaCl;

- оптимизировать состав цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием, натрием и калием по комплексу критерий качества для их применения как эффективного анодного покрытия с повышенной устойчивостью к коррозии металлических конструкций, изделий и сооружений.

Методы исследования и использованная аппаратура. Объектом исследования служил сплав цинка с алюминием, медью и свинцом состава ЦАМСв4-1-2,5 (мас. %), а также металлические литий, натрий и калий. Исследования проводились потенциостатическим методом на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1; рентгенофазовым анализом (ДРОН-3.0), термогравиметрическим методом на термогравиметрических весах; прибора для измерения теплоемкости твердых тела в режиме «охлаждения». Математическая обработка результатов проводилась с использованием стандартного пакета приложений и программ Microsoft Excel и Sigma Plot.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований установлена температурная зависимость удельной

теплоёмкости и изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием. Установлены кинетические и энергетические параметры процесса окисления указанных сплавов, в твердом состоянии. Определены фазовые составляющие продуктов окисления исследованных сплавов и показаны их роль в механизме высокотемпературного окисления. Установлены влияния легирующих добавок лития, натрия и калия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl.

Практическая значимость работы. На основе проведённых экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации лития, натрия и калия в цинкового сплаве ЦАМСв4-1-2,5 и разработаны составы сплавов отличающихся анодной устойчивостью. Сплавы могут использоваться в качестве анодного защитного покрытия в стальных изделиях, конструкциях и сооружениях.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных покрытий, которые защищены двух малых патентами Республики Таджикистан № ТЈ1260 от 27.09.2021г и № ТЈ1268 от 31.08.2021г.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием;

- результаты исследования кинетики высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием, в твердом состоянии, в атмосфере воздуха;

- результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием при высоких температурах;

- результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием, в среде электролита NaCl.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследований, 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: Респ. научно-практ. конф. на тему «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан», Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими (г. Душанбе, 22 декабря, 2021г.); Респ. научно-практ. конф. «Основные проблемы полной переработки хлопка в Республике Таджикистан», посвящено объявлению четвертой стратегической задачи - быстрой промышленной индустриализации страны и 65-летию создания кафедры «Технологии переработки природного волокна», ТТУ им. М.С. Осими (г. Душанбе, 15 апреля 2021г.); Респ. научно-практ. конф. «Роль естественных наук и математики в подготовке современных научных кадров, преподавание и инжиниринг», посвящена 20-летию изучения и развития естественных, точных и математических науке и образованию (2020-2040 годы), 30 лет Государственной независимости РТ и 90-летие ТГПУ им. С. Айни (г. Душанбе, 14 сентября 2021г.); Респ. научно-практ. конф. «Фундаментальная наука - основа совершенствования технологий и материалов», посвящена 30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан, ГНУ «Центр исследований инновационных технологий» при НАНТ (г. Душанбе, 3 ноября 2021г.); Мат. Межд. научно-практ. конф. «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости республики Таджикистан», посвящ.75-летию Института химии имени В.И. Никитина и 40-летию лаборатории «Коррозионностойкие материалы» (г. Душанбе, 27 октября 2021 г.); Межд. научно-практ. конф. «Роль Российско-Таджикского (Славянского) университета в становлении и развитии науки и инновационного образования

в Республике Таджикистан», посвящена 30-летию независимости РТ и 25-летию РТСУ (г. Душанбе, 15-16 октября 2021г.); Респ. научно-прак. конф. «Современные проблемы естественных наук», посвящена 30-летию независимости Республики Таджикистан и 25-летию РТСУ (г. Душанбе, 26 мая 2021г.).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 15 работ, в том числе 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и получен два малых патента Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 141 страницах компьютерного набора, включает 38 таблиц, 60 рисунка. Список литературы включает 138 наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СВОЙСТВА ЦИНКА И ЕГО СПЛАВОВ С АЛЮМИНИЕМ, МЕДЬЮ, СВИНЦОМ, ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ (обзор литературы)

1.1. Производства и использование цинка и его сплавов

Цинк - самый молодой из тяжелых цветных металлов, и если в начале XIX в. его производство не превышало 900 т в год, то в настоящее время производство цинка только в капиталистических странах составляет около 6 млн. т в год [2].

Цинк занимает особое место среди металлов, применяемых в промышленности. Как конструкционный материал нелегированный цинк не нашел широкого применения, так как обладает недостаточно благоприятным комплексом механических, физических и технологических свойств. Однако дополнительное легирование цинка различными элементами существенно повышает вышеуказанные свойства и характеристики. Поэтому значительная часть цинка (до 20 %) идет на приготовление цинковых сплавов, в которых основными легирующими компонентами являются алюминий и медь; широко используется цинк и для производства медных сплавов (латуни) [7-10].

По итогам 2021 года (рисунок 1.1) мировой объем добычи цинка составил 5,2 млн тонн, что на 13% больше относительно аналогичного периода 2020 года. Такой рост обеспечен в основном за счет восстановления добычи на рудниках в Азии и Америке. Компания Glencore по итогам 1 полугодия 2021 года увеличила производство цинка в концентрате на 6% до 581,8 тыс. тонн. Рост связан в основном с восстановлением добычи на рудниках в Перу. Компания Teck Resources увеличила производство цинка в концентрате на 26,6%, до 314 тыс. тонн. Увеличение связано с ростом добычи на рудниках Red Dog (США, Аляска) и Antamina (Перу) [11].

Компания Voliden увеличила производство цинка в концентрате на 2%, до 140,2 тыс. тонн. Мировая добыча в 2021 году вырос на 6%, до 12,9 млн тонн. Рост добычи ожидается практически во всех крупных добывающих

странах. Китай по итогам года может увеличить показатель на 5% за счет восстановления работ на отечественных рудниках, однако уровень добычи пока не дотягивает до 2019 года [11].

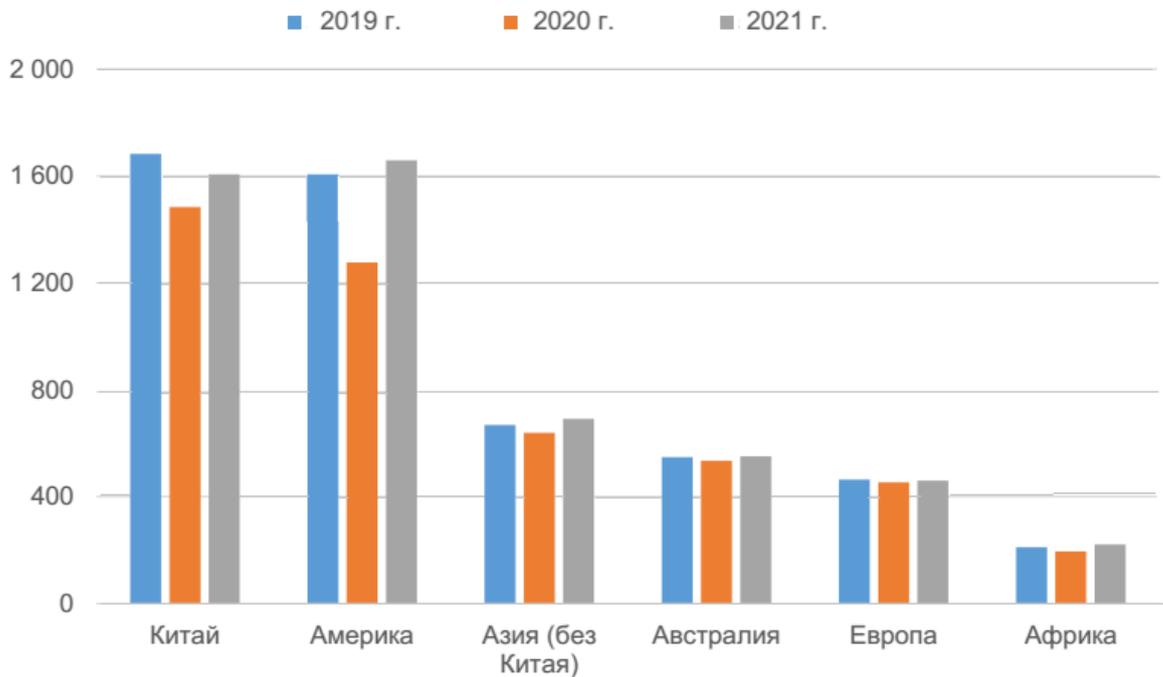


Рисунок 1.1. Динамика мировой добычи цинка в 2019-2021 гг., тыс. тонн.

Мировое производство цинка (таблица 1.1. и рисунок 1.2) увеличилось на 5% и составило 5,8 млн тонн. На увеличение показателя повлиял рост производства в Азии (+5%) и Америке (+8%). В Китае рост составил 5%, до 2,6 млн тонн, Индии - 16%, до 324 тонн, Перу – 31%, до 148 тонн. В Европе спад сменился подъемом, производство металла в регионе выросло на 2% [11].

Компания Glencore в 1 полугодие. 2021 года уменьшила производство цинка в Казахстане (предприятие Kazzinc2) на 16%, до 71 тыс. тонн, что связано с низкой добычей на Малеевском руднике. Производство на остальных подконтрольных металлургических заводах (при 100% доле) увеличилось на 2% и составило 398 тыс. тонн [11].

Индийская Hindustan Zinc произвела 383 тыс. тонн цинка, что на 16% больше аналогичного уровня 2020 года. Рост объясняется низким уровнем

производства в 2020 году из-за производственных остановок, связанных с Covid-19. В 2021 году мировое производство составит 14,1 млн тонн (+3%, г/г). Рост в Азиатском регионе по итогам года может составить 3-5%, в Европе – 2%. В Америке ожидается рост за счет смягчения карантинных ограничений в Перу и США [11].

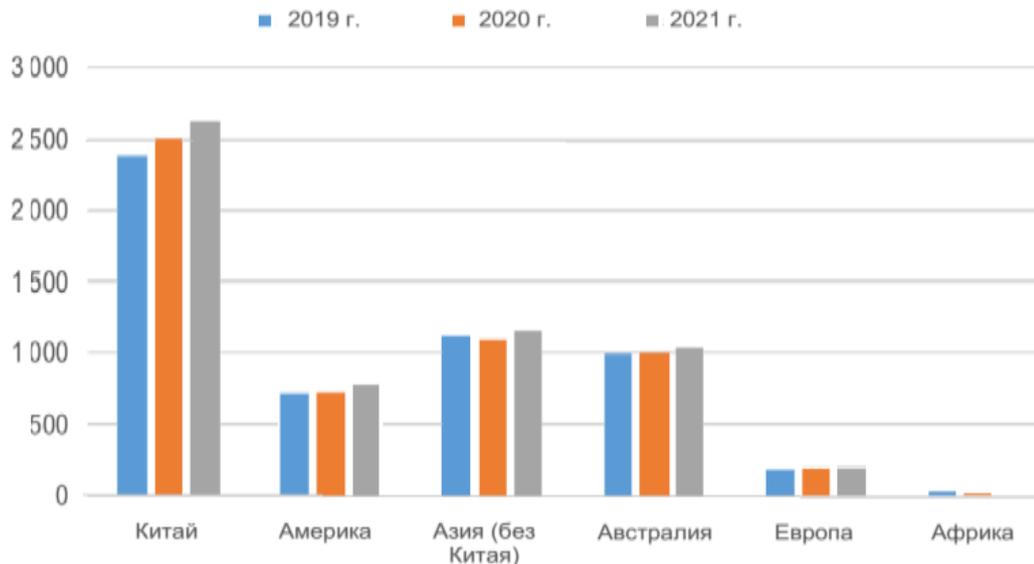


Рисунок 1.2 . Динамика мирового производства цинка в 2019-2021 гг., тыс. тонн [11].

Мировое потребление цинка (рисунок 1.2) в 2021 год увеличилось на 11%, до 5,8 млн тонн благодаря высокому спросу на оцинкованную сталь. Высокий рост наблюдается в Китае, в рассматриваемом периоде страна увеличила потребление металла на 10%, до 2,8 млн тонн. В Америке потребление также растет и превысило постпандемийный уровень. Темпы роста в Европе пока невелики, но регион только начинает восстанавливаться после пандемии Covid-19 [11].

В 2021 году мировое потребление цинка вырастет на 5%, до 13,9 млн тонн. В Китае потребление может выйти на новые рекордные уровни (рисунок 1.3). Рост спроса также ожидается в Европе, США, Японии, Индии и Турции (таблице 1.1)[11].

Первоначально цинковое покрытие получали методом погружения детали в расплавленный цинк, так называемым горячим методом, который

для крупногабаритных изделий, например трубопроводов, не потерял своего значения и в настоящее время. Для получения тонких цинковых покрытий чаще всего применяют электролитическое цинкование деталей. Оба рассмотренных метода выполнимы только в цеховых условиях. Для улучшения защитных свойств цинковых покрытий и продления срока их службы поверхность покрытий дополнительно пассивируют (фосфатируют, хроматируют), промасливают или окрашивают. На основании высоких защитных свойств цинковых покрытий были проделаны работы, направленные на создание способов их нанесения не в цеховых условиях, а на объекте без демонтажа изделий.

Таблица 1.1

Производство цинка в тысячах тонн [11]

№	Страна	1980г.	1990г.	2000г.	2010г.	2016г.	2017г.	2018г.
1	Китайская Народная Республика	150,0	618,9	1780,3	3842,2	4710,5	4300,0	4100,0
2	Перу	487,6	583,9	910,3	1470,5	1337,1	1473,0	1474,7
3	Австралия	495,3	933,0	1419,0	1475,0	884,8	852,2	1111,9
4	США	317,1	543,2	851,9	748,1	805,0	774,0	790,0
5	Индия	32,2	70,0	198,8	729,9	755,8	784,0	723,0
6	Мексика	238,2	322,5	392,8	570,0	661,6	671,4	662,4
7	Боливия	50,3	103,8	149,1	411,4	489,3	527,2	519,6
8	Казахстан	424,8	297,6	322,1	453,5	357,0	345,0	345,0
9	Россия	254,9	178,6	136,0	214,0	248,0	292,0	315,0
10	Канада	1058,7	1203,2	1002,2	649,1	301,2	346,8	293,8
11	Швеция	175,8	164,1	176,8	198,7	258,3	251,2	237,7
12	Индюк	23,3	39,1	48,0	195,5	118,7	155,9	184,5
13	Бразилия	105,0	158,0	100,3	211,2	158,2	156,3	167,0

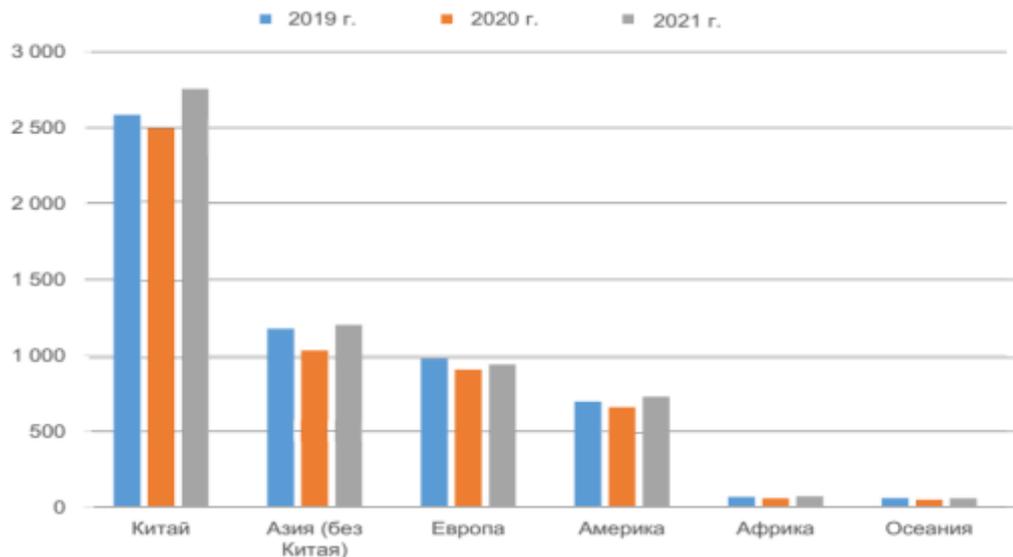


Рисунок 1.3. Динамика мирового потребления цинка в 2019-2021 гг., тыс. тонн [11].

Были созданы газотермические и другие способы напыления. Но хотя их применение позволило резко улучшить свойства покрытий, проблема упрощения нанесения покрытий оставалась не до конца разрешенной в условиях эксплуатации металлоконструкций и изделий. В связи с этим представляло интерес создание способов нанесения цинковых покрытий, по своей простоте и доступности не отличающихся от способов нанесения лакокрасочных материалов [2].

Были разработаны и получили достаточно широкое распространение цинкполимерные и цинксиликатные материалы, содержание цинка в которых составляет от 80 до 98 %. Такие цинксодержащие материалы наносят на защищаемые конструкции с помощью установок для распыления лакокрасочных материалов. Получаемые покрытия обладают более высокими изолирующими свойствами, чем металлические цинковые покрытия, повышают надежность защиты конструкций от коррозии и позволяют расширить области применения цинка и его сплавов для неконструкционных целей. Следует отметить, что цинк наполненные покрытия могут служить для восстановления нарушенных участков

металлических покрытий непосредственно на металлоконструкциях и изделиях без их демонтажа [2].

Цинковые покрытия получили широкое применение для различных металлоконструкций и изделий, эксплуатирующихся при коррозионном воздействии природных сред атмосферы, морской, речной, озерной, пластовой, подтоварной воды, грунта, а также нейтральных и слабощелочных водных растворов. В зависимости от свойств коррозионной среды и состава металлических покрытий или осуществляется защита от коррозии путем изоляции поверхности, или проявляется протекторное действие покрытий при их нарушении. Цинк наполненные покрытия позволили распространить применение цинка для крупногабаритных конструкций, например стационарных морских сооружений, танков и цистерн судов, плавучих и стационарных морских платформ, строительных сооружений, протяженных трубопроводов и коммуникаций и многих других металлоконструкций и изделий [2].

Одной из основных отраслей, потребляющих оцинкованный лист, является строительная индустрия: на нужды строительства расходуется до 65 % всего оцинкованного металла. Крупным потребителем оцинкованной стали является автомобильная промышленность. Преимущество применения, оцинкованных листов в автомобильной и других отраслях промышленности в том, что создаются благоприятные условия для комплексной защиты стали от коррозии при наложении на металлическое покрытие слоя краски. Цинковое покрытие – идеальная основа под покраску, так как образующийся в местах пор основной карбонат цинка по объему мало отличается от цинка и поэтому не вызывает разрушения слоя краски [2].

На автомобильных заводах из оцинкованных полос и листов изготавливают днища, бензобаки, крышки багажников, надколесные кожухи, двери, глушители и др. Потребление оцинкованных листов на душу населения составило в 1960 г.: в США 15,6 кг, в Японии 7,7 кг, в Англии 4,0

кг, по Франции 3,2 кг, в ФРГ 2,3 кг. к 2000 г. потребление продукции этого вида возросло более чем в 3 раза [2].

В США в последние годы цинк находит широкое применение в качестве покрытия стартовых конструкций для запуска ракет. Огромное количество тепла, выделяющегося при сгорании топлива в ракете, частично поглощается при испарении цинкового покрытия, чем предохраняются от разрушения металлические части стартовых конструкций. Цинк употребляют в так называемых стабилизирующих устройствах, которые корректируют отклонения спутников при движении в космосе. Цинковые соединения широко используют в качестве источников энергии в космических кораблях (цинк-серебряные оксидные батареи) [2].

В последнее время цинк получил заслуженное признание как основа протекторного материала, используемого в системах электрохимической защиты корпусных конструкций судов, нефтяных резервуаров, судовых систем, аппаратов и других металлоконструкций [2].

1.2. Теплофизические свойства цинка, алюминия, меди, свинца, лития, натрия и калия

Теплофизические свойства цинка. При нормальном давлении вплоть до $T_{пл} = 692,73\text{К}$ цинк имеет г.п.у. структуру решетки с периодами при 298 К: $a = 0,26649\text{ нм}$ и $c = 0,49468\text{ нм}$ (отношение $c/a = 1,856$ заметно выше идеального для г.п.у. решетки значения, равного 1,633) [12]. Более поздняя работа [13] дает значения: $a = 0,26635\text{ нм}$ и $c = 0,36351\text{ нм}$ при 273 К.

Цинк обладает существенной анизотропией линейного теплового расширения, температурная зависимость плотности и удельной теплоемкости цинка, полученная расчетным путем, приведена в таблице 1.2. Зависимость удельной теплоемкости цинка от температуры (рисунок 1.4) является типичной для простых металлов. Выше температуры Дебая теплоемкость слабо зависит от температур, несколько возрастая в основном из-за

ангармонических вкладов, а в жидком состоянии цинка $C_p/3R=1,26$. Коэффициент электронной теплоемкости цинка $\gamma_e=0,633$ мДж/(моль·К²) [14]. Среди г.п.у. металлов цинк отличается удивительно малой анизотропией электросопротивления выше 100К (рисунок 1.5) [24]. Отношение ρ/ρ_{\perp} имеет максимум вблизи 50К. Дебаевская температура цинка близка к комнатной температуре, и выше этих температур его анизотропия определяется главным образом анизотропией поверхности Ферми. Малые значения анизотропии сопротивления, по-видимому, связаны с примерным равенством площадей проекции поверхностей Ферми на соответствующие направления [14, 15].

Таблица 1.2

Теплофизические свойства цинка [14, 16-18]

T, К	d, г/см ³	c_p , Дж/(кг·К)	$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м
50	-	-	-	-	-
100	7,26	-	55,0	-	0,25
200	7,19	-	44,8	-	4,0
300	7,13	389,0	41,6	115	6,0
400	7,06	402,6	38,9	110	8,0
500	7,00	417,6	36,5	108	10,5
600	6,94	436,1	34,1	103	13,0
692,73 _s	6,92	452,7	32,0	100	16,0
692,73 _l	-	480,3	-	-	-
800	-	480,3	15,8	55	37,5
1000	6,57	480,3	-	67	-

В целом температурная зависимость удельного электросопротивления цинка близка к линейной $\rho=AT$, хотя и наблюдается некоторый рост температурного коэффициента с повышением температуры. Теплопроводность цинка, в твердом состоянии также имеет отрицательный температурный коэффициент, положительный - в жидком и носит электронный характер. При этом, электронная компонента в пределах 10-15% совпадает с общей уже в рамках стандартного закона В-Ф-Л. Погрешность

приведенных на рисунке 1.5 значений оценивается в 3% при комнатных температурах и возрастает до 10-15% при повышении температур. Отсутствие сведения об анизотропии теплопроводности указывает на предварительный характер имеющихся данных [20].

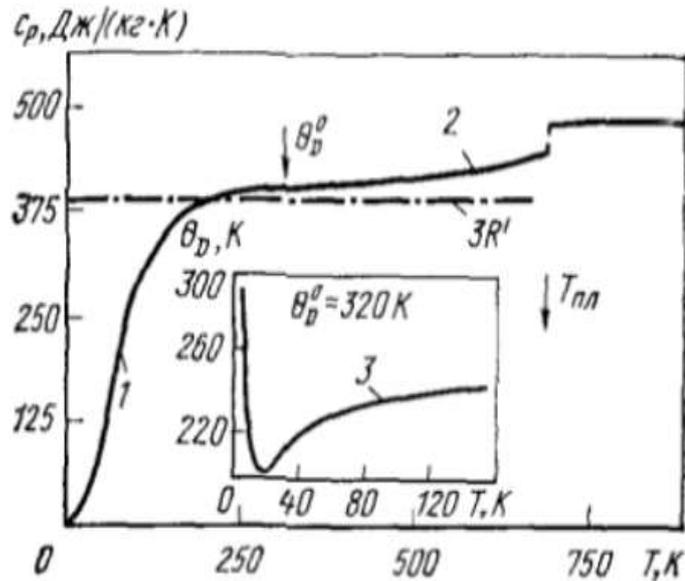


Рисунок 1.4. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) цинка: 1-[19]; 2-[218]; 3-данные о температуры Дебая (θ_D) [14].

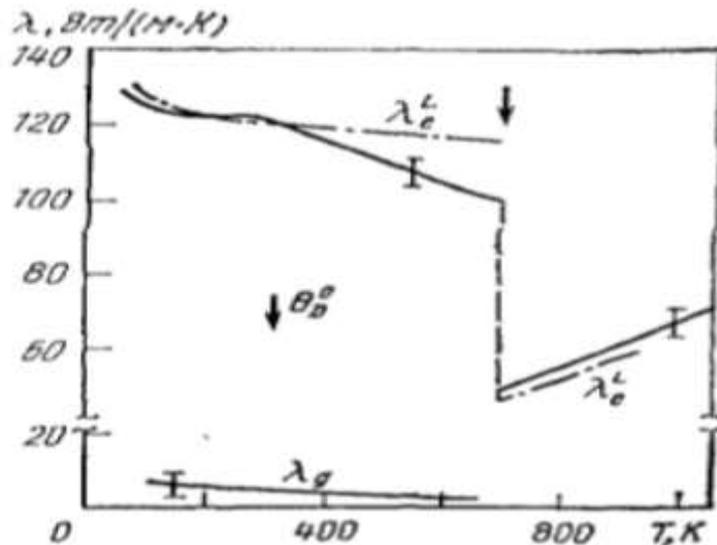


Рисунок 1.5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) цинка [29]; λ_g –растет [18].

Теплофизические свойства алюминия. При нормальном давлении до $T_{пл} = 933,61\text{K}$ [21] алюминий имеет г.ц.к. структуру решетки с периодом $a=0,40496$ нм при 298K [22]. Температурная зависимость ТКЛР алюминия носит обычный для металлов характер с сильной нелинейностью θD и более слабым ростом выше нее. При приближении к температуре плавления вновь наблюдается небольшое возрастание α [14, 21].

Таблица 1.3

Теплофизические свойства алюминия [18, 21-24]

T, K	d, г/см ³	c_p , Дж/(кг·К)	$a \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀
50	-	-	358	1350	0,0478/0,0476	-
100	2,725	483,6	228	300,4/302	0,442/0,440	-
200	2,715	800,2	109	236,8/237	1,587/1,584	0,77
300	2,697	903,7	93,8	235,9/237	2,733/2,733	0,88
400	2,675	951,3	93,6	238,2/240	3,866/3,875	0,94
500	2,665	991,8	88,8	234,7/236	4,995/5,020	0,96
600	2,652	1036,7	83,7	230,1/230	6,130/6,122	0,95
700	2,626	1090,2	78,4	224,4	7,350/7,322	0,96
800	2,595	1153,8	73,6	220,4	8,700/8,614	0,97
900	2,560	1228,2	69,2	217,60	10,18/10,005	0,99
933,61 _s	2,550	1255,8	68,0	217,7	10,74/10,565	1,0
933,61 _l	2,368	1176,7	35,2	98,1	-24,77	1,06
1000	2,350	1176,7	36,4	100,6	-25,88	1,06
1200	2,290	1176,7	39,5	106,4	-28,95	1,04
1400	-	1176,7	42,4	-	-31,77	-
1600	-	1176,7	44,8	-	-34,40	-
1800	-	1176,7	46,8	-	-36,93	-

Приведенные в таблице 1.3 данные [23] относятся к алюминию чистотой 99,999% и характеризуются погрешностью в 1% ниже 400К, 2% в интервале $400\text{К} \div T_{\text{пл}}$ и 3%-в жидком состоянии металла.

Сведения о теплоемкости алюминия [14, 21] приведены на рисунке 1.6 и в таблице 1.3. Пересекая в области θ_D^0 классическое значение $3R$, теплоёмкость несколько сильнее, чем у предыдущих подгрупп, растет при приближении температуры к точке плавления, далее имеет небольшой скачок и $C_p/3R = 1,23$. Коэффициент электронной теплоемкости алюминия $\gamma_e = 1,35$ мДж/(моль·К²) [12].

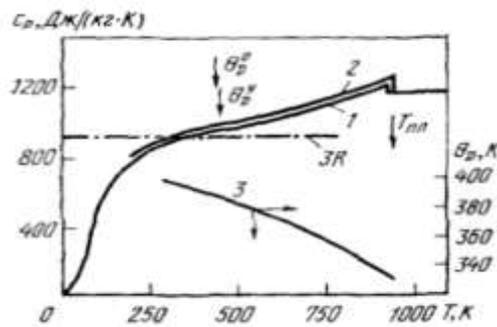


Рисунок 1.6. Температурная зависимость удельной теплоемкости (c_p) алюминия: 1-[17]; 2-[25]; 3-данные [13] о температуре Дебая (θ_D).

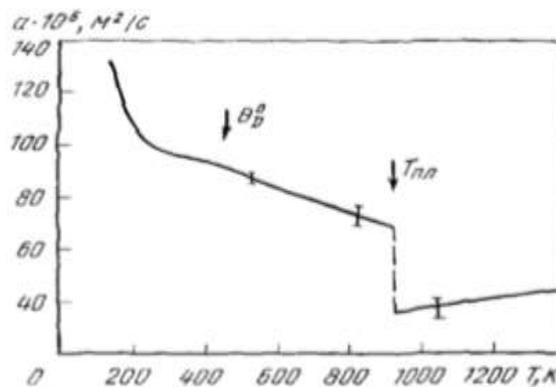


Рисунок 1.7. Температурная зависимость коэффициента температуропроводности (α) алюминия [27].

Коэффициент температуропроводности алюминия имеет высокие абсолютные значения и характеризуется отрицательным температурным коэффициентом для твердого состояния выше 150К и положительным-в

жидкой фазе. Приведенные на рисунке 1.7 данные относятся к металлу с относительным остаточным сопротивлением $r = 1600$ и характеризуются погрешностью 4% в интервале температур 700-900 К и 8% - за его пределами [27].

Теплофизические свойства меди. Медь при атмосферном давлении имеет г.ц.к. структуру до $T_{пл}=1357,6$ К с периодом $a=0,36147$ нм при 293 К. Высокотемпературные значения плотности меди были получены авторами [28, 29] расчетными путем. За начальное значение плотности при 300К были взяты $d_0 = 8,933$ нм. На рисунке 1.8 и в таблице 1.4 представлены сведения о теплоемкости меди, исследованной достаточно хорошо и обобщенной в справочниках [17, 25, 30]. Отметим, что новые данные [30] отличаются от приведенных в таблице 1.4 результатов [31] не более, чем на 0,01%. Как следует из рисунка 1.8, зависимость $C_p(T)$ насыщается выше θ_D^0 , небольшой (~30%) рост C_p выше $3\theta_D^0$ обусловлен в основном ангармонизмом ($C_p - C_v$) (согласно расчетам [17] C_p/C_v вблизи точки плавления достигает 20%). При плавлении теплоемкость меди уменьшается скачком примерно на 2% и в жидком состоянии не зависит от температуры. В целом погрешность приводимых значений теплоемкости меди при температурах выше 300К составляет не более 2%, а в интервале 50-300К- не более 1%. Коэффициент электронной теплоемкости меди $\gamma_e = 0,688$ мДж/(моль·К²) [14].

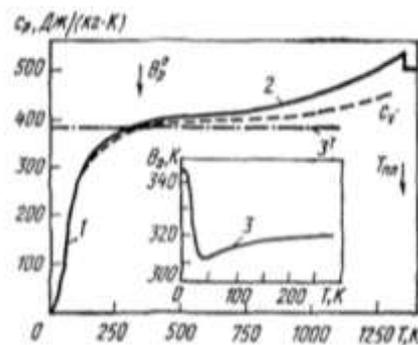


Рисунок 1.8. Температурная зависимость удельной теплоемкости (c_p) меди:

1-[34]; 2-[35]; c_v - расчет [30]; 3-температура Дебая [36].

Сведения о коэффициенте температуропроводности меди приведены в таблице 1.4. Температуропроводность быстро уменьшается с повышением

температуры (в 1,5 раза от 300К до 1300К) и далее скачком в 75% при плавлении. В жидкой фазе, возможно, имеет некоторый рост $\alpha(T)$, что требует дополнительных исследований. Поскольку данные в таблицы 1.4, связаны термодинамическим равенством $\lambda = \alpha \rho d$, то погрешность приведенных значений, α близка к таковой для λ и не превышает 3% ниже 100К, а в интервале 1000-1300 К ~5%.

Таблица 1.4

Теплофизические свойства меди [17, 18, 28-30, 32]

T, К	d, г/см ³	c _p , Дж/(кг·К)	α·10 ⁶ , м ² /с	λ,		ρ·10 ⁸ , Ом·м	L/L ₀ = λ/λ _g	C _p /C _v
				Вт/(м·К)				
50	-	-	-	1250	-	0,0518	-	1,001
100	-	-	-	482	-	0,348	-	1,005
200	-	-	130	413	-	1,048	-	1,01
300	8,933	385,0	117	101,9	401	1,725	0,945	1,02
400	8,870	397,7	111	391,5	393	2,402	0,961	1,04
500	8,628	408,0	107	385,4	386	3,090	0,976	1,05
600	8,779	416,9	103	376,9	379	3,792	0,976	1,06
700	8,728	425,1	99,7	369,7	373	4,514	0,976	1,08
800	8,656	432,9	96,3	360,8	366	5,262	0,973	1,09
900	8,622	441,7	93,3	355,3	359	6,041	0,979	1,11
1000	8,567	451,4	90,3	349,2	352	6,858	0,979	1,13
1100	8,509	464,3	85,5	337,6	346	7,717	0,972	1,15
1200	8,451	480,8	80,6	327,5	339	8,626	0,970	1,18
1300	8,394	506,5	75,8	322,1	332	9,592	0,972	1,20
1357,6 _s	8,361	525,2	72,3	317	-	10,171	0,972	-
1357,6 _l	8,00	513,9	41,2	175	-	21,01	1,08	-
1400	7,98	513,9	42,7	175	-	21,43	1,08	-
1600	7,96	513,9	15,2	184	-	23,42	1,1	-

Температурная зависимость коэффициента теплопроводности меди приведена на рисунке 1.9. Погрешность приведенных значений 3-5% [33]. На том же рисунке показана фоновая составляющая меди, рассчитанная в работе [24].

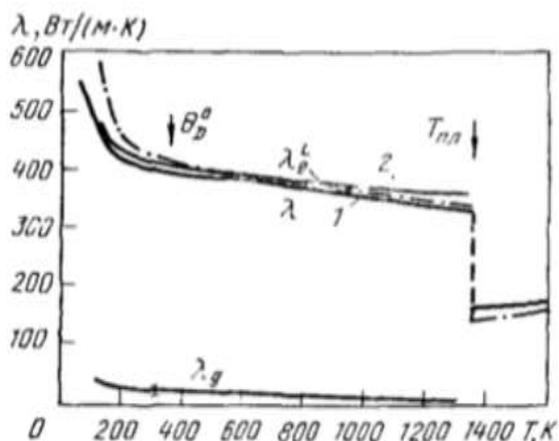


Рисунок 1.9. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности (λ) меди: 1-[33]; 2-[24]; λ_g -расчеты [37].

Теплофизические свойства свинца. Свинец при нормальном давлении вплоть до $T_{пл}=600,652$ К имеет г. ц. к. структуру решетки с периодом при 298 К $a=0,49502$ нм [27, 38]. Температурный коэффициент линейного расширения свинца насыщается выше Θ_D^0 , и выше $2\Theta_D^0 = 900$ К уже слабо зависит от температуры, что свойственно нормальным металлам. Плотность свинца, рассчитанная по данным [16] и [14], приведена в таблице 1.5.

Теплоемкость свинца, имея обычную для простых металлов температурную зависимость (рисунок 1.10), пересекает классическое значение $3R$ в области Θ_D^0 . Она с повышением температуры вследствие влияния ангармонического и электронного вкладов лишь слабо и приблизительно линейно возрастает, а вблизи точки плавления достигает значения $1.21 \cdot 3R$. При плавлении теплоемкость может увеличиваться скачком еще на 3%, но с повышением температуры при жидком состоянии

свинца она уменьшается. Коэффициент электронной теплоемкости свинца $\gamma_e=3,13$ мДж/(моль·К²) [20].

Таблица 1.5

Теплофизические свойства свинца [16-18, 24, 25, 27, 34, 39-41]

Т, К	d, г/см ³	C _p Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^8$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)			$\rho \cdot 10^8$, Ом·м	L/L ₀	S·10 ⁶ , В/К
				1	2	3			
50	-	103	35,7	-	43,6	-	2,88	-	-
100	11,531	116,8	29,1	39,2	39,7	38,70	6,349	1,09	-0,583
200	11,435	123,2	24,3	36,5	36,7	36,22	13,639	1,04	-0,834
300	11,340	127,5	24,3	35,1	35,3	34,54	21,350	1,02	-1,047
400	11,245	132,8	22,8	34,1	34,0	33,00	29,842	1,03	-
500	11,152	137,6	21,5	32,9	32,8		38,33	1,03	-
600	11,059	142,1	20,1	31,6	31,4		47,93	1,03	-
600,652 _s	11,058	142,2	20,1	31,6	31,4		47,95	1,03	-
600,652 ₁	10,686	146,4	9,90	15,5	-		93,6	0,99	-
800	10,430	143,3	12,7	19,0	-		102,9	0,99	-
1000	10,198	140,1	15,0	21,4	-		112,2	1,0	-

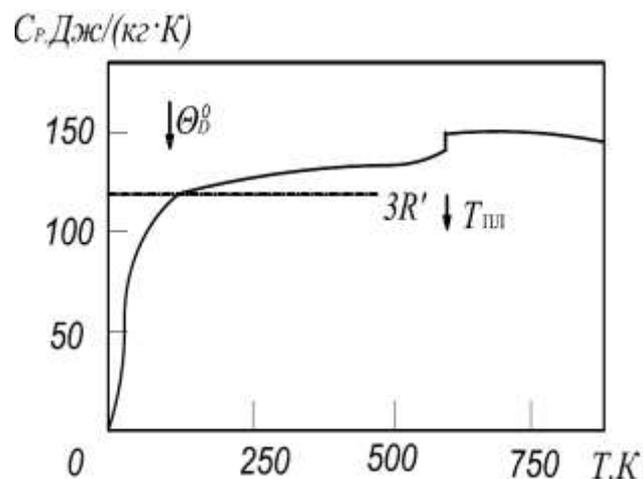


Рисунок 1.10. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p)

свинца: 1 - [42]; 2 - [25]

Значение погрешности измерения 0,4%; в жидком состоянии у свинца погрешность ~5%. Температуропроводность свинца в твёрдой фазе имеет отрицательный температурный коэффициент, а в жидкой положительный. Погрешность приведенных в работе [27] данных 5% при средних температурах, около 8%- вблизи точки плавления в твёрдом состоянии и около 15%- в жидком. Эти данные характерны высокочистому (99,99%) металлу [27].

Теплофизические свойства лития. По сравнению с другими металлами литий имеет наименьшую плотность и наибольшую высокую массовую удельную теплоемкость (3390 Дж/(кг·град.) при обычных температурах. При нагревании теплоемкость твердого лития увеличивается. Удельная теплоемкость лития не изменяется при плавлении, что характерно и для жидкого лития (рисунок 1.11) [43, 44].

В ряду щелочных металлов литий имеет относительно среднюю величину теплопроводности, он имеет больший коэффициент теплопроводности по сравнению с калием и менее теплопроводный, чем натрий. При комнатной температуре теплопроводность лития составляет величину 85 Вт/(м·град.), она снижается при нагревании и становится равной 42,8 Вт/(м·град.) по достижении температуры плавления. В таблице 1.6. приведены теплофизические свойства особо чистого лития [43, 44].

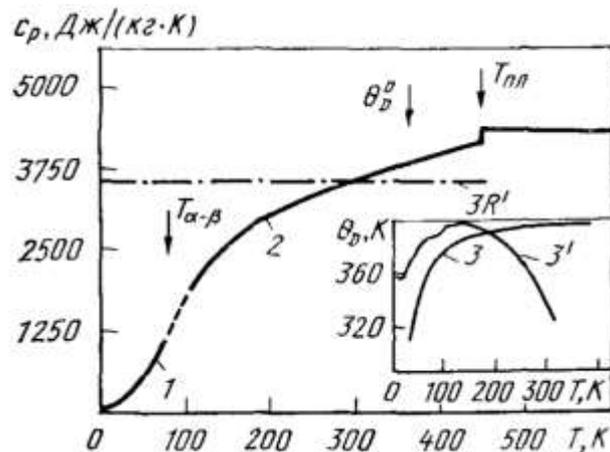


Рисунок 1.11. Температурная зависимость удельной теплоемкости лития: 1 - [14]; 2-[25], на вставке-расчетные (3) и «экспериментальные» (3) данные [36].

Теплофизические свойства лития [18, 25, 39, 44]

T, К	d, г/см ³	Ср, Дж/(кг· К)	a·10 ⁶ , м ² /с	λ, Вт/(м· К)	ρ·10 ³ , Ом·м	L/L ₀
50	0,542	-	713	-	0,162	-
100	0,540	1868,6	104	104,9	1,73	0,74
200	0,537	3104,7	55,3	92,2	5,71	1,07
300	0,5368	3584,6	45,4	86,7	9,55	1,12
400	0,5279	3974,1	38,2	78,9	33,40	1,08
500	0,5229	4288,9 * ¹	34,2 * ¹	75,2 * ¹	15,46 * ¹	1,04 * ¹
600	0,5134	4376,1 * ¹	19,2 * ¹	42,8 * ¹	24,92 * ¹	0,96 * ¹
700	0,5136	4332,4	20,3	44,4	26,33	0,95
800	0,5034	4262,2	22,7	47,9	29,34	0,96
900	0,4830	4180,5	27,1	54,4	34,71	0,96
1000	0,4626	4148,5	31,1	59,9	39,69	0,97
1200	0,4422	4154,3	34,7	64,9	44,61	0,99
1500	0,4115	4226,1	39,6	69,0	53,16	1,00

С повышением температуры для твердого лития и других щелочных металлов наблюдается быстрое уменьшение теплопроводности. При комнатной температуре теплопроводность лития составляет около $45 \cdot 10^{-6}$ м²/с. При нагревании также уменьшается теплопроводность лития в жидком состоянии [25].

Теплофизические свойства натрия. Натрий-химический элемент первой группы с атомным номером 11 в периодической системе элементов, при нормальных условиях – серебристо-белый металл, пластичен, свежий срез натрия блестит, мягок и легко режется ножом. Теплофизические свойства жидкого натрия в зависимости от температуры [25, 27, 44, 45] представлены в таблице 1.7 и на рисунке 1.12.

Теплопроводность натрия уменьшается при повышении температуры (таблица 1.7). Натрий в жидком состоянии наиболее теплопроводный. Теплопроводность жидкого натрия имеет величину 60-86 Вт/(м·град). По

сравнению с другими жидкими металлами натрий обладает высокой теплопроводностью [27, 44].

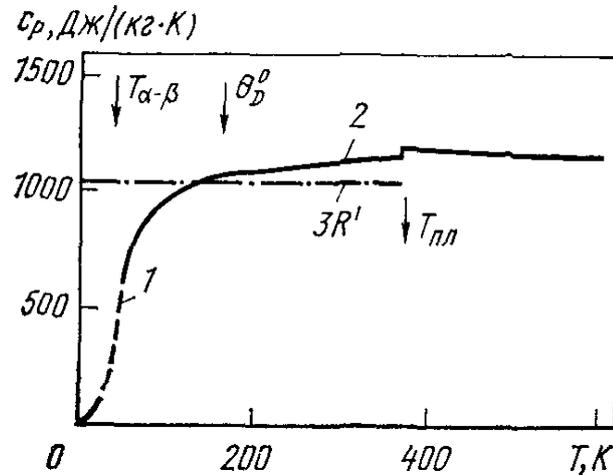


Рисунок 1.12. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) натрия: 1 - [34]; 2 - [25].

Таблица 1.7

Теплофизические свойства натрия [18, 24, 25, 39, 44]

T, К	d, г/см ³	C_p , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м·К)	$\rho \cdot 10^3$, Ом·м	L/L ₀
50	-	-	232	-	0,300	0,387
100	0,99	976,9	139	134,4	1,158	0,636
200	0,986	1130,9	129	143,8	2,89	0,849
300	0,9669	1229,3	118	140,3	4,93	0,942
371 _s	0,9516	1370,6	104	135,0	6,37	0,949
371 _l	0,9277	1383,2	68,8	84,4	9,38	0,91
400	0,9208	1371,6	68,8	86,9	10,50	0,93
500	0,8970	1333,6	68,4	81,8	14,36	0,961
600	0,8732	1301,5	67,6	76,8	18,56	0,97
800	0,8256	1260,3	64,6	67,2	28,4	0,97
1000	0,7780	1252,7	59,7	58,2	40,7	0,97

Теплофизические свойства калия. Калий очень мягкий металл, который легко разрезать обычным ножом. Его твердость по Бринеллю составляет 400 нв/м² (или 0,04 кгс/мм²). Он имеет объемно - центрированную кубическую кристаллическую решетку ($\gamma=5,33 \text{ \AA}^0$). Его плотность составляет 0,862 г/см³ (20 °С). Вещество начинает плавиться при температуре 63,55 °С,

закипать - при 760 °С. Имеет коэффициент термического расширения, который равняется $8,33 \cdot 10^{-5}$ (0-50 °С). Его удельная теплоемкость при температуре 20 °С составляет 741,2 Дж/(кг·К) или же 0,177 кал/(г·°С). При той же температуре имеет удельное электросопротивление, равное $7,118 \cdot 10^{-8}$ Ом·м. Температурный коэффициент электросопротивления металла составляет $5,8 \cdot 10^{-15}$. Калий образует кристаллы кубической сингонии, пространственная группа $I m\bar{3}m$, параметры ячейки $a = 0,5247$ нм, $Z = 2$ [27, 44].

В таблице 1.8 и на рисунке 1.13 представлены теплофизические свойства жидкого калия в зависимости от температуры. За исключением натрия и калия, теплопроводность которых имеет обратную зависимость, теплопроводность жидких металлов увеличивается при повышении их температуры. Натрий - наиболее теплопроводный жидкий металл, с теплопроводностью 60-86 Вт/(м·град.). По сравнению с другими жидкими металлами щелочные металлы (литий, натрий и калий) обладают высокой теплопроводностью.

Таблица 1.8

Теплофизические свойства калия [18, 24, 25, 39, 44]

T, К	d, г/см ³	C _p , Дж/(кг· К)	$\alpha \cdot 10^6$, м ² /с	λ , Вт/(м· К)	$\rho \cdot 10^3$, Ом·м	L/L ₀
50	0,887	-	229	-	0,689	-
100	0,883	630,5	188	104,7	1,79	0,77
200	0,874	685,9	172	103,1	4,26	0,91
300	0,8574	758,9	157	102,1	7,47	1,04
336,86 _s	0,8500	821,8	141	98,4	8,65	1,03
336,86 _l	0,8285	821,7	81,2	55,3	13,4	0,90
400	0,8137	806,9	80,0	52,5	17,2	0,92
500	0,7904	786,3	77,5	48,1	22,9	0,90
600	0,7669	771,3	74,8	44,3	29,6	0,89
800	0,7196	763,2	68,0	37,4	46,2	0,88
1000	0,6716	785,9	60,3	31,8	67,9	0,88

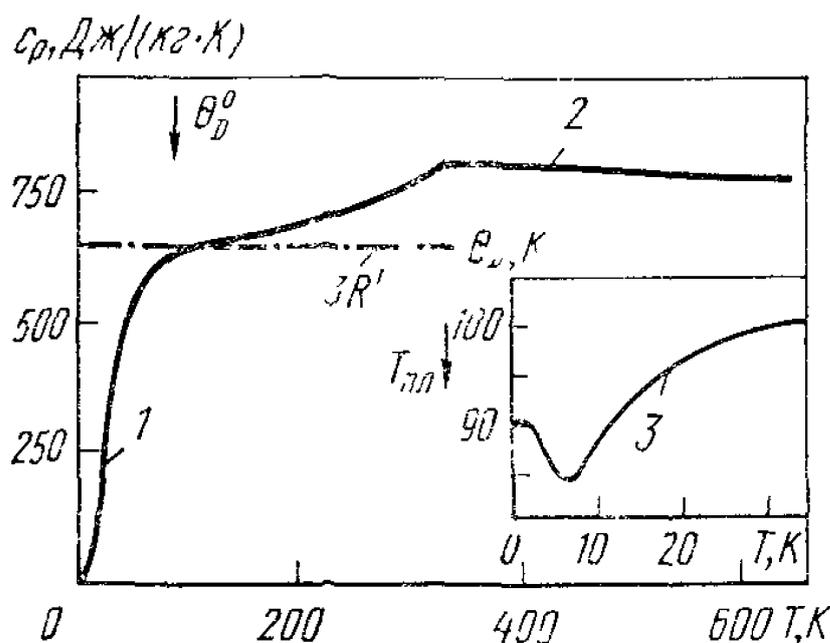


Рисунок 1.13. Температурная зависимость удельной теплоемкости (C_p) калия: 1 -[34]; 2 -[25]; 3 – температура Дебая [36]

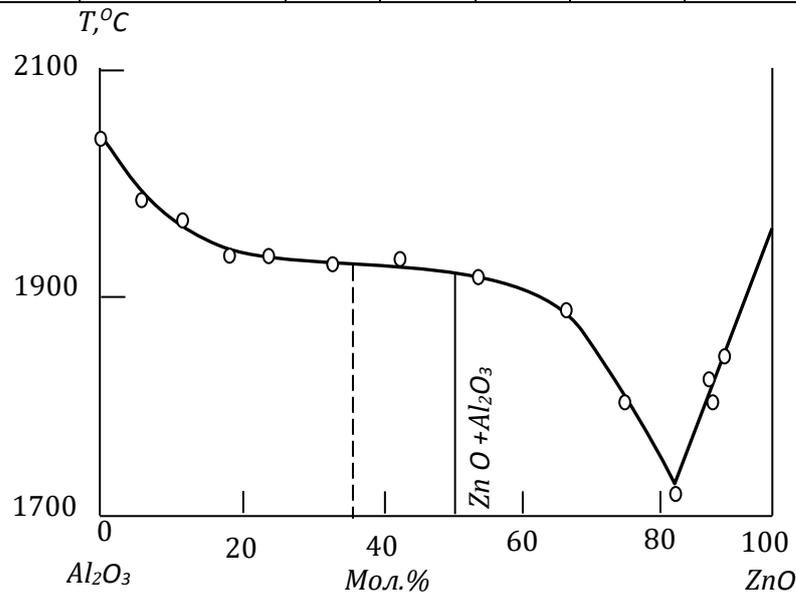
1.3. Структурные составляющие и фазы в оксидных пленках на основе цинк-алюминиевых сплавов

Система $ZnO-Al_2O_3$ является частной системой более сложных систем, имеющих значение для металлургии цинка [46], латуни, шлаки и огнеупоры (таблица 1.9). Ориентировочная диаграмма системы $ZnO-Al_2O_3$ представленная на рисунке 1.14, заимствована нами из справочника [47].

При разложении в интервале температур 750-1200 °С нестехиометрической шпинели обнаружены соединения, богатые глиноземом: $4ZnO \cdot 11Al_2O_3$ с гексагональной структурой ($a=5.678$, $c=13.72$ Å) и $6ZnO \cdot 94Al_2O_3$, которые кристаллизуются в моноклинной сингонии ($a=9.30$, $b=5.63$, $c=12.10$ Å, $\beta=100^\circ49$), а также для составов с соотношением $Al_2O_3:ZnO > 99$ обнаружена Θ - фаза, представленная моноклинной сингонией ($a=5.62$, $b=2.91$, $c=11.78$ Å, $\beta=104^\circ09$).

Кристаллические фазы в системе ZnO-Al₂O₃ [47]

Соединение	Плотность, г/см ³	Форма кристаллов	Nq	Np	2Vo°	Двупреломление	Оптический знак	Цвет	Слайность	Погасание
ZnO	5.53-5.7	Призмы гексагональные	2.02	2.00	0	0.016	+	Красный	120 (0.001)	Прямое
ZnO · Al ₂ O ₃	4.58	Кубическая система, октаэдры	1.80	-	-	-	-	-	(Ш)	-

Рисунок 1.14. Диаграмма состояния системы ZnO-Al₂O₃ [47]

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

Сведения о влиянии легирующих добавок на электрохимическое поведение цинка ограничены. Однако имеется достаточное сведения о

свойствах различных марок цинка и его сплавов, которые позволяют прогнозировать, их поведение в коррозионном процессе. Основными примесями цинка являются свинец, железо, кадмий, медь, олово, мышьяк. Суммарное содержание примесей составляет от 0.003 до 2.5%. Среди указанных примесей медь и железо при повышенных содержаниях способствуют повышению скорости коррозии цинка в 2-2,5 раза в средах, содержащих ионы Cl^- и SO_4^{2-} [2, 11, 48].

Результаты многолетних исследований по использованию цинка в различных отраслях промышленности при многообразии агрессивных сред и условий их коррозионного воздействия дают возможность сделать ряд обобщений, важных для практики [49-52].

Как отмечалось выше, атмосфера воздуха не является сильной агрессивной средой. Однако и здесь чистота цинка влияет на скорость коррозии. В мало агрессивных средах с ростом концентрации примесей в цинке наблюдается повышение скорости коррозии последовательно до 2,0 раз. В средах с повышенной агрессивностью чистота цинка в вопросах его стойкости против коррозии не играет главную роль, а в некоторых случаях скорость коррозии растёт по мере увеличения чистоты цинка приблизительно на порядок [49-52].

Коррозионная стойкость цинка различной марки в морской и пресной воде почти одинаковы и немного ниже атмосферного. Легирующие элементы по-разному влияют на сопротивление цинка к коррозии. В атмосферной среде элементы, обладающие положительным потенциалом (катодные металлы), чем цинк снижают скорость коррозии [53].

Это объясняется тем, что при контакте катодный металл-цинк коррозия протекает быстрее на металлическом цинке, и формирование защитной пленки происходит мгновенно. Пленка при мгновенном образовании обладает достаточной плотностью, без дефектов структуры и тем самым с высокими защитными свойствами [53].

Вышеизложенные относятся при протекании коррозии в нейтральных средах. В средах содержащих активных ионов в растворах кислот и щелочей защитная пленка не предохраняет от коррозии. В таких условиях катодные добавки (Fe, Pb, Cu и др.) ускоряют коррозию цинка, а анодные (Al, Mg и др.) растворяются избирательно [53-56].

Как правило легирующие элементы, относящиеся к катодным компонентам сплава, накапливаются на поверхности, вызывая язву. В этом случае при не формировании защитной пленки, ток коррозии увеличивается, и коррозия цинка с течением времени усиливается. Не менее важным, при создании новых сплавов наряду с повышением прочности и технологичности является повышения коррозионной стойкости путем, легирования металлами способствующие этому [53-56].

В основном повышение достигается введением катодных металлов - Pb, Cu, Cd, концентрация которых составляет до 1%. Анодные элементы, Al и Mg концентрация которых составляет 0.01-0.05%, вводятся с катодными добавками. Зависимость анодного потенциала сплавов алюминия с цинком от температуры отжига и состава, в растворе электролита NaCl, приведена на рисунке 1.15.

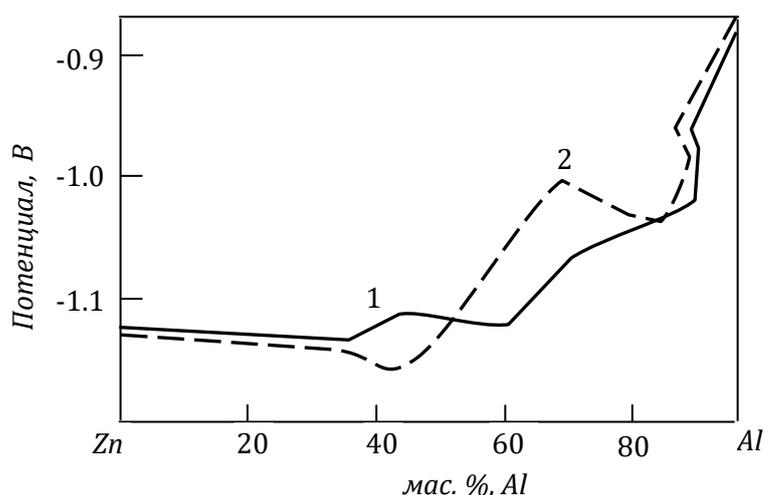


Рисунок 1.15. Зависимость анодного потенциала сплавов алюминия с цинком от температуры отжига и состава, в растворе электролита NaCl:

1- отожжен при 375°C; 2- при 200°C [49].

Присутствия 1% Zn в алюминии достаточно, чтобы чистый алюминий стал катодом по отношению к этому сплаву. Сплавы систем Al-Zn подвергаются межкристаллитной коррозии. Сплавы с повышенным содержанием цинка склонны к коррозии под напряжением [57-60].

Авторы [60] изучали коррозионную стойкость сплавов алюминий с цинком в среде 0.8 N и 2 N растворах HCl и NaOH соответственно. Полученные ими данные об изменении с составом коррозионной стойкости алюминиево-цинковых сплавов представлены в виде кривых линий на рисунке 1.16.

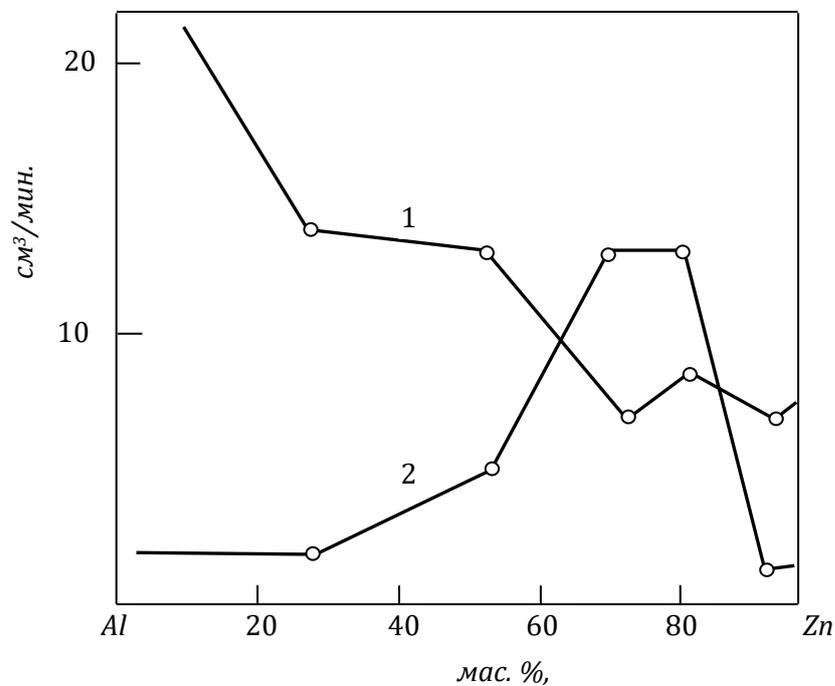


Рисунок 1.16 . Коррозионная стойкость алюминиево-цинковых сплавов в 0.8N растворе HCl (кривая 1) и в 2N растворе NaOH (кривая 2) [60].

Показателем интенсивности коррозии является количество выделившегося водорода. Подвергнутые испытанию сплавы являлись отоженными в водороде при 220°C в течение 12 часов. Одинаковые сплавы эвтектического и около эвтектического составов являются самыми коррозионностойкими в исследованных средах. В растворе HCl сплавы, содержащие до 75% цинка, характеризуются повышенными коррозионными

свойствами. Самым коррозионностойким сплавом является сплав на основе цинка с содержанием его около 95%.

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

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

Цинк наиболее часто используется в электрохимических производствах металлопокрытий. До 40% от мировых запасов цинка расходуется для защиты металлоконструкций от коррозии. Цинковые покрытия относятся к анодным и защищают стальные поверхности электрохимически. В атмосферных условиях поверхность цинка тускнеет вследствие образования тонкого слоя окиси, защищающего металл от дальнейшего окисления [56, 58].

В работе [61] сообщаются об особенностях получения и преимуществах использования электрохимических покрытий сплавами цинка с молибденом и оловом. Исследованы особенности нанесения покрытий Zn-Mo и Zn-Sn сплавами и сплавами на основе каждого из этих металлов. Выявлено, что такие покрытия обладают преимуществами по сравнению с покрытиями, образованными только одним из металлов. Показана эффективность их использования в атмосферных условиях повышенной

жесткости (морские среды, приморские зоны, тропики и другие факторы внешней среды). Известно, что введение небольшого количества молибдена в состав цинкового покрытия в процессе электролиза даёт возможность получать покрытия Zn-Mo сплавами, которые отличаются более высокой защитной способностью, чем цинковые покрытия [62].

Защитные покрытия на основе цинка являются наиболее распространенными. Для увеличения коррозионной стойкости покрытий, улучшения их внешнего вида, усиления технологических и механических свойств покрытий из цинка наиболее часто используется алюминий. Стойкость покрытия повышает кадмий ($< 0.2\%$). Для улучшения внешнего вида покрытия вводят олово ($< 1\%$); как кадмий, оно играет такую же роль. Блестящие покрытия получают при одновременном введении в расплав алюминия и олова. При использовании тройной композиции (Zn+Al+Sn) проявляется высокая анодная активность, что позволяет применять данную композицию в природных средах для эффективного протекторного действия [53, 56].

Цинковые покрытия, легированные редкими элементами, получают в настоящее время все более широкое применение [52]. Их незначительное содержание (0.001-0.01%) позволяет существенно повысить коррозионную стойкость цинковых покрытий и улучшить их механические свойства. Добавки теллура, рения, церия усиливают пластичность покрытий - уменьшают скорость коррозии при 20-80°C в 1.5-2.0 раза цинкового покрытия в потоке морской воды (1.5-3.0 м/с), а также снижают растрескиваемость оцинкованных изделий при растяжении и сжатии в процессе изгиба (рисунок 1.17). Такое же влияние оказывают добавки 0.1 % Се и 0.001% В. Коррозионная стойкость покрытия с увеличением температуры от 20 до 80°C снижается примерно в 1.5 раза. Коррозионная стойкость легированных редкоземельными элементами цинковых покрытий сохраняется высокой при увеличении скорости потока среды [2].

При добавлении в цинковый сплав 0.001% Te, 0.01% Re или 0.1% Ce отмечаются высокие значения коррозионной стойкости сплавов. Также коррозионную стойкость эффективно повышают добавки рения, несколько меньше - церия и бора [2].

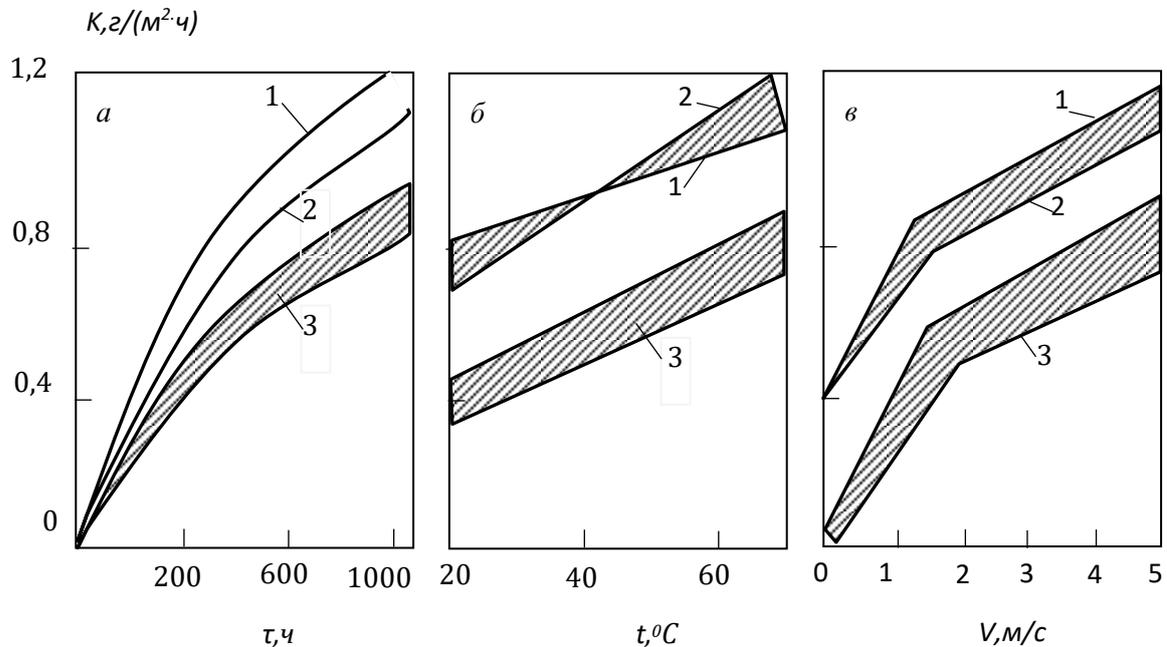


Рисунок 1.17. Влияние длительности испытаний (а), температуры (б) и скорости потока морской воды (в) на скорость коррозии покрытия (к), полученного в расплавах: 1-цинк неотожженный; 2-цинк отожженный; 3 - цинк с редкими элементами (0,001-0,01 % Te, Ce, Re и B) [2].

Легирование редкими элементами сдвигает потенциал покрытия в целом в положительную сторону (рисунок 1.18а). В данном случае разница в потенциалах фазовых составляющих уравновешена, при котором покрытие проявляет протекторные (анодные) свойства. В условиях анодной поляризации (рисунок 1.18б) тестируемость легированных редкоземельными элементами покрытий, выше, чем у обычного цинка, что приводит к обнажению стальной подложки. Отмечается, что скорость разрушения нелегированного цинка примерно в два раза выше, чем покрытий из рассмотренных сплавов [2].

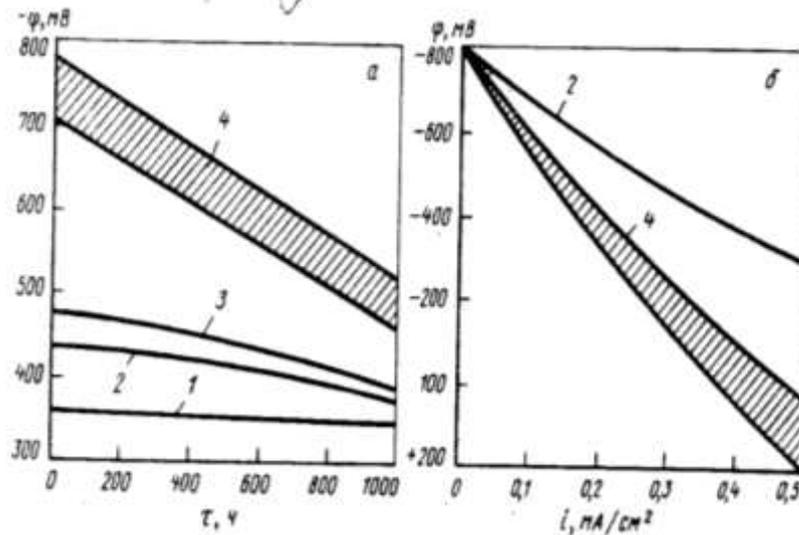


Рисунок 1.18. Влияние длительности испытания (а) и анодной плотности тока (б) на потенциалы: 1- стали 10; 2 - цинкового покрытия, полученного в расплаве цинка неотожженного; 3 - то же, отожженного; 4 - цинка с редкоземельными элементами [2].

Покрyтия, стойкие к любым атмосферным явлениям, создаются на основе сплавов цинка и алюминия ($Zn/Al15$, $Zn/Al5$), что можно объяснить быстрым заполнением пор изделий продуктами коррозии цинка. Контакт цинка и алюминия безопасен, следовательно, цинк при растворении защищает алюминий электрохимически. Также широкое применение находят покрытия из алюминия с цинком для защиты от газовой коррозии стали и железа (рисунок 1.19) [56].

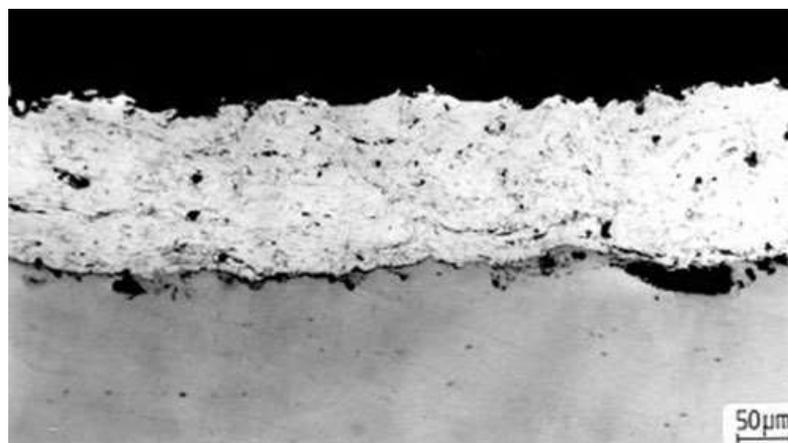


Рисунок 1.19. Цинк-алюминиевое покрытие [2].

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

1.5. Заключение по обзору литературы и постановка задачи

В современном мире при разработке новых защитных покрытий и конструкционных материалов, предназначенных для работы в особо жестких условиях, встает задача повышения их анодной устойчивости и придания им коррозионной стойкости, практическое решение, которой связано с уровнем знаний в области физической химии. Так как, вследствие физико-химического взаимодействия защитных покрытий и металлических материалов в кислой, нейтральной и щелочной средах изменяются их свойства. Это взаимодействие ведет к частичному или полному разрушению защитного слоя металлических покрытий, изделий, конструкций и сооружений. Поэтому, цинк-алюминиевые сплавы являются основой многих защитных покрытий и коррозионностойких сплавов.

Обзор литературы по данному вопросу показывает, что подобные физико-химические исследования проведены с участием чистых металлов. Однако, анализ литературы и поиск в сети интернета свидетельствует об отсутствии экспериментальных данных по физико-химическим свойствам цинка, легированного алюминием, медью, свинцом и щелочными металлами.

Широкое применение сплавов на основе цинка в различных областях промышленности требует проведения систематических исследований физико-химических свойств цинка, легированного алюминием, медью, свинцом и другими металлами. Обзор литературы свидетельствует, что

тепловые, термодинамические, кинетические и анодные свойства сплавов цинка с указанными металлами практически не изучены.

Из вышеизложенного следует, что исследование удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций, кинетики окисления и анодного поведения сплавов цинка с алюминием, медью, свинцом и щелочными металлами, которое могут применяться в качестве анодных покрытий стальных изделий и конструкций, установление закономерностей изменения их свойств, является актуальной задачей и имеет фундаментальный и прикладной характер.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ИЗМЕНЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ

2.1. Теория метода и схема установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел

Существует много методов измерения теплоемкости твердых тел. В данной работе используется метод сравнения кривых охлаждения исследуемого образца с эталоном. 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, т.е. неизвестного вещества [10].

Физические основы предлагаемого метода измерения состоят в следующем. Охлаждение образцов обусловлено тремя механизмами теплопередачи – теплопроводностью окружающей среды, конвекцией и излучением. Для первых двух процессов считается, что плотность теплового потока от нагретого тела J пропорционален разности между температурой поверхности образца T и температурой окружающей среды T_0 (закон Ньютона – Рихмана)

$$J = \alpha(T - T_0). \quad (2.1)$$

Коэффициент теплопередачи α зависит от большого количества параметров, и для него невозможно дать общую формулу. В связи с этим на практике коэффициент теплоотдачи определяется экспериментально. Тепловой поток за счет излучения имеет качественно иную зависимость от температуры (закон Стефана – Больцмана)

$$J = \sigma \varepsilon S (T^4 - T_0^4), \quad (2.2)$$

где $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/м²·К⁻⁴; ε -коэффициент поглощения; S -площадь поверхности тела. Лишь при небольшой разности температур $T - T_0$ он приближенно сводится к виду (2.1)

$$J = 4\sigma \varepsilon S T_0^3 (T - T_0). \quad (2.3)$$

Если учитывать излучение с поверхности тела в виде соотношения (2/3), то температура при охлаждении тела будет спадать по экспоненте. Действительно, уравнение теплового баланса

$$\delta Q = -J dt \quad (2.4)$$

здесь имеет вид

$$C_p^0 m \frac{dT}{dt} = -\alpha (T - T_0) ds, \quad (2.5)$$

где C_p^0 , α , m – удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи и масса тела. Его решением является

$$T(t) = (T_1 - T_0) e^{-t/\tau} + T_0, \quad (2.6)$$

где T_1 – начальная температура, $\tau = mc/\alpha$ время тепловой релаксации.

При условии выполнения всех указанных выше требований, теплоемкость материала образца определяется из измеренного по термограмме параметру релаксации τ . Ввиду того, что величина α не известна, измерения необходимо провести параллельно с эталонным образцом с известной теплоемкостью и тех же размеров. При этом условия охлаждения у них должны быть идентичными. Допуская, что коэффициент α у них одинаков, теплоемкость измеряемого материала c_x можно найти по формуле

$$C_x^0 = C_9^0 \frac{m_9 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_9}{m_x \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_x}, \quad (2.7)$$

где C_0^0 – теплоемкость эталонного материала, m_x и m_0 – массы исследуемого и эталонного образцов, τ_x и τ_0 – измеренное время тепловой релаксации для исследуемого образца и эталона, которые равны $\tau_0 = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_1$ и $\tau_x = \left(\frac{dT}{d\tau}\right)_2$.

Существует много методов измерения теплоемкости твердого тела. В данной работе используется метод сравнения кривых охлаждения эталонного и исследуемого образца. Измеряемый образец, нагретый до температуры, превышающей температуру окружающей среды, будет охлаждаться. Скорость охлаждения зависит от теплоемкости материала образца [10].

Этот метод допускает: 1) постоянство c_x , c_0 и 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 какого-либо из указанных условий нарушает экспоненциальный ход кривой охлаждения [63, 64].

Разбив термограмму на узкие интервалы температур, в которых теплоемкости и коэффициент α можно считать постоянными учет зависимости c_x и c_0 от температуры можно выполнить. При этом для каждого интервала находят свои параметры тепловой релаксации $\tau_x(T)$ и $\tau_0(T)$, которые и используются для расчета $c_x(T)$ [10].

В данной работе определены средние теплоемкости по всему измеряемому интервалу температур. Для всех образцов коэффициенты теплопередачи α предполагаются одинаковыми.

Далее строят кривые охлаждения эталона и исследуемых образцов, которые используются для определения скорости охлаждения τ_0 и τ_x . Кривая охлаждения, т.е. термограмма представляет собой зависимость температуры образца от времени при его охлаждении в неподвижном воздухе.

Схема установки для измерения теплоемкости сплавов представлена на рисунке 2.1. Электродпечь 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. Концы термопар подведены к цифровому многоканальному термометру 7, который подсоединен к компьютеру 8.

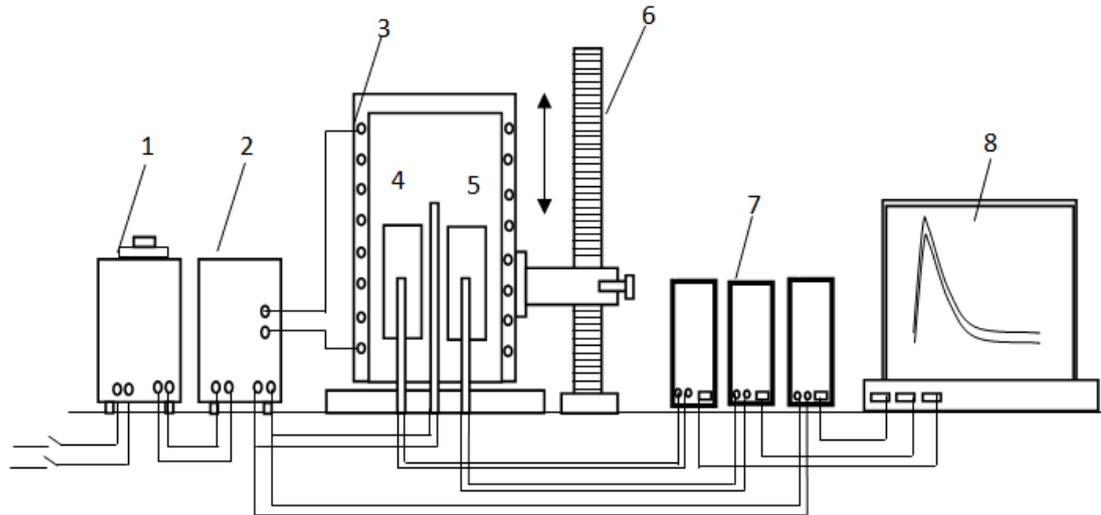


Рисунок 2.1 . Установка для определения теплоемкости твердых тел в режиме «охлаждения» [65].

Включаем электропечь через автотрансформатор 1, установив нужную температуру с помощью терморегулятора 2. По показаниям цифрового многоканального термометра 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 и записываем показания цифрового термометра на компьютере через 10 с. Охлаждаем образец и эталон ниже $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ [65-78].

Для измерения температуры использовали многоканальный цифровой термометр, который позволял прямо фиксировать результаты измерений на компьютере в виде таблиц. Точность измерения температуры составляла $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Временной интервал фиксации температуры составлял 10 секунд.

Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 40 °С до 400 °С составляла ±1%. Погрешность измерения теплоемкости по предлагаемой методике не превышает 4-6% в зависимости от температуры. Обработка результатов измерений производилось с помощью программы MS Excel. Графики строились с помощью программы Sigma Plot. Подробная методика исследования теплоемкости сплавов представлена в работах [79-90].

В данном разделе представлены результаты исследования удельной теплоемкости и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием по известной удельной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N.

2.2. Влияние добавок лития на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 [91, 92]

Сплав ЦАМСв4-1-2,5 с литием получали в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) из цинка марки Ц3 (ГОСТ 19424-97), алюминия марки А7 (ГОСТ 11069-2001), лития металлического (ГОСТ 87745-75), натрия металлического (ГОСТ 4568-95) и калия металлического (ГОСТ 3273-75) при температуре 750-800 °С. Состав полученных сплавов, которые содержали 0,05-1,0 мас.% щелочных металлов 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.

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1,2,5 с литием представлены на рисунке 2.2а и описываются уравнением вида

$$T = ae^{-b\tau} + pe^{-k\tau}, \quad (2.8)$$

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

Дифференцируя уравнение (2.8) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов сплавов

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau}. \quad (2.9)$$

Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 2.2а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.2б), которые описываются полиномами (2.8) и (2.9) определяли их коэффициенты, проведя компьютерную обработку. Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнении (2.9) для исследованных сплавов приведены в таблице 2.1.

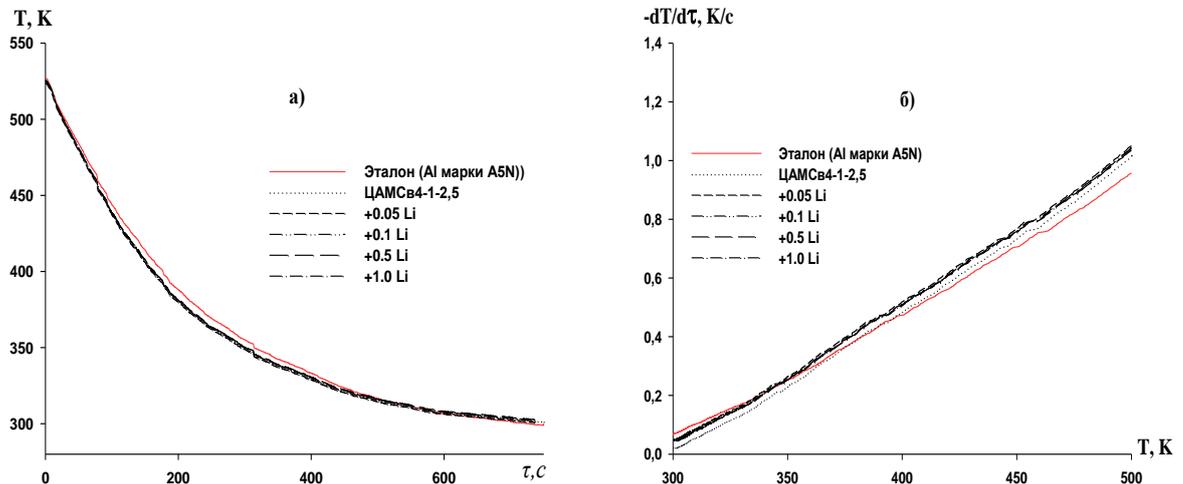


Рисунок 2.2. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения образцов (б) из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием и эталона (Al марки А5N) [91, 92].

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов из сплавов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием. Результаты расчёта показывают, что температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием и эталона (Al марки А5N) описывается уравнением типа

$$C_{P_0}^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.10)$$

Значение коэффициентов в полиноме (2.10) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot и приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.1

Значения коэффициентов в уравнении (2.9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием и эталона (Al марки А5N) [91, 92]

Содержание лития в сплаве, мас.%	$a, \text{К}$	$b \cdot 10^{-3}, \text{с}^{-1}$	$p, \text{К}$	$k \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$ab, \text{Кс}^{-1}$	$pk \cdot 10^{-2}, \text{Кс}^{-1}$
0.0	213,82	5,47	316,83	0,953	1,17	3,02
0.05	213,82	5.47	315,83	0,956	1,17	3,02
0.1	213,82	5.47	316,93	0,952	1,17	3,02
0.5	213,82	5.46	317,83	0,949	1,17	3,02
1.0	213,82	5.47	317,33	0,951	1,17	3,02
Эталон	206,29	5,14	331,07	1,466	1,06	4,85

Таблица 2.2

Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.10) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием и эталона (Al марки А5N) [91, 92]

Содержание лития в сплаве, мас.%	$a, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$	$b, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}^2)$	$c, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К}^3)$	$d \cdot 10^{-5}, \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})^4$	Коэффициент корреляции R
0.0	-1684,38	13,45	-0,03	2,32	0,99
0.05	-2358,07	18,01	-0,04	3,02	0.99
0.1	-2437,60	18,55	-0,04	3,10	0.99
0.5	-2519,98	19,14	-0,04	3,19	0.99
1.0	-2467,61	18,75	-0,04	3,12	0.99
Эталон	693,77	0,99	-0,00	3,13	1.00

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены на рисунке 2.3а и в

таблице 2.3. Из таблицы видно, что теплоемкость сплавов от температуры и от содержания лития увеличивается [91, 92].

Таблица 2.3

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием и эталона (Al марки А5N) [91, 92]

Содержание лития в сплаве, мас.%	Т.К				
	300	350	400	450	500
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
0.05	250,06	326,52	361,04	376,25	394,82
0.1	255,47	335,94	373,16	390,38	410,85
0.5	257,38	339,39	376,37	392,25	410,96
1.0	259,18	341,68	380,51	399,14	421,04
Эталон	903,82	927,44	949,56	970,83	991,92

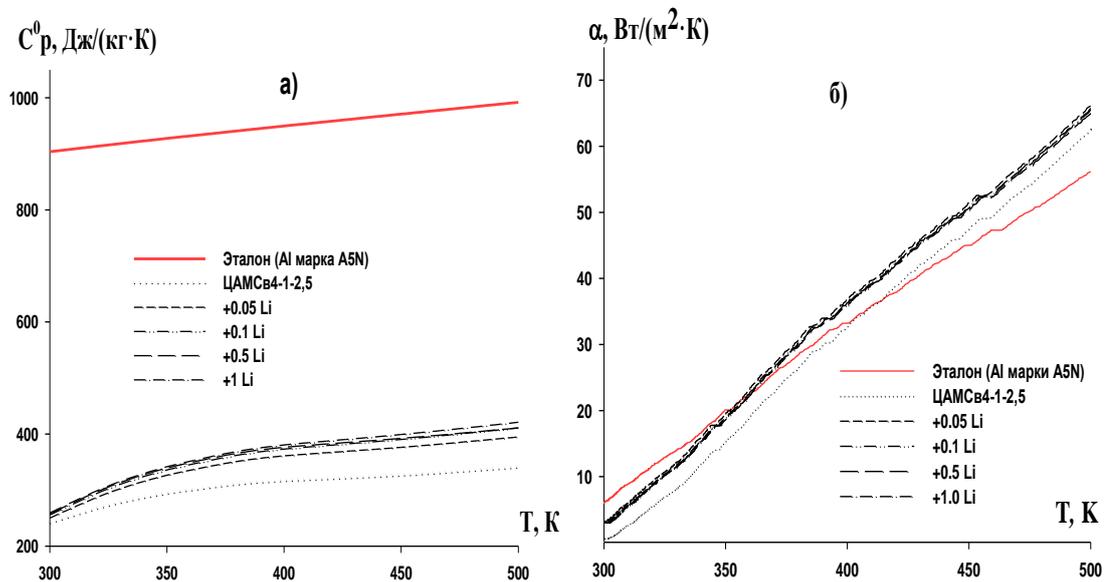


Рисунок 2.3. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием и эталона (Al марки А5N) [91, 92].

Используя вычисленные данные по теплоемкости цинкового сплава

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

$$\alpha = \frac{C_{pm}^0 \frac{dT}{d\tau}}{(T - T_0) \cdot S}. \quad (2.11)$$

Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 2.36).

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов по (2.12)-(2.14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10):

$$[H^0(T) - H^0(T_0)] = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4); \quad (2.12)$$

$$[S^0(T) - S^0(T_0)] = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3); \quad (2.13)$$

$$[G^0(T) - G^0(T_0)] = [H^0(T) - H^0(T_0)] - T[S^0(T) - S^0(T_0)], \quad (2.14)$$

где $T_0 = 298,15\text{K}$ [91, 92].

Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12)-(2.14) через 50 К представлены в таблице 2.4 [91, 92].

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 литием. Получены полиномы описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием в интервале температур 300 - 500 К [91, 92].

Температурная зависимость изменений термодинамических функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием и эталона (Al марки А5N) [91, 92]

Содержание лития в сплаве, мас. %	Т, К				
	300	350	400	450	500
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0.0	0,44	13,97	29,31	45,39	61,99
0.1	0,47	15,48	33,34	52,46	72,43
0.5	0,47	15,63	33,66	52,91	72,93
1.0	0,47	15,73	33,91	53,44	73,88
Эталон	1,58	44,35	86,64	127,90	167,56
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
0.0	0,00	0,04	0,08	0,12	0,16
0.1	0,00	0,05	0,09	0,14	0,18
0.5	0,00	0,05	0,10	0,14	0,18
1.0	0,00	0,05	0,10	0,14	0,19
Эталон	0,01	0,15	0,27	0,38	0,49
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0.0	-0,00	-1,11	-4,30	-9,46	-16,44
0.1	-0,00	-1,21	-4,80	-10,70	-18,78
0.5	-0,00	-1,22	-4,84	-10,80	-18,94
1.0	-0,00	-1,23	-4,87	-10,88	-19,11
Эталон	-0,09	-6,99	22,16	-45,39	-76,67

* $T_0 = 298,15$ К

С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. Добавки лития в изученном концентрационном интервале (0,05 - 1,0 мас.%) увеличивает

теплоёмкость, энтальпию и энтропию цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, а значение энергии Гиббса при этом уменьшается [91, 92].

2.3. Влияние натрия на теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 [93-96]

Результаты исследования температуры охлаждения изучаемых образцов представлены на рисунке 2.4а. В общем случае полученный график температуры (T) от времени охлаждения (τ) для образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием имеют вид наклонной линий, которые отражают непрерывное уменьшение температуры образцов и эталона по мере их охлаждения. На термограммах термические эффекты, связанные с фазовым превращением или фазовым переходом не обнаружены [93-96].

По формуле (2.9) нами были вычислены скорости охлаждения образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона. Кривые скорости охлаждения образцов из сплавов представлены на рисунке 2.4б, обработкой которых установлены экспериментальные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (3), значение которых приведены в таблице 2.5 [93-96].

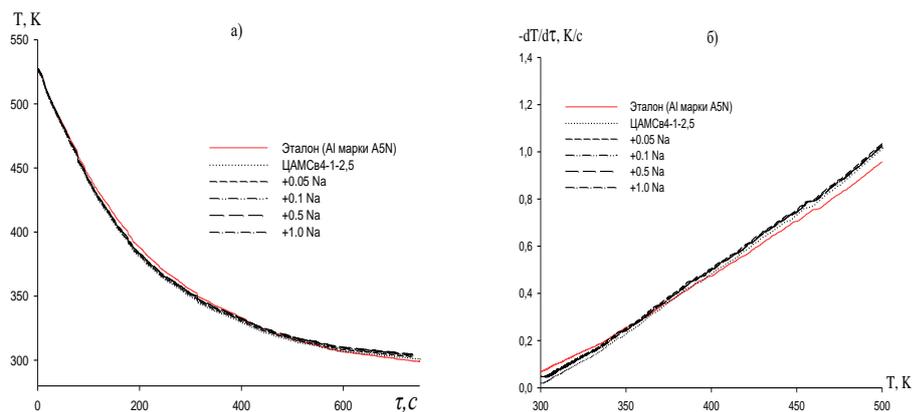


Рисунок 2.4. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона (Al марки А5N) [93-96]

Далее используя экспериментально определённые значения величин скоростей охлаждения образцов из сплавов, по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона (Al марки А5N) [93-96].

Таблица 2.5

Значения коэффициентов уравнения (2.9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона (Al марки А5N) [93-96]

Содержание натрия в сплаве, мас.%	a, K	$b, 10^{-3},$ c^{-1}	p, K	$K \cdot 10^{-4},$ c^{-1}	$ab,$ Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-2},$ Kc^{-1}
0.0	213,82	5,47	316,83	0,95	1,17	3,02
0.05	213,82	5.46	317.83	0,93	1,17	3,02
0.1	213,83	5.46	318.93	0,95	1,17	3,02
0.5	213,83	5.46	319.83	0,94	1,17	3,02
1.0	213,83	5.46	319,33	0,94	1,17	3,02
Эталон	206,29	5,14	331,06	1,47	1,06	4,85

Проводя полиномильную регрессию, было получено уравнение (2.10) для описания температурной зависимости удельной теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием. Значения коэффициентов a, b, c, d в уравнении (2.10) для образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона приведены в таблице 2.6.

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены на рисунке 2.5а и в таблице 2.7. Видно, что теплоемкость сплавов от температуры и содержания натрия увеличивается.

Используя вычисленные данные по теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и экспериментально полученные величины скорости охлаждения образцов, нами был рассчитан коэффициент теплоотдачи $\alpha(T)$ для сплавов и эталона (Al марки А5N) по формуле (2.11).

Таблица 2.6

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.10) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона (Al марки А5N) [93-96]

Содержание натрия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К) ²	c , Дж/(кг·К) ³	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К) ⁴	Коэффициент корреляции R
0.0	-1684,39	13,45	-0,03	2,32	0,9978
0.05	-2371,56	17,99	-0,04	2,99	0,9969
0.1	-2423,38	18,34	-0,04	3,04	0,9968
0.5	-2394,75	18,13	0,04	2,99	0,9968
1.0	-2488,57	18,81	0,04	3,12	0,9969
Эталон	693,77	0,99	-0,00	0,09	1,0

Таблица 2.7

Температурная зависимость удельной теплоемкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона (Al марки А5N) [93-96]

Содержание натрия в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
0.0	240,92	293,71	316,29	326,07	340,46
0.05	244,17	321,99	357,28	372,47	389,99
0.1	245,78	325,94	362,70	378,86	397,22
0.5	253,19	334,63	373,04	390,85	410,49
1.0	253,34	337,23	376,91	395,79	417,28
Эталон	903,81	927,44	949,56	970,83	991,92

Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием температурная зависимость коэффициента теплоотдачи имеет вид (рисунок 2.5б). Добавки натрия увеличивают коэффициент теплоотдачи исходного сплава [93-96].

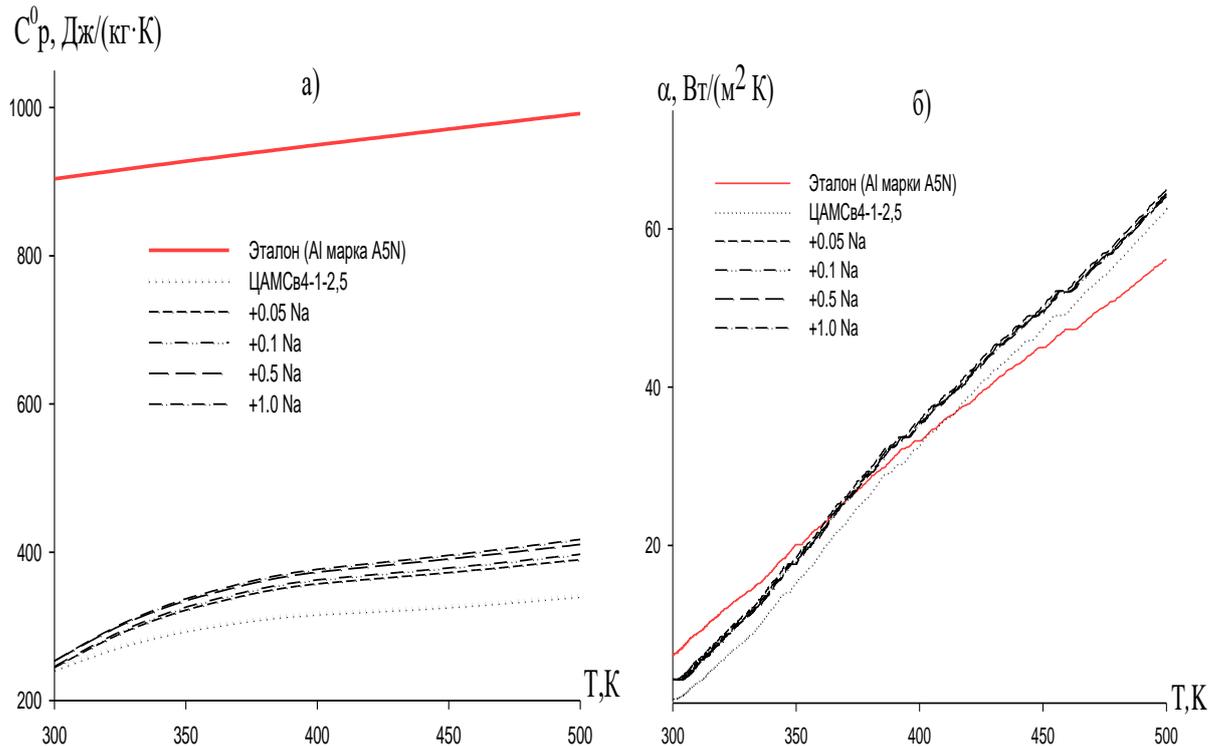


Рисунок 2.5. Температурная зависимость удельной теплоемкости (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием и эталона (Al марки А5N) [93-96].

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов по (2.12)-(2.14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10). Результаты расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов по уравнениям (2.12)-(2.14) через 50 К представлены в таблице 2.8.

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоемкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлена температурная зависимость теплоемкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием. Получены полиномы описывающие температурную зависимость теплоемкости и термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием в интервале температур 300 К до 500 К [93-96].

Температурная зависимость изменений термодинамических функций цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного натрием и эталона (Al марки А5N) [93-96]

Содержание натрия в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0.0	0,44	13,97	29,31	45,39	61,99
0.1	0,45	14,97	32,32	50,90	70,24
0.5	0,46	15,39	33,21	52,35	72,33
1.0	0,46	15,46	33,45	52,81	73,07
Эталон	1,58	44,35	86,64	127,90	167,56
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов					
0.0	0,00	0,04	0,08	0,12	0,16
0.1	0,00	0,05	0,09	0,14	0,18
0.5	0,00	0,05	0,09	0,14	0,18
1.0	0,00	0,05	0,10	0,14	0,18
Эталон	0,01	0,15	0,27	0,38	0,49
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов					
0.0	-0,00	-1,11	-4,30	-9,46	-16,44
0.1	-0,00	-1,17	-4,64	-10,36	-18,20
0.5	-0,00	-1,20	-4,77	-10,65	-18,71
1.0	-0,00	-1,21	-4,79	-10,72	-18,86
Эталон	-0,09	-6,99	22,16	-45,39	-76,67

* $T_0 = 298,15$ К

С помощью полученных полиномиальных зависимостей показано, что с ростом содержания натрия и температуры теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значение энергии Гиббса уменьшается [93-96].

2.4. Влияние добавок калия на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 [97, 98]

Экспериментально полученные кривые охлаждения образцов из

цинкового сплава ЦАМСв4-1,2,5 с калием представлены на рисунке 2.6а и описываются уравнением вида (2.8). Дифференцируя уравнение (2.8) по τ , получаем уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплавов (2.9). Из экспериментально полученных зависимостей температуры образцов от времени (рисунок 2.6а) и скорости охлаждения образцов из сплавов (рисунок 2.6б), которые описываются полиномами (2.8) и (2.9) определяли их коэффициенты, проведя компьютерную обработку. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнении (2.9) для исследованных образцов приведены в таблице 2.9 [97, 98].

Таблица 2.9

Значения коэффициентов в уравнении (2.9) для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием и эталона (Al марки А5N) [97, 98]

Содержание калия в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, K	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$	ab, Kc^{-1}	$pk \cdot 10^{-2}, Kc^{-1}$
0.0	213,82	5,47	316,83	0,00	1,17	3,02
0.05	213,82	5.47	316,03	0,00	1,17	3,02
0.1	213,82	5.47	317,43	0,00	1,17	3,02
0.5	213,82	5.46	318,32	0,00	1,17	3,02
1.0	213,82	5.46	317,82	0,00	1,17	3,02
Эталон	206,29	5,14	331,05	0,00	1,06	4,85

Далее по рассчитанным значениям величин скоростей охлаждения образцов по уравнению (2.7) была вычислена удельная теплоёмкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием. Результаты расчёта показывают, что температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием и эталона (Al марки А5N) описываются уравнением типа (2.10). Значение коэффициентов в полиноме (2.10) получены обработкой результатов их расчёта по программе Sigma Plot и приведены в таблице 2.10 [97, 98].

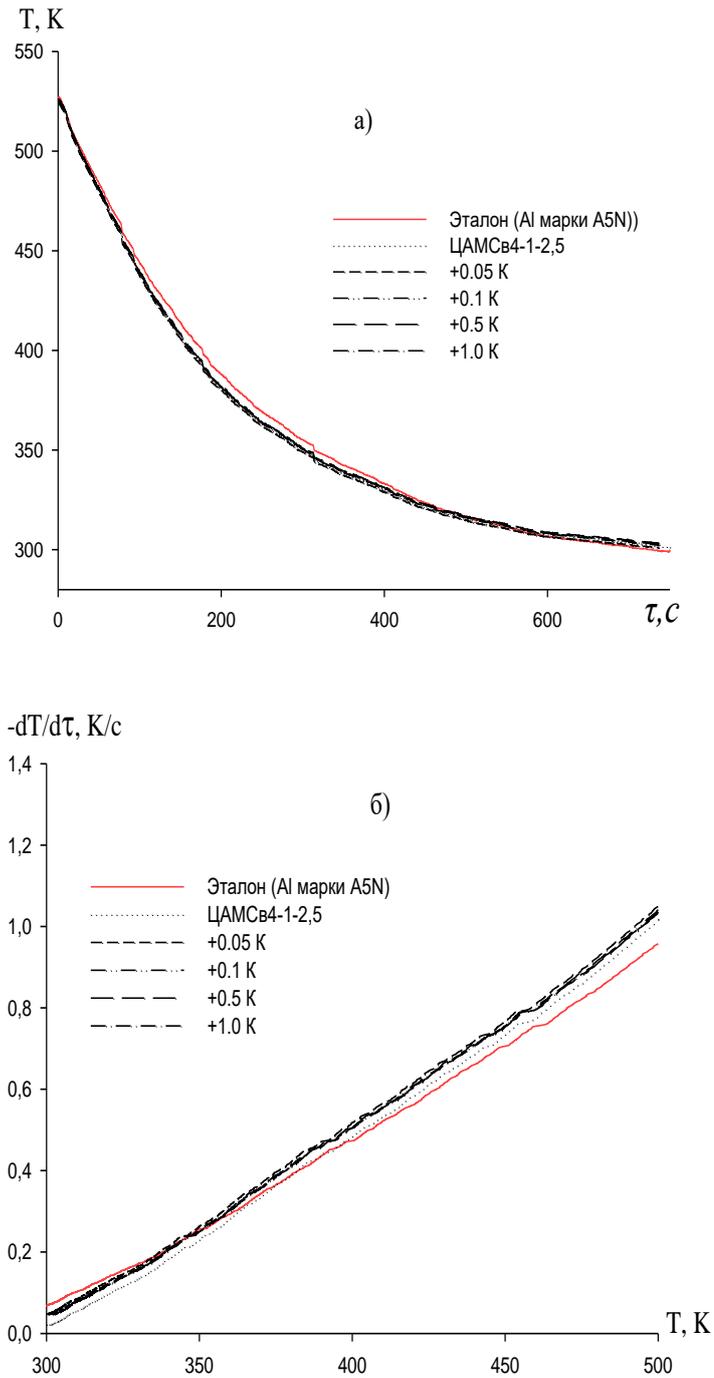


Рисунок 2.6. График зависимости температуры от времени охлаждения (а) и температурная зависимость скорости охлаждения от температуры (б) для образцов из цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием и эталона (Al марки А5N) [97, 98].

Результаты расчёта температурной зависимости теплоемкости сплавов по формулам (2.7) и (2.10) через 50 К представлены на рисунке 2.7а и в

таблице 2.11. Из таблицы видно, что теплоемкость сплавов от температуры и от содержания калия увеличивается [97, 98].

Таблица 2.10

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (2.10) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием и эталона (Al марки А5N) [97, 98]

Содержание калия в сплаве, мас. %	a , Дж/(кг·К)	b , Дж/(кг·К ²)	c , Дж/(кг·К ³)	$d \cdot 10^{-5}$, Дж/(кг·К) ⁴	Коэффициент корреляции R
0.0	-1684,38	13,44	-0,03	2,32	0,99
0.05	-2255,78	17,21	-0,03	2,899	0.99
0.1	-2341,07	17,78	-0,03	2,97	0.99
0.5	-2465,01	18,69	-0,04	3,11	0.99
1.0	-2476,75	18,80	-0,04	3,12	0.99
Эталон	693,77	0,98	-0,00	3,14	1.00

Таблица 2.11

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного калием и эталона (Al марки А5N) [97, 98]

Содержание калия в сплаве, мас. %	Т.К				
	300	350	400	450	500
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
0.05	241,33	316,00	350,9	367,69	388,07
0.1	241,63	318,66	354,13	370,29	389,43
0.5	247,20	326,74	362,07	376,49	393,34
1.0	251,63	332,03	368,29	383,94	402,55
Эталон	903,81	927,43	949,55	970,83	991,92

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса сплавов по (2.12)-(2.14) были использованы интегралы от удельной теплоемкости по уравнению (2.10). Результаты расчета

температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса по уравнениям (2.12)-(2.14) через 50 К представлены в таблице 2.12 [97, 98].

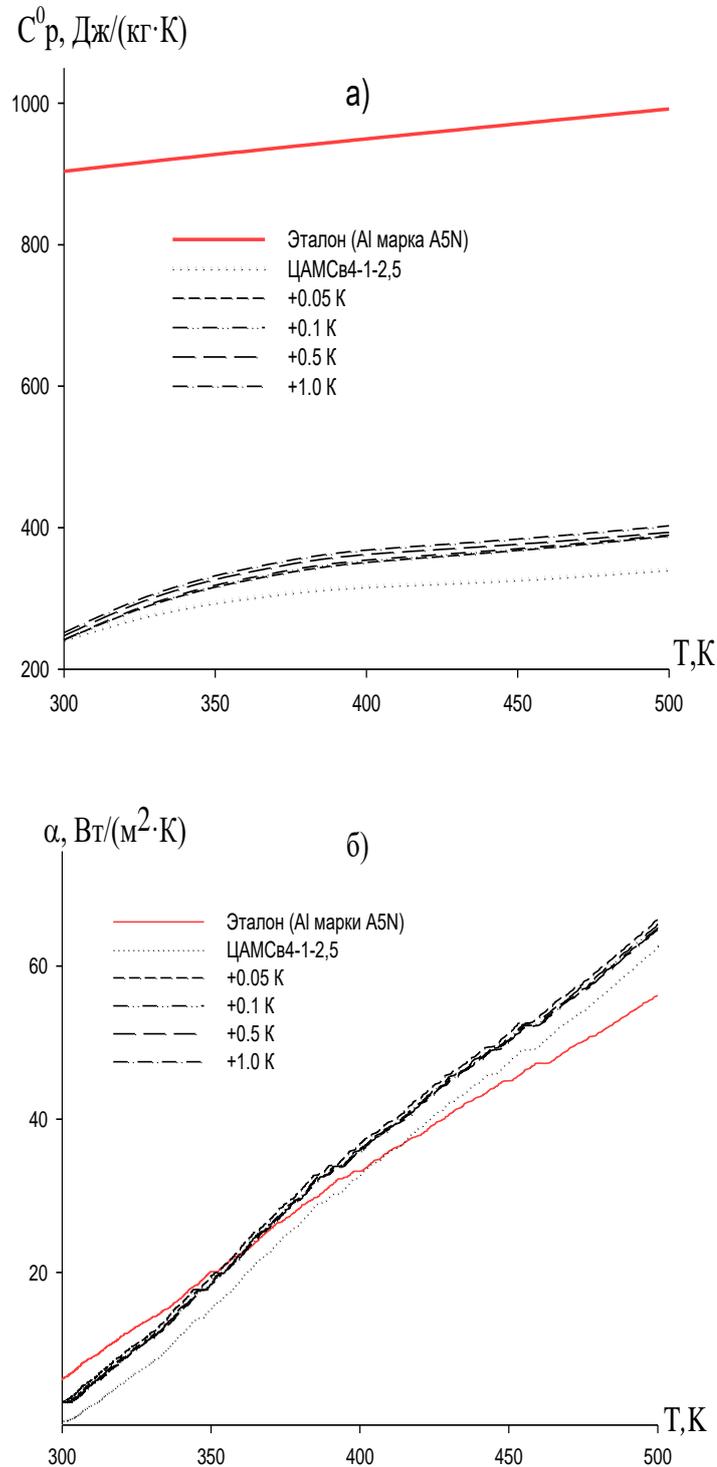


Рисунок 2.7. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К)) (а) и коэффициента теплоотдачи (б) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного калием и эталона (Al марки А5N) [97, 98].

Температурная зависимость изменений термодинамических функции
цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного калием и
эталона (Al марки А5N) [97, 98]

Содержание калия в сплаве, мас.%	Т, К				
	300	350	400	450	500
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0.0	0,44	13,97	29,31	45,38	61,99
0.05	0,44	14,58	31,38	49,37	68,20
0.1	0,44	14,67	31,61	49,76	68,69
0.5	0,45	15,03	32,39	50,89	70,08
1.0	0,46	15,28	32,92	51,77	71,37
Эталон	1,58	44,34	86,63	127,90	167,55
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
0.0	0,00	0,04	0,08	0,12	0,15
0.05	0,00	0,04	0,08	0,13	0,17
0.1	0,00	0,04	0,09	0,13	0,17
0.5	0,00	0,04	0,09	0,13	0,17
1.0	0,00	0,04	0,09	0,13	0,17
Эталон	0,00	0,14	0,27	0,38	0,48
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0.0	-0,00	-1,10	-4,29	-9,45	-16,43
0.05	-0,00	-1,14	-4,51	-10,07	-17,67
0.1	-0,00	-1,14	-4,54	-10,14	-17,80
0.5	-0,00	-1,17	-4,65	-10,38	-18,21
1.0	-0,00	-1,19	-4,73	-10,56	-18,53
Эталон	-0,09	-6,99	-22,16	-45,38	-76,67

* $T_0 = 298,15$ К

Таким образом, в режиме «охлаждения» по известной теплоёмкости эталонного образца из алюминия марки А5N установлен температурная зависимость теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием. Получены полиномы описывающие температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) цинкового сплава ЦАМСв4-1,2,5 с калием 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 калия в изученном концентрационном интервале (0,05 - 1,0 мас.%) увеличивают теплоёмкость, энтальпию и энтропию цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, а значение энергии Гиббса при этом уменьшается [97, 98].

2.5. Исследование микроструктуры и механических свойств цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с щелочными металлами

Техника подготовки микрошлифов. Под структурой металлов и сплавов понимается их строение, выявляемое и изучаемое различными современными методами исследования и, в частности методом микроскопического анализа. Микроскопическое исследование играет большое значение, так как большинство свойств сплавов неразрывно связано с их микроструктурой. Микроскопический анализ проводится при увеличении от 50 до 100000 раз с помощью специальных микроскопов.

Для проведения микроанализа приготовили образцы исследуемых сплавов и путем шлифования, полирования и травления довели его до такого состояния, при котором микроструктура сплава становилась рассматриваемой под микроскопом. Образцы вырезали ручной ножовкой, не допуская при этом сильного нагрева. Размер микрошлифов составлял 1,5-2,0 см². Поверхность шлифовали на специальных станках наждачной бумагой различной зернистости, соблюдая замены направления шлифовки при переходе из одной бумаги на другую. Сигналом для окончания шлифования по бумаге определенного номера явилось исчезновение рисок от шлифования на бумаге предыдущего номера.

Для удаления царапин производили полировку отшлифованной поверхности образцов, после чего она становилась зеркальной. С целью выявления микроструктуры образцы подвергали последней стадии подготовки- травлению. Для выявления макроструктуры цинкового сплава в данной работе использован раствор 0,1%-ного HCl.

После травления микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали прижатием к чистой фильтровальной бумаге. Протравленный и высушенный микрошлиф устанавливали на предметный столик металлографического микроскопа и рассматривали микроструктуру в отраженном свете. Устанавливая оптимальный режим, микроструктуру фотографировали. В данной работе структура сплавов изучена с помощью металлографического микроскопа МИМ-7 при увеличении 400 крат.

На рисунках 2.8 – 2.10 представлена микроструктура цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с щелочными металлами.

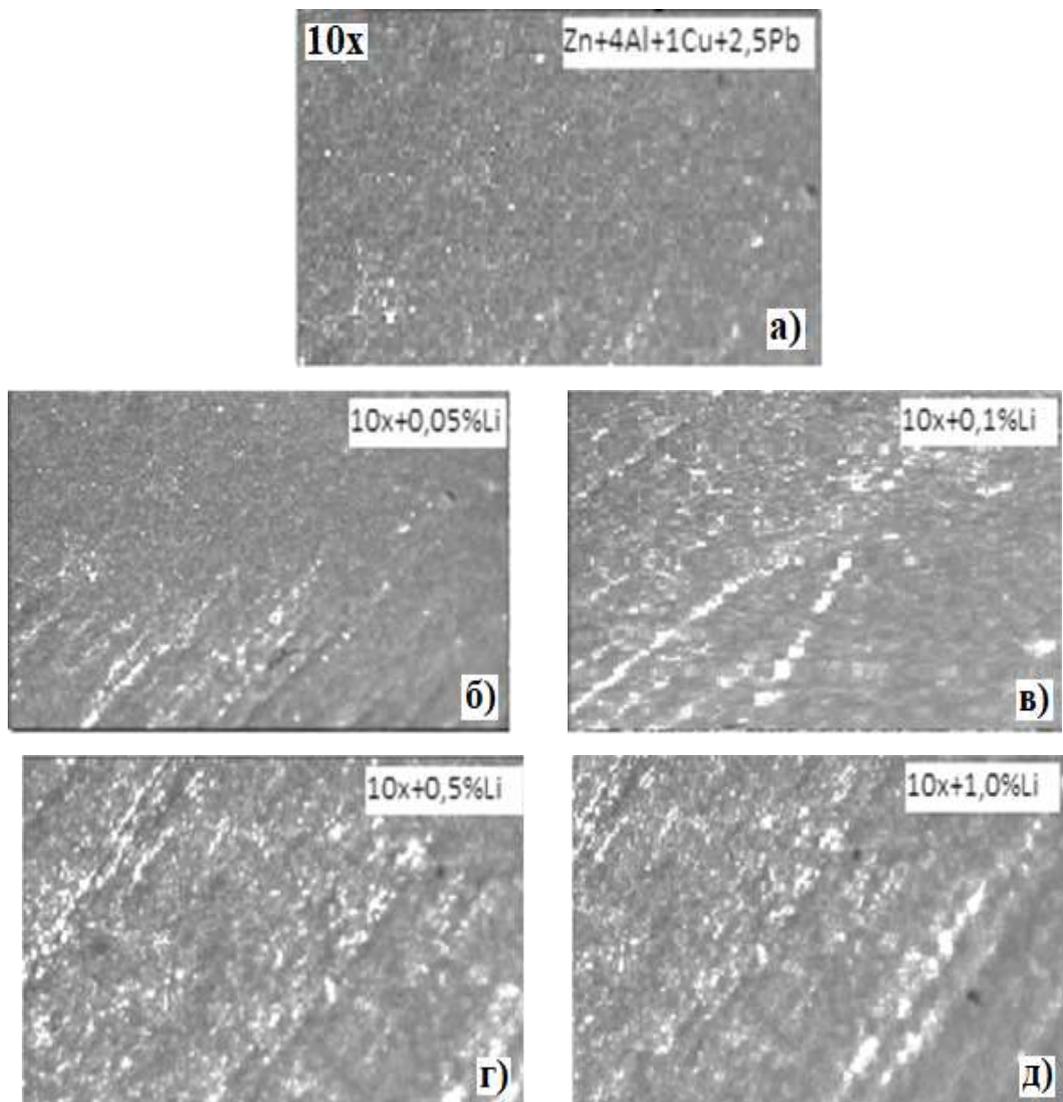


Рисунок 2.8. Микроструктуры (x40) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием.

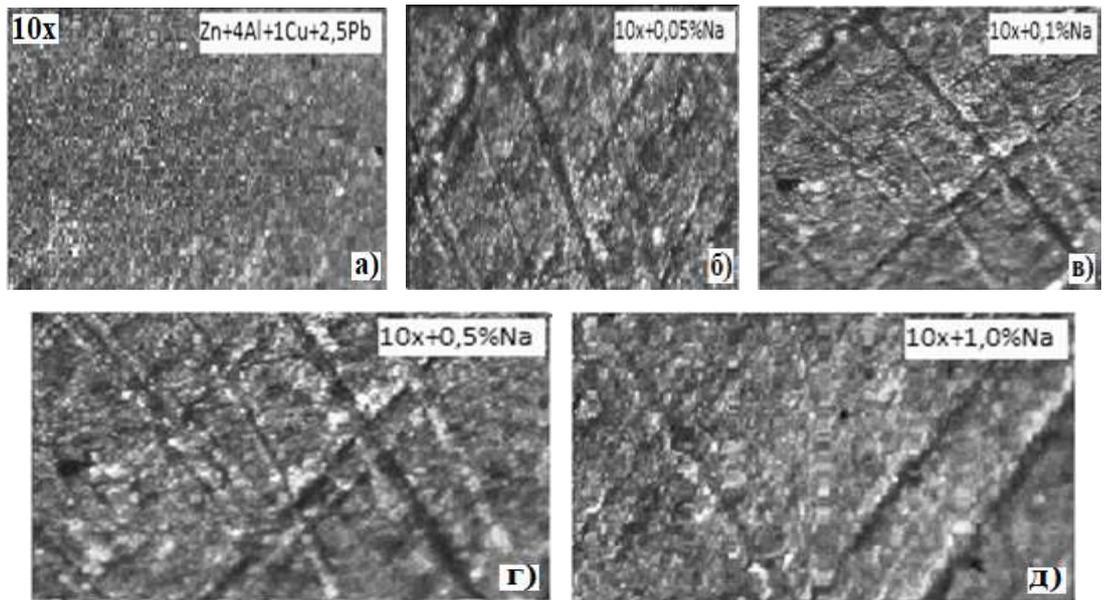


Рисунок 2.9. Микроструктуры (x40) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием.

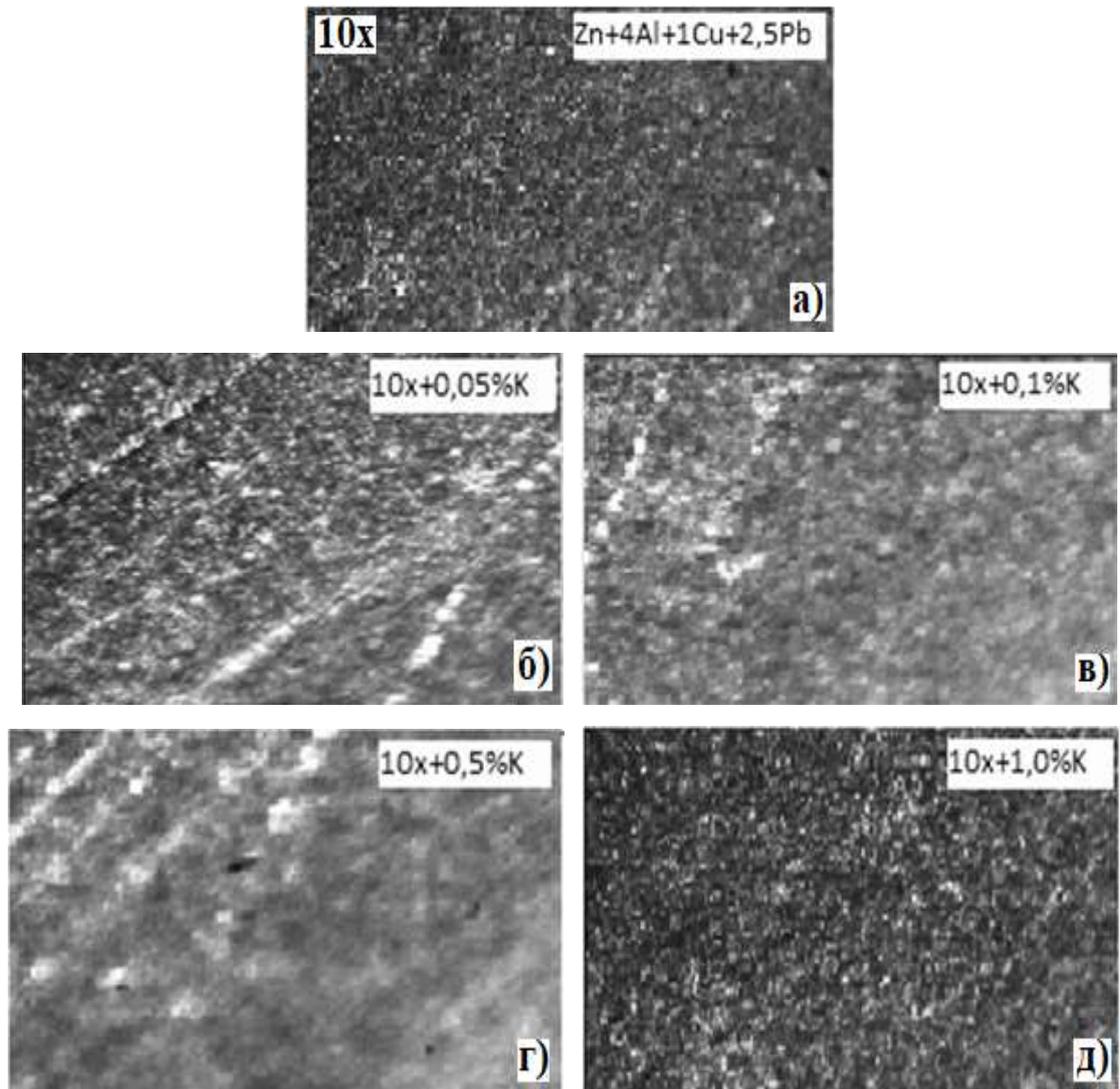


Рисунок 2.10. Микроструктуры (x40) сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием.

В результате проведенных исследований установлено, что структура изученных сплавов однотипная и состоит из твердого раствора цинка с алюминием и двойной эвтектики (Zn+Al) и тройной эвтектики, состоящей из Al, Zn и ϵ -фазы. Кроме того, имеет место кристаллизация свинца, как фазы не растворяющей в цинке, т.к. при концентрациях более 0,9% свинец с цинком образует диаграмму типа расселения.

Также наблюдаются частицы интерметаллических фаз, образовавшихся в процессе кристаллизации сплава (рис.2.8-2.10). Количество и размер частиц второй фазы в конечном итоге влияют на механических свойства исходного сплава.

ЩМ как модификаторы измельчают структуру, и она становится однородной и мелкозернистой.

Техника измерения твердости по Бринеллю. Твердость материалов - их свойство сопротивляться пластическим деформациям при внедрении в них более твердого материала. Твердость материала испытывается при статическом характере вдавливания в него конуса, шарика или пирамиды.

Наиболее широко применяется метод определения твердости по Бринеллю. Этот способ определения заключается в вдавливании стального шарика диаметром D в поверхность испытуемого образца под действием нагрузки P . После снятия нагрузки на поверхности образца остается отпечаток.

Число твердости по Бринеллю (НВ) определяется как величина нагрузки P приложенной к шарикю, на площадь поверхности сферического отпечатки:

$$НВ = \frac{P}{F}, \quad \text{где } F - \text{площадь поверхности отпечатка.}$$

Диаметр шарика выбирают в зависимости от толщины изделия ($D = 10; 5; 2,5$ мм). Нагрузку P выбирают в зависимости от диаметра шарика и измеряемой твердости. При $D=10$ мм; $P= 30000$ Н, время - 10 секунд.

Величину твердости определяют по приложенной к прибору нагрузке по таблице в зависимости от диаметра отпечатки, а не по формуле.

Образец с нанесенными тремя отпечатками снимается с предметного столика прессы Бринелля. Измерение диаметров отпечатков производится с помощью специального отсчетного микроскопа на лабораторном столе. Правильные размеры отпечатка будут получены только в том случае, если отсчетный микроскоп точно настроен. Диаметр каждого отпечатка измеряется в двух взаимно перпендикулярных направлениях, и затем подсчитывается средний размер диаметра, по которому и определяется твердость испытуемого материала.

В рамках данной работы для определения твердости применяли механический пресс типа ТП-2.

Результаты исследования твердости по Бринеллю цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с щелочными металлами (ЩМ) приведена в таблице 2.13. Испытанию подвергались образцы толщиной 10мм, диаметром 14мм.

Таблица 2.13

Твердость и расчетная прочность цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5
с литием, натрием и калием

№ п/н	Материал образца	Твердость, кг/мм ²			Прочность, МПа
		HRA	HRC	HB	
1	Zn+4Al+1Cu+2.5Pb	65,10	29,0	275	247,5
2	+0,05Li	63,00	24,4	244	219,6
3	+0,1Li	64,20	27,0	262	235,8
4	+0,5Li	65,50	29,7	280	252,0
5	+1,0 Li	70,10	39,3	368	331,2
6	+0,05Na	64,90	28,3	271	243,9
7	+0,1Na	65,00	30,0	282	253,8
8	+0,5Na	67,20	33,3	308	277,2
9	+1,0Na	73,50	45,4	432	388,8
11	+0,05K	65,70	30,3	285	256,5
12	+0,1K	67,10	33,4	309	278,1
13	+0,5K	66,40	32,0	297	267,3
14	+1,0K	73,90	46,0	441	396,9

Среднее значение твёрдости определено по результатам 3-х измерений.

Между твердостью по Бринеллю и пределом прочности цинковых сплавов существует приближенная зависимость

$$\sigma_B = k \cdot HB, \text{ Па, где } k = 0,09.$$

Как видно из таблицы 2.13 при добавке щелочных элементов до 1,0 мас.% твердость исходного сплава повышается от 275 до 432 кг/мм² при содержании 1,0 мас.% Na и 441 кг/мм² при 1,0 мас.% K. При увеличении концентрации ЦМ до 0,5 мас.% значительный рост твердости сплавов не наблюдается. Среди изученных щелочных элементов наибольшее положительное воздействие на твердость исходного сплава оказывает добавка калия.

По известной вышеуказанной приближенной зависимости рассчитаны прочность сплавов, результаты которых приведены на таблице 2.13. Среди исследованных составов максимальное значение расчетной прочности приходится на сплавы, модифицированный натрием и калием. Исходя из результатов изучения микро структуры, такой характер влияния ЦМ можно объяснить их модифицирующим эффектом на структуру эвтектик в сплаве ЦАМСв4-1-2,5.

2.6. Заключение по второй главе [91-98]

Результаты исследования влияния добавок лития, натрия и калия на теплоемкость и изменений термодинамических функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием, натрием и калием обобщены в таблицах 2.14, 2.15. Для сплавов, содержащих 1.0 мас.% легирующего компонента наблюдается рост теплоемкости, энтальпии и энтропии сплавов от температуры и снижение энергии Гиббса [91-98].

По проведённому циклу исследований изменений теплофизических и термодинамических характеристик цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного различными количествами лития, натрия и калия, можно заключить, что в целом для указанных сплавов с повышением температуры значения теплоёмкости сплавов коэффициенты теплоотдачи, а энтальпии и энтропии увеличивается отмечается, энергия Гиббса при этом снижается.

Таблица 2.14

Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% литием, натрием и калием и эталона (Al марки А5N) [91-98]

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас%	Т, К				
	300	350	400	450	500
0.0	240,92	293,70	316,29	326,07	340,46
1.0 Li	259,18	341,68	380,51	399,14	421,04
1.0 Na	253,34	337,23	376,91	395,79	417,28
1.0 K	251,63	332,03	368,29	383,94	402,55
Эталон	903,82	927,44	949,56	970,83	991,92

При переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием наблюдается уменьшении теплоемкости, энтальпии и энтропии, и рост энергии Гиббса, что в целом коррелируется с изменением теплоемкости щелочных металлов в пределах подгруппы (таблицы 2.14 и 2.15) [91-98].

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием, натрием и калием и эталона (Al марки А5N) [91-98]

Содержание легирующего компонента в цинке, мас%	Т, К				
	300	350	400	450	500
	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0.0	0,44	13,97	29,31	45,39	61,99
1.0 Li	0,46	15,46	33,45	52,81	73,07
1.0 Na	0,46	15,46	33,45	52,81	73,07
1.0 K	0,46	15,28	32,92	51,77	71,37
Эталон	1,58	44,35	86,64	127,90	167,56
	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]$, кДж/(кг·К) для сплавов				
0.0	0,00	0,04	0,08	0,12	0,16
1.0 Li	0,00	0,05	0,10	0,14	0,18
1.0 Na	0,00	0,05	0,10	0,14	0,18
1.0 K	0,00	0,04	0,09	0,13	0,17
Эталон	0,01	0,15	0,27	0,38	0,49
	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]$, кДж/кг для сплавов				
0.0	-0,00	-1,11	-4,30	-9,46	-16,44
1.0 Li	-0,00	-1,21	-4,79	-10,72	-18,86
1.0 Na	-0,00	-1,21	-4,79	-10,72	-18,86
1.0 K	-0,00	-1,19	-4,73	-10,56	-18,53
Эталон	-0,09	-6,99	22,16	-45,39	-76,67

$T_0^* = 298,15 \text{ К}$

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окислений

Практический и научный интерес представляет исследование кинетики окисления сплавов и твердых металлов кислородом газовой фазы. В результате такого взаимодействия ухудшается качество поверхности сплава, механические свойства изделий снижаются, сплав загрязняется оксидными включениями. Решение этих вопросов в результате определения механизма окисления и кинетических параметров процесса позволит получить дополнительную информацию о процессе окисления [99-101].

При исследовании окисления сплавов применяют метод непрерывного взвешивания образцов, который обычно используют для изучения высокотемпературной коррозии металлов [101]. Использование данного метода дает возможность определения кинетических параметров окисления сплавов и металлов. Преимущество данного метода заключается в возможности применения его при высоких температурах и в относительной простоте аппаратного оформления [102].

Для изучения окисления металлов была смонтирована установка (рисунок 3.1), разработанная А.А.Белоусовым и Б.М. Лепинских и описанный в работах [103-110]. Установка представляет собой печь угольного сопротивления (1), покрытую чехлом из оксида алюминия (2). Верхний конец закрывается водоохлаждающими крышками (7) для создания контролирующей атмосферы. Крышки имеют отверстия для газоотводящей трубки (3), термопары (5) и тигля (4), в который помещают исследуемый образец, тигель подвешен к пружине из молибденовой проволоки (12) на проволоке из платины (6). Пружину предварительно калибровали (12), устанавливали в емкость из молибденового стекла (11) с притертой крышкой

(14). Чехол с пружиной устанавливался на подставке, независимой от печи (13) для избегания вибрации. Весы от теплового излучения печи предохраняли использованием трона и холодильника (15), помещенного на нижнем конце стеклянного баллона [99-101].

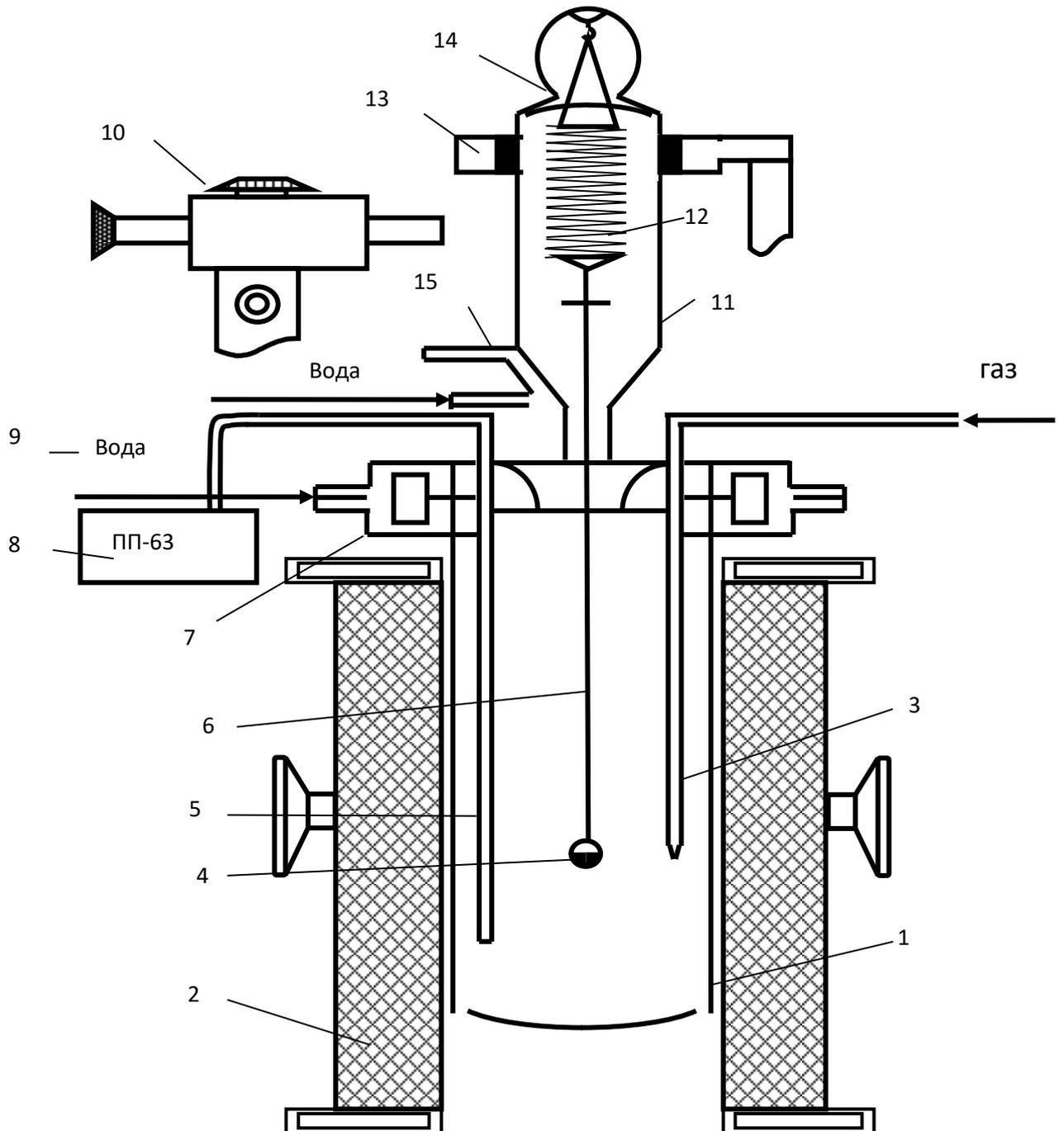


Рисунок 3.1. Схема установки для изучения кинетики окисления металлов и сплавов [99-101].

С помощью катетометра КМ-8 по растяжению пружины фиксировали изменение веса. При исследовании применяли тигли из оксида алюминия высотой 25-26 мм, диаметром 18-20 мм. Перед опытом тигли прокаливали до постоянного веса в окислительной среде при температуре 1000-1200 °С [99-101].

Для измерения температуры использовали платина-платинородиевую термопару (5), которая горячим концом касалась поверхности исследуемого сплава. Термопара находилась в чехле из оксида алюминия. Для поддержания заданной температуры с точностью ± 2 °С тиристором регулировали нагрузку печи. Для регистрации температуры использовали потенциометр ПП-63. После проведения опыта охлаждали систему, реакцию поверхность определяли путем взвешивания тигля с содержимым. Далее с поверхности образца снимали образовавшуюся оксидную плёнку и с помощью рентгенофазового анализа изучали её [99-101].

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

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

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

Из суммы относительных ошибок была рассчитана относительная ошибка:

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

Каждое слагаемое было рассмотрено отдельно. Точность взвешивания вычисляли по формуле

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

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

калибровкой весов вместе с тиглем и навеской, платиновой нитью и подвеской. Параллельно проверяли весы на постоянство модуля упругости пружин. Весы, применяемые нами в исследовании, имели параметры: $D = 3.8 \cdot 10^2$ м, $\omega = 0.05 \cdot 10^{-2}$ м, $W = 20$ витков [99-101].

Схема калибровки была следующей:

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

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

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

где k – постоянная добавка ($0.020 \cdot 10^{-3}$ кг); m – вес всей системы; Δh – растяжение длины пружины, фиксируемое при помощи катетометра КМ-8 с ценой деления, равной $0.010 \cdot 10^{-3}$ м. Рассчитанная нами по уравнению (3.3) величина погрешности ($\Delta g/g$) была равна 2.9%. Температура контролировалась термопарой (платино-платинородиевой), её горячий спай находится на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла $\pm 2^{\circ}\text{C}$. При этом ошибка в измерениях составила:

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

Погрешность измерения $\Delta K/K$ по формуле (3.2) равнялось 9,62%.

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления. Для исследования в продуктах окисления состава фаз применяли метод рентгеновского исследования порошка. Рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре ДРОН-3.0. В зависимости от результатов, полученных на дифрактограммах, фазовый состав исследуемых оксидов определяли по рекомендациям [111-113]. Интенсивность (J) фаз и межплоскостное расстояние (d) определяли расчётом теоретических дифрактограмм, при наличии только данных о размерах и типе ячейки, которые были получены при обработке экспериментальной дифрактограммы.

Сравнивая экспериментально полученные J и d с их теоретическими значения и выявляя совпадение в пределах фазы, можно считать, что фаза существует, в обратном случае наблюдается отсутствие фазы. При расчёте экспериментальной дифрактограммы полученные J и d сравнивали с литературными справочными данными. На основании результатов сравнения [113, 114] делали заключение о присутствии искомой фазы.

При анализе полученных результатов учитывалась относительная интенсивность линий. В образце интенсивность линий фаз на дифрактограмме зависит от соотношения количества фаз. Если количество фазы в смеси мало, возможно снижение или даже полное исчезновение слабых линий фазы. На дифрактограмме обязательно присутствие нескольких (не менее трех) наиболее интенсивных линий, лишь в этом случае можно сделать вывод о наличии искомой фазы в исследуемой смеси [113, 114].

Рентгенограммы рассчитывали с использованием формулы Вульфа-Брэгга по известной методике [113, 114]. Для рентгенофазового анализа порошок сплавов готовили с помощью напильника. Напильник перед подготовкой каждого образца сплава обрабатывали металлической щеткой, затем очищали спиртом и ацетоном по два раза. На поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта для более устойчивого прилипания порошка. Далее каретку с образцом после испарения спирта помещали в аппарат и по показанию счётчика аппарата от 6 до 80 градусов снимали дифрактограмму [113, 114].

3.2. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием, в твердом состоянии [115, 116]

Для изучения кинетики окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (Al-4%; Cu-1%; Pb-2.5%; Zn-остальное), легированного литием в изотермических условиях, использовали термогравиметрический метод,

основанный на непрерывном взвешивании образцов из сплавов, в твердом состоянии. Подробная методика исследования приведена в работах [117-121].

Для исследования влияния лития на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в твердом состоянии была синтезирована серия сплавов с содержанием лития от 0.01 до 0.5% по массе. Сплавы для исследования получили из цинка марки Ц3 (ГОСТ 19424-97), алюминия марки А7 (ГОСТ 11069-2001) и лития металлического марки ЛЭ-1 (ГОСТ 87745-75). Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 523, 573 и 623 К. Результаты исследования представлены на рисунках 3.2-3.4 и в таблицах 3.1, 3.2 [115, 116].

Таблица 3.1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, в твердом состоянии [115, 116]

Содержание лития в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.48	136.8
	573	3.53	
	623	3.60	
0.05	523	3.59	125.5
	573	3.64	
	623	3.71	
0.1	523	3.63	121.0
	573	3.68	
	623	3.76	
0.5	523	3.68	117.9
	573	3.74	
	623	3.80	
1.0	523	3.73	114.1
	573	3.79	
	623	3.84	

Кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в твердом состоянии (рисунок 3.2а) характеризуются более растянутым

процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления. Скорость окисления данного сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение. 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 $3.6 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, соответственно при температурах 523 и 623 К. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$ составляет 136,8 кДж/моль (таблица 3.1) [115, 116].

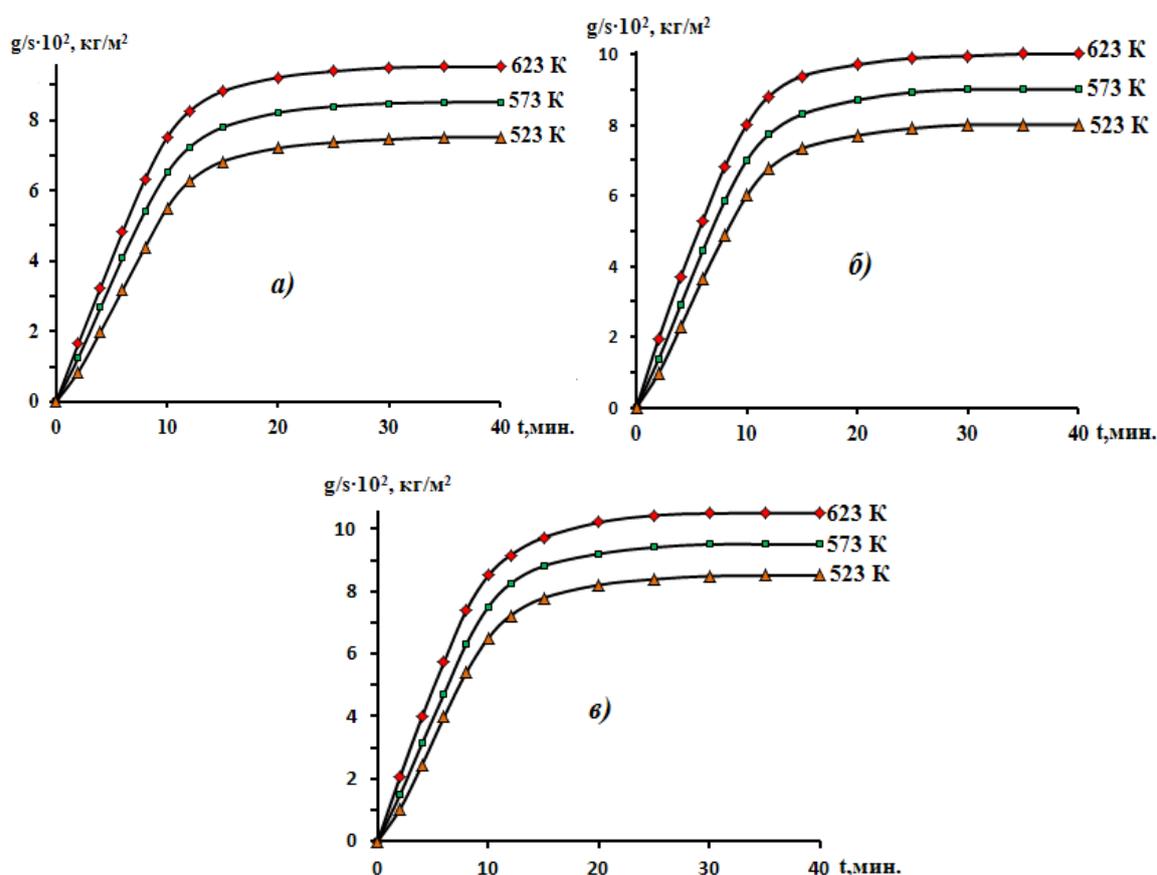


Рисунок 3.2. Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (а) и сплава, содержащего 0.05(б), 0.5(в), мас. % лития, в твердом состоянии [115, 116].

При температурах 523 и 623 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0.05 мас.% лития, изменяется от $3.59 \cdot 10^{-4}$ до $3.71 \cdot 10^{-4}$

$\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации окисления при этом составляет 125.5 кДж/моль (рисунок 3.2б) [115, 116].

Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего 0.5 мас.% лития, приведены на рисунке 3.2в. Данный сплав подвергался окислению при температурах 523, 573 и 623 К. Истинная скорость окисления составляет величину $3.68\cdot 10^{-4}$ и $3.80\cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$ при 523 и 623 К. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 117.9 кДж/моль [115, 116].

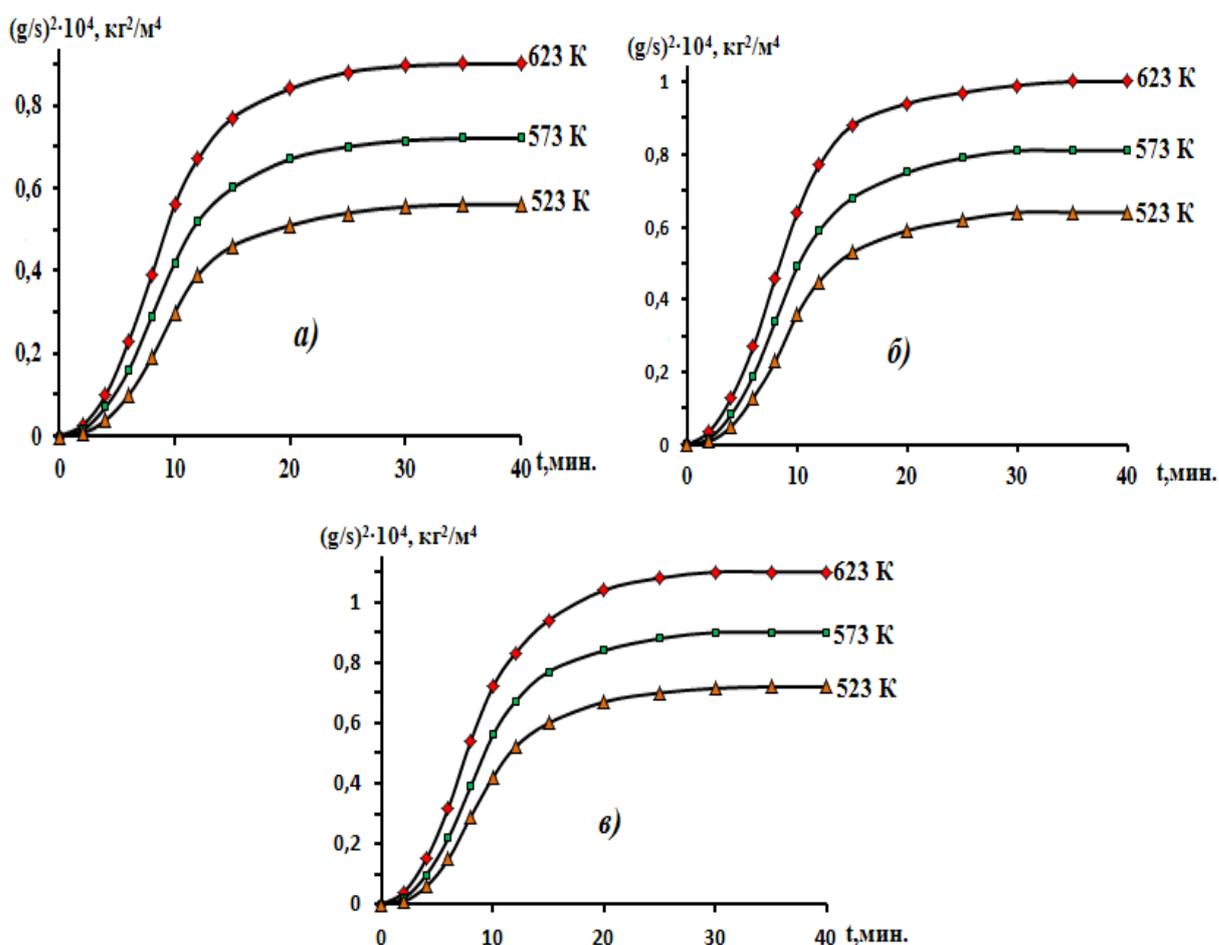


Рисунок 3.3. Квадратичные кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с литием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в), в твердом состоянии [115, 116]

Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с содержанием 0.1; 0.5 и 1.0 мас. % лития в координатах $(\text{г/с})^2-t$ представлены на рисунке 3.3. Непрямолинейный характер данных

кривых свидетельствует о непараболическом механизме окисления сплавов. Процесс окисления сплавов подчиняется общему уравнению $y=K \cdot X^n$, где значение $n=1 \div 3$ (таблица 3.2). Кинетические кривые подчиняются гиперболическому закону [115, 116].

Таблица 3.2

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с литием, в твёрдом состоянии [115, 116].

Содержание лития в сплаве, мас. %	Темп-ра окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэф-ент регрессии R
0.0	523	$y = - 0,5 \cdot 10^{-1}x^3 - 1,2 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,591x$	0,992
	573	$y = - 0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,694x$	0,994
	623	$y = - 0,5 \cdot 10^{-5}x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,874x$	0,995
0.05	523	$y = - 0,2 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,95 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,651x$	0,985
	573	$y = - 0,3 \cdot 10^{-2}x^3 - 2,63 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8062x$	0,989
	623	$y = - 0,4 \cdot 10^{-4}x^3 - 3,38 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9676x$	0,993
0.1	523	$y = - 0,2 \cdot 10^{-1}x^3 - 2,24 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,7211x$	0,987
	573	$y = - 0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,02 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8893x$	0,993
	623	$y = - 0,4 \cdot 10^{-5}x^3 - 3,72 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0472x$	0,995
0.5	523	$y = - 0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,59 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8016x$	0,989
	573	$y = - 0,4 \cdot 10^{-5}x^3 - 3,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,962x$	0,993
	623	$y = - 0,5 \cdot 10^{-6}x^3 - 4,19 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1435x$	0,996
1.0	523	$y = - 0,3 \cdot 10^{-2}x^3 - 2,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8729x$	0,989
	573	$y = - 0,4 \cdot 10^{-5}x^3 - 3,62 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0346x$	0,993
	623	$y = - 0,5 \cdot 10^{-4}x^3 - 4,51 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2159x$	0,996

На рисунке 3.4 изображена зависимость $-\lg K - 1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. % лития, которые имеют прямолинейный характер. Видно, что кривые окисления, относящиеся к сплавам с литием, располагаются выше кривой исходного сплава. По

тангенсу угла наклона данных прямых и была рассчитана величина кажущейся энергиям активации процесса окисления сплавов (таблица 3.1) [115, 116].

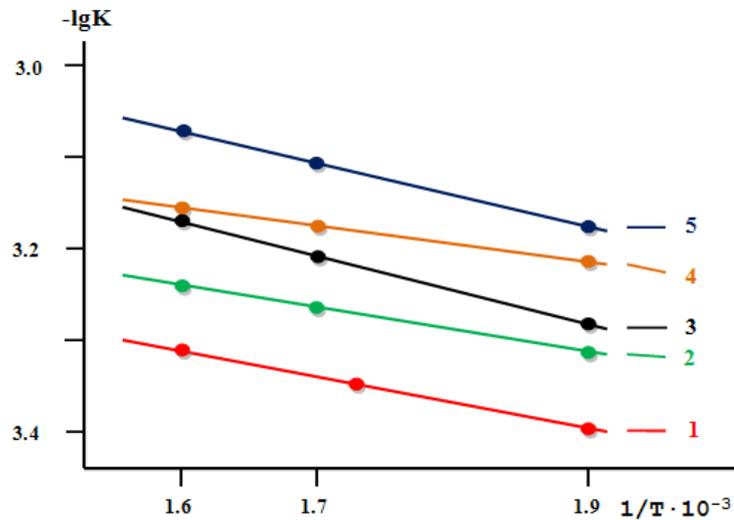


Рисунок 3.4. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 содержащих мас. % лития: 0.0(1); 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) [115, 116].

На рисунке 3.5 представлены изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного литием. Видно, что от содержания лития в цинковом сплаве ЦАМСв4-1-2.5 привесь образцов увеличивается и это сопровождается снижением кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов. 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 [115, 116].

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 [115, 116].

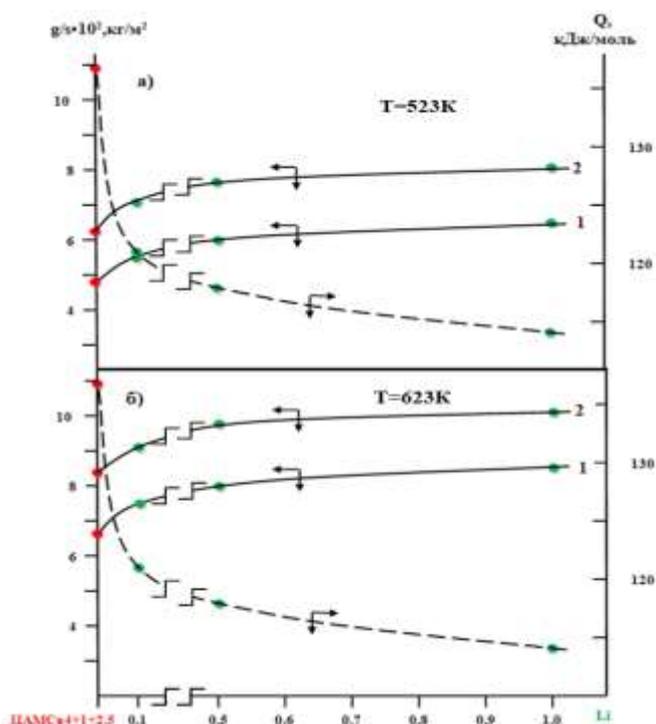


Рисунок 3.5. Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием

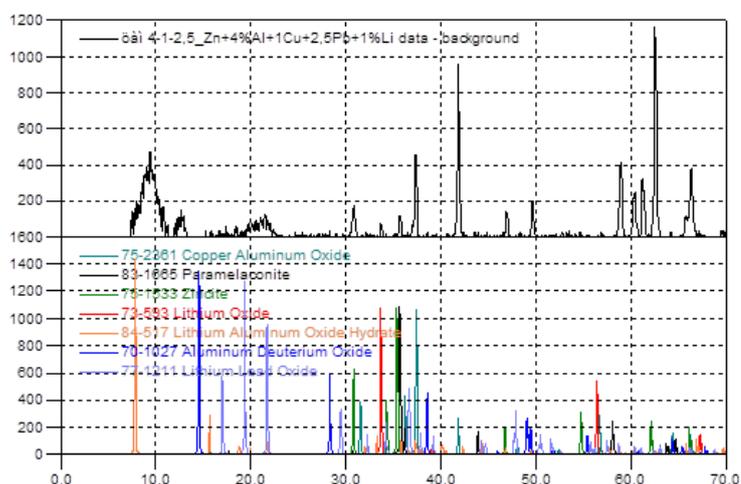


Рисунок 3.6. Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с 1.0 мас. % литием.

Таким образом, методом термогравиметрии показано, что легирование литием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 увеличивает скорость его окисления, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии

активации процесса окисления сплавов от 136,8 до 114.1 кДж/моль. Скорость окисления сплавов имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·с⁻¹. Моделированием квадратичных кинетических кривых окисления сплавов показано, что процесс окисления описывается гиперболическим уравнением.

Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.6 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с 1.0 мас. % литием. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются Al_2O_3 ; Li_2O_3 ; $CuAlO_2$; $CuO \cdot Al_2O_3$, Cu_4O_3 ; ZnO ; Li_8PbO_6 .

3.3. Влияние натрия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, в твердом состоянии [117]

В данном разделе работы представлены полученные результаты изучения влияния химического состава и температуры на кинетику высокотемпературного окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного натрием, в твёрдом состоянии. Поставленные цели были выполнены при применении метода термогравиметрии и непрерывного взвешивания образцов.

Исследование влияния добавок натрия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, в твердом состоянии проводили на воздухе при постоянных температурах 523, 573 и 623К. Использовали термогравиметрический метод с непрерывным взвешиванием каждого образца из сплавов во времени. Непрерывно контролировали повышение удельной массы образцов из сплавов вследствие роста оксидной плёнки при указанных температурах во времени. Вычисляли значения истинной скорости окисления по формуле: $K=g/s \cdot \Delta t$ с учётом проведения прямых линий касательно от начала координата к кинетическим кривым процесса окисления. Затем рассчитали величину эффективной энергии активации

процесса высокотемпературного окисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости $-\lg K-1/T$. Содержание добавки натрия в сплаве варьировали от 0.05 до 1.0 мас.%.

Графические зависимости изменения удельной массы во времени (рисунки 3.7-3.9) и температуры для легированных натрием сплавов, в диапазоне 0.05-1.0 мас.%, отличаются от цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5. Так, величины истинной скорости окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 при температурах 523 и 623К изменяется от $3.48 \cdot 10^{-4}$ до $3.60 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, а вычисленная величина эффективной энергии активации данного процесса составляет 136.8 кДж/моль.

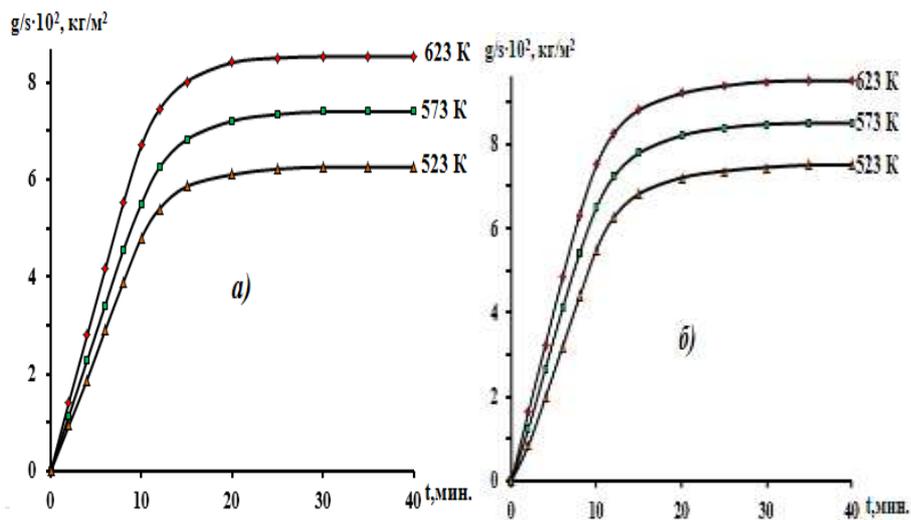


Рисунок 3.7. Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) и сплава, содержащего 0.05(б) мас. % натрия, в твердом состоянии [117].

Скорость окисления после легирования натрием до 1.0 мас.% цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 увеличивается. При образовании оксидной плёнки на поверхности исследованных сплавов процесс окисления уменьшается, что связано с возрастанием её защитных способностей. Однако, снижение окисляемости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, легированного натрием наблюдается после приращение удельного веса

образцов при повышении температуры. Это подтверждено рассчитанными значениями скорости окисления во времени окончания процесса, составляющей 15-20 мин. При содержании натрия (от 0.05 до 1.0 мас.%) в сплаве скорость окисления заметно увеличивается (рисунки 3.7-3.8, таблица 3.3).

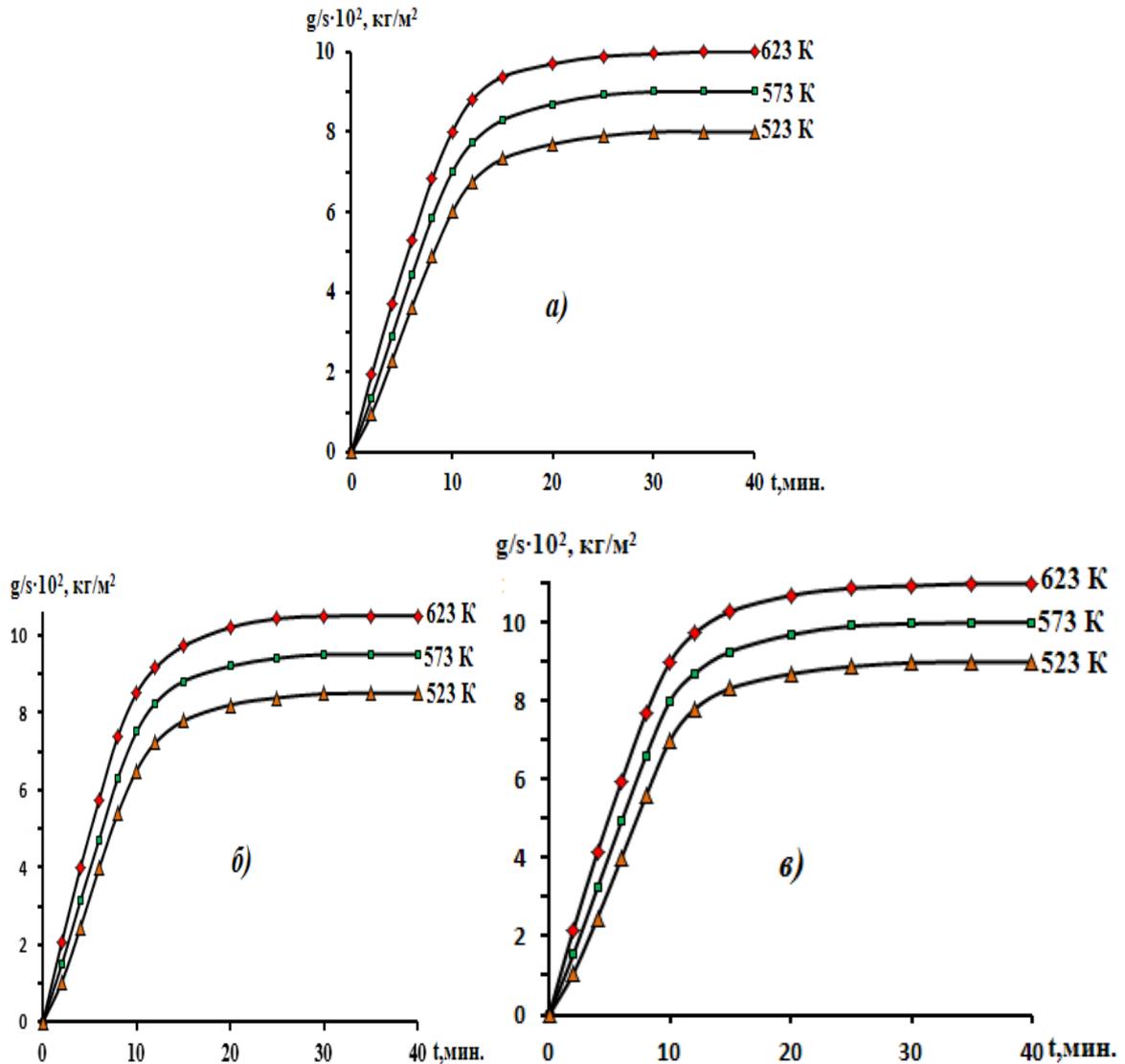


Рисунок 3.8. Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием, мас.‰: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в), в твердом состоянии [117].

Таблица 3.3

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием, в твердом состоянии

Содержание натрия 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	3.64	122.0
	573	3.70	
	623	3.75	
0.1	523	3.67	118.1
	573	3.73	
	623	3.81	
0.5	523	3.72	114.9
	573	3.79	
	623	3.85	
1.0	523	3.77	109.5
	573	3.85	
	623	3.90	

При легировании цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 от 0.05 до 1.0 мас.%, натрием скорость окисления увеличивается. Однако приращение удельной массы образцов наблюдается после повышения температуры. Графическое изображение квадратичных кинетических кривых процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием показывают, что процесс окисления исследованных сплавов протекает по механизму гиперболической зависимости (рисунки 3.9, 3.10), что подтверждается результатами аналитической обработки полином квадратичных кинетических кривых окисления сплавов (таблица 3.4) во времени и температурах исследований.

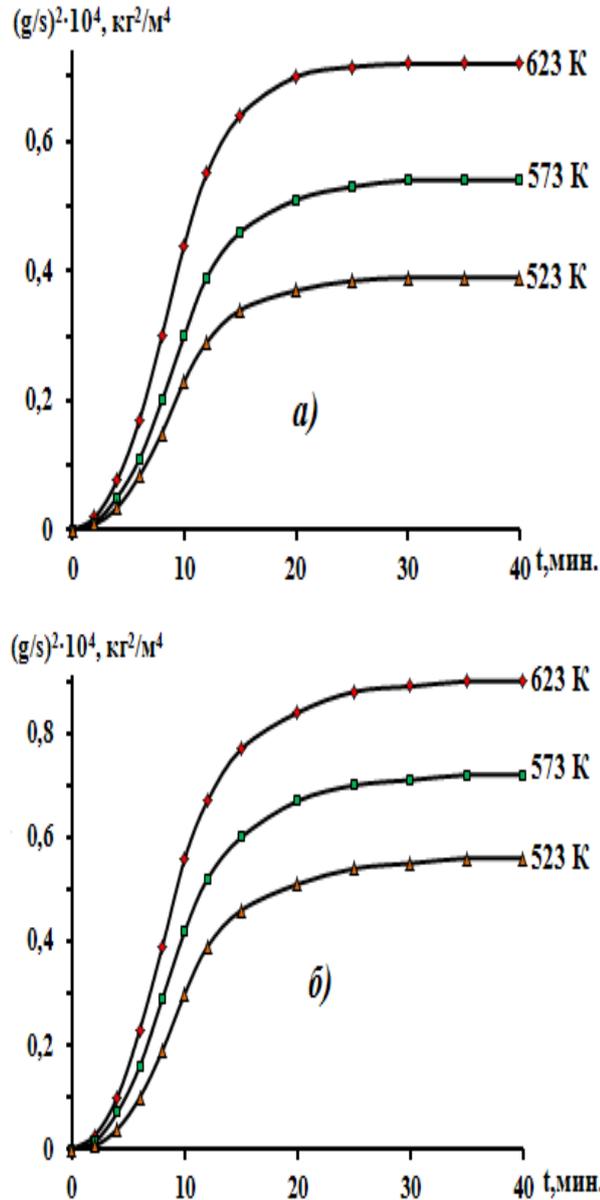


Рисунок 3.9. Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) и сплава, содержащего 0.05 (б) мас.% натрия, в твердом состоянии [117].

На рисунке 3.11 в качестве примера представлена зависимость $-lgK$ от $1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием. Видно, что кривые 2-5 для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием находятся слева от кривой (1) для исходного сплава, что показывает увеличение окисляемости исходного цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5.

Изохронны процесса окисления сплавов при 10 и 20 минутах окисления и температурах 523К (а) и 623К (б) представлены на рисунке 3.12.

Видно, что с ростом содержания натрия привес сплавов увеличивается, а значение кажущейся энергии активации уменьшается.

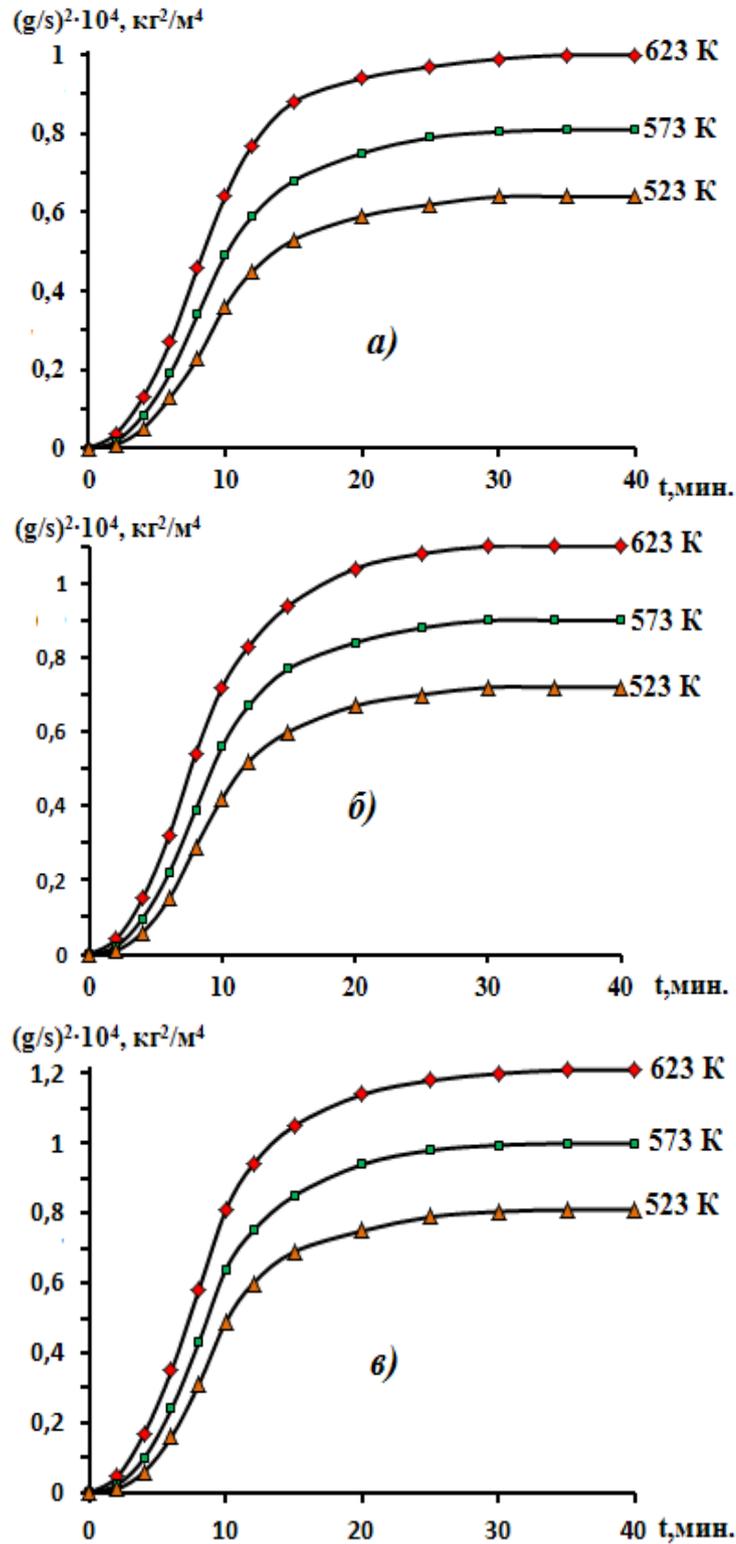


Рисунок 3.10. Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в), в твердом состоянии [117].

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием

Содержание натрия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0.0	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^3 - 1,2 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,591x$	0,992
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,694x$	0,994
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-5}x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,874x$	0,995
0.05	523	$y = -0,2 \cdot 10^{-2}x^3 - 2,24 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,7211x$	0,987
	573	$y = -0,3 \cdot 10^{-4}x^3 - 3,02 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8892x$	0,991
	623	$y = -0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,72 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0472x$	0,995
0.1	523	$y = -0,3 \cdot 10^{-5}x^3 - 2,59 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8016x$	0,988
	573	$y = -0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,962x$	0,992
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^3 - 4,19 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1435x$	0,996
0.5	523	$y = -0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 2,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8729x$	0,989
	573	$y = -0,4 \cdot 10^{-1}x^3 - 3,62 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0346x$	0,993
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 4,51 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2159x$	0,997
1.0	523	$y = -0,3 \cdot 10^{-1}x^3 - 2,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9178x$	0,990
	573	$y = -0,4 \cdot 10^{-2}x^3 - 3,82 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0896x$	0,994
	623	$y = -0,6 \cdot 10^{-3}x^3 - 4,78 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2827x$	0,998

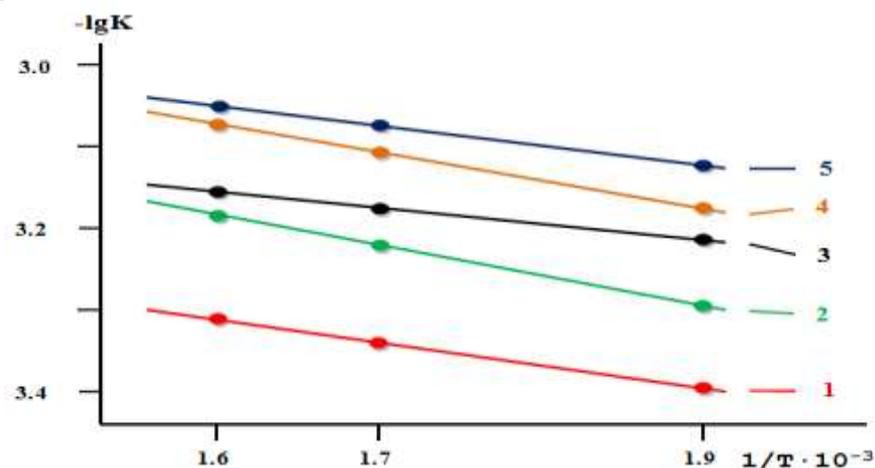


Рисунок 3.11. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего натрия мас. %: 0.0(1); 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5) [117].

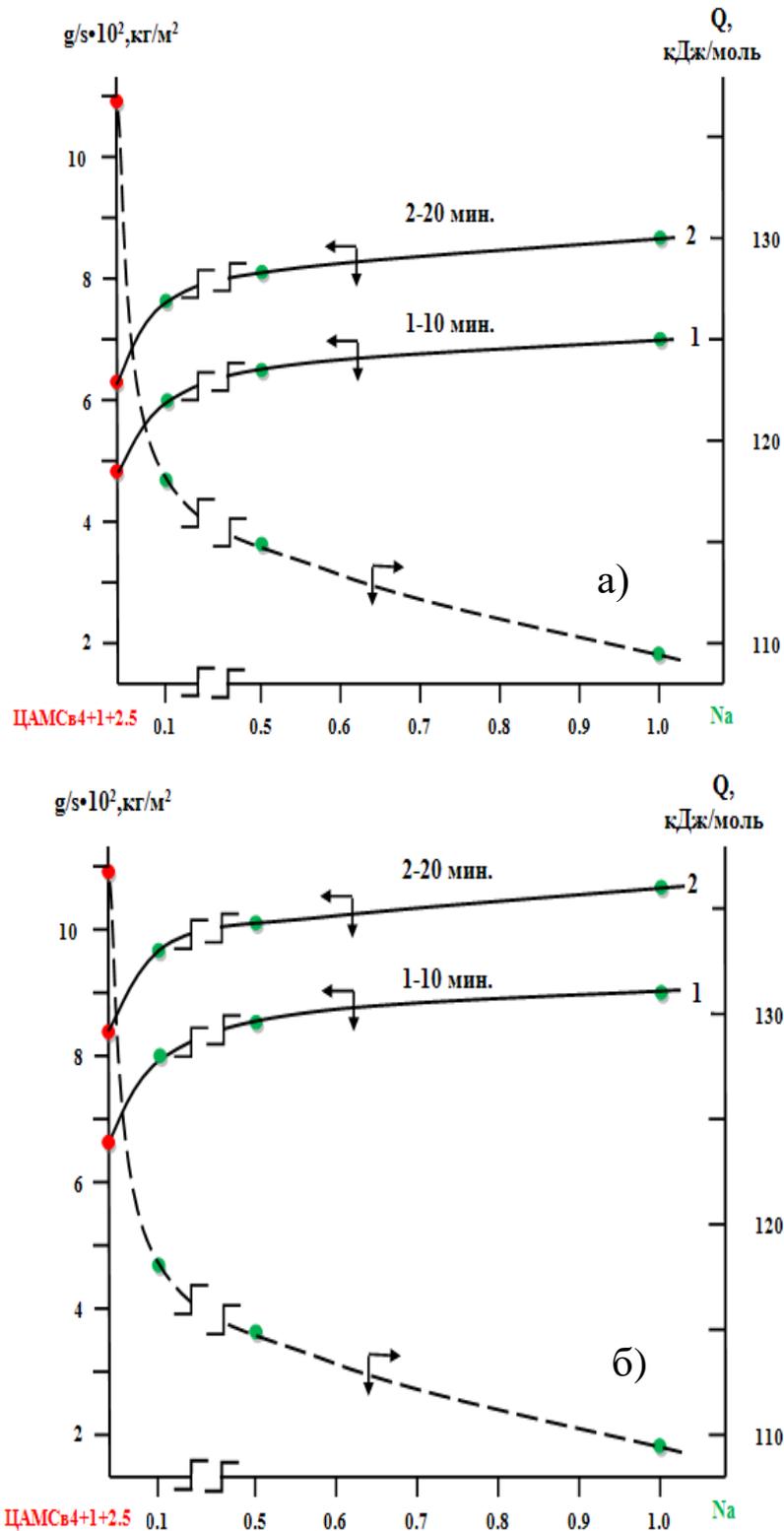


Рисунок 3.12. Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с натрием при температурах 523 К (а) и 623 К (б) [117].

Эта закономерность более четко выражается при исследованных температурах, о чем также свидетельствует уменьшение величины кажущейся энергии активации окисления сплавов с ростом концентрации

натрия. Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.13 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% натрием. Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются CuAlO_2 ; CuO ; ZnO_2 ; $\text{Na}_{1.57}\text{Zn}_{0.57}\text{Al}_{10.43}\text{O}_{17}$; $\text{NaAl}_{23}\text{O}_{35}$; NaCuO ; Al_2O_3 ; Na_6PbO_5 .

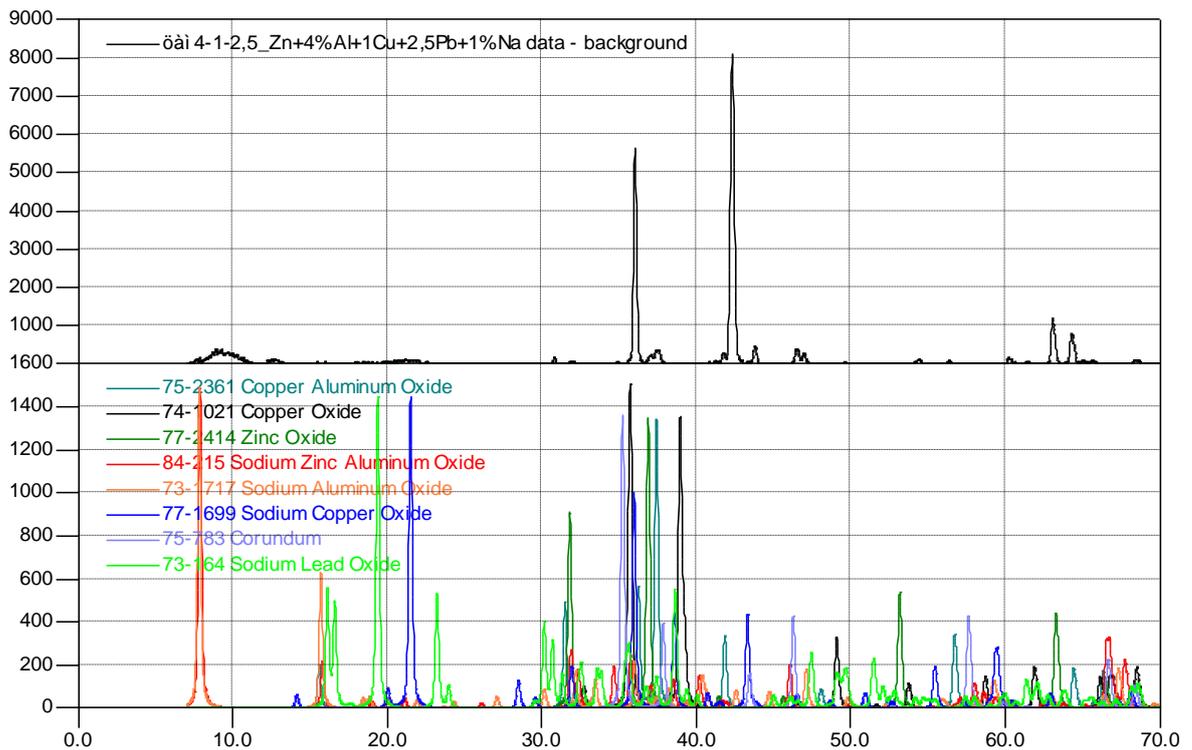


Рисунок 3.13. Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% натрием

3.4. Влияние калия на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, в твердом состоянии

Исследования влияния добавок калия 0.05; 0.1; 0.5 и 1.0 мас.% на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 проводили термогравиметрическим методом. Кинетику окисления исследованных

сплавов проводились на воздухе при температурах 523, 573 и 623 К и времени (1 час).

На рисунках 3.14-3.17 представлены результаты исследования процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием. Кинетические кривые характеризуются увеличением в начальной стадии процесса окисления удельной массы образцов. Процесс окисления примерно к 15-20 минутам заканчивается, так как далее вплоть до 60 минут не отмечается изменения массы образцов.

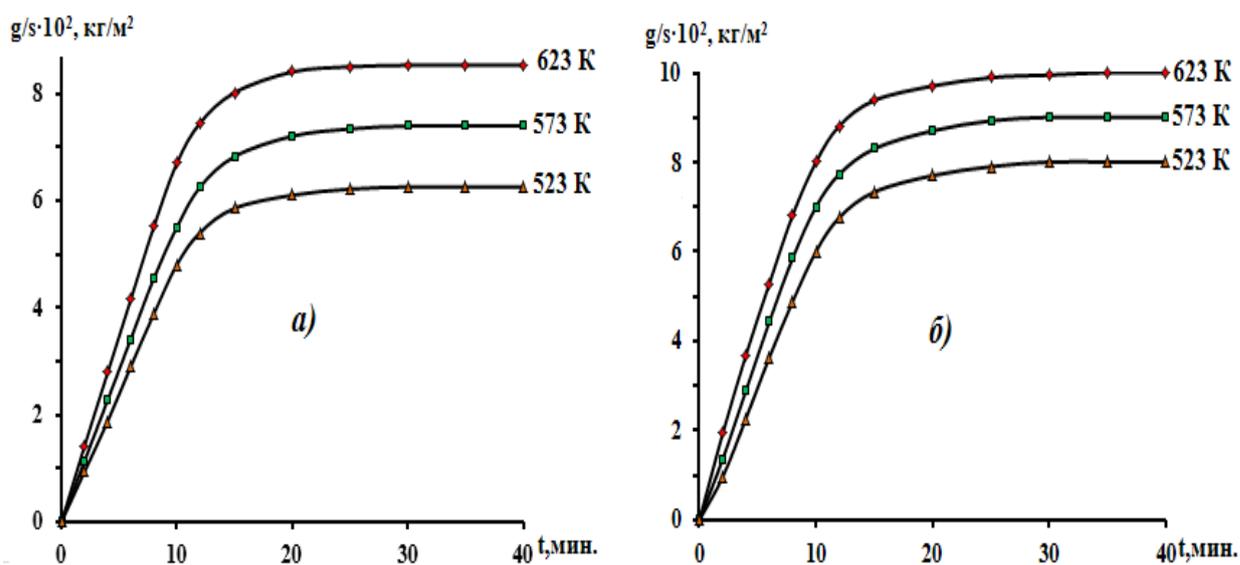


Рисунок 3.14. Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) и сплава, содержащего 0.05(б) мас.% калия, в твердом состоянии.

Сплавы, содержащие от 0.05 до 1.0 мас.% калия, характеризуются увеличением окисляемостью по сравнению с исходным цинковым сплавом ЦАМСв4-1-2.5. Повышение температуры способствует росту скорости окисления сплавов. Если для исходного сплава ЦАМСв4-1-2.5, энергия активации равна 136.8 кДж/моль, то для сплава, легированного 1.0 мас.% калием, значение этого энергетического параметра составляет 107.5 кДж/моль. Исходя из этого, можно констатировать факт, что для окисления сплавов требуется больше затрат энергии (таблица 3.5).

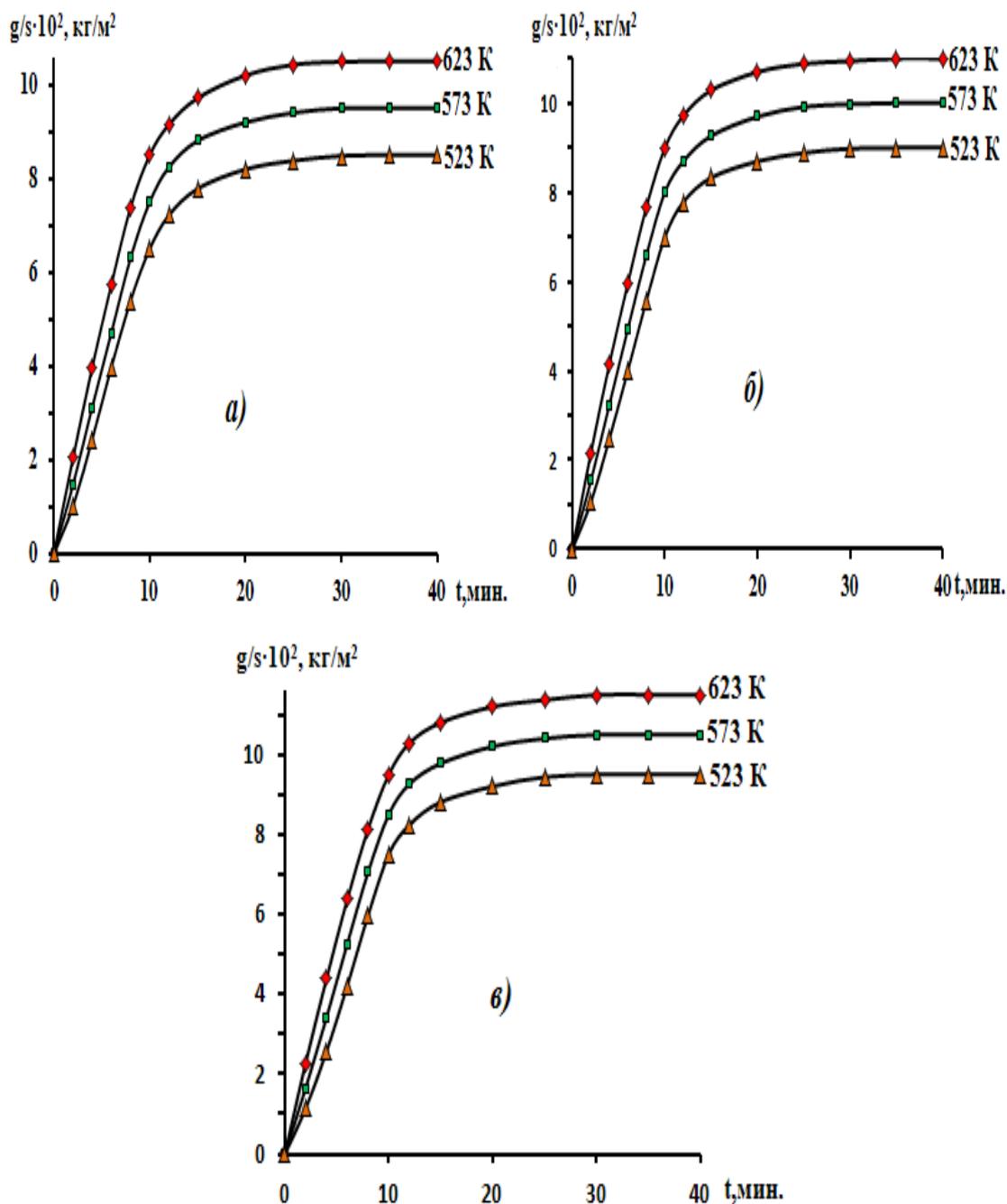


Рисунок 3.15. Кинетические кривые процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в), в твердом состоянии.

Из таблицы 3.5 видно, что содержащий 1.0 мас. % калия цинковый сплав ЦАМСв4-1-2.5 имеет максимальное значение скорости окисления и минимальное значения эффективной энергии активации 107.5 кДж/моль. Видно, что введение 1.0 мас. % калия в сплав ЦАМСв4-1-2.5 способствует увеличению его окисляемости.

Таблица 3.5.

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием

Содержание калия 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	3.70	115.5
	573	3.74	
	623	3.79	
0.1	523	3.72	113.1
	573	3.78	
	623	3.86	
0.5	523	3.77	109.9
	573	3.85	
	623	3.90	
1.0	523	3.83	107.5
	573	3.89	
	623	3.95	

Для выявления закономерности и механизма протекания процесса окисления исследованных сплавов построены квадратичные кинетические кривые окисления сплавов. Показано, что процесс окисления исследованных сплавов протекает по механизму гиперболической зависимости (рисунки 3.16, 3.17), где в уравнении $y=k^n$ n меняется от 1 до 3. По результатам аналитической обработки полином квадратичных кинетических кривых окисления сплавов, в зависимости от температуры исследования и времени

наблюдения можно сделать вывод о гиперболическом механизме процесса окисления сплавов (таблица 3.6).

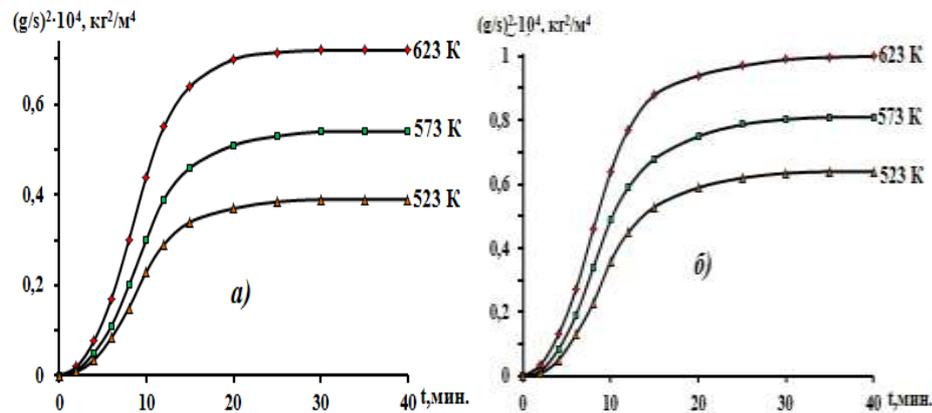


Рисунок 3.16. Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 (а) и сплава, содержащего 0.05 (б) мас.% калия, в твердом состоянии.

Таблица 3.6

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием, в твердом состоянии

Содержание калия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии R
0.0	523	$y = -0,5 \cdot 10^{-1}x^3 - 1,2 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,591x$	0,992
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-3}x^3 - 1,5 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,694x$	0,994
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-5}x^3 - 2,4 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,874x$	0,995
0.05	523	$y = -0,3 \cdot 10^{-4}x^3 - 2,59 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8016x$	0,985
	573	$y = -0,4 \cdot 10^{-5}x^3 - 3,31 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,962x$	0,989
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^3 - 4,19 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,1435x$	0,990
0.1	523	$y = -0,3 \cdot 10^{-2}x^3 - 2,9 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,8729x$	0,986
	573	$y = -0,4 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,62 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0346x$	0,990
	623	$y = -0,5 \cdot 10^{-4}x^3 - 4,51 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2159x$	0,991
0.5	523	$y = -0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 0,3 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9178x$	0,987
	573	$y = -0,4 \cdot 10^{-4}x^3 - 3,82 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,0896x$	0,991
	623	$y = -0,6 \cdot 10^{-6}x^3 - 4,78 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,2827x$	0,992
1.0	523	$y = -0,3 \cdot 10^{-3}x^3 - 3,2 \cdot 10^{-2}x^2 + 0,9749x$	0,998
	573	$y = -0,5 \cdot 10^{-2}x^3 - 4,12 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,163x$	0,992
	623	$y = -0,6 \cdot 10^{-5}x^3 - 5,11 \cdot 10^{-2}x^2 + 1,3602x$	0,993

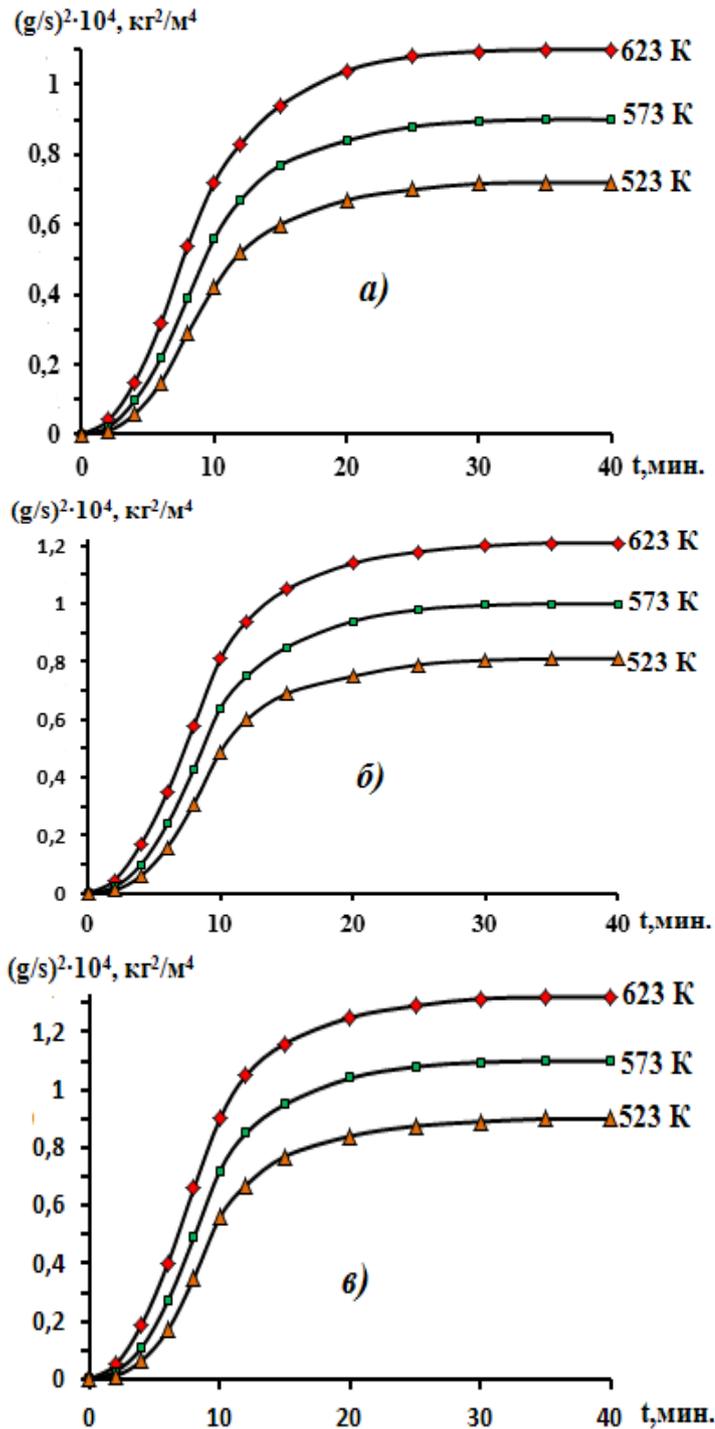


Рисунок 3.17. Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием, мас. %: 0.1(а); 0.5(б); 1.0(в), в твердом состоянии.

Динамика изменения энергии активации и изменения удельной массы исследованных сплавов подтверждают не целесообразность легирования

цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 калием (0.05-1.0 мас.%), так как в этом диапазоне концентрации легирующего компонента наблюдается монотонное уменьшение энергия активации и повышение скорости окисления исследованных сплавов (рисунок 3.18).

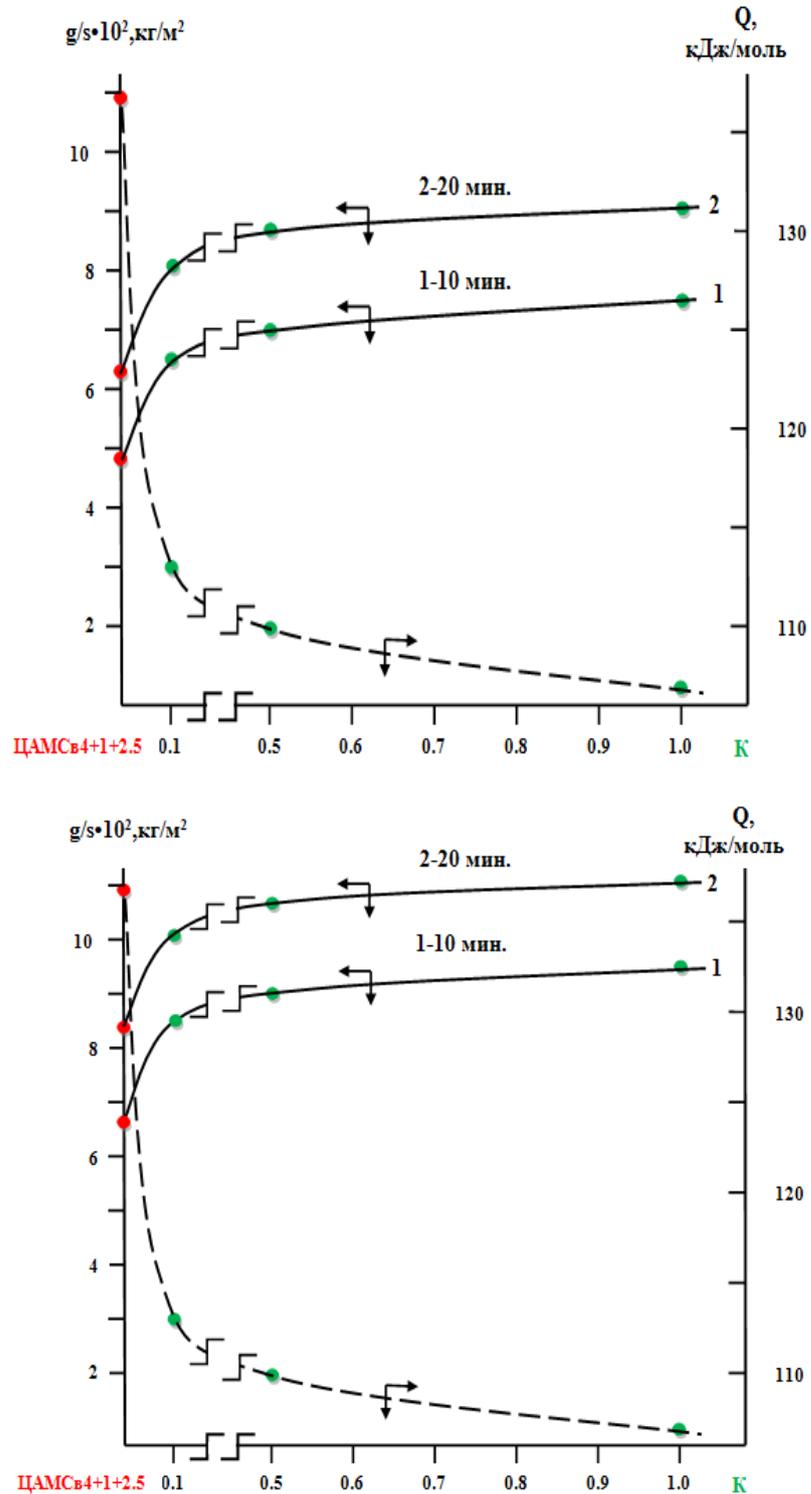


Рисунок 3.18. Изохронны окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием при температурах 523 К (а) и 623 К (б).

На рисунке 3.19 приведена зависимость $-\lg K - 1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием различного состава. Как видно из данного рисунка, кривые имеют прямолинейный вид. Все кривые легированных калием сплавов находятся слева от кривых цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, что свидетельствует об увеличении скорости окисления исходного сплава при легировании калием.

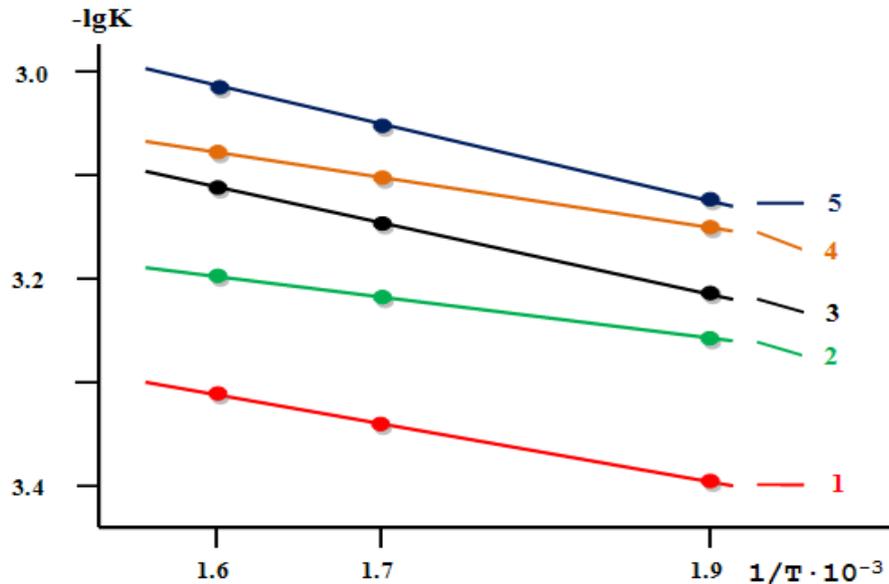


Рисунок 3.19. Зависимость $-\lg K$ от $1/T$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5, содержащего калий мас. %: 0.0(1); 0.05(2); 0.1(3); 0.5(4); 1.0(5).

Проведенные исследования показали, что окисление цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с калием протекает по гиперболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Значение кажущейся энергии активации ЦАМСв4-1-2.5 с калия изменяется от 136,8 до 106,5 кДж/моль в зависимости от состава сплавов. Выявлено, что при добавлении калия в небольших количествах сплавы имеют наименьшие значения истинной скорости окисления.

Исследование продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 содержащего калия проводилось методом рентгенофазового анализа. В качестве примера, на рисунке 3.20 приведены рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас. % калия.

Исследование продуктов окисления данных сплавов показало, что основными продуктами окисления являются CuAlO_2 ; CuO ; ZnO ; $\text{K}_{1.44}\text{Al}_{10.88}\text{O}_{17.23}$; KCuO_2 ; $\text{K}_2(\text{Zn}_6\text{O}_7)$; K_2O .

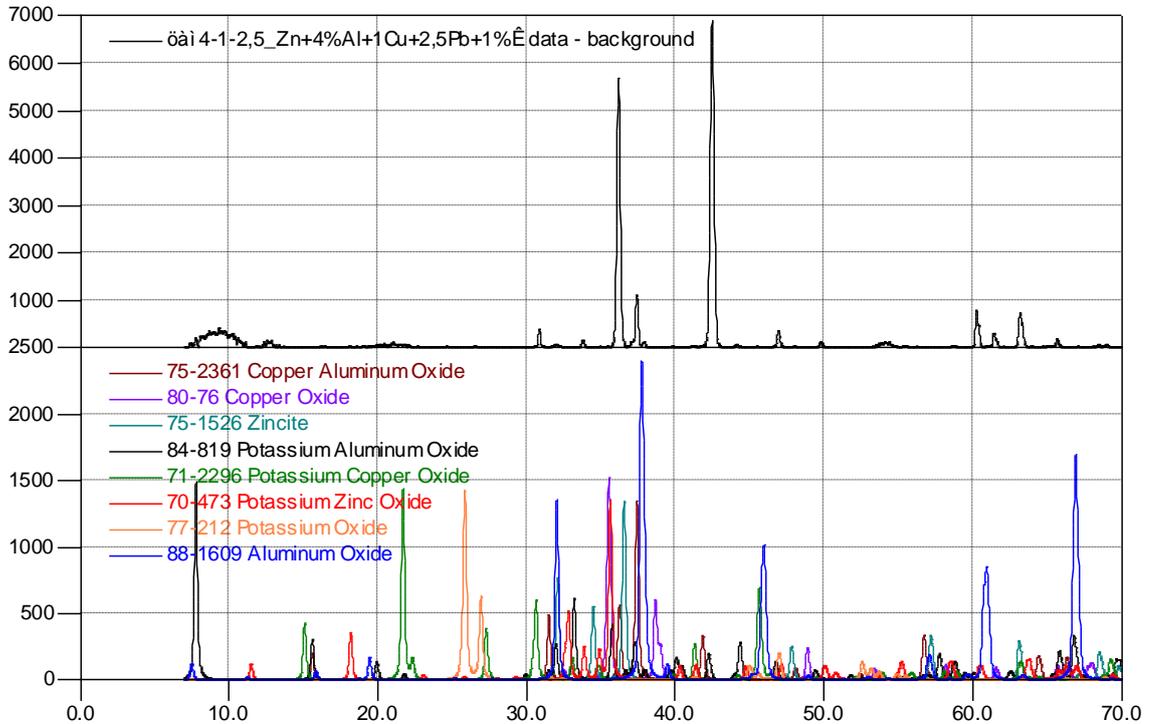


Рисунок 3.20. Рентгенограммы продуктов окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного 1.0 мас.% калием

3.5. Заключение по третьей главе [115 - 117]

Физико-химические и кристаллохимические свойства образующихся оксидов вследствие окисления сплавов являются главным условием замедления процесса окисления. Поэтому, для получения сплошной оксидной плёнки необходимо, чтобы объём металла или сплава был больше, чем объём образовавшихся продуктов окисления. При этом продукты окисления металлов или сплавов состоят из нелетучих, твердых веществ, то есть они образуют оксидный слой, отлагаясь на внешней поверхности образцов металла или сплава. Входящий в состав оксидов защищаемого металла или металлического материала оксид легирующего компонент

сплава замедляет диффузию металла, общий процесс окисления при этом замедляется или увеличивается [105].

В таблице 3.7 обобщены величины кажущейся энергии активации окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с литием, натрием и калием, различной концентрации. Среди легирующих элементов наибольшее значение кажущейся энергии активации процесса имеют сплавы с литием.

Таблица 3.7

Зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с литием, натрием и калием, в твердом состоянии

Легирующий компонент сплава	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль				
	Содержание добавка, мас.%				
	0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
Литий	136.8	125.5	121.0	117.9	114.1
Натрий		122.0	118.1	114.9	109.5
Калий		115.5	113.1	109.9	107.5

На основании проведенных исследований кинетики процесса окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2.5 с литием, натрием и калием, в твердом состоянии установлены следующие закономерности изменения энергетических и кинетических характеристик процесса их окисления.

1. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью процесса окисления порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹.

2. Выявлено, что самое максимальное значение кажущейся энергии активации процесса окисления имеет цинковый сплав ЦАМСв4-1-2.5 с литием, а минимальное - относятся к сплавам, легированным калием.

ГЛАВА 4. ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМС_{в4-1-2.5} С ЛИТИЕМ, НАТРИЕМ И КАЛИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

4.1. Методики получения и исследования коррозионно- электрохимических свойств сплавов [118 - 121]

Основное количество цинка (до 50% производимого в промышленности) используется для защиты железа и стали от атмосферной коррозии. Цинк и его сплавы широко применяются в полиграфической промышленности для изготовления шрифтов и клише, используются в качестве сплавов для литья под давлением, а также, в некоторых случаях, как проводниковые материалы вместо меди. Его электропроводность составляет 30% от электропроводности меди [1, 3].

В качестве примесей в цинке могут быть свинец, олово и железо. Примеси свинца очень сильно влияют на коррозионную стойкость цинка, поскольку электрохимический потенциал свинца значительно отличается от потенциала цинка. Благодаря контактному явлению на границе между свинцом и цинком возникает гальваническая пара, которая активно работает во влажной атмосфере и, особенно, в разбавленных кислотных растворах по механизму электрохимического растворения цинка [4, 5].

Деформируемые цинковые сплавы также легируются алюминием (до 15%), медью (до 5 %) и магнием (0,03-0,05 %). Эти сплавы хорошо прокатываются в листы, обрабатываются глубокой вытяжкой. Сплавы обладают высокой прочностью $\sigma = 360$ МПа при удовлетворительной пластичности, $\delta_v = 6$ % [124].

Наиболее прочным цинковым сплавом является сплав с 32 % Al и 3 % Cu. Этот сплав в горячепрессованном виде имеет $\sigma = 500$ МПа, δ_v около 10%. Подшипниковые сплавы на основе цинка применяются сравнительно мало. Это связано с тем, что хотя цинковые сплавы имеют большую прочность по

сравнению с подшипниковыми сплавами на основе олова, но они очень быстро разрушаются в связи с низкой коррозионной стойкостью [2, 124, 125].

Известно использование указанного сплава в приборостроении, полиграфической промышленности, авиации, автомобилестроения, судостроения, а также для литья анодов-протекторов, производства подшипников и гальванических элементов, как покрытия стальных листов.

Для проведения исследований анодного поведения сплавов первоначально был синтезирован базовый сплав ЦАМСв4-1-2,5 из цинка марки ЦЗ, содержащего 97,5 мас. % цинка, до 2,0-2,5% свинца. Данный сплав, содержащий 4 мас. % алюминия и 1,0 мас.% меди легировалось литием (ГОСТ 87745-75), натрием (ГОСТ 4568-95) и калием (ГОСТ 3273-75) в количестве 0,05-1,0 мас. %.

Из полученных в печах СШОЛ сплавов отливались цилиндрические образцы длиной 100 мм и диаметром 8 мм, торцевая часть которых служил рабочим электродом. Исследования проводились на потенциостате ПИ-50-1.1 с самописцем ЛКД-4 в средах 0.03-, 0.3- и 3%-ного электролита NaCl при скорости развёртки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ по методикам, описанным в работах. [126-135]. В качестве электрода сравнения использовалась хлорид серебряный электрод. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Поляризационные кривые фиксировались с помощью самописца ЛКД-4. По изменению хода потенциала и тока определялись основные электрохимические параметры процесса анодного поведения сплавов [122, 123].

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося (потенциал свободной коррозии или стационарный $E_{\text{св.кор.}}$), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока – 1 А/м^2 (рисунок 4.1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала -1,3В и в точке пересечения кривых I и II определяли величину потенциала репессивации $E_{\text{р.п.}}$ (рисунок 4.1, кривая II). Для

удаления оксидной плёнки с поверхности рабочего электрода образцы поляризовали в катодную область в результате чего происходило подщелачивание при электродного слоя поверхности образца (рисунок 4.1, кривая III). Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рисунок 4.1, кривая IV). При этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал питингообразования ($E_{п.о.}$).

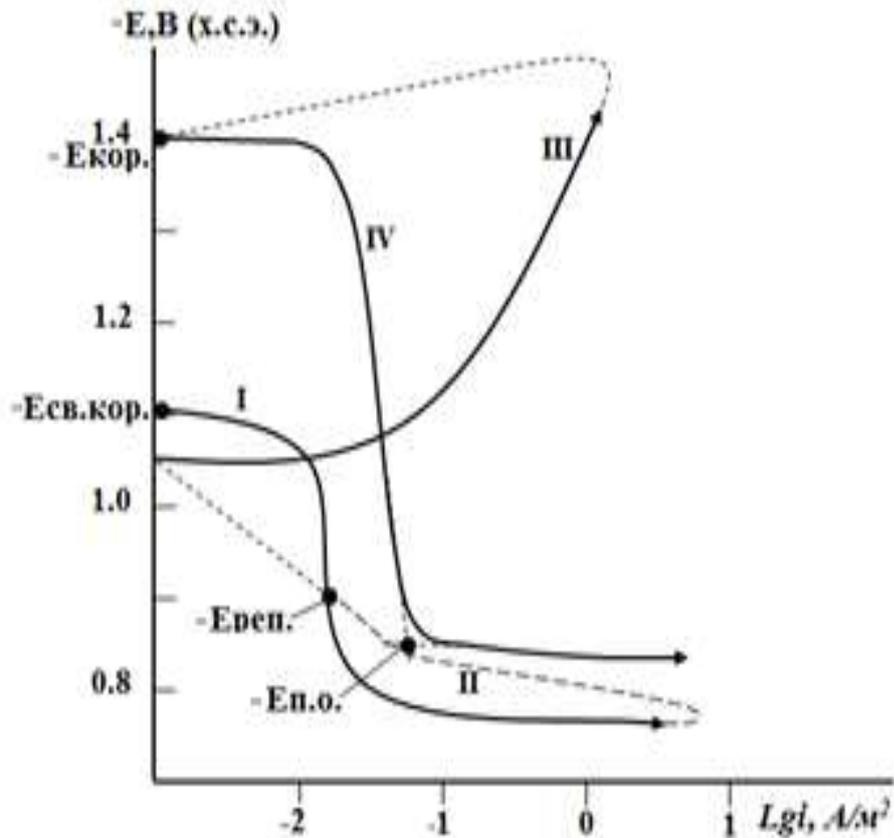


Рисунок 4.1. Полная потенциодинамическая поляризационная (2мВ/с) кривая цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита 3 %-ного NaCl. E – потенциал (В), i – плотность тока ($A \cdot m^{-2}$) [122, 123].

На полученных таким образом потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов. Это потенциал коррозии ($E_{кор.}$), потенциалы питингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{р.п.}$) и плотность тока коррозии ($i_{кор.}$).

Ток коррозии как основной электрохимический показатель процесса коррозии рассчитывался по катодной кривой с учётом тафелевской наклонной

$b_k=0,122$. Скорость коррозии является функцией тока коррозии и рассчитывалась по формуле $K = i_{кор.} \cdot k$, где k – электрохимический эквивалент, среднее значение которого для цинка составляет 1,22 г/А·ч. Подробная методика снятия поляризационных кривых образцов из сплавов представлены в работах [136, 137].

4.2. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, в среде электролита NaCl [118, 120, 121]

Результаты электрохимических исследований легированного литием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 представлены на рисунках 4.2-4.4 и в таблицах 4.1 и 4.2.

Из таблицы 4.1 видно, что по мере выдержки образцов в течение часа, в среде электролита NaCl потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений, особенно в первые 5-10 минут от начала погружения электрода в электролит. Стабилизация $E_{св.кор}$ наблюдается после 40-50 минут от начала погружения электрода в раствор электролита. Подобное поведение свидетельствует о пассивации поверхности образца путём формирования защитной оксидной плёнки на его поверхности. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0,03 % NaCl $E_{св.кор}$ нелегированного сплава составляет -1,064 В, а у сплава, содержащего 1.0 мас.% лития $E_{св.кор}$ равняется 1,009 В [118, 120, 121].

Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 исследовалось также в зависимости от концентрации электролита NaCl. Результаты исследования приведены в таблице 4.2. Видно, что с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите электрохимические потенциалы легированного литием сплава ЦАМСв4-1-2,5 уменьшаются. При переходе от электролита 0,03 % - ного NaCl к 3,0% - ному NaCl потенциал коррозии исходного сплава уменьшается от -1,325В до -1,400В [118, 120, 121].

Таблица 4.1

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, в среде электролита NaCl [118, 120, 121]

Среда NaCl, мас. %	Время выдержки, мин.	Содержание лития в сплаве, мас. %				
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0.03	0	1,165	1,140	1,127	1,119	1,108
	0,6	1,101	1,089	1,082	1,069	1,057
	3	1,090	1,076	1,068	1,055	1,043
	5	1,080	1,065	1,056	1,043	1,031
	10	1,076	1,061	1,050	1,038	1,026
	20	1,073	1,057	1,045	1,033	1,021
	40	1,068	1,050	1,038	1,025	1,013
	60	1,064	1,045	1,033	1,020	1,009
0.3	0	1,210	1,160	1,146	1,135	1,123
	0,6	1,136	1,104	1,089	1,080	1,063
	3	1,117	1,088	1,076	1,067	1,050
	5	1,104	1,074	1,065	1,055	1,040
	10	1,098	1,069	1,060	1,049	1,036
	20	1,093	1,065	1,056	1,044	1,032
	40	1,084	1,059	1,049	1,037	1,025
	60	1,080	1,056	1,045	1,032	1,020
3.0	0	1,226	1,174	1,163	1,151	1,141
	0,6	1,152	1,131	1,110	1,103	1,084
	3	1,139	1,118	1,098	1,089	1,070
	5	1,127	1,105	1,086	1,076	1,058
	10	1,121	1,098	1,080	1,072	1,053
	20	1,115	1,093	1,075	1,067	1,049
	40	1,107	1,084	1,068	1,058	1,042
	60	1,103	1,078	1,065	1,053	1,040

Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, в среде электролита NaCl [118, 120, 121]

Среда NaCl, мас. %	Содержание лития в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	i _{кор.} , А/м ²	K·10 ³ , г/м ² ·ч
0,03	-	1,064	1,325	0,800	0,870	0,76	92,72
	0.05	1,045	1,280	0,780	0,845	0,75	91,50
	0.1	1,033	1,271	0,769	0,837	0,73	89,06
	0.5	1,020	1,260	0,758	0,828	0,71	86,62
	1.0	1,009	1,250	0,749	0,820	0,69	84,18
0,3	-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,90	109,8
	0.05	1,056	1,320	0,820	0,867	0,89	108,5
	0.1	1,045	1,310	0,810	0,858	0,87	106,1
	0.5	1,032	1,295	0,800	0,849	0,85	103,7
	1.0	1,020	1,280	0,790	0,840	0,83	101,2
3,0	-	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
	0.05	1,078	1,360	0,832	0,874	0,99	120,7
	0.1	1,065	1,345	0,821	0,866	0,97	118,3
	0.5	1,053	1,330	0,811	0,858	0,95	115,9
	1.0	1,040	1,315	0,800	0,850	0,93	113,4

Добавки лития почти на 10% снижает скорость коррозии исходного сплава ЦАМСв4-1-2,5, что не зависит от концентрации электролита NaCl (рисунок 4.2). Скорость коррозии сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-иона (рисунок 4.3). Уменьшение скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием объясняется торможением процесса анодной коррозии сплавов с ростом концентрации легирующего компонента [118, 120, 121].

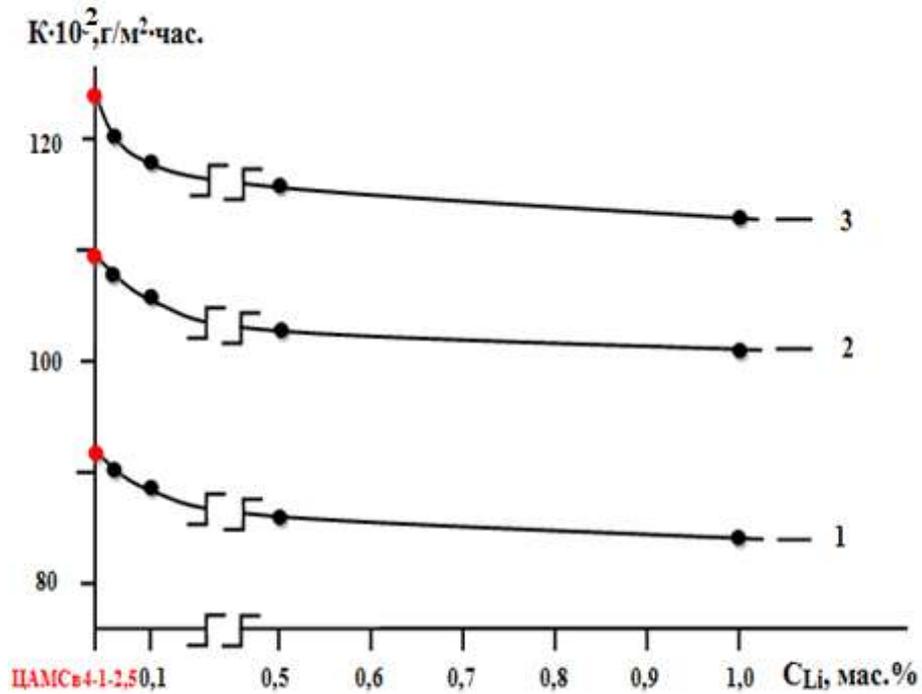


Рисунок 4.2. Зависимость скорости коррозии цинкового сплав ЦАМСв4-1-2,5 с литием, в среде электролита 0,03(1); 0,3(2); 3,0(3)-ного NaCl [118, 120, 121].

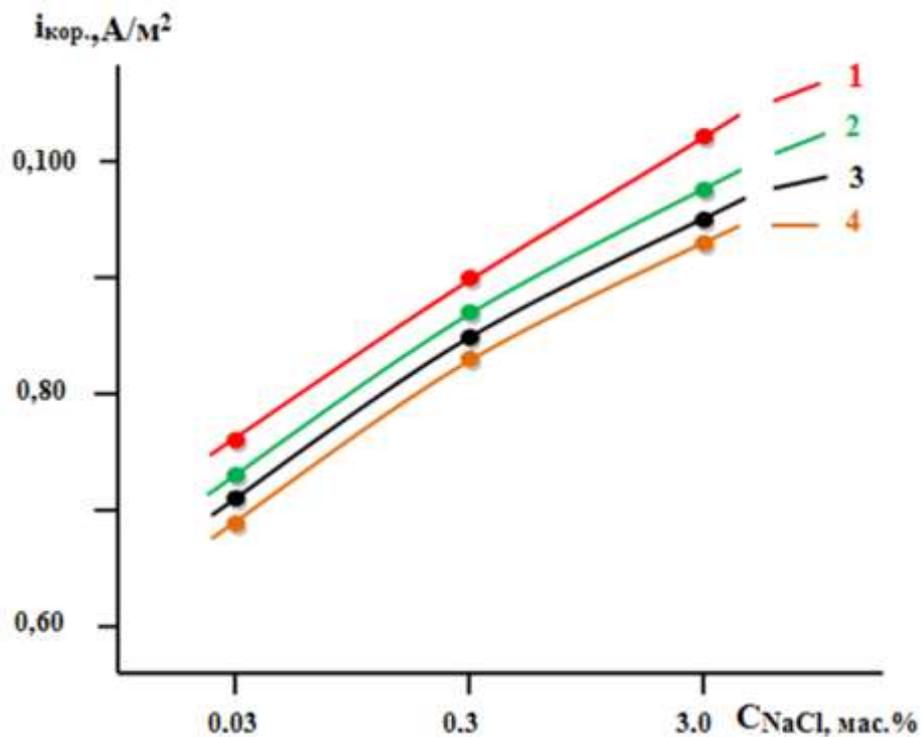


Рисунок 4.3. Зависимость плотности тока коррозии цинкового сплав ЦАМСв4-1-2,5 (1), содержащего литий, мас. %: 0.1(2); 0.5(3); 1.0(4), от концентрации электролита NaCl [118, 120, 121].

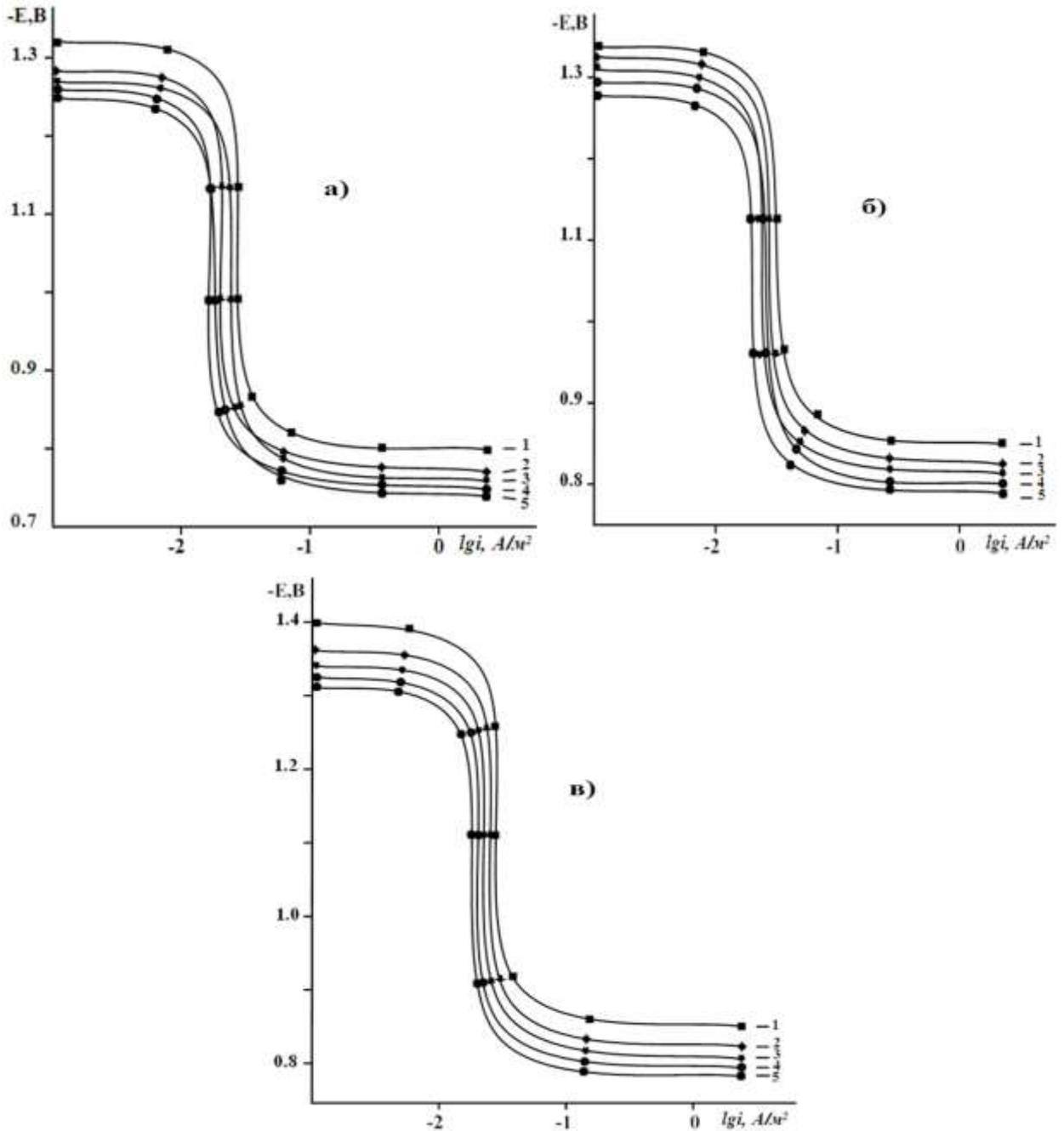


Рисунок 4.4. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2,5(1), содержащего литий, мас. %: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03% (а) 0,3% (б) и 3,0-ного(в) NaCl [118, 120, 121].

В результате чего происходит пассивация поверхности сплавов. Поэтому для прогнозирования коррозионного поведения цинковых сплавов важное значение имеет степень пассивации. Она определяется тремя

параметрами: силой тока в пассивном состоянии, величиной потенциала питтингообразования и протяженностью пассивной области, определяемых в результате построения потенциодинамических кривых [118, 120, 121].

Это видно из анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов (рисунок 4.4). Кривые, относящиеся к сплавам с литием располагаются левее кривой исходного сплава.

4.3. Влияние натрия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl [120, 121]

Химический состав и результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием, приведены в таблицах 4.3, 4.4 и на рисунках 4.5-4.7. Приведенные в таблице 4.3 результаты исследования потенциала свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием, во времени, в среде электролита NaCl, различной концентрации свидетельствуют, что в первые минуты погружения образцов в раствор происходит резкое смещение потенциала в положительную область. По мере роста концентрации хлорид-иона в электролите потенциал $E_{св.кор.}$ уменьшается, что сопровождается ростом скорости коррозии сплавов, в среде электролита NaCl. Если сравнить $E_{св.кор.}$ для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием, можно отметить, что более положительное значение потенциала характерно для сплавов, в среде электролита 0.03%-ного NaCl. Независимо от химического состава для всех исследуемых сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что характеризуется формированием защитной оксидной пленки, динамикой которой завершается к 35-45 минутам от начала погружения образца в электролит и зависит от химического состава сплавов. Так, после одного часа выдержки электрода в электролите, представляющей собой раствор 0.3%-ного хлорида натрия потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 составляет -1.080В, а у легированного 1.0 мас.% натрием сплава, составляет -1.015В. Потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 после

одного часа выдержки в растворе 3.0%-ного хлорида натрия составляет - 1.103В, а у легированного 1.0 мас.% натрием сплава -1.037В (таблица 4.3).

Таблица 4.3.

Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием, в среде электролита NaCl [120, 121]

Среда NaCl, мас.%	Время выдержки, мин.	Содержание натрия в сплаве, мас.%				
		0.0	0.05	0.1	0.5	1.0
0.03	0	1,165	1,131	1,118	1,108	1,100
	0,6	1,101	1,079	1,071	1,064	1,057
	5	1,080	1,054	1,046	1,037	1,028
	10	1,076	1,049	1,041	1,031	1,021
	20	1,073	1,044	1,036	1,026	1,015
	40	1,068	1,037	1,027	1,017	1,004
	60	1,064	1,034	1,023	1,012	1,001
0.3	0	1,210	1,150	1,139	1,125	1,112
	0,6	1,136	1,099	1,082	1,072	1,057
	5	1,104	1,072	1,060	1,052	1,035
	10	1,098	1,068	1,056	1,047	1,030
	20	1,093	1,064	1,052	1,042	1,026
	40	1,084	1,056	1,044	1,034	1,019
	60	1,080	1,048	1,037	1,026	1,015
3.0	0	1,226	1,166	1,156	1,145	1,134
	0,6	1,152	1,118	1,100	1,094	1,084
	5	1,127	1,090	1,075	1,070	1,055
	10	1,121	1,085	1,069	1,065	1,050
	20	1,115	1,080	1,065	1,060	1,046
	40	1,107	1,071	1,059	1,052	1,040
	60	1,103	1,068	1,057	1,048	1,037

Основные коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием (таблица 4.4), свидетельствуют, что добавки натрия в количествах 0.05-1.0 мас.% сдвигают потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в положительную область значений. Легирование натрием сплава ЦАМСв4-1-2,5 в указанном пределе уменьшает скорость его коррозии на 15-20%, в среде электролита NaCl (рисунок 4.5).

Таблица 4.4

Коррозионно-электрохимические характеристики (х.с.э.) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас.%	Содержание натрия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{кор.}	K·10 ³
						A/м ²	г/м ² ·час
0.03	-	1,064	1,325	0,800	0,870	0,76	92,72
	0.05	1,034	1,270	0,770	0,840	0,69	84,18
	0.1	1,023	1,260	0,760	0,830	0,67	81,74
	0.5	1,012	1,249	0,751	0,820	0,65	79,30
	1.0	1,001	1,240	0,741	0,811	0,63	76,86
0.3	-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,90	109,8
	0.05	1,048	1,302	0,808	0,860	0,83	101,2
	0.1	1,037	1,292	0,798	0,850	0,81	98,82
	0.5	1,026	1,281	0,789	0,840	0,79	96,38
	1.0	1,015	1,270	0,780	0,831	0,77	93,94
3.0	-	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
	0.05	1,068	1,333	0,820	0,865	0,96	117,1
	0.1	1,057	1,321	0,810	0,855	0,94	114,6
	0.5	1,048	1,310	0,801	0,844	0,92	112,2
	1.0	1,037	1,300	0,790	0,835	0,90	109,8

Из таблицы 4.3 следует, что с ростом концентрации натрия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 и уменьшении концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в область более положительных значений. Рост концентрации натрия в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 способствует уменьшению скорости его коррозии во всех исследованных средах. При этом повышение содержания хлорид-иона в электролите способствует росту скорости коррозии не зависимо от концентрации NaCl и соответственно плотности тока коррозии сплавов (рисунок 4.6) [120, 121].

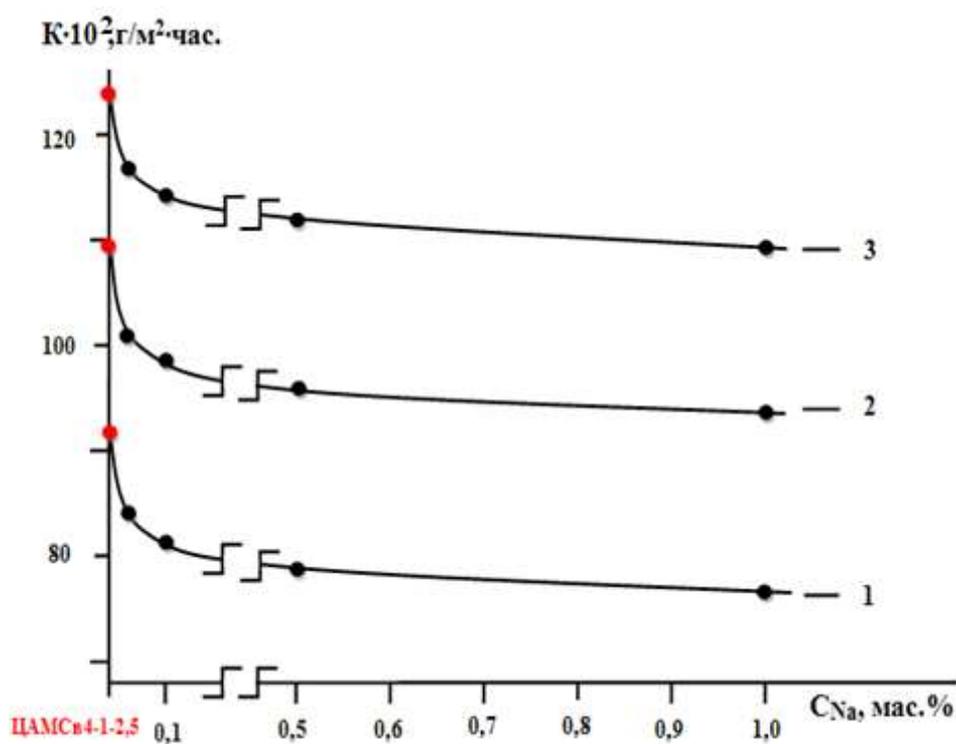


Рисунок 4.5. Зависимость скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 от концентрации натрия, в среде электролита 0,03% (1); 0,3% (2) и 3,0%-ного (3) NaCl [120, 121].

На рисунке 4.7 представлены анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых сплавов цинка с медью в координатах $-E - lgi$, в среде электролита NaCl. Кривые 2-5, относящиеся к легированным 0,05-1,0 мас.% натрием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 характеризуются положительным значением потенциалов коррозии и питтингообразования по

сравнению с кривой 1 для исходного цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5. Это указывает на относительно низкую скорость анодной коррозии легированных натрием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 [120, 121].

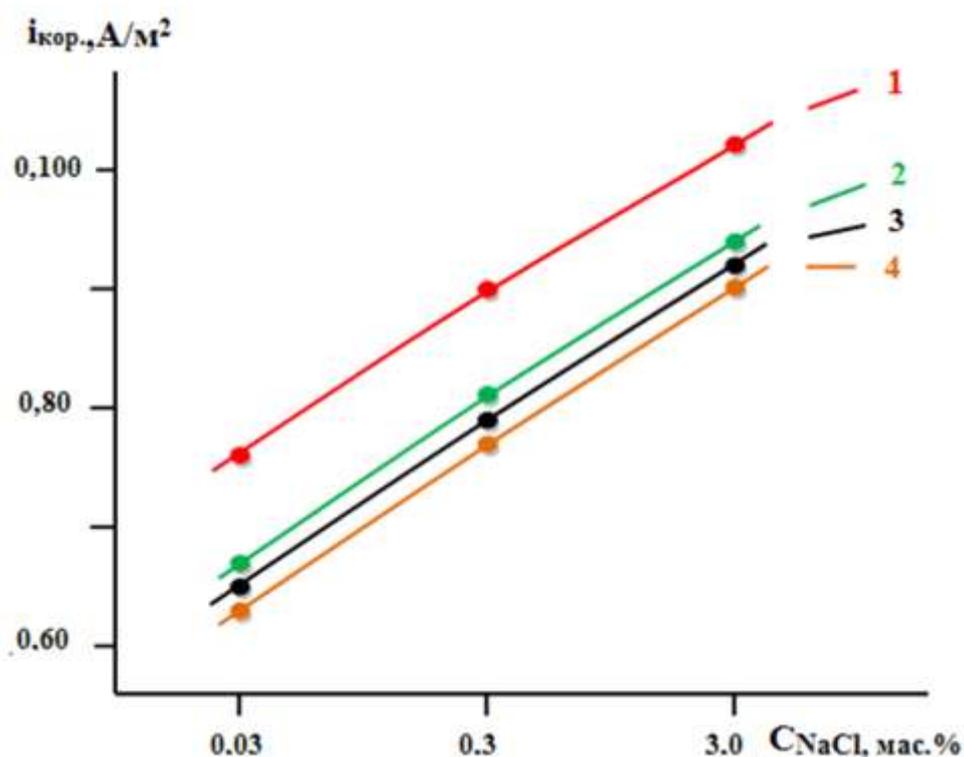


Рисунок 4.6. Зависимость плотности тока коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, содержащего натрий, мас. %: 0.0(1); 0.1(2); 0.5(3); 1.0(4) от концентрации NaCl [120, 121].

Таким образом, потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием, в среде электролита NaCl. Показано, что добавка 1.0мас. % натрия снижает скорость коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 на 10-15%. От концентрации электролита NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается на 10-12%. Установлено, что легирование натрием сплава ЦАМСв4-1-2,5 смещает в область положительных значений потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов, в среде электролита NaCl [120, 121].

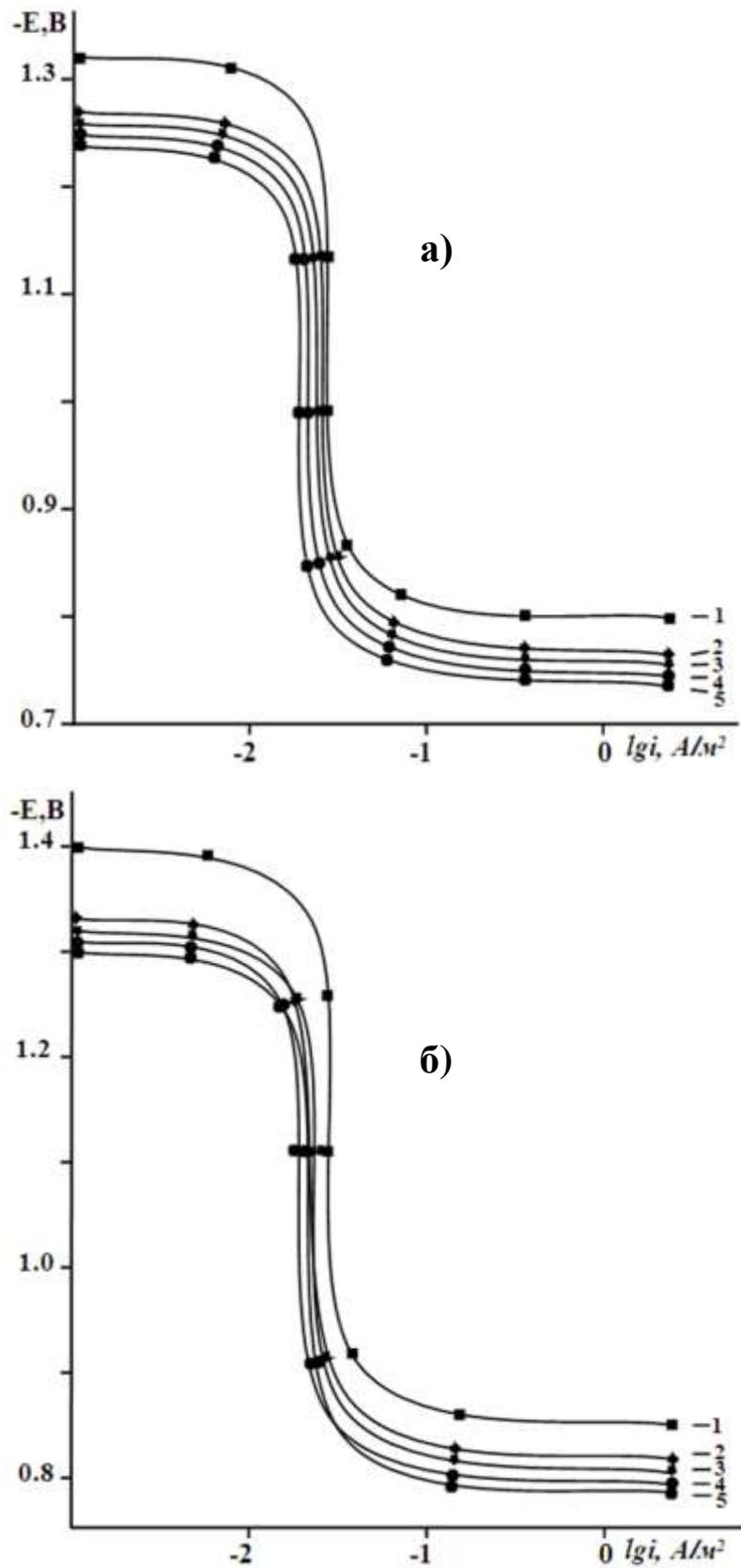


Рисунок 4.7. Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (1), содержащего натрий, мас. %: 0.0 (1); 0.05(2), 0.4(3), 0.5(4), 1.0(5), в среде электролита 0.03% (а) и 3.0% - ного (б) NaCl.

4.4. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного калием, в среде электролита NaCl [119 -121].

Результаты электрохимических исследований легированного калием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 представлены на рисунках 4.8-4.11 и в таблице 4.5. Из рисунка 4.8 видно, что по мере выдержки образцов в течение часа, в среде электролита NaCl потенциал свободной коррозии смещается в область положительных значений, особенно в первые 5-10 минут от начала погружения электрода в электролит. Стабилизация $E_{св.кор}$ наблюдается после 40-50 минут от начала погружения электрода в раствор электролита [119 - 121].

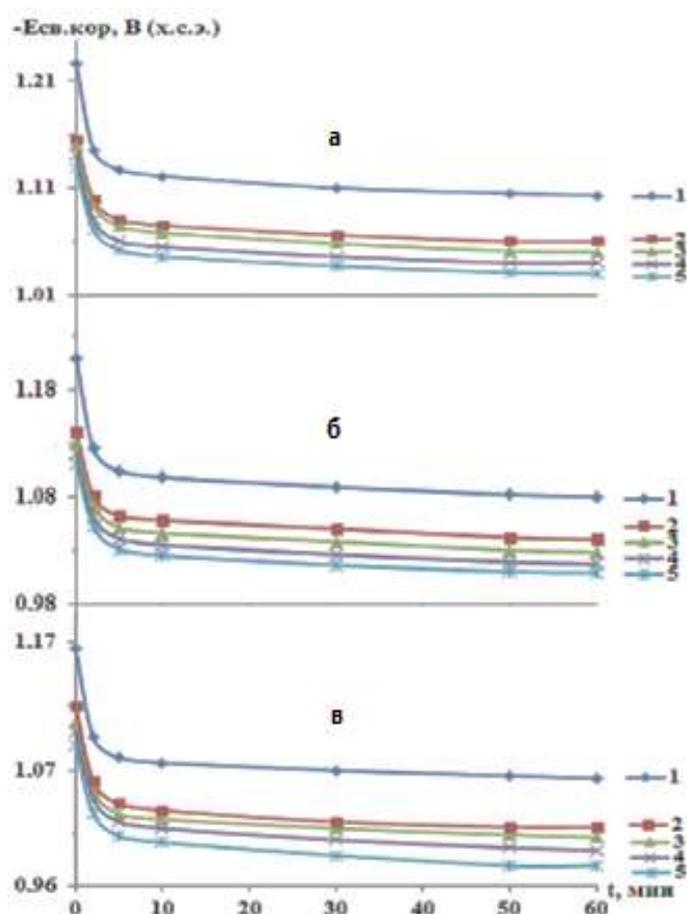


Рисунок 4.8. Временная зависимость $-E_{св.кор}$ цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (1) с калием, мас. %: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03% (а), 0,3% (б) и 3,0% (в), -ного (в) NaCl [119 - 121].

Подобное поведение свидетельствует о пассивации поверхности образца путём формирования защитной оксидной плёнки на его поверхности. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 0,03 % NaCl $E_{св.кор.}$ нелегированного сплава составляет -1,064 В, а у сплава, содержащего 1.0 мас.% калия $E_{св.кор.}$ равняется 0,996 В (рисунок 4.8) [119 -121].

Таблица 4.5

Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием, в среде электролита NaCl [119 - 121]

Среда NaCl, масс.%	Содержание калия в сплаве, масс.%	Электрохимические Потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость Коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор}$	$-E_{п.о}$	$-E_{р.п.}$	$i_{кор.},$ А/М ²	$K \cdot 10^3,$ г/М ² ·ч
0,03	-	1,064	1,325	0,800	0,870	0,76	92,72
	0.05	1,026	1,260	0,760	0,830	0,68	82,96
	0.1	1,018	1,251	0,750	0,821	0,66	80,52
	0.5	1,008	1,240	0,740	0,810	0,64	78,08
	1.0	0,996	1,229	0,730	0,800	0,62	75,64
0,3	-	1,080	1,341	0,835	0,890	0,90	109,8
	0.05	1,040	1,290	0,800	0,851	0,82	100,0
	0.1	1,028	1,281	0,791	0,842	0,80	97,60
	0.5	1,017	1,270	0,780	0,830	0,78	95,16
	1.0	1,009	1,259	0,770	0,819	0,76	92,72
3,0	-	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
	0.05	1,060	1,316	0,808	0,851	0,93	113,4
	0.1	1,050	1,304	0,797	0,842	0,91	111,0
	0.5	1,040	1,293	0,786	0,831	0,89	108,5
	1.0	1,030	1,282	0,775	0,820	0,87	106,1

Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 исследовалось также в зависимости от концентрации

электролита NaCl. Результаты исследования приведены на рисунке 4.8 и в таблице 4.5. Видно, что с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите электрохимические потенциалы легированного калием сплава ЦАМСв4-1-2,5 уменьшаются. При переходе от электролита 0,03 % - ного NaCl к 3,0 % - ному NaCl потенциал коррозии исходного сплава уменьшается от -1,325В до -1,400В [119 - 121].

Добавки калия почти на 10% снижает скорость коррозии исходного сплава ЦАМСв4-1-2,5, что не зависит от концентрации электролита NaCl (рисунок 4.9). Скорость коррозии сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-иона (рисунок 4.10). Уменьшение скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием объясняется торможением процесса анодной коррозии сплавов с ростом концентрации легирующего [119- 121].

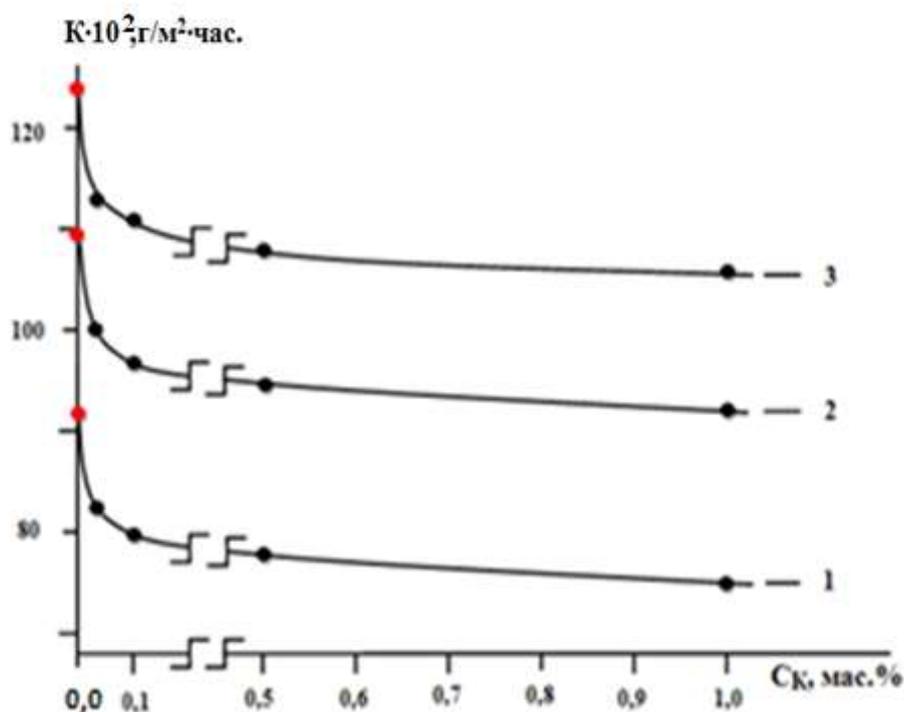


Рисунок 4.9. Зависимость скорости коррозии цинкового сплав ЦАМСв4-1-2,5 с калием, в среде электролита 0,03(1); 0,3(2); 3,0(3)-ного NaCl [119].

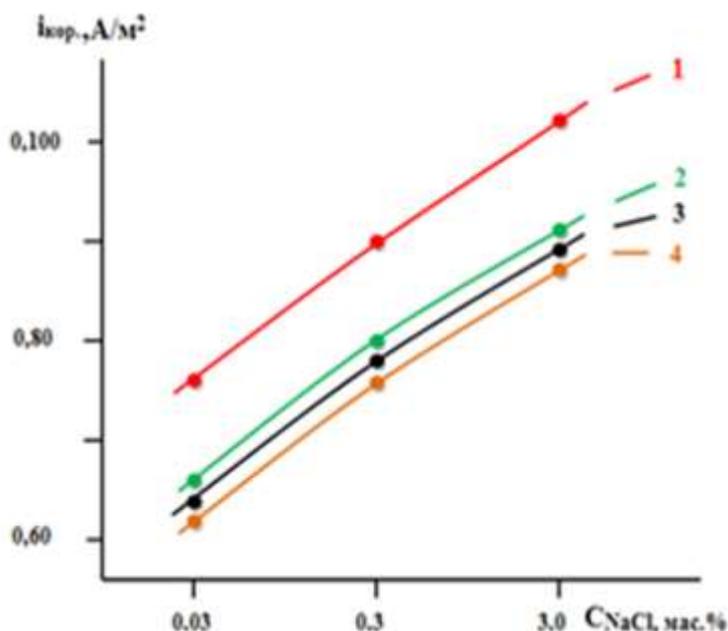
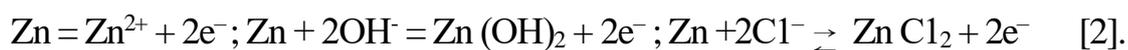


Рисунок 4.10. Зависимость плотности тока коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 (1), содержащего калий, мас.‰: 0.1(2); 0.5(3); 1.0(4), от концентрации электролита NaCl [119].

Это видно из анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов (рисунок 4.11). Кривые, относящиеся к сплавам с калием располагаются левее кривой исходного сплава [119 - 121].

В нейтральных растворах, содержащих ионы хлора, пассивная оксидная пленка на цинке и его сплавах разрушается. При этом протекает питтинговая коррозия. При достижении $E_{п.о.}$ анодный процесс образования защитного оксида заменяется анодным процессом образования легкорастворимого соединения металла с активными анионом и гидроксидом цинка:



Образование подобных соединений затрудняет доступ кислорода к поверхности электрода. В результате чего происходит пассивация поверхности образцов. Поэтому для прогнозирования коррозионного поведения цинковых сплавов важное значение имеет степень пассивации. Она определяется тремя параметрами: силой тока в пассивном состоянии,

величиной потенциала питтингообразования и протяженностью пассивной области, определяемых в результате построения потенциодинамических кривых [138].

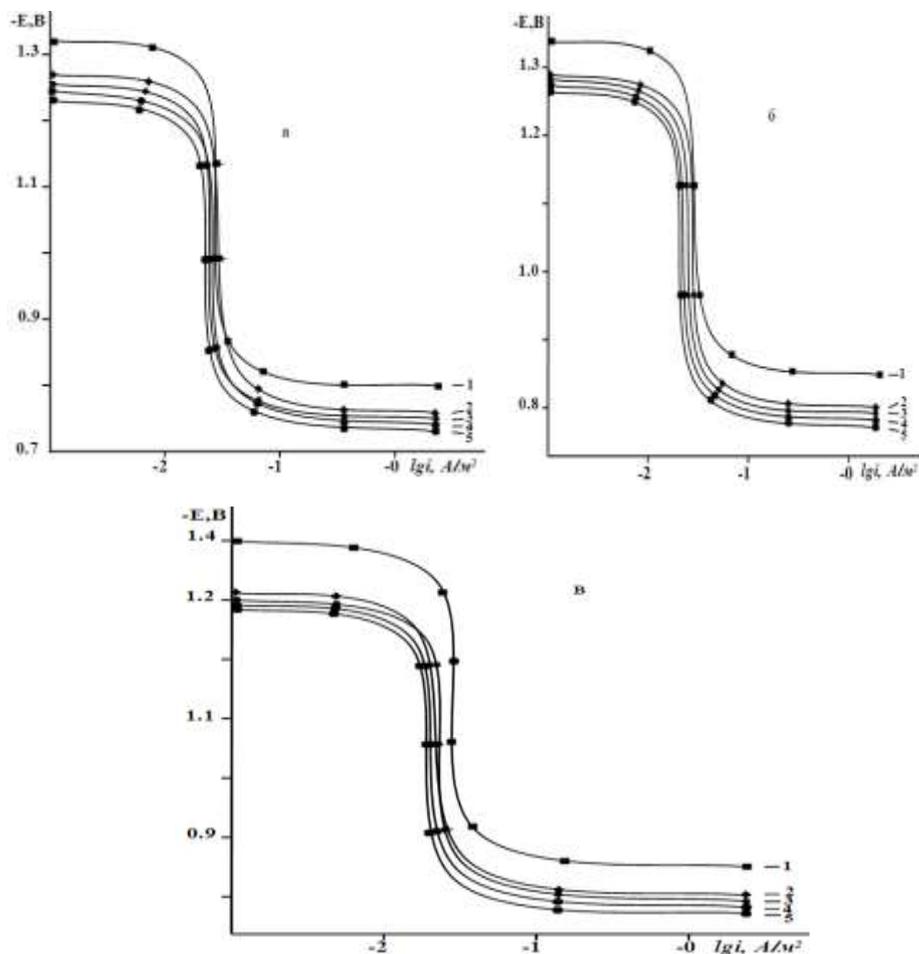


Рисунок 4.11. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5(1), содержащего калий, мас. %: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03% (а) 0,3% (б) и 3,0-ного(в) NaCl [119 - 121].

4.5. Заключение по четвертой главе [118 - 121].

В данном подразделе приводятся обобщённые результаты, полученные при исследовании коррозионно-электрохимических характеристик и анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в зависимости от

легирования его различными содержаниями лития, натрия и калия в растворе электролита NaCl различных концентраций (таблицы 4.6 и 4.7).

Таблица 4.6

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием, в среде электролита NaCl [118 - 121]

Среда NaCl, мас. %	Содержание Li, Na и K в сплаве, мас. %	Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0.03	-	1,064	0,800	1,064	0,800	1,064	0,800
	0.05	1,045	0,780	1,034	0,770	1,026	0,760
	0.1	1,033	0,769	1,023	0,760	1,018	0,750
	0.5	1,020	0,758	1,012	0,751	1,008	0,740
	1.0	1,009	0,749	1,001	0,741	0,996	0,730
0.3	-	1,080	0,835	1,080	0,835	1,080	0,835
	0.05	1,056	0,820	1,048	0,808	1,040	0,800
	0.1	1,045	0,810	1,037	0,798	1,028	0,791
	0.5	1,032	0,800	1,026	0,789	1,017	0,780
	1.0	1,020	0,790	1,015	0,780	1,009	0,770
3.0	-	1,103	0,850	1,103	0,850	1,103	0,850
	0.05	1,078	0,832	1,068	0,820	1,060	0,808
	0.1	1,065	0,821	1,057	0,810	1,050	0,797
	0.5	1,053	0,811	1,048	0,801	1,040	0,786
	1.0	1,040	0,800	1,037	0,790	1,030	0,775

Определено, что для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 при легировании его литием, натрием и калием отмечается смещение потенциала коррозии в область более положительных значений с увеличением содержания указанных легирующих компонентов. Также существенное влияние на

потенциал коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием оказывает концентрация электролита и отмечена тенденция снижения значений потенциалов свободной коррозии при увеличении концентрации электролита NaCl – чем выше концентрация раствора NaCl, тем ниже величины потенциалов свободной коррозии исследуемых сплавов.

Так, для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием (1,0 мас.%) отмечается самый высокий потенциал свободной коррозии, в среде электролита 3,0% NaCl -1,030 В, а самый низкий отмечается у цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием (1,0 мас%) в растворе 3,0%-ного NaCl -1,009 В [118 - 121].

Зависимость изменения потенциалов питтингообразования и репассивации исследуемых сплавов от содержания в цинковом сплаве ЦАМСв4-1-2,5 лития, натрия и калия показывают, что чем выше содержание в сплаве добавок лития, натрия и калия, электрохимические потенциалы характеризуются сдвигом в область положительных значений. Кроме того, потенциалы свободной коррозии и питтингообразования уменьшаются в ряду Li → Na → K (таблица 4.6) [118 - 121].

Также отмечается тенденция роста величины плотности тока и скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите. Данная тенденция отмечается для всех исследованных сплавов и не зависит от состава и содержания легирующих компонентов. Наблюдается уменьшение скорости коррозии при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием. Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации Cl⁻ в электролите NaCl (таблица 4.7) [118 - 121].

Зависимость плотности тока коррозии и скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием, в среде электролита NaCl [118 - 121]

Среда NaCl, мас. %	Содержание Li, Na и K в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
		Сплавы с Li		Сплавы с Na		Сплавы с K	
		$i_{кор.}$, А/м ²	$K \cdot 10^2$, г/м ² ·ч	$i_{кор.}$, А/м ²	$K \cdot 10^2$, г/м ² ·ч	$i_{кор.}$, А/м ²	$K \cdot 10^2$, г/м ² ·ч
0.03	-	0,76	92,72	0,76	92,72	0,76	92,72
	0.05	0,75	91,50	0,69	84,18	0,68	82,96
	0.1	0,73	89,06	0,67	81,74	0,66	80,52
	0.5	0,71	86,62	0,65	79,30	0,64	78,08
	1.0	0,69	84,18	0,63	76,86	0,62	75,64
0.3	-	0,90	109,8	0,90	109,8	0,90	109,8
	0.05	0,89	108,5	0,83	101,2	0,82	100,0
	0.1	0,87	106,1	0,81	98,82	0,80	97,60
	0.5	0,85	103,7	0,79	96,38	0,78	95,16
	1.0	0,83	101,2	0,77	93,94	0,76	92,72
3.0	-	0,102	124,4	0,102	124,4	0,102	124,4
	0.05	0,99	120,7	0,96	117,1	0,93	113,4
	0.1	0,97	118,3	0,94	114,6	0,91	111,0
	0.5	0,95	115,9	0,92	112,2	0,89	108,5
	1.0	0,93	113,4	0,90	109,8	0,87	106,1

Таким образом, установлено, что анодная устойчивость повышается на 10-15% при легировании до 1.0 мас.% литием, натрием и калием цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, в среде электролита NaCl.

ВЫВОДЫ

1. На основе анализа литературных данных сделан вывод о необходимости исследования физико-химических свойств цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием с целью разработки новых сплавов, используемых в качестве анодных защитных покрытий для защиты от коррозии стальных сооружений, конструкций и в других отраслях техники.

2. Температурная зависимость теплоемкости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием, изучена в режиме «охлаждения». Показано, что с ростом содержания легирующего компонента теплоемкость сплавов уменьшается, а от температуры растёт. При переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием теплоемкости сплавов снижается.

3. Для цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием изучены зависимости изменений термодинамических функций от температуры и показано, что при переходе от сплавов с литием к сплавам с натрием и калием величины энтальпии и энтропии уменьшаются. При увеличении температуры величины энтальпии и энтропии повышаются, а энергии Гиббса уменьшается.

4. Исследованием микроструктуры и твердости цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, модифицированного щелочными металлами установлено, что в результате модификации двойной и тройной эвтектики сплава происходит рост его твердости и прочности.

5. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием, изучалась термогравиметрическим методом. Показано, что окисление исследуемых сплавов протекает согласно гиперболическим закономерностям, при этом истинная скорость окисления сплавов составляют величину $\sim 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹; минимальные скорости окисления отмечены у сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием, максимальные скорости окисления имеют сплавы, легированные калием. Максимальные величины

кажущейся энергии активации отмечаются у сплавов, легированных литием, минимальные – у сплавов с калием.

6. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с литием, натрием и калием. Показано, что добавки легирующих компонентов в количествах от 0.05 до 1.0 мас. %, несколько повышают коррозионную стойкость сплава ЦАМСв4-1-2,5, в нейтральной среде электролита NaCl. Исследованные цинковые сплавы с литием, натрием и калием, имея потенциал свободной коррозии $-1.103 \div -1.030$ В, в среде электролита 3.0% NaCl могут служить в качестве анодного защитного покрытия для защиты стали от коррозии.

7. На основании выполненных исследований разработаны составы новых сплавов, которые защищены двумя малыми патентами Республики Таджикистан № ТЈ1260 от 10.05.2022г и № ТЈ1268 от 15.06.2022г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kiliñçeker G., Galip H. Electrochemical Behaviour of Zinc in Chloride and Acetate Solutions // Prot. Met. and Phys. Chem. Sur. -2009. V. 45. № 2. P.232-240.
2. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. –М.: Metallurgy, 1986. -247с.
3. Muller C., Sarret M., Benballa M. Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc–Nickel Alloys // Electrochim. Acta. -2001. № 46 (18). P. 2811-2817.
4. Rajappa S.K., Venkatesha T.V., Praveen B.M. Effect of an Organic Inhibitor on the Electrical Properties of High Carbon Steel in Simulated Acid Environment // Bull. Math. Science. -2008. V. 31. № 1. P. 37-41.
5. Conceição A.M., Dutra, Eduardo N.C., Roberto Z.N. Electrochemical Behavior and Corrosion Study of Electrodeposits of Zn and Zn-Fe-Co on Steel // Math. Science. and Applic. -2012. V. 3. № 6. P. 348-354.
6. Алиев Дж.Н., Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Цинк-алюминиевые защитные покрытия нового поколения. Физико-химические свойства цинк-алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами. -Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Acad. Publ, 2013. -130с.
7. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. -Душанбе: «Андалеб Р», 2015. -334 с.
8. Алихонова С.Д., Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы. -Монография. Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. -140 с.
9. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы. -Монография. Германия: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. -240 с.
10. Обидов, З.Р., Ганиев И.Н., Амонова А.В. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием. Известия вузов. Цветная металлургия. – 2013.– № 2. - С.247-254.

11. Пономарева А.А., Пучков Б.И. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом. М: Цветметинформация, 1977. -51с.
12. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков. – М.: Наука, 1979. -192 с.
13. Pathar P.D., Desal R.J. Thermal properties of some h c p metals thermal expansion of zinc and cadmium//Phas. Stal. Sol. -1980. -V.62. -№2. -P. 625-629.
14. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица. -М: Металлургия, 1985. -671 с.
15. Alderson E.A., Hurd C.M. Anisotropic temperature dependence of resistivity of Cd, Zn and Mg // Phas. Rev. -1975. -V. 12B. -P. 501-510.
16. Новикова С.И., Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. -М.: Наука, 1974. -291 с.
17. Selected values the thermodynamic properties of the elements/ed by hultgren P and all Ohio. Metals park. 1973.
18. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. -М.: Металлургия. 1984. -200с.
19. Таблица физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикорина. -М.: Атомиздат, 1976. -1006 с.
20. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. / В.Е. Зиновьев. -М.: Металлургия. 1989. -384 с.
21. Бергман, Г.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Г.А. Бергман, И.В. Вейц, В.А. Медведов, Г.А. Хачкурузов, В.С. Юнгман -М.: Наука, 1981. -472 с.
22. Thermal properties of matter, V.10. Thermal diffusivity ed by Toulokian / Plenum, 1973. -649 с.
23. Глазов, В.М. Оценка температуры структурного превращения при нагревании монокристаллов кремния на основе статистической теории растворов и метода псевдопотенциала / В.М. Глазов, В.Б. Кольцов, В.З. Куцова [и др]// ФТП. -1993. -Т.27. -№7. -С. 1080.

24. Теплопроводность твердых тел. Справочник под редакцией Охотина А.С. / -М.: Энергоатомиздат, 1984. -321 с.
25. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. –М.: Наука, 1982. –559 с.
26. Goldratt E., Greenfield A.J. Experimental test of the Wiedeman-Franz Law for indium // J. Phys. F: Met. Phys. - 1980. -V. 10. -P. 95-99.
- 27 Низомов, З. Влияние магния на теплофизические свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al / З. Низомов, Р.Х. Саидов, З. Авезов, Дж.Г. Шарипов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2017. -Т.60. -№9. -С.424-429.
28. Физический энциклопедический словарь: Под ред. Прохорова А.М. – М.: Советская энциклопедия, 1984.
29. Toulourian M.V., The thermoelectric power of transition metals at high temperatures / M.V. Toulourian // Adv. in Phys., 1969. -V.18. -P. 337-370.
30. White G.K., Heat capacity of reference materials Cu and W / G.K. White, G.K. Gollocott // J. Phys Chem Ref Data. 1984. -V.8. -P. 1147-1298.
31. Volkenstein N. V., Dyakina V P, Startsev V E Scattering mechanisms of conduction electrons in transition metals at low temperatures // Phys stat sol. - 1978. -V.57b. – P. 9-48.
32. Matula, R. A. Electrical resistivity of copper, gold, palladium and silver // J Phys and Chem Ref Data. -1979. -V.8. -P. 1147-1298.
33. TPRC Data Book Series on Thermophysical Properties v 1-5 Thermal Conductivity Plenum Pub Corp - N - Y 1969.
34. Ганиев, И.Н., Абдухоликова П.Н., Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Анодное поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного индием, в среде электролита NaCl // Цветные металлы. -2022. -№5. -С. 31-35.
35. Alexander, S. Critical behavior the electrical resistivity on magnetic systems / S. Alexander, J.S. Heltan, I. Balderg // Phys Rev. 1976. –V.130. –P. 304-315.

36. Landolt Bornstern Numerical data and functional relational relationships in science and technology Metals, phonon states, electron states and Fermi surfaces. –Berlin Springer. 1983. –683 с.

37. Withams R.K., Fulrerson W. Separation of the electronic and lattice contribution to the thermal conductivity of metals and alloys // Thermal conductivity proc. 1-th conf. W Laf. USA. 1968. –P. 1-18.

38. Цапков В. И. Высокотемпературные теплофизические свойства тугоплавких металлов и некоторых их сплавов: Монография. - М.: Академия ГПС МЧС России, 2016. - 122 с.

39. Ho C.Y., Thermal conductivity of the elements a comprehensive review / C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley // J. Phys. Chem. Ref. data, 1974. -V.3, -No.1.

40. Благородные металлы Справочник/Под ред Савицкого Б.М. -М.: Металлургия. 1984. -592с.

41. Moore J. K., y Gravels R. S. Absolute Seebeck coefficient of platinum from 80 to 300 K, thermal and electrical conductivity of lead from 80 to 400 K //J. Appl. Phys. -1973. -V. 44, № 3. -P. 1174-1180.

42. Пашаев Б. П., Палчаев Д. К., Пащук Е. Г., Ревелис В. Г. Теплофизические свойства поливалентных металлов и их сплавов в твердом и жидком состояниях // ИФЖ - 1980. -Т 38 - С.674-620

43. Touloukian Y., Thermal properties of matter. -V.10. Thermal diffusivity / Y. Touloukian // S–N, Y, W IFI. Plenum, 1973. -С. 649.

44. Chi T C Electrical resistivity of alkali elements//J Phys Chem Ref Data. - 1979. -V 8. –P. 339-438.

45. Жернов А. П., Каган Ю М Определение электросопротивления и тепло-сопротивления металлов Na и K из «первых принципов» //ФТТ . -1978. -Т. 20. -С. 3306-3320.

46. Шиврин Г.Н., Металлургия свинца и цинка / Г.Н. Шиврин.– М.: Металлургия, 1982. – 352с.

47. Торопов Н.П., Диаграмма состояния силикатных систем: справочник / Н.П. Торопов, В.П., Барзаковский и др.– Л.: Наука, 1969 – 337 с.

48. Синявский, В.С., Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986– 640 с.
49. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем.– под. ред. М.Н. Огинского. – М.: Металлургия, 1975.– 376 с.
50. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с. англ.– под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Металлургия, 176. 200с.
51. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова. – Тула: Приокск. кн. изд., 1981– 88 с.
52. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.
53. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – М.: Машиностроение, 1979– 296 с.
54. Ройх, И.Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова. – М.: Машиностроение, 1971. – 280 с.
55. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов. – М.: Машиностроение, 1976. – 367 с.
56. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. –М.: Химия, 1979. – 351 с.
57. Ворошнин, Л.Г. Антикоррозионные диффузионные покрытия / Л.Г. Ворошнин. – Минск: Наука и техника, 1981– 296 с.
58. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. – М.: Машиностроение, 1975. – 312с.
59. Платунов, Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме / Е.С. Платунов. – Л.: Энергия, 1973-142 с.
60. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин. – М.: Машгаз., 1983– 260 с.
61. Герасименко, А.А. // Технологии в электронной промышленности. – 2010. -№ 7. - С.33.

62. Атрашкова, В.В. Защита металлов / В.В. Атрашкова, В.К. Атрашков, А.А. Герасименко. -1995. -Т. 31. -№ 3. - С.67

63. Киров С.А., Салецкий А.М., Харабадзе Д.Э. Изучение явлений переноса в воздухе. Описание задачи №219 общего физического практикума "Молекулярная физика". -М.: ООП Физ. фак-та МГУ, 2013. -22с.

64. Булкин П.С., Попова И.И. «Общий физический практикум. Молекулярная физика». – М.: Изд-во МГУ. 1988. -215с.

65. Ганиев И.Н., Аминова Н.А., Бердиев А.Э., Алиханова С.Дж. Влияние добавок бария на теплофизические и термодинамические свойства цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Цветные металлы. 2021. -№ 12. -С. 53-58.

66. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Джураева М.Ш., Сафаров А.Г. Влияние добавок галлия на теплоемкость и термодинамические функции алюминиевого сплава АЖ5К10 // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. -№ 59 (84). -С. 66-71.

67. Ганиев И.Н., Абдухоликова П.Н., Бердиев А.Э., Алиханова С.Дж., Сафаров А.М. Влияние добавок индия на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМ4-1 // Металлы. 2021. - № 2. -С. 58-64

68. Худойбердизода С.У., Ганиев И.Н., Отаджонов С.Э., Эшов Б.Б., Якубов У.Ш. Влияние меди на теплоемкость и изменений термодинамических функции свинца // Теплофизика высоких температур. 2021. -Т. 59. -№ 1. -С. 55-61.

69. Ганиев И. Н., Отаджонов С. Э., Мухамаджон М., Махмадизода М. М., Абулхаев В. Д. Влияние щелочноземельных металлов на теплоёмкость и изменение термодинамических функция сплава АК1М2 на основе особочистого алюминия // Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. -Т.23. -№3. -С. 222-228.

70. Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений

термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 с калием // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. 2021. -Т.77. -№ 1. -С. 24-30

71. Ганиев И.Н., Алиев Дж.Н., Аминов Ф.М. Влияние циркония на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций цинкового сплава $Zn_{55}Al$ // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2020. -Т. 22. -№ 4. -С. 13-19.

72. Ганиев И.Н., Содикова С.С., Якубов У.Ш., Алихонова С.Дж. Влияние алюминия на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций цинка // Ползуновский вестник. 2021. -№ 3. -С. 208-216.

73. Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Сафаров А.Г., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 , легированного литием // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2020. -№ 4. - С. 91-96

74. Ганиев И.Н., Окилов Ш.Ш., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М., Якубов У.Ш. Влияние добавок натрия на температурную зависимость теплоемкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава SSu_3 //Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2021. -№ 1. - С. 89-94

75. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Асоев М.Дж., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов системы $Al-Sn$ // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2021. -№ 1 (35). - С. 35-41

76. Ганиев И.Н., Сафаров А.М., Алиев Ф.А. О коэффициенте теплоотдачи алюминиевого проводникового сплава $E-AlMgSi$ (“алдрей”) с

индием // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2020. - № 2 (75). - С. 49-53.

77. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х. Теплоемкость алюминиевого сплава $Al_{15}Fe_{10}Si$ с магнием // Вестник педагогического университета (Таджикского государственного педагогического университета имени Садриддина Айни). 2021. - № 1 (10-11). - С. 137-139.

78. Ганиев И.Н., Одинаев Ф.Р., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш., Кабутов К. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции сплава АЖ 4.5 легированного висмутом // Металлы. 2020. - № 1. - С. 21-29.

79. Ганиев И.Н., Норова М.Т., Эшов Б.Б., Иброхимов Н.Ф., Иброхимов С.Ж. Влияние добавок скандия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиево-магниевых сплавов // Физика Металлов и Металловедение. 2020. - Т.121. -№ 1. -С. 25-31.

80. Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Якубов У.Ш., Сафаров А.Г., Курбонова М.З. Влияния лития на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АБ1 // Теплофизика высоких температур. 2020. -Т. 58. -№ 1. - С. 55-60

81. Ганиев И.Н, Рашидов А.Р., Одиназода Х.О., Сафаров А.Г., Джайлоев Дж.Х. Влияние добавок меди на теплоемкость и термодинамические функции алюминия марки А7 // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2020. - № 3. - С. 4-12.

82. Ганиев И.Н., Шарипова Х.Я., Одиназода Х.О., Иброхимов Н.Ф., Ганиева Н.И. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиево-магниевый сплава АМг2 с индием // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2019. - Т. 17. - № 4. - С. 34-43.

83. Наврузов Х.П., Ганиев И.Н., Амонуллои Х., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. Влияние добавок кадмия на теплофизические свойства и термодинамические функции свинца // Вестник Магнитогорского

государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2020. -Т. 18. - № 3. - С. 42-49.

84. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Назарова М.Т., Курбонова М.З. Влияние добавок калия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АВ1 // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. 2019. -Т.75. -№ 4. - С.16-22.

85. Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Асоев М.Дж., Якубов У.Ш., Кабутов К.К. Теплофизические и термодинамические свойства сплавов системы Al-Vi // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. 2020. -Т.76. - № 3. - С. 22-27

86. Наврузов Х.П., Ганиев И.Н., Амонуллои Х., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. Теплоемкость и термодинамические функции сплавов системы Pb-Zn // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2020. -Т.10. -№ 3. - С. 257-267.

87. Ганиев И.Н., Назарова М.Т., Курбонова М.З., Якубов У.Ш. Влияния натрия на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функции алюминиевого сплава АВ1 // Известия Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). 2019. - № 51(77). - С. 25-30.

88. Ганиев И.Н., Худойбердизода С.У., Муллоева Н.М., Отаджонов С.Э., Якубов У.Ш. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций свинцово-сурьмяного сплава ССуЗ, легированного теллуром // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2020. -№ 1. - С. 103-108.

89. Рахимов Ф.А., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Отаджонов С.Э. Влияние хрома на удельную теплоемкость и изменение термодинамических функций сплава Zn5Al // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. - № 4 (40). - С. 40-44.

90. Бадурдинов С.Т., Ганиев И.Н., Махмадизода М.М., Иброхимов Н.Ф., Бердиев А.Э., Саидзода Р.Х. Температурная зависимость удельной теплоемкости алюминиевого сплава АК12, модифицированного скандием // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2020. - № 1 (49). - С. 75-78.

91. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Влияние добавок лития на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Вестник Саратовский государственный технический университет. 2022. - №2 (93). - С. 70-81.

92. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Влияние добавок лития на коэффициент теплоотдачи цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Мат. Респ. научно-практ. конф. На тему «Развитие энергетической отрасли в Республике Таджикистан» Технический колледж ТТУ им. М.С. Осими. Душанбе, 2021. - С. 78-83.

93. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Влияние натрия на теплоемкость и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2021. - № 2. - С. 107-112.

94. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Алихонова С.Д., Бердиев А.Э. Влияние натрия на удельную теплоемкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Мат. респ. научно-практ. конф. «Основные проблемы полной переработки хлопка в Республике Таджикистан», посвящено объявлению четвертой стратегической задачи - быстрой промышленной индустриализации страны и 65-летию создания кафедры «Технологии переработки природного волокна», ТТУ им. М.С. Осими. - Душанбе, 2021. - С. 152-155.

95. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Шарифзода Н.В. Влияние калия на удельную теплоемкость цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Мат. Межд. научно-практ. конф. «Достижение химической науки за 30 лет государственной независимости республики Таджикистан», посвящ.75-летию

Института химии имени В.И. Никитина и 40-летию лаборатории “Коррозионностойкие материалы” -Душанбе, 2021. - С.106-109

96. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного натрием // Мат. респ. научно-прак. конф. «Роль естественных наук и математика в подготовке современных научных кадров, преподавание и инжиниринг», посвящ. 20-летию изучения и развития естественных наук точность и математика в науке и образовании (2020-2040), 30 лет Государственная независимость РТ и 90-летие ТГПУ им. С. Айни. - Душанбе, -2021. - С.203-206

97. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Влияние добавок калия на теплофизические свойства и термодинамические функции цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. - 2021. - Т.77. - № 3. - С.3-9.

98. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Теплоемкость и коэффициент теплоотдачи цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с калием // Мат. Респ. научно-прак. конф. «Фундаментальная наука - основа совершенствования технологий и материалов» посвящ. 30-летию Государственной Независимости Республики Таджикистан, ГНУ Центр исследований инновационных технологий при НАНТ. - Душанбе, 2021. - С. 17-20.

99. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

100. Самсонов Г.В., Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др. -М.: Металлургия, 1974. – 472 с.

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

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

103. Холов Е. Дж., Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Ганиева Н.И. Кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (“алдрей”) с кальцием в твердом состоянии // Известия НАН Таджикистана. Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. 2021. -№ 1 (182). - С. 75-81.

104. Сиродждинов М.Э., Ганиев И.Н., Сафаров А.М., Обидов З.Р. Кинетика окисления цинково-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного индием // Вестник Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава. Серия естественных наук. 2021. -№ 2-2 (87). - С. 58-64.

105. Олимов Н.С., Ганиев И.Н. Кинетика окисления сплавов системы Ва-Ge кислородом воздуха, в жидком состоянии // Расплавы. 2021. -№ 5. - С. 450-459.

106. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Широных М.Ч., Джабборов Б.Б. Влияния добавок стронция на кинетику окисления алюминиево-германиевой эвтектики, в жидком состоянии // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. 2021. -Т.77. -№ 2. -С. 8-13

107. Ганиев И.Н., Зокиров Ф.Ш., Шарипова Х.Я., Иброхимов Н.Ф. Влияние таллия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2, в твердом состоянии // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2021. -Т. 23. -№ 2. - С. 36-42.

108. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. Кинетика окисления сплава АК12М2, модифицированного барием, в твердом состоянии // Известия Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). 2020. -№ 55(81). -С.28-33

109. Давлатов О.Ш., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Раджабалиев С.С. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.4М5.3Мг1.1Ц4Кр3, легированного оловом, в твердом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. -№ 56 (82). - С. 17-22

110. Ганиев И.Н., Шарипова Х.Я., Ганиева Н.И., Зокиров Ф.Ш., Иброхимов Н.Ф. Кинетика окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2020. - № 4 (34). - С. 3-9

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

112. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликрисалов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. Изд. физ.- мат. литературы, 1979. – 863с.

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

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

115. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2021. -Т. 77. -№ 4. -С. 3-8.

116. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Влияние лития на кинетику окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 // Мат. Межд. научно-прак. конф. «Роль Российско-Таджикского (солавянского) 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). 2021. - С. 20-26.

117. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Кинетика окисления цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 с натрием в твердом состоянии // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2022. - № 1. - С. 97-102.

118. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Потенциал свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного литием // Мат. респ. научно-прак. конф. «Современные проблемы естественных наук», посвящ. 30-летию независимости Республики Таджикистан и 25-летию РТСУ. -Душанбе, -2021. - С. 92-95.

119. Ганиев И.Н., **Алиева Л.З.**, Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного калием, в среде электролита NaCl // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2021. -№ 3. - С. 55-60.

120. Малый патент Республики Таджикистан № TJ1268. Цинковый сплав / Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Алиева Л.З., Абдухоликова П.Н., Аминова Н.А., Алихонова С.Дж., Якубов У.Ш. // Приоритет изобретения от 31.08.2021 (дата госрегистрации 15.06.2022).

121. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1260. Способ получения коррозионностойких цинково-алюминиевых сплавов с щелочными металлами / Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Алиева Л.З., Шарифзода Н.В., Абдухоликова П.Н., Аминова Н.А., Алихонова С.Дж., Якубов У.Ш. // Приоритет изобретения от 27.09.2021 (дата госрегистрации 10.05.2022).

122. Myeong H.L., Yeon W.K., Kyung M.L., Seung H.L., Kyung M.M. Electrochemical evaluation of zinc and magnesium alloy coatings deposited on electrogalvanized steel by PVD // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2013. -№ 23. -P. 876-880.

123. Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Аминова Н.А., Алихонова С.Д. Повышение антикоррозионных свойств покрытий на основе цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированием стронцием. Омский научный вестник. 2020. -№ 3 (171). -С. 9-13.

124. Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. *Металлургия свинца и цинка*. М.: *Металлургия*, 1985. - 263 с.

125. Obidov Z.R., Amini R., Nazarov O.N., Jayloev J.Kh., Ganiev I.N., Usmanov R. High temperature and electrochemical corrosion of Zn_{0.5}Al alloy doped with calcium in various media // Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology. 2020. -Vol. 63. -No. 11. - P. 21-26.

126. Обидов З.Р., Иброхимов П.Р., Рахимов Ф.А., Ганиев И.Н. Анодное поведение сплава Zn_{0.5}Al, легированного молибденом, в кислых, нейтральных и щелочных средах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. - Т. 11. -№ 2 (37). -С. 187-194.

127. Ганиев И.Н., Содикова С.С., Алихонова С.Дж., Саидзода Р.Х. Повышение антикоррозионных свойств высокочистого цинка, легированием алюминием // Материаловедение. 2021. -№ 5. - С. 3-6.

128. Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Якубов У.Ш. Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Mg-La, в среде электролита NaCl // Вестник Казанского государственного технического университета им А.Н. Туполева. 2021. -Т.77. -№ 1. - С. 19-23.

129. Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Анодное поведение сплавов системы Mg-Ce, в среде электролита NaCl // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2021. - Т. 23. - № 1. - С. 13-19.

130. Ганиев И.Н., Содикова С.С., Саидзода Р.Х., Алихонова С.Дж. Влияние добавок меди на коррозионно-электрохимическое поведение высокочистого цинка, в среде электролита NaCl // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». 2020. -Т. 20. -№ 4. -С. 14-22.

131. Давлатов О.Ш., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Раджабалиев С.С. Потенциостатическое исследование алюминиевого сплава АЖ2.4М5.3МГ1.1Ц4КР3, легированного оловом // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2021. -№ 1 (53). - С. 33-37.

132. Сироджидинов М.Э., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ниёзов О.Х. Влияние добавок индия на коррозионное поведение сплава Zn55Al, в нейтральной среде // Вестник ТНУ. Серия геологических и технических наук. 2020. -№ 2. -С. 119-124.

133. Хакимов И.Б., Ганиев И.Н., Рахимов Ф.А., Обидов З.Р., Ниёзов О.Х. Влияние добавок марганца на анодное поведение сплава Zn22Al, в нейтральной среде // Наука и инновация. Серия геологических и технических наук. 2020. - № 1. - С. 120-125.

134. Ганиев И.Н., Ходжаназаров Х.М., Ходжаев Ф.К., Якубов У.Ш. Влияние добавок лития на коррозионно-электрохимическое поведение свинцового баббита БЛ (PbSb15Sn10Li) в среде электролита NaCl //Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2022. - Т. 78. -№ 1. - С. 7-12.

135. Ганиев И.Н., Аминова А.Н., Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5, легированного кальцием, в среде электролита NaCl // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2020. -№ 4. - С. 86-90.

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

137. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии: Учебное пособие. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. - 416 с.

138. Хайдерсбах Р. Защита от коррозии и металловедение оборудования для добычи нефти и газа. Вологда: Инфра-Инженерия, 2014. - 416 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Алиева Л.З.

муаллифи ихтирон *Тарзи ҳосил намудани ҳулаҳои ба коррозия устувори
руху алюминий бо металлҳои ишқорӣ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1260 дода шудааст.

Дорандаи Донишгоҳи Славянии Россия ва Тоҷикистон
нахустпатент

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ғаниев И.Н., Бердиев А.Э., Шарифзода Н.В.,
Абдуҳолиқова П.Н., Аминова Н.А., Алихонова С.Ҷ., Якубов У.Ш.

Аввалияти ихтироъ 27.09.2021

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 27.09.2021

Аризаи № 2101593

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

10 майи с. 2022 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 27 сентябри с. 2021 то 27 сентябри с. 2031

Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку
имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироот бо конуңгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилова М.





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) 1260
(51) **МПК:С22С18/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО**(12) Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101593
 (22) 27.09.2021
 (46) Бюл. 183, 2022
 (71)(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (TJ)
 (72) Ганиев И.Н. (TJ); Бердиев А.Э. (TJ); Алиева Л.З. (TJ); Шарифзода Н.В. (TJ); Абдухоликова П.Н. (TJ); Амминова Н.А. (TJ); Алихонова С.Дж. (TJ); Якубов У.Ш. (TJ)
(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ ЦИНКОВОАЛЮМИНОВЫХ СПЛАВОВ С ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ
 (56) [1] Патент РФ 2147322, МПК С22С 18/04, опубл. 04.10.2000г.
 [2] Патент РФ 2180014, МПК С22С 18/04, опубл. 27.02.2002г.
 [3] Патент СССР №356306 МПК С22С 17/00, опубл. 25.01.1973г.

2

(57) Изобретение относится к области производства сплавов цветных металлов, в частности к разработке способа получения цинково-алюминиевых сплавов.

Сущность изобретения заключается в том, что расплавленный сплав цинка с алюминия нагревают до температуры 480-500 °С, затем в глубь расплава в заёрнутой алюминиевой фольге с помощью колокольчика вводят одного металла из группы лития, натрия, калия из расчёта 0,05-1,0 мас.%, полученный расплав перемешивают и выдерживают 10-15 мин., а затем снимают шлак с поверхности полученного расплава и производят разливку изделий.

Таким образом, повышение коррозионной стойкости сплавов на 10% позволяет уменьшить массу изделий тоже на 10%.

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Алиева Л.З.

муаллифи ихтирои *Хулаи рух*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № ТҶ 1268 дода шудааст.

Дорандаи Дошишгоҳи славияни Россия ва Тоҷикистон
нахустпатент

Сарзамини Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Абдухоликова П.Н.,
Аминова Н.А., Алихонова С.Ч., Якубов У.Ш.

Аввалияти ихтироъ 31.08.2021

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 31.08.2021

Аризаи № 2101588

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

15 юни с. 2022 ба кайд гирифта шуд

Нахустпатент
этибор дорад аз 31 августи с. 2021 то 31 августи с.2031

Ин шаҳодатнома хангоми амалӣ гардонидани ҳукуку
имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

Исмоилзода М.





Республика Таджикистан

(19) **TJ** (11) **1268**
(51) **МПК: C22C18/04**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2101588
 (22) 31.08.2021
 (46) Бюл. 184, 2022
 (71)(73) Российско-Таджикский (Славянский) университет (ТД)
 (72) Ганиев И.Н. (ТД); Бердиев А.Э. (ТД); Алиева Л.З. (ТД); Абдухаликова П.Н. (ТД); Аминова Н.А. (ТД); Аликонова С.Дж. (ТД); Якубов У.Ш. (ТД)
 (54) **ЦИНКОВЫЙ СПЛАВ**
 (56) [1] Патент РФ №2037550, С 23 С 18/04, 1995
 [2] Цинковый сплав ZnAl4A, ГОСТ 25140-93
 [3] ГОСТ 25140-93 на цинковые сплавы.
 (57) Изобретение относится к металлургии, а именно к сплавам на основе цинка, используемым в разных отраслях промышленности для изготовления деталей с повышенными требованиями к коррозионной стойкости, а также для коррозионностойких покрытий стальных изделий, наносимых методом горя-

2

чего цинкования. Предложен сплав на основе цинка, содержащий, мас. %:
 алюминий – 1-4
 медь – 0,5-1,5
 элемент, выбранный из группы литий, натрий, калий – 0,05-1,0
 цинк и примеси – остальное
 Технический результат - повышение коррозионной стойкости сплава при воздействии на него солевого тумана.

Таким образом, предложенное изобретение позволяет получить покрытия стойкие в агрессивных атмосферных средах, а также против газовой коррозии, что объясняется структурными изменениями и улучшением защитных свойств продуктов коррозии сплавов.