

На правах рукописи



УДК 620.197:669.017

САФАРОВА Фарзона Раджабалиевна

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ
ГАЛЛИЯ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ
СПЛАВОВ Zn_5Al И $Zn_{0.5}Al$**

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

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

Душанбе – 2019

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

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Обидов Зиёдулло Рахматович

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук, главный научный
сотрудник лаборатории «Химии гетероциклических
соединений» Института химии им. В.И. Никитина
Академии наук Республики Таджикистан
Усманов Рахматжон

кандидат технических наук, заведующий
кафедрой «Материаловедение, металлургические
машины и оборудование» Таджикского
технического университета им. акад. М.С. Осими
Гулов Саломиддин Садриддинович

Ведущая организация: Государственное научное учреждение
Центра исследования инновационных технологий
при АН Республики Таджикистан

Защита состоится 24 апреля 2019 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.KOA-007 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

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

Автореферат разослан « ___ » _____ 2019 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

Известно, что для защиты стали от коррозии разработано несколько типов Zn-Al покрытий и протекторов. Так, в качестве протекторного материала для защиты стальных конструкций от коррозии применяют сплавы на основе цинка, алюминия и магния. Практическое использование протекторных материалов для защиты металлических сооружений от коррозии зависит от особенностей структуры сплавов, состояния поверхности, температуры и свойств самого сплава. Отсюда, разработка новых сплавных анодных покрытий и протекторов путём легирования низкопроцентными компонентами является реальным и эффективным способом повышения коррозионной стойкости материала - изделий.

Для повышения коэффициента полезного использования анодных протекторов и покрытий из Zn-Al сплавов при защите от коррозии необходимо дополнительное легирование более электроотрицательными металлами. Известно, что металлы подгруппы галлия, отличаясь значительной электроотрицательностью, часто используются как легирующие добавки для смещения коррозионного потенциала металла – основы в область отрицательных потенциалов. Учитывая данную особенность рассеянных редких металлов, в качестве легирующего компонента цинк-алюминиевых сплавов (мас. %: Zn5Al и Zn0.5Al) был выбран металлический галлий, индий и таллий (в пределах 0.01-1.0 мас. %).

Таким образом, решение фундаментальной проблемы целенаправленного подбора наиболее эффективных анодных защитных протекторов и покрытий требует проведения коррозионно-электрохимических исследований анодного поведения синтезируемых сплавов в различных коррозионных средах.

Цель работы заключается в исследовании влияния элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение сплавов Zn5Al и Zn0.5Al и разработке оптимального состава сплавов, которые могут использоваться в качестве анодных эффективных протекторов и покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

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

- исследованы влияния элементов подгруппы галлия на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, в среде электролита NaCl;
- изучена влияния добавок галлия, индия и таллия на микроструктуру и свойства цинк-алюминиевых сплавов;
- исследованы влияния элементов подгруппы галлия на кинетику высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, в твердом состоянии;
- определён фазовый состав продуктов окисления сплавов и установлен их роль в механизме окисления;
- оптимизирован состав цинк-алюминиевых сплавов (Zn5Al и Zn0.5Al), легированных элементами подгруппы галлия (Ga, In, Tl) по комплексу критерию качеств для использования их как протекторов и покрытий при анодной защите стальных конструкций от коррозионного разрушения.

Методы исследования и использованная аппаратура

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

Научная новизна работы. На основе проведённых исследований:

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

Практическая значимость работы. На основе выполненных экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации галлия, индия и таллия в сплавах Zn_5Al и $Zn_{0.5}Al$, отличающихся коррозионной стойкостью. Сплавы могут использоваться как эффективных анодных протекторов и покрытий для защиты стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных международных и республиканских конференциях: Межд. науч.-практ. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения» – Таджикский национальный университет (Душанбе, 2013); Респ. науч.-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения» – Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни (Душанбе, 2014); VII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования» – Таджикский технический университет им. М.С. Осими (Душанбе, 2014); Респ. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки» – Филиал НИТУ «Московский институт стали и сплавов» в г. Душанбе (Душанбе, 2015); Всероссийской Межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону» – Тюменский государственный нефтегазовый университет (Тюмень, 2015); Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет

государственной независимости Республики Таджикистан» – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе» – Тюменский индустриальный университет (Тюмень, 2016); Межд. науч.-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи» – Пенза (Пенза, 2017).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 18 работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан – «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник ТГУ им. акад. М.С. Осими», «Вестник современных исследований»; в 10 материалах международных и республиканских конференций и получен 1 малый патент Республики Таджикистан ТД № 793 на составы разработанных сплавов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложение. Работа изложена на 146 страницах компьютерного набора, включает 43 таблиц, 73 рисунков. Список литературы включает 120 наименований.

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

В первой главе «Коррозионное поведение цинк-алюминиевых сплавов в различных средах» приведен анализ имеющихся литературных данных по коррозионной стойкости цинк-алюминиевых сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах; высокотемпературная и электрохимическая коррозия цинк-алюминиевых сплавов.

Анализ литературных данных показывают, что различные свойства цинк-алюминиевых сплавов $Zn5Al$ и $Zn55Al$ с некоторыми элементами периодической таблицы исследованы, так как эти сплавы находят применение как защитные покрытия стальных конструкций и изделий из них. Данные о высокотемпературной и электрохимической коррозии сплавов $Zn5Al$ и $Zn0.5Al$ с галлием, индием и таллием в литературе практически отсутствуют.

Расширение областей применения сплавных протекторов и покрытий на основе цинка и алюминия, особенно в агрессивных различных средах, требует систематических исследований коррозионно-электрохимических свойств данных сплавов с участием ряд активных элементов периодической таблицы, с целью продления срока службы стальных изделий и конструкций.

Вторая глава посвящена исследованию коррозионно-электрохимического поведения цинк-алюминиевых сплавов $Zn5Al$ и $Zn0.5Al$, легированных галлием, индием и таллием, в среде электролита $NaCl$.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования кинетики высокотемпературного окисления сплавов систем $Zn5Al-Ga$ (In, Tl) и $Zn0.5Al-Ga$ (In, Tl), в твердом состоянии.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

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

В качестве исходных материалов в работе использовались цинк марки ХЧ (гранулированный); алюминий марки А7 и металлический галлий, индий и таллий марок Ga-00, In-00 и Tl-00. Сплавы для исследования были получены в печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650÷750°С. Элементный состав сплавов контролировался микрорентгено-спектральным анализом на электронном микроскопе SEM серии AIS-2100 (Южная Корея). Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в электролите NaCl. Температура электролита в ячейке поддерживали постоянно 20°С с помощью термостата МЛШ-8.

Потенциостатическое сравнительное исследование коррозионно-электрохимического поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с элементами подгруппы галлия проводилось в среде 0.03, 0.3, 3%-ного электролита NaCl, в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1.

Потенциал свободной коррозии цинк-алюминиевых сплавов с элементами подгруппы галлия (на примере галлий, таблица 1) во времени смещается в положительную область, по мере выдержки в электролите NaCl. Зафиксировано, что формирование защитного оксидного слоя завершается к 35 минут от начала погружения образцов сплавов в электролит, и мало зависит от их химического состава. Сравнительным анализом показано, что значений потенциалов свободной коррозии исходного сплава Zn5Al отрицательнее, чем у исходного сплава Zn0.5Al. Следовательно, сплав Zn0.5Al, содержащих элементов подгруппы галлия имеют положительных значений потенциала свободной коррозии по сравнению значения указанного потенциала сплава Zn5Al, легированного галлием, индием и таллием. Рост концентрации легирующего компонента в сплавах Zn5Al и Zn0.5Al приводит к смещению потенциала свободной коррозии к более отрицательным значениям (таблица 1).

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы сплавов

потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала ($-E_{ст.}$, В), установившегося при погружении до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рисунок 1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала – 1400 В (рисунок 1, кривые II, III). Наконец, образцы поляризовали в положительном направлении (рисунок 1, кривая IV), получив поляризационные кривые вышеуказанных сплавов (на примере сплава Zn5Al0.1Ga), далее по кривым определяли электрохимические потенциалы исследуемых сплавов.

Таблица 1 – Сравнительная зависимость изменения потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al от концентрации галлия, во времени, в нейтральной среде

Среда NaCl, %	Содержание Ga в сплавах, мас. %	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
3.0	Zn5Al	1.208	1.206	1.204	1.200	1.195	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.251	1.247	1.244	1.241	1.239	1.238	1.238	1.238
	0.05	1.258	1.254	1.250	1.248	1.246	1.245	1.245	1.245
	0.1	1.272	1.267	1.263	1.260	1.259	1.258	1.258	1.258
	0.5	1.229	1.223	1.219	1.218	1.218	1.217	1.217	1.217
	1.0	1.221	1.218	1.214	1.213	1.213	1.212	1.212	1.212
	Zn0.5Al	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.197	1.196	1.194	1.190	1.190	1.188	1.188	1.188
	0.05	1.214	1.212	1.212	1.207	1.203	1.200	1.200	1.200
	0.1	1.208	1.207	1.200	1.198	1.197	1.195	1.195	1.195
	0.5	1.174	1.172	1.170	1.168	1.162	1.160	1.160	1.160
	1.0	1.168	1.167	1.161	1.157	1.151	1.145	1.145	1.145

Анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых легированных третьим компонентом сплавов, на примере сплава Zn5Al с галлием показывают как активную область растворения, так и пассивное состояние, что в целом характеризуют их коррозионную стойкость в нейтральной среде (рисунок 2). Из анодных поляризационных кривых определялись электрохимические потенциалы исследованных сплавов, которые приведены в таблице 2 на примере сплавов систем Zn5Al-In и Zn0.5Al-In.

Легирование сплавов Zn5Al и Zn0.5Al индием в пределах изученной концентрации (0.01-1.0 мас. %) способствует смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в отрицательную область. При сравнении исследуемых сплавов, потенциал коррозии незначительно отличается у сплавов различного состава. Характер изменения электрохимических потенциалов от состава сплавов соответствует установленным значениям, то есть с ростом содержания легирующего компонента в исходных сплавах указанные потенциалы смещаются в область отрицательных потенциалов (таблица 2).

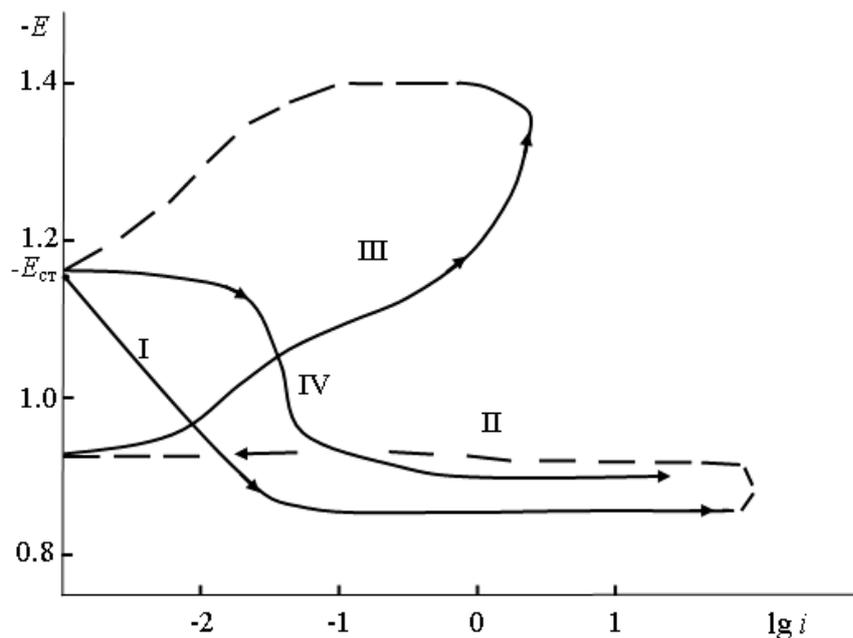


Рисунок 1 – Полная потенциодинамическая поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава Zn5Al, содержащего 0.1 мас.% галлия, в среде электролита 0.03%-ного NaCl. E – потенциал (В), i – плотности тока ($A \cdot m^{-2}$).

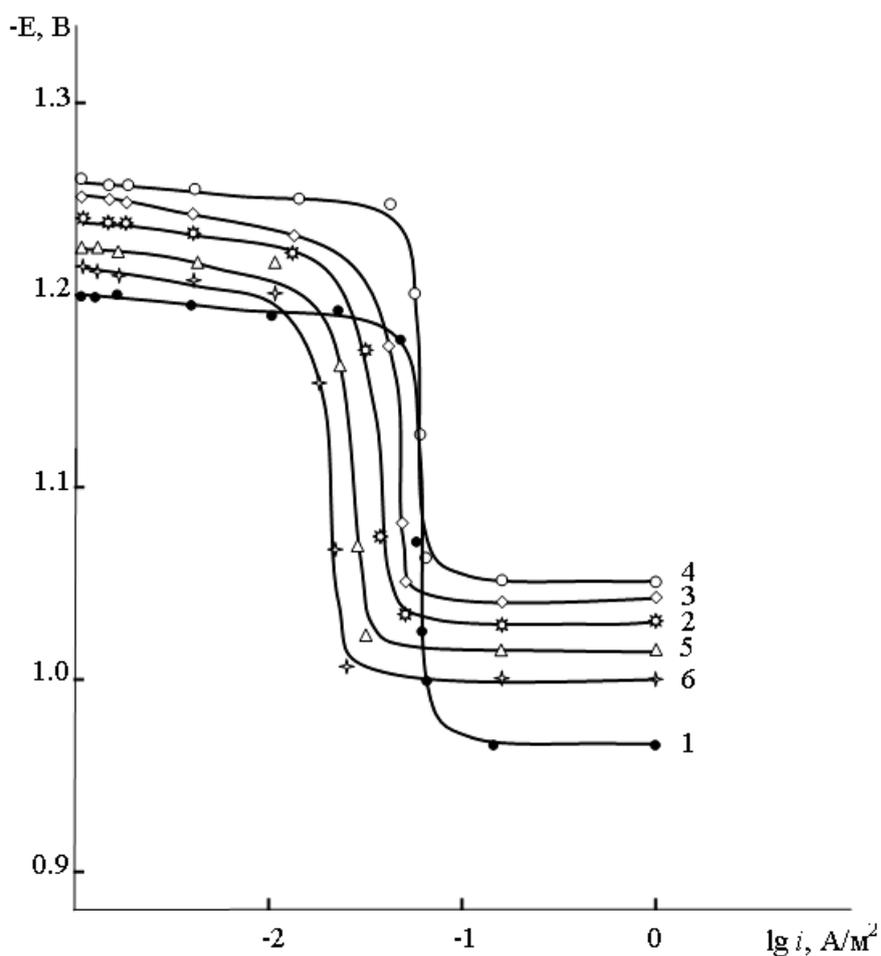


Рисунок 2 – Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) поляризационных кривых сплава Zn5Al (1), содержащего галлий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в среде электролита 3%-ного NaCl.

Таблица 2 – Влияние индия на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание индия в сплавах, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.03	Zn5Al	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24
	0.01	1.145	1.150	0.985	0.908	0.026	0.32
	0.05	1.197	1.200	1.000	1.011	0.024	0.29
	0.1	1.205	1.211	1.010	1.027	0.021	0.27
	0.5	1.131	1.137	0.960	0.978	0.027	0.33
	1.0	1.125	1.132	0.953	0.971	0.028	0.34
	Zn0.5Al	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.01	1.055	1.025	0.798	0.807	0.007	0.09
	0.05	1.020	1.063	0.817	0.822	0.006	0.07
	0.1	0.985	0.990	0.775	0.787	0.009	0.10
	0.5	0.971	0.984	0.770	0.787	0.012	0.15
	1.0	0.963	0.975	0.750	0.766	0.014	0.17
3.0	Zn5Al	1.190	1.200	0.965	0.980	0.109	1.33
	0.01	1.278	1.280	1.090	1.003	0.048	0.58
	0.05	1.285	1.280	1.095	1.107	0.045	0.55
	0.1	1.295	1.290	1.100	1.114	0.043	0.52
	0.5	1.260	1.265	1.075	1.085	0.051	0.62
	1.0	1.245	1.250	1.070	1.082	0.053	0.65
	Zn0.5Al	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.01	1.135	1.140	0.823	0.835	0.014	0.17
	0.05	1.148	1.150	0.843	0.855	0.011	0.13
	0.1	1.095	1.100	0.815	0.820	0.016	0.20
	0.5	1.087	1.090	0.807	0.824	0.020	0.24
	1.0	1.075	1.080	0.793	0.811	0.022	0.27

Потенциалы свободной коррозии и питтингообразования исследованных сплавов по мере роста концентрации легирующей добавки (Ga, In, Tl) в сплавах (Zn5Al и Zn0.5Al) смещаются в отрицательную область (рисунки 3 и 4, таблица 3). Сравнительным исследованием показано, что сплавление исходных сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с галлием и индием даёт сходные эффекты, чем сплавы с таллием. Происходит значительное смещение стационарного потенциала, то есть прямой Тафеля, в отрицательную сторону. Вместе с тем плотность тока пассивации легированных Ga и In сплавов не увеличивается так сильно, как в случае таллия (рисунки 1-4). С ростом концентрации хлорид-иона наблюдается снижение электрохимических потенциалов сплавов (таблица 3).

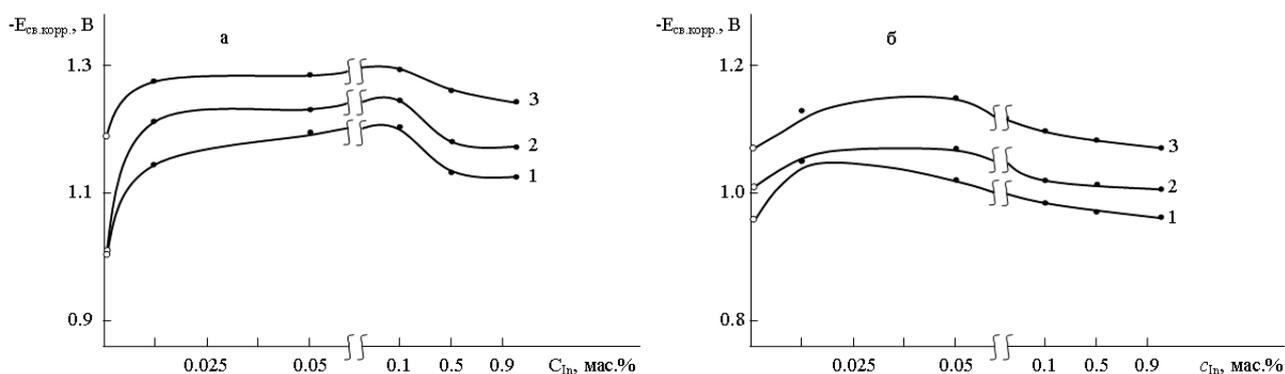


Рисунок 3 – Сравнительная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б) от концентрации индия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

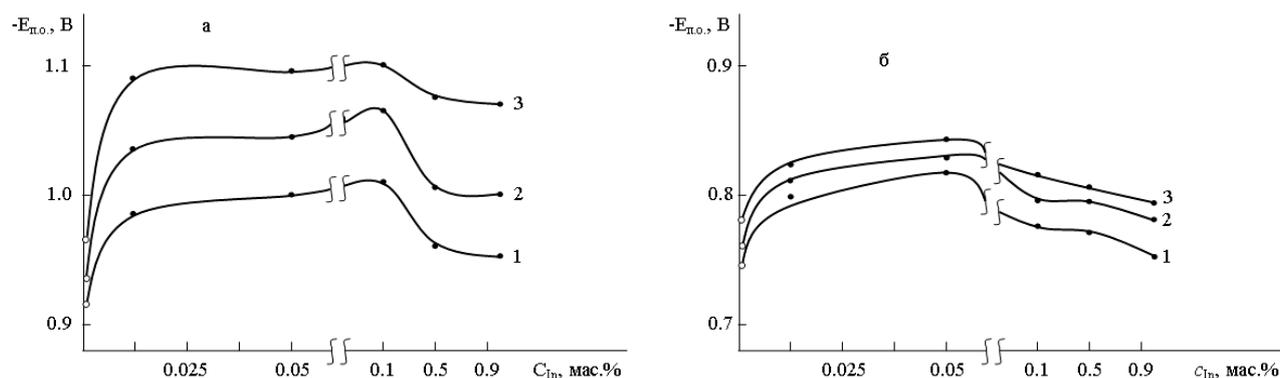


Рисунок 4 – Сравнительная зависимость потенциала (х.с.э.) питтингообразования сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б) от концентрации индия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

По мере увеличения содержания элементов подгруппы галлия в исходных сплавах Zn5Al и Zn0.5Al потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов смещаются в отрицательную область, и данная закономерность сохраняется для всех исследованных составов сплавов, в том числе для исходных сплавов. Величины потенциалов питтингообразования и свободной коррозии исследуемых сплавов по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите смещаются в более отрицательную область, особенно в среде 3%-ного NaCl. При переходе от сплавов с галлием к индию и таллию потенциалы свободной коррозии и питтингообразования уменьшаются в среде электролита NaCl (таблица 3, рисунки 3 и 4).

Сравнительным анализом выявлено, что добавки легкоплавкого металла (Ga, In, Tl) приводят к депассивации анодных сплавов (Zn5Al, Zn0.5Al) и сдвигу потенциала коррозии данных сплавов в отрицательную область. Это зависимость обуславливается тем, что легирующие компоненты сначала переходят из состава сплава в исследуемый электролит, затем осаждаются на поверхности сплавов в зависимости от электрохимической реакции обмена с цинком и алюминием, что в результате локально отделяется окисная плёнка на поверхности сплавов, которые способствует активацию данных сплавов, то есть процесс является автокаталитическим.

Таблица 3 – Сравнительная зависимость потенциалов (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) цинк-алюминиевых сплавов с элементами подгруппы галлия, в нейтральной среде NaCl

Среда NaCl, %	Содержание Ga в сплавах, мас. %	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание In в сплавах, мас. %	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Содержание Tl в сплавах, мас. %	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
3.0	Zn5Al	1.190	0.965	Zn5Al	1.190	0.965	Zn5Al	1.190	0.965
	0.01	1.238	1.030	0.01	1.278	1.090	0.01	1.208	1.005
	0.05	1.245	1.045	0.05	1.285	1.095	0.05	1.215	1.010
	0.1	1.258	1.050	0.1	1.295	1.100	0.1	1.225	1.025
	0.5	1.217	1.015	0.5	1.260	1.075	0.5	1.195	0.995
	1.0	1.212	1.000	1.0	1.245	1.070	1.0	1.180	0.985
	Zn0.5Al	1.070	0.779	Zn0.5Al	1.070	0.779	Zn0.5Al	1.070	0.779
	0.01	1.188	0.835	0.01	1.135	0.823	0.01	1.096	0.803
	0.05	1.200	0.875	0.05	1.148	0.843	0.05	1.106	0.816
	0.1	1.195	0.870	0.1	1.095	0.815	0.1	1.061	0.771
	0.5	1.160	0.795	0.5	1.087	0.807	0.5	1.045	0.764
	1.0	1.145	0.790	1.0	1.075	0.793	1.0	1.031	0.757

Из рисунка 5 видно, что при переходе от исходных сплавов Zn5Al и Zn0.5Al к сплавам с индием, далее с галлием и таллием наблюдается уменьшение скорости коррозии исследованных сплавов, что не коррелируется со свойствами элементов подгруппы галлия. С ростом концентрации хлорид-иона происходит некоторый рост скорости коррозии исходных сплавов и легированных третьим компонентом сплавов (рисунок 5).

Сравнительным исследованием установлено, что скорость коррозии сплавов, легированных элементами подгруппы галлия в 2-5 раза меньше, чем у базовых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al. Особенно положительно влияют добавки галлия и индия в пределах изученной концентрации, то есть повышают коррозионную стойкость базовых сплавов, в нейтральной среде NaCl. Рост концентрации таллия более 0.1 мас.% несколько увеличивает скорость коррозии базовых сплавов, но по абсолютной величине он меньше, чем у базовых сплавов. Сравнения базовых сплавов показывают, что величины скорости электрохимической коррозии сплава Zn0.5Al меньше, чем у сплава Zn5Al, следовательно, легированных третьим компонентом (Ga, In, Tl) сплав Zn0.5Al обладают наименьшей значений скорости коррозии по сравнению легированного элементами подгруппы галлия сплава Zn5Al. В обоих случаях наблюдается снижение скорость коррозии базовых цинк-алюминиевых сплавов при легировании их третьим компонентом (рисунок 5). Такая зависимость наблюдается во всех исследованных средах (таблица 2).

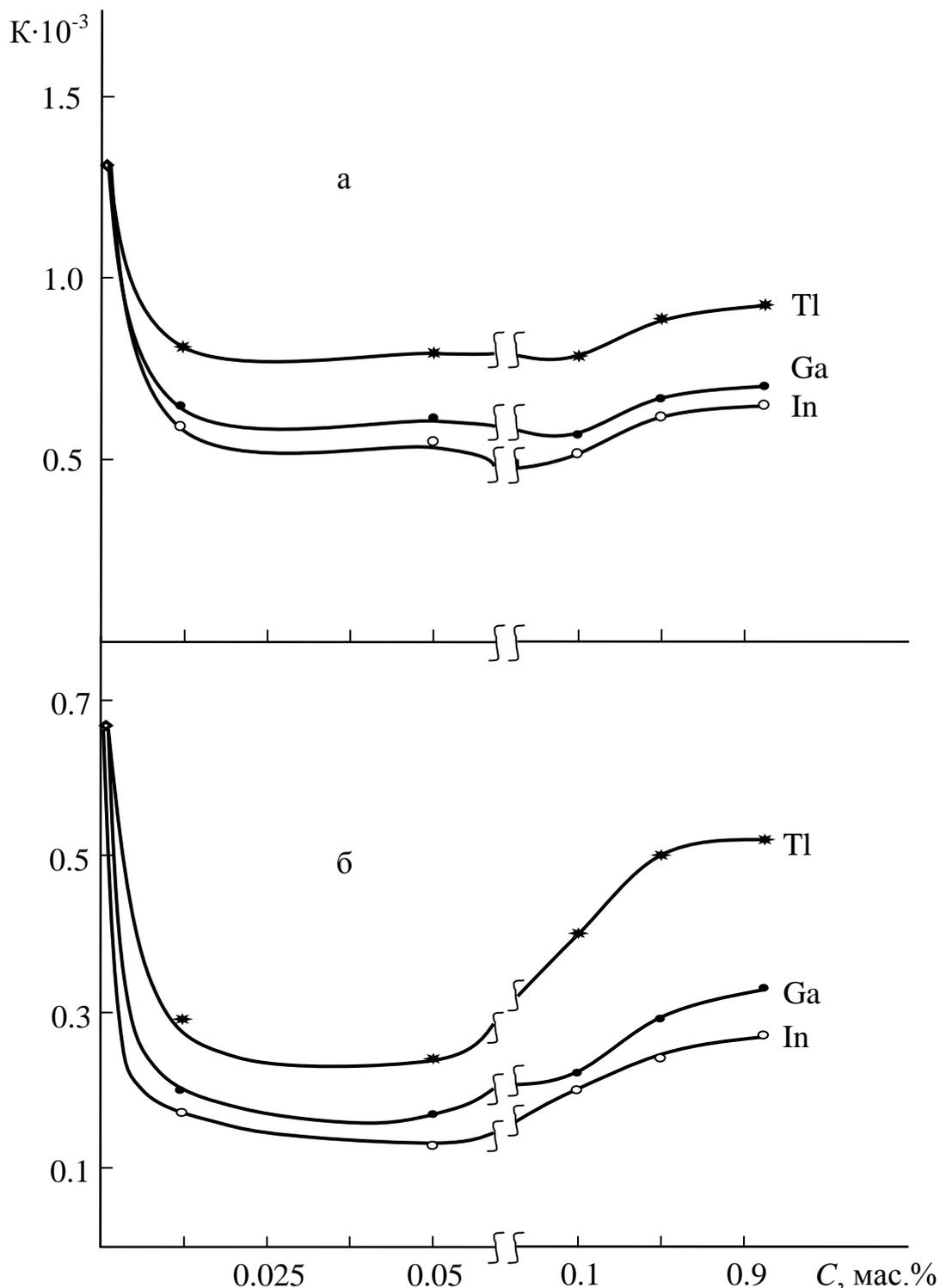


Рисунок 5 – Влияние элементов подгруппы галлия (c , мас.%) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), в среде 3%-ного NaCl.

В целом, проведённые исследования показали, что добавки галлия, индия и таллия в количествах 0.01–0.1 мас.% повышают анодную устойчивость сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, в нейтральной среде. Разработанные составы сплавов могут использоваться в качестве протекторов и покрытий при анодной защите от коррозии металлических изделий, особенно стальных конструкций и сооружений в агрессивных средах.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

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

Для проведения исследования процесса высокотемпературного окисления сплавов были получены образцы сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с содержанием элементов подгруппы галлия в диапазоне 0.01-1.0 мас.%. Для изучения кинетики окисления сплавов в воздушной среде измеряли увеличение массы образца, вследствие роста оксидной плёнки во времени, при постоянных температурах 473, 523 и 623 К. Истинную скорость окисления вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым по формуле: $K=g/s \cdot \Delta t$, а значение эффективной энергии активации процесса окисления вычисляли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$.

Кинетические кривые процесса высокотемпературного окисления исследованных сплавов имеют степенной характер с интенсивной начальной скоростью окисления в первые 10-12 минут и с последующим замедлением процесса. Замедление скорости окисления сплавов начинается при значительно больших её толщинах оксидов на поверхности реагирования. Сравнительный анализ кривых (523 К) процесса окисления сплавов показывает, что добавки по 0.05 мас.% галлия и индия незначительно повышает окисляемость сплавов Zn5Al и Zn0.5Al. Добавки 0.05 мас.% таллия способствует росту удельной массы сплава, что заметно увеличивается скорости окисления данных сплавов (рисунок 6). Установленные закономерности подтверждаются значениями кинетических и энергетических показателей процесса окисления исследованных сплавов, в твёрдом состоянии, то есть с ростом температуры наблюдается повышение скорости окисления сплавов. Введение малых добавок Ga, In и Tl в Zn-Al сплавов незначительно снижают окисляемость сплавов по сравнению с большими добавками (рисунки 6-8, таблицы 4, 5).

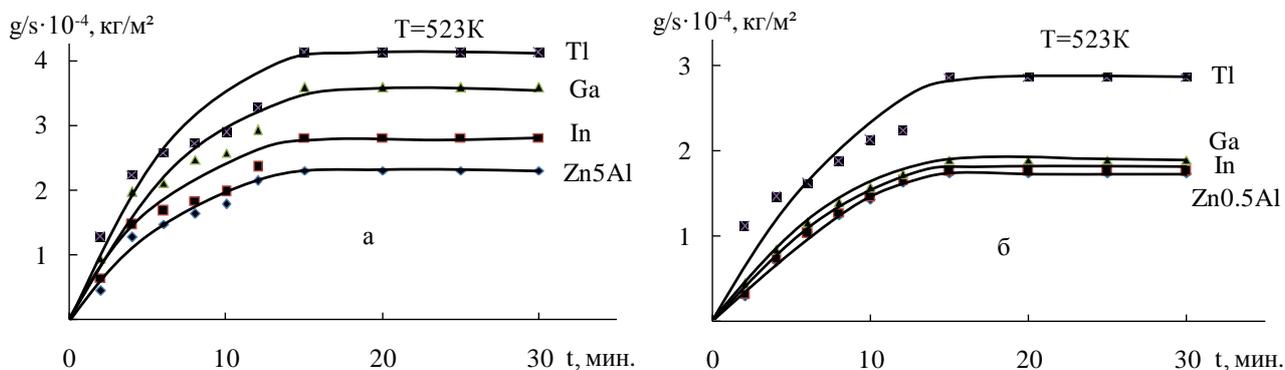


Рисунок 6 – Кинетические кривые (523K) процесса окисления сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), содержащих по 0.05 мас.% галлий, индий и таллий.

Направление кинетических кривых подчеркивает гиперболический характер механизма окисления исследуемых сплавов (рисунок 6). Об этом свидетельствует непрямолинейный характер кривых в координатах $(g/s)^2-t$ (рисунок 7), а также аналитические зависимости $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 5$ (таблица 4).

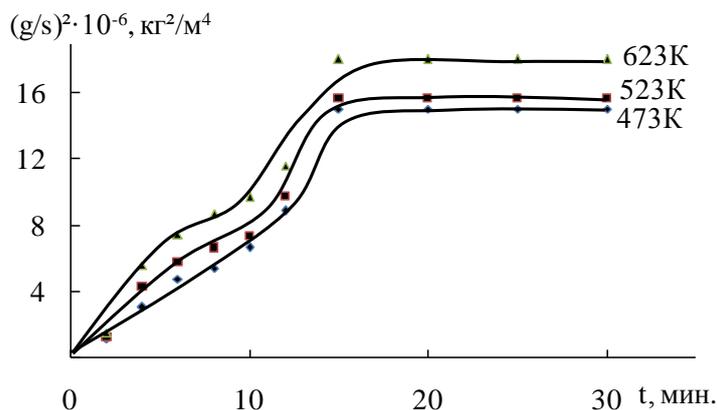


Рисунок 7 – Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, содержащего 1.0 мас.% галлий.

Таблица 4 – Результаты обработки кинетических кривых процесса окисления сплава Zn5Al, легированного по 0.5 мас.% элементами подгруппы галлия

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

Для сравнительного анализа в обобщенном виде на рисунке 8 и в таблице 5 приведены результаты исследования влияния добавок элементов подгруппы галлия на кинетику процесса высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn_{5Al} и $Zn_{0.5Al}$. Видно, что при переходе от сплавов легированных галлием к сплавам с индием наблюдается уменьшение истинной скорости окисления исследованных сплавов, что сопровождается ростом эффективной энергии активации процесса окисления. Далее при переходе от сплавов с индием к сплавам с таллием окисляемость сплавов несколько растёт и при этом снижается энергии взаимодействия исследованных сплавов в пределах изученной концентрации (рисунок 8, таблица 5).

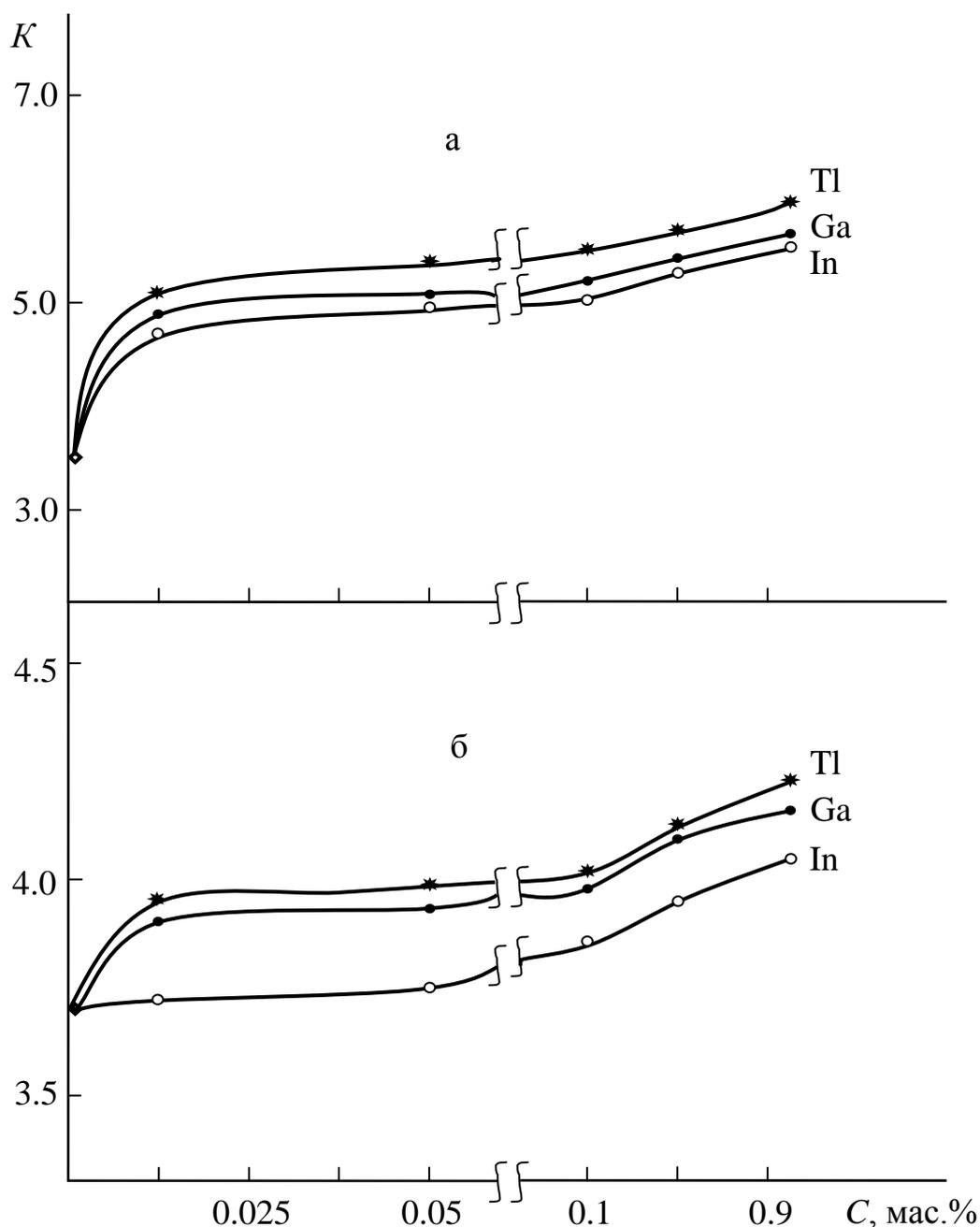


Рисунок 8 – Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплавов Zn_{5Al} (а) и $Zn_{0.5Al}$ (б) от содержания элементов подгруппы галлия.

Таблица 5 – Сравнительная зависимость эффективной энергии активации процесса окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al от содержания элементов подгруппы галлия

Температура окисления, К	Легирующий компонент Zn-Al сплавов	Эффективная энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
473 523 623	Zn5Al	128.4	-	-	-	-	-
	Ga	-	116.3	109.8	98.6	89.0	81.5
	In	-	120.5	111.7	100.6	93.3	85.0
	Tl	-	113.5	102.6	93.5	84.2	73.7
	Zn0.5Al	168.4	-	-	-	-	-
	Ga	-	143.6	140.5	135.2	126.8	120.0
	In	-	156.6	152.0	144.3	133.7	128.1
	Tl	-	137.7	134.8	130.4	122.0	116.5

Таким образом, динамику изменения привес массы образцов сплавов во времени при всех исследованных температур можно проследит по зависимости изменения состава легирующего компонента в пределах изученной концентрации. Исследуемые сплавы в начале процесса высокотемпературного окисления обуславливаются интенсивным взаимодействием с кислородом воздуха. Цинк-алюминиевые сплавы, содержащие 0.01-0.1 мас.% легирующего компонента имеют высокую устойчивость к окислению (рисунки 6, 8).

В целом, термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, легированных элементами подгруппы галлия с кислородом воздуха при температурах 473, 523 и 623 К, в твёрдом состоянии. Определены кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплавов. Установлено, что окисляемость сплавов подчиняется гиперболическому закону, а истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} . Выявлено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃. Показано, что добавки элементов подгруппы галлия в диапазоне концентрации 0.01-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость сплавов Zn5Al и Zn0.5Al и соответственно рекомендуются в качестве анодных сплавных протекторов и покрытий для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с), в среде электролита NaCl различной концентрации показано, что скорость коррозии цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al уменьшается в 2-5 раза при легировании их галлием, индием и таллием (0.01-0.1 мас.%). При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область

отрицательных значений. При переходе от легированных галлием сплавов к сплавам с индием скорость коррозии сплавов уменьшается, а далее к сплавам с таллием несколько растёт, соответственно в электролите NaCl различной концентрации, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы галлия. Установлено, что скорость коррозии сплава Zn0.5Al меньше, чем у сплава Zn5Al, следовательно, наименьшее значение скорости коррозии относятся сплавам системы Zn0.5Al-Ga (In, Tl). Сравнение характеристик сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, обработанных галлием, индием и таллием показывает, что сплавы с индием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с галлием и таллием. Следовательно, среди легирующего металла из подгруппы галлия наиболее эффективными модификаторами структуры цинк-алюминиевых сплавов является индий.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Показано, что с ростом температуры и содержания металла из подгруппы галлия в сплавах Zn5Al и Zn0.5Al скорость окисления незначительно увеличивается. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления сплавов (в диапазоне изученной концентрации) при переходе от сплавов с галлием к сплавам индием увеличивается, а далее к сплавам с таллием уменьшается. Выявлено, что сплавы Zn5Al и Zn0.5Al с таллием имеют минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные индием – максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления. Цинк-алюминиевые сплавы с галлием занимают промежуточное положение. Определено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.1 мас.% незначительно увеличивают окисляемость анодных сплавов Zn5Al и Zn0.5Al.

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

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

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

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных

ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

1. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, **Ф.Р. Сафарова**, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета.– 2014. – № 4 (28). – С. 73-76.
2. **Сафарова, Ф.Р.** Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – ТТУ. – 2016. – Т. 1. – № 1 (33). – С. 21-25.
3. **Сафарова, Ф.Р.** Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного индием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.Б. Бободжонов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. – № 1-2. – С. 86-89.
4. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, **Ф.Р. Сафарова** // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – Таджикский технический университет им. М.С. Осими. – 2018. – № 1 (41). – С. 113-119.
5. **Сафарова, Ф.Р.** Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного галлием, в твердом состоянии / Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 3. – С. 258-264.
6. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, **Ф.Р. Сафарова**, И. Латипов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017.– № 4(169). – С. 90-98.
7. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, **Ф.Р. Сафарова**, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 165-171.
8. **Сафарова, Ф.Р.** Сравнительное исследование анодного поведения сплава Zn5Al с таллием, в нейтральной среде / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Ш.А. Каримова, А.Д. Шамсиддинов // Вестник современных исследований. – 2018. - № 5-1(20). – С. 685-688.

Изобретения:

9. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 793. Цинк-алюминиевый сплав / **Ф.Р. Сафарова**; заявитель и патентообладатель: З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов, Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева / № 1601022; заявл. 31.03.16, опубл. 12.10.16, бюл. 63, 2016. – 2 с.

Статьи, опубликованные в материалах конференций:

10. Одинаева, Н.Б. Влияние индия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев,

- Ф.Р. Сафарова**, З.Р. Обидов // Сб. матер. Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – ТНУ. – 2013. – С. 30-32.
11. Одинаева, Н.Б. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, **Ф.Р. Сафарова**, З.Р. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». – ТГПУ им. С. Айни. – 2014. – С. 35-36.
12. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия и таллия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, **Ф.Р. Сафарова**, З.Р. Обидов // Матер. VII Межд. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ. – 2014. – С. 192-193.
13. Одинаева, Н.Б. Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, **Ф.Р. Сафарова**, З.Р. Обидов // Сб. тез. докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки». – Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе. – 2015. – С. 30.
14. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, Н.Б. Одинаева, **Ф.Р. Сафарова**, М.К. Эшбоева // Сб. матер. Всеросс. Межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону ТюмГНГУ». – Тюмень. – 2015. – Т. 4. – С. 60-62.
15. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, **Ф.Р. Сафарова**, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 77-79.
16. **Сафарова, Ф.Р.** Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного галлием / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев // Сб. Матер. межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Тюмень. – 2016. – Т. 2. – С. 226-228.
17. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, **Ф.Р. Сафарова**, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения». – Институт химии АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 144-146.
18. **Сафарова, Ф.Р.** Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al, легированного индием / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения». – Институт химии АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 158-160.
19. **Сафарова, Ф.Р.** Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, З.Р. Обидов // Сб. статей Межд. науч.-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – в 2-х частях. – Ч.1. – Пенза. – 2017. – С. 249-251.

АННОТАТСИЯ

ба диссертатсияи Сафарова Фарзона Рачабалиевна «Таъсири элементҳои зергурӯҳи галлий ба рафтори коррозиони хӯлаҳои Zn5Al ва Zn0.5Al», барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.17.03 – технологияи равандҳои электрохимиявӣ ва муҳофизат аз коррозия

Мақсади таҳқиқот ин омӯзиши таъсири элементҳои зергурӯҳи галлий ба рафтори коррозиони хӯлаҳои руҳ-алюминий Zn5Al ва Zn0.5Al ва коркарди таркиби оптималии хӯлаҳо мебошад, ки метавонанд ҳамчун протекторҳо ва рӯйпӯшҳои анодии босамар барои баланднамоии устувории конструксиҳо, маснуот ва иншоотҳои пӯлодӣ ба коррозия истифода шаванд.

Ба сифати маводи аввалияи таҳқиқот руҳи тамғаи ХЧ (гранулшакл), алюминийи тамғаи А7 ва галлий, индий ва таллий металии тамғаҳои Ga-00, In-00 ва Tl-00 истифода гардидааст.

Бо усули потенциостатикӣ таҳқиқот дар речаи потенциодинамикӣ (суръати тобиши потенциал 2 мВ/с), дар муҳити электролити NaCl бо концентратсияҳои гуногун нишон дода шудааст, ки суръати коррозияи хӯлаҳои Zn5Al ва Zn0.5Al хангоми бо галлий, индий ва таллий ҷавҳаронидан (0.01-0.1 %-и вазнӣ) 2-5 маротиба кам мегардад. Қонуниятҳои тағйирёбии нишондиҳандаҳои асосии электрохимиявӣ (потенциалҳои коррозия, пitting-хосилшавӣ ва репассиватсия) хӯлаҳо аз миқдори компонентҳои ҷавҳаронӣ ва ионҳои хлор аниқ карда шудааст.

Бо усули термогравиметрӣ таҳқиқоти кинетикаи баландҳароратии оксидшавии хӯлаҳои Zn5Al ва Zn0.5Al бо галлий, индий ва таллий, дар ҳолати саҳт ва муҳити ҳаво анҷом дода шудааст. Хусусияти гиперболии оксидшавии хӯлаҳо аниқ карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки хӯлаҳои руҳ-алюминий бо таллий бузургии минималии энергияи фаъолшавӣ ва қимати суръати бештарини оксидшавиро зохир намуда, вале хӯлаҳо, ки бо индий ҷавҳаронида шудааст – дорои қимати максималии энергияи самараноки фаъолшавӣ ва суръати ҳақиқии камтарини оксидшавӣ мебошанд. Хӯлаҳои Zn5Al ва Zn0.5Al бо галлий бошад ҳолати фосилавиро ишғол менамоянд. Муайян карда шудааст, ки компонентҳои ҷавҳаронӣ дар меъёри 0.01-0.05 %-и вазнӣ оксидшавии хӯлаҳои аввалияро каме зиёд менамоянд.

Таркиби фазавии маҳсули оксидшавии хӯлаҳои руҳ-алюминий Zn5Al ва Zn0.5Al, ки элементҳои зергурӯҳи галлийро доранд ва нақши онҳо дар раванди оксидшавӣ бо усули таҳлили рентгенофазавӣ омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки маҳсули оксидшавии хӯлаҳои таҳқиқшуда аз оксидҳои ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ ва Tl₂O₃ иборат аст.

Микроструктураҳои хӯлаҳои таҳқиқшуда дар микроскопи SEM навъи AIS2100 омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки элементҳои ҷавҳаронӣ (Ga, In, Tl), махсусан индий структураи хӯлаҳои Zn5Al ва Zn0.5Al-ро намоён хурд менамояд. Хӯлаҳои руҳ-алюминий бо таллий нисбат ба хӯлаҳо бо галлий структураҳои калонҳаҷм доранд. Таркиби хӯлаҳои нави ба коррозия устувори коркардшуда, ки ҳамчун протекторҳо ва рӯйпӯшҳои анодӣ истифода мешаванд, бо Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон № ТҶ 793 ҳифз карда шудаанд.

Диссертатсия аз муқаддима, тавсифи умумии рисола, навиди адабиёт, се боб, хулосаҳо, рӯйхати адабиёт ва замима иборат аст. Рисолаи диссертатсионӣ дар 146 саҳифаи ҳуруфчинии компютерӣ баён мегардад, ки дорои 43 ҷадвал ва 73 расм мебошад. Рӯйхати адабиётҳо аз 120 номгӯй иборат аст.

Дар натиҷаи таҳқиқотҳо 18 мақола ба нашр расидааст, аз ҷумла 8 мақола дар маҷаллаҳои тақризшавандаи тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон; 10 мақола дар маводҳои конфронсҳои байналмилалӣ ҷумҳуриявӣ ва 1 патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ба даст оварда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: хӯлаҳои Zn5Al ва Zn0.5Al, галлий, индий, таллий, усулҳои потенциостатикӣ ва термогравиметрӣ, таҳлили микрорентгеноспектралӣ ва рентгенофазавӣ, хосиятҳои коррозионӣ-электрохимиявӣ, рафтори анодии хӯлаҳо.

АННОТАЦИЯ
к диссертации Сафаровой Фарзоне Раджабалиевны
«Влияние элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение сплавов
Zn5Al и Zn0.5Al», представленной на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 05.17.03 – технология
электрохимических процессов и защита от коррозии

Цель работы заключается в исследовании влияния элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al и разработке оптимального состава сплавов, которые могут использоваться в качестве анодных эффективных протекторов и покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

В качестве объекта исследования использовались цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и металлический галлий, индий и таллий марок Ga-00, In-00 и Tl-00.

Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с), в среде электролита NaCl различной концентрации показано, что скорость коррозии сплавов Zn5Al и Zn0.5Al уменьшается в 2-5 раза при легировании их галлием, индием и таллием (0.01-0.1 мас.%). Установлены закономерности изменения основных электрохимических показателей (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от содержания легирующих компонентов и хлорид-иона.

Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn0.5Al с галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Выявлено, что цинк-алюминиевые сплавы с таллием имеют минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные индием - максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления. Сплавы Zn5Al и Zn0.5Al с галлием занимает промежуточное положение. Определено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходных сплавов.

Фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn0.5Al, содержащих элементов подгруппы галлия и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃.

Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы (Ga, In, Tl), особенно индий значительно измельчают структуру сплавов Zn5Al и Zn0.5Al. Цинк-алюминиевые сплавы с таллием имеют наиболее крупную структуру, чем сплавы с галлием. Составы, разработанных новых коррозионностойких сплавов в качестве анодных протекторов и покрытий, защищены малым патентом Республики Таджикистан № TJ 793.

Диссертация состоит из введения, общая характеристика работы, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 146 страницах компьютерного набора, включает 43 таблиц, 73 рисунков. Список литературы включает 120 наименований.

По результатам исследований опубликовано 18 работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан; в 10 материалах международных и республиканских конференций и получено 1 патент Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Ключевые слова: сплавы Zn5Al и Zn0.5Al, галлий, индий, таллий, потенциостатические и термогравиметрические методы, микрорентгеноспектральные и рентгенофазовые анализы, коррозионно-электрохимические свойства, анодное поведение.

ANNOTATION

on Farzona Rajabalieva's dissertation "Influence of elements of a subgroup of gallium on corrosion behaviour of Zn5Al and Zn0.5Al alloys», wich represented for getting science degrees of candidate of technical science on 05.17.03 – technology of electrochemical processes and protection against corrosion

The work purpose consists in research of influence of elements of a subgroup of gallium on corrosion behaviour zinc-aluminium of alloys Zn5Al and Zn0.5Al and working out of optimum structure of alloys which can be used as anode effective protectors and coverings for increase of corrosion firmness of steel designs, products and constructions.

As object of research were used zinc of mark ChC (granulated), aluminium of mark A7 and gallium, indium and thallium metals of marks Ga-00, In-00 and Tl-00.

Potentiostatical method of research in potentiodynamical a mode (speeds of development of potential 2 mv/c), in medium of electrolyte NaCl to the various environment it is established, that speed of corrosion of alloys Zn5Al and Zn0.5Al decreases in 2-5 times at alloyed with gallium, indium and thallium (0.01-0.1 wt.%). Laws of change of the basic electrochemical characteristics (corrosion potentials, pitting formation and repassivical) alloys from the maintenance of alloying components and chlorides-ions are established.

Kinetic high-temperature oxidation of alloys Zn5Al and Zn0.5Al with gallium, indium and thallium, in a firm condition it is investigated by a method thermo gravimetical in the air environment. Hyperbolic character of oxidation of the given alloys is established. Showed, that zinc-aluminium of alloys with thallium the minimum sizes of energy of activation and the greatest have speeds of oxidation, and the alloys alloyed indium - the maximum values of effective energy and the least of true speed of oxidation. The alloys Zn5Al and Zn0.5Al with gallium occupy intermediate position. It is defined, that alloying components within 0.01-0.05 wt.% slightly increase oxidability of an initial alloys.

Phase structure of products of oxidation zinc-aluminium of the alloys Zn5Al and Zn0.5Al, containing elements of a subgroup of gallium and their role in the course of oxidation are defined by a method X-ray the analysis. Showed, that products of oxidation of the studied alloyed double and three fold alloys consist from oxidation ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ and Tl₂O₃.

Microstructures of the investigated alloys are studied on microscope SEM of series AIS2100. Showed, that alloying elements (Ga, In, Tl), especially indium considerably crush structure of alloys Zn5Al and Zn0.5Al. Zinc-aluminium an alloys with thallium have the largest structure, than alloys with gallium. The structures, developed new corrosion stability alloys as anode protectors and coverings are protected by the small patent of Republic Tajikistan № TJ 793.

The dissertation consists of introduction, work general characteristics, the review of the literature, three heads, conclusions, the list of the literature and appendices. Work is stated on 146 pages of a computer set, includes 43 tables, 73 drawings. The literature list includes 120 names.

By results of researches 18 papers, including 8 articles in the journals recommended HAK at the President of Republic Tajikistan are published; in 10 materials of the international and republican conferences and 1 patent of Republic Tajikistan for structures of the developed alloys also are received.

Key words: alloys Zn5Al and Zn0.5Al, gallium, indium and thallium, potentiostatical and thermogravimetical methods, electron microprobe and x-ray diffraction, corrosion-electrochemical properties, anodic behaviour of alloys.

Разрешено в печать 16.01.2019г., подписано в печать 18.01.2019г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии «Донишварон».

734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1

тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru

