

На правах рукописи

РАХИМОВ Фируз Акбарович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА Zn_5Al
С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

**на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент

Обидов Зиёдулло Рахматович

Научный консультант:

доктор химических наук, академик АН

Республики Таджикистан, профессор

Ганиев Изатулло Наврузович

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА, АЛЮМИНИЯ, ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Cr, Mn, Mo) И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА (обзор литературы)	8
1.1. Теплоёмкость и термодинамические характеристики цинка, алюминия, хрома, марганца, молибдена и цинк-алюминиевых сплавов.....	8
1.2. Особенности кинетики окисления цинка и его сплавов.....	17
1.3. Структурные составляющие и фазы в оксидных плёнках на основе цинк-алюминиевых сплавов.....	21
1.4. Анодное поведение цинка и покрытий на его основе.....	25
1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи.....	33
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Zn₅Al С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ	34
2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов.....	35
2.2. Методики исследования и схема установки для измерения теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения».....	38
2.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава Zn ₅ Al, легированного хромом.....	42
2.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава Zn ₅ Al, легированного марганцем.....	50
2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава Zn ₅ Al, легированного молибденом.....	57
2.6. Обсуждение результатов.....	63

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА Zn5Al С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ.....	69
3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления.....	69
3.2. Влияние хрома на кинетику окисления сплава Zn5Al.....	74
3.3. Влияние марганца на кинетику окисления сплава Zn5Al.....	82
3.4. Влияние молибдена на кинетику окисления сплава Zn5Al.....	88
3.5. Обсуждение результатов.....	94
ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВА Zn5Al, ЛЕГИРОВАНИЕМ ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ.....	101
4.1. Методики исследования электрохимических свойств сплавов.....	102
4.2. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al, легированием хромом, в кислых, нейтральных и щелочных средах.....	105
4.3. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al, легированием марганцем, в кислых, нейтральных и щелочных средах.....	110
4.4. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al, легированием молибденом, в кислых, нейтральных и щелочных средах.....	114
4.5. Обсуждение результатов.....	118
ВЫВОДЫ.....	122
ЛИТЕРАТУРА.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Современный научно-технический прогресс обеспечивает высокие темпы развития цветной металлургии. Цинку в общем объеме производства цветных металлов промышленного назначения принадлежит четвертое место. Цинк и сплавы на его основе, различные цинковые соединения получили широкое применение для конструкционных и неконструкционных целей благодаря специфическим свойствам. Наиболее широко цинк-алюминиевые сплавы используются для изготовления литых защитных протекторов морских судов и металлических сооружений. В последние годы цинк-алюминиевые сплавы находят широкое применение для покрытия им металлических листов, изделий и изготовления полуфабрикатов и т.д. [1, 2].

Расширение номенклатуры цинк-алюминиевых изделий выдвигает новые требования к их свойствам и ставит технологические задачи перед специалистами, занимающимися производством и применением цинк-алюминиевых сплавов. Однако цинк-алюминиевые сплавы – единственный из широко применяемых сплавов промышленного назначения, сведения о физико-химических свойствах, технологии и областях применения, которого имеют ограниченный характер, а также перспективных направлений, обеспечивающих повышение эффективности использования цинк-алюминиевых покрытий.

Таким образом, вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются продукты их химических и электрохимических реакций с компонентами окружающей среды. Потребность понимать и предсказывать эти процессы взаимодействия сплавов с целью повышения их анодной устойчивости представляет огромный научный и практический интерес.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния добавок хрома, марганца и молибдена на удельную теплоёмкость и изменение термодинамических функций сплава $Zn_{5}Al$, изучению анодного поведения и кинетики окисления сплавов с целью оптимизации их оптимального состава.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы заключается в исследовании влияния добавок хрома, марганца и молибдена на тепловые, термодинамические, кинетические и анодные свойства сплава Zn5Al и разработке оптимального состава сплавов, которые предназначены как анодного эффективного покрытия для повышения устойчивости металлических конструкций, изделий и сооружений.

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

- исследовать закономерности изменения удельной теплоёмкости и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия) сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в зависимости от температуры;
- изучить влияния легирующих добавок (Cr, Mn, Mo) на микроструктуру и свойства сплава Zn5Al;
- исследовать влияния добавок хрома, марганца и молибдена на кинетику высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, в твёрдом состоянии;
- определить фазовый состав продуктов окисления исследованных сплавов и установить их роль в механизме окисления;
- оптимизировать состава сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом по комплексу критерию качеств для их применения как анодного эффективного покрытия для повышения устойчивости металлических конструкций, изделий и сооружений.

Методы исследования и использованная аппаратура. В качестве исходного материала использовали цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с хромом (марки ХЧ), марганцем (марки МЧ) и молибденом (марки МЧ) (по 2% Cr, Mn, Mo). Исследования проводились микрорентгеноспектральным (сканирующий электронный микроскоп SEM серии AIS 2100), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1.1), металлографическим (микроскоп SEM), рентгенофазовым (ДРОН-3.0) и термогравиметрическим

методами.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований установлена температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом. Установлены кинетические и энергетические параметры процесса окисления тройных сплавов, в твёрдом состоянии. Определены фазовые составляющие продуктов окисления исследованных сплавов и показаны их роль в механизме высокотемпературного окисления. Выявлено влияние легирующих добавок (Cr, Mn, Mo) на микроструктуру и свойства сплава Zn5Al. Установлены закономерности изменения анодных характеристик сплава Zn5Al от содержания легирующего компонента, в кислой (HCl), нейтральной (NaCl) и щелочной (NaOH) средах, при различных значениях pH среды.

Практическая значимость работы. На основе проведённых экспериментальных исследований установлены оптимальные концентрации хрома, марганца и молибдена в сплаве Zn5Al, отличающихся анодной устойчивостью. Сплавы могут использоваться в качестве анодного защитного покрытия металлических изделий, конструкций и сооружений.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных покрытий, которые защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом;
- результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом;
- результаты исследования кинетики высокотемпературного окисления сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом, в твёрдом состоянии, в атмосфере

воздуха;

- результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления сплава Zn5Al с переходными металлами (Cr, Mn, Mo) при высоких температурах.
- результаты исследования анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в кислых, нейтральных и щелочных средах, в зависимости от pH среды.

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: Междунар. конф. «Нефть и газ Западной Сибири).- ТюмГНГУ. Россия (Тюмень, 2013); Междунар. научно-практ. конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази.- Институт химии АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); Всероссийской научно-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону». ТюмГНГУ (Тюмень, 2015).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 12 работ, в том числе 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерства высшего образования и науки Российской Федерации и получено 2 патента Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 140 страницах компьютерного набора, включает 45 таблиц, 75 рисунка. Список литературы включает 131 наименований.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА, АЛЮМИНИЯ, ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Cr, Mn, Mo) И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА (обзор литературы)

1.1. Теплоёмкость и термодинамические характеристики цинка, алюминия, хрома, марганца, молибдена и цинк-алюминиевых сплавов [3-12]

Цинк – химический элемент второй группы периодической системы; атомный номер 30; атомная масса 65.38; плотность 7.14 г/см³; $T_{пл}=4.19^{\circ}\text{C}$; $T_{кип}=907^{\circ}\text{C}$. Аллотропических превращений при нагревании не происходит. При нормальном давлении вплоть до $T_{пл} = 692,73\text{K}$ цинк имеет г.п.у. структуру решетки с периодами при 298K: $a = 0,26649$ нм и $c = 0,49468$ нм (отношение $c/a = 1,856$ заметно выше идеального для г.п.у. решетки значения, равного 1,633) [3-6]. Более поздняя работа [5] дает значения: $a = 0,26635$ нм и $c = 0,36351$ нм при 273K.

Алюминий – химический элемент третьей группы периодической системы; атомный номер 13; радиус атома 0.143 нм; радиус иона Al^{3+} 0.057 нм; атомная масса 26.98154; $T_{пл}=660^{\circ}\text{C}$; плотность 2.7 г/см³. Кристаллическая решетка алюминия - г.ц.к. с периодом $a=0.4041$ нм, не претерпевает полиморфных превращений. Алюминий хорошо проводит тепло и электричество [3-6].

Хром – химический элемент шестой группы периодической системы; атомный номер 24; атомная масса 51.996; атомный диаметр 0.250 нм; металлический атомный радиус 0.127 нм; плотность 7.15 г/см³; $T_{пл}=1875^{\circ}\text{C}$; $T_{кип}=2500^{\circ}\text{C}$; $\Delta H^0_{\text{возг}, 298}=398$ кДж/моль; $S^0_{298}=23.6$ Дж/(K·моль). При нормальном давлении хром имеет о.ц.к. структуру решетки вплоть до $T_{пл}= 2163\text{K}$ с периодом $a = 0.28845$ нм при 293K [3-6].

Марганец – химический элемент седьмой группы периодической системы; атомный номер 25; атомная масса 54.9380; металлический атомный радиус 0.130 нм; плотность 7.44 г/см³; $T_{пл}=1245^{\circ}\text{C}$; $T_{кип}=2080^{\circ}\text{C}$; $\Delta H^0_{\text{возг}, 298}=280$ кДж/моль; $S^0_{298}=32$ Дж/(K·моль). При атмосферном давлении марганец имеет четыре кристаллических модификации. Ниже 100 ± 20 K (980 K) α - Mn имеет сложную кубическую структуру, содержащую 58 атомов в элементарной ячейке с периодом

$\alpha = 0,89136$ нм при 293 К. Между 1100 и 1360 ± 10 К его структура (β -Mn) также является кубической с периодом $\alpha = 0,63144$ нм, и в элементарной ячейке содержится 20 атомов. β - γ - переход приводит к образованию г. ц. к. структуры решетки с $z=2$ и периодом $\alpha = 0,38623$ нм при 1368 К. Наконец, между 1410 ± 5 К (1411 К) и точкой плавления $T_{пл} = 1517 \pm 5$ К δ - марганец имеет о.ц.к. структуру решетки с периодом $\alpha = 0,30805$ нм при 1413 К [3-6].

Молибден – химический элемент шестой группы периодической системы; атомный номер 42; атомная масса 95.95; металлический атомный радиус 0.139 нм; плотность 10.2 г/см³; $T_{пл} = 2620^{\circ}\text{C}$; $T_{кип} = 4800^{\circ}\text{C}$; $\Delta H^0_{\text{возг., 298}} = 656$ кДж/моль; $S^0_{298} = 28.6$ Дж/(К·моль). Молибден имеет при нормальных условиях о.ц.к. кристаллическую структуру решетки с периодом $\alpha = 0.31467$ нм при 293 К [3-6].

Авторами [7-9] экспериментально получены зависимость температуры образцов от времени охлаждения. Кривые охлаждения цинка марки Ц1 и алюминия марки А7 представлены на рисунках 1.1 и 1.2. Уравнения, описывающие кривые охлаждения приведены в подрисуночных подписях. При этом погрешность не превышает $\pm 1\%$.

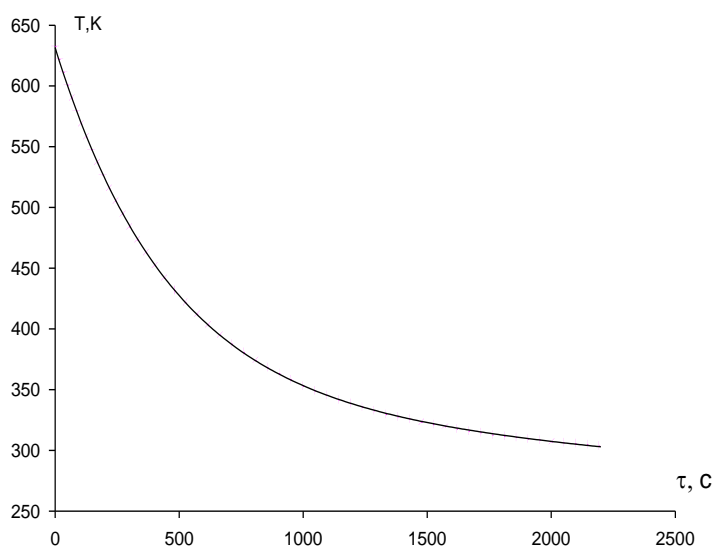


Рисунок 1.1 - Зависимость времени охлаждения от температуры для цинка (точка, эксперимент, сплошная линия, вычисленная по формуле: $T = 294.3630 \exp(-0.0022 \tau) + 337.2707 \exp(-5.2544 \cdot 10^{-5} \tau)$ [7, 8].

Были получены уравнения изменения удельной теплоёмкости от температуры для алюминия в температурном интервале 293-873 К (1.1) и цинка в

293-693 К (1.2), которые имеют следующий вид:

$$C_p^{Al} = 699.84 + 96.02 \cdot 10^{-2} T - 12 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.864 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (1.1)$$

$$C_p^{Zn} = 325.44 + 36.9 \cdot 10^{-2} T - 7 \cdot 10^{-4} T^2 + 0.76 \cdot 10^{-6} T^3 \quad (1.2)$$

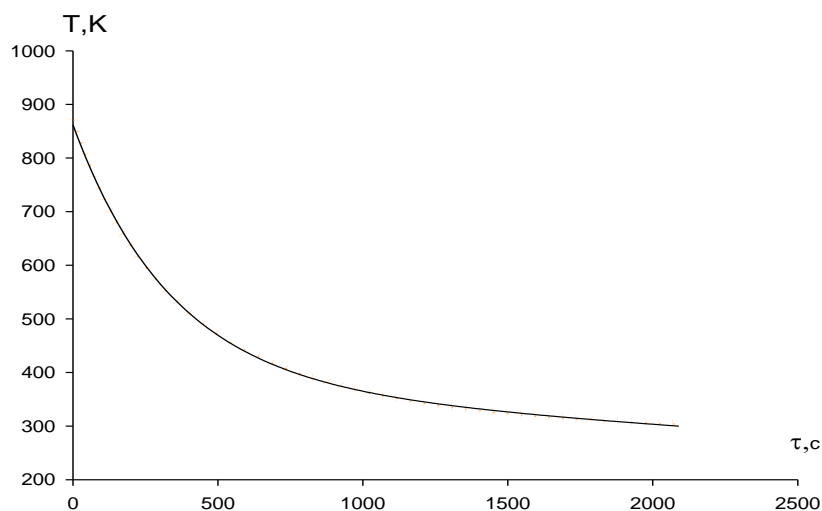


Рисунок 1.2 - Зависимость времени охлаждения от температуры для алюминия (точка, эксперимент, сплошная линия, вычисленная по формуле: $T = 477.3270 \exp(-0.0030 \tau) + 384.5595 \exp(-0.0001 \tau)$ [7, 8].

В таблицах 1.1 и 1.2 приведена температурная зависимость удельной теплоёмкости цинка марки Ц1 и алюминия марки А7 [7, 8].

Для меди, алюминия и цинка температурная зависимость теплоемкости выше Дебаевской температуры описывается так [8]:

$$C_p = A + B\beta T + C\gamma_e T + \frac{D}{T^2} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) + C_t + C_m \quad (1.3)$$

По данным [8] при сравнении уравнение (1.3) с экспериментально полученными закономерностями наблюдается, тот факт, что влияния образования вакансий магнитными и структурными переходами незначительны.

Сведения о теплоёмкости хрома, обобщенные в работах [6, 10-12], приведены на рисунке 1.3. Теплоемкость имеет λ -аномалию вблизи точки Нееля, а вблизи температуры Дебая пересекает значения $3R$. Для хрома в отличие от большинства металлов почти не наблюдается насыщения $C_p(T)$, и вблизи плавления $C_p = 2.176 \cdot 3R$. Плавление сопровождается скачкообразным уменьшением C_p и $C_p^*/3R = 1.92$. Коэффициент электронной теплоёмкости хрома $\gamma_e = 1.4$ мДж/моль·К²) [6, 10-12].

Таблица 1.1 - Зависимость изменения удельной теплоёмкости от температуры для Zn марки Ц1 [7, 8]

T, K	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_{\bar{e}},$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P -$ $C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_{\bar{e}}$ $+ \Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}},$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}} -$ $C_P,$ Дж/(кг·К)
608.57	379.04	6.27	25.156	410.47	442	31.53
532.50	37834	5.48	18.190	401.92	424	22.08
473.33	377.54	4.87	15.633	398.04	412	13.96
426.00	376.64	4.39	13.829	394.86	405	10.14
387.27	375.66	4.00	12.386	392.05	399	6.95
355.00	374.59	3.35	11.268	389.51	396	6.49
327.69	373.43	3.37	10.297	387.1	392	4.9
304.28	372.19	3.13	9.488	384.81	389	4.19
284.00	370.85	2.92	8.768	382.54	385	2.46

Таблица 1.2 - Зависимость изменения удельной теплоёмкости от температуры для Al марки А7 [7, 8]

T, K	$C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_{\bar{e}},$ Дж/(кг·К)	$\Delta C = C_P -$ $C_V,$ Дж/(кг·К)	$C_V + C_{\bar{e}}$ $+ \Delta C,$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}},$ Дж/(кг·К)	$C_{P \text{ экс.}} -$ $C_P,$ Дж/(кг·К)
857.78	914.71	45.03	157.31	1117.05	1186	68.95
772.00	912.55	40.53	134.04	1087.12	1124	36.88
701.82	910.17	36.84	117.29	1064.30	1081	16.70
643.33	907.58	33.77	104.54	1045.89	1051	5.11
593.85	904.77	31.18	94.39	1030.34	1028	-2.34
551.42	901.75	28.95	86.01	1016.71	1009	-7.71
514.67	898.52	27.02	79.09	1004.63	994	-10.63
482.50	895.09	25.33	73.18	993.60	981	-12.60
454.12	891.46	23.84	68.03	983.33	969	-14.33
428.89	887.63	22.52	63.60	973.75	959	-14.75
406.32	883.61	21.33	59.68	964.62	950	-14.62
386.00	879.40	20.26	56.16	955.82	941	-14.82
367.62	875.00	19.30	53.03	947.33	933	-14.33
350.91	870.43	18.42	50.24	939.09	926	-13.09
335.65	865.67	17.62	47.74	931.03	920	-11.03
321.67	860.75	16.89	45.41	919.73	913	-6.73
308.80	856.65	16.21	43.30	916.16	907	-9.16
293.93	850.40	15.43	40.90	906.73	900	-6.73

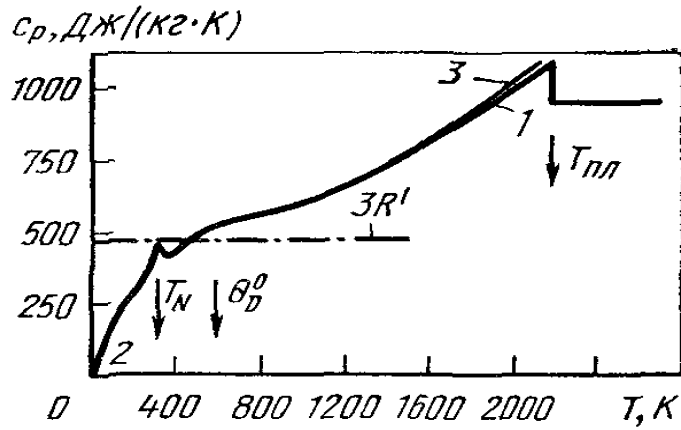


Рисунок 1.3 - Температурная зависимость удельной теплоемкости хрома 1-[6]; 2- [10], 3-[11].

Температурная зависимость термоэдс (S) хрома приведена на рисунке 1.4. Она носит экстремальный характер и имеет точку инверсии при высоких температурах [6].

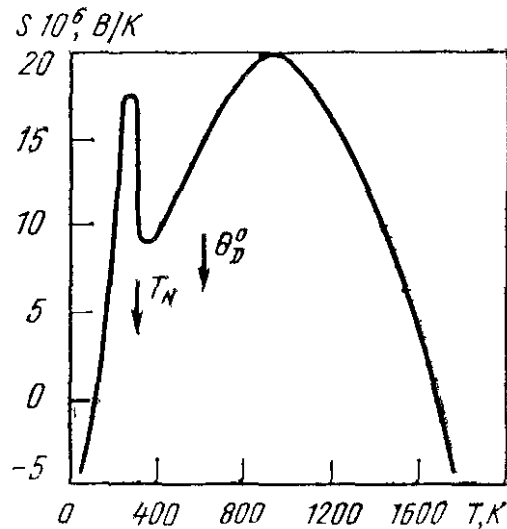


Рисунок 1.4 - Температурная зависимость термоэдс (S) хрома [6].

В работе [6] указывается, что для объяснения температурной зависимости термоэдс (S) хрома необходимо принимать во внимание возможность изменения электронного спектра и положения уровня Ферми.

На рисунке 1.5 представлены сведения о теплоемкости марганца [6, 10-12]. Выше температуры Дебая она возрастает и, претерпевая небольшие скачки вблизи структурных переходов, к точке плавления достигает значений, вдвое

превышающих классическое $3R$. Марганец характеризуется рекордным значением коэффициента электронной теплоемкости $\gamma_e = 18$ мДж/(моль·К²) [6, 10-12].

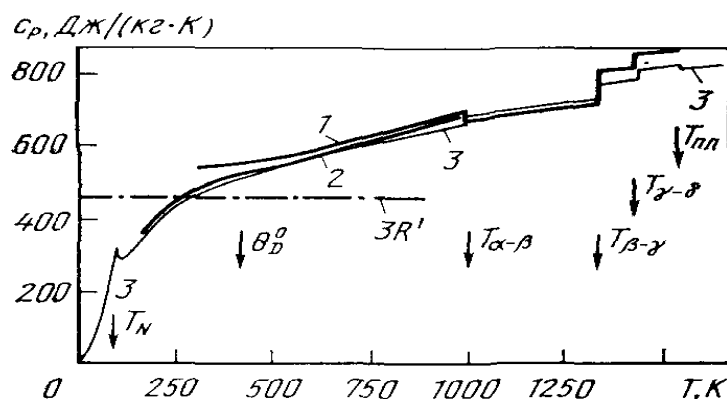


Рисунок 1.5 - Температурная зависимость удельной теплоемкости марганца: 1-[6]; 2 - [10]; 3 - [11].

Термоэдс марганца исследовалось в работе [6]. Отметим, что она невелика по абсолютному значению и её температурная зависимость имеет ряд точек инверсии. Эффект Холла в марганце изучен недостаточно.

Данные о теплоёмкости молибдена, обобщенные в работах [6, 10-12], приведены на рисунке 1.6 [6]. Отметим, что поведение теплоемкости выше температуры Дебая подобно другим тугоплавким металлам – оно имеет обширный участок насыщения в интервале $\theta_D^0 - 3\theta_D^0$, но при более высоких температурах начинает возрастать и перед температурой плавления почти вдвое превышает $3R'$. При плавлении наблюдается несколько больше уменьшение теплоемкости, чем это наблюдалось ранее. Коэффициент электронной теплоемкости молибдена $\gamma_e = 1.82$ мДж/(моль·К²) [6].

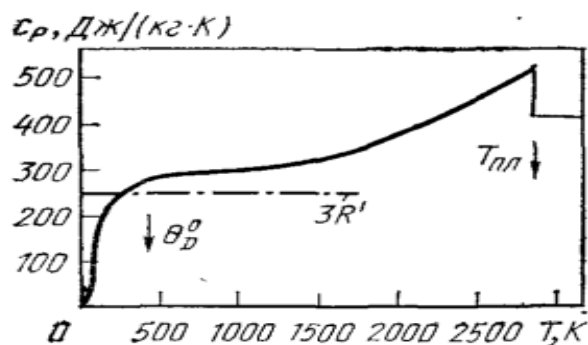


Рисунок 1.6 – Температурная зависимость удельной теплоемкости молибдена [6].

В работе [13] исследованы удельные теплоёмкости цинк-алюминиевых сплавов в широком интервале температур методом охлаждения. Полученные в результате эксперимента временные зависимости температур образцов (рисунок 1.7) описаны следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{Zn5Al} \quad T &= 418.7113 \exp(-0.0021997\tau) + 297.4893 \exp(-0.000024674\tau) \\ \text{Zn55Al} \quad T &= 415.594 \exp(-0.0027825\tau) + 354.5006 \exp(-0.00011711\tau) \end{aligned} \quad (1.4)$$

После дифференциации уравнения (1.4) по τ получены следующие уравнения для определения скорости охлаждения цинк-алюминиевых сплавов, которые графически представлены на рисунке 1.8 [13]:

$$\frac{dT}{d\tau} = -abe^{-b\tau} - pke^{-k\tau} \quad (1.5)$$

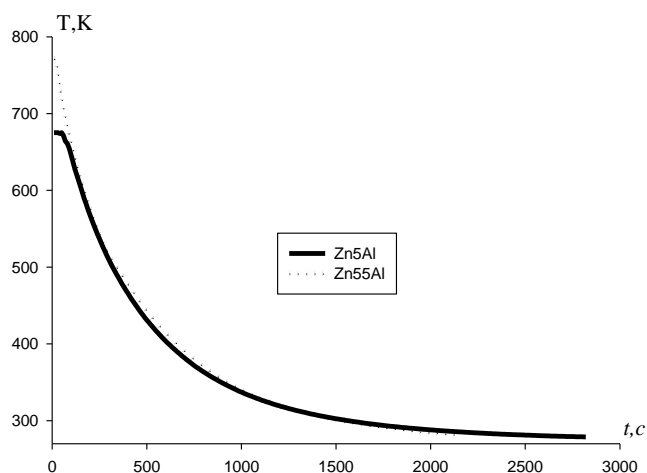


Рисунок 1.7 - График зависимости температуры образцов сплавов Zn5Al и Zn55Al от времени охлаждения: точки - эксперимент, сплошная линия - (1.5).

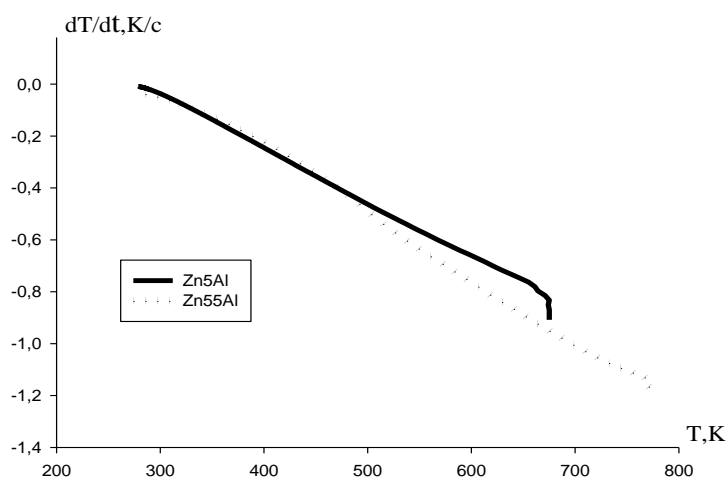


Рисунок 1.8 - Температурная зависимость скорости охлаждения образцов сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Зависимость температуры удельной теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al приведена на рисунке 1.9 [13]. В результате эксперимента, учитывая скорость охлаждения образцов, для температурной зависимости удельной теплоемкости Дж/(кг·К) в интервале температур 300-600 К сплавов Zn5Al и Zn55Al получено следующие уравнения:

$$\text{Zn5Al} \quad C_p = 484.1771 - 0.5739T + 1.3846 \cdot 10^{-3}T^2 - 7.7432 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (1.6)$$

$$\text{Zn55Al} \quad C_p = 612.9926 + 0.1277T + 2.3465 \cdot 10^{-4}T^2 - 5.1942 \cdot 10^{-8}T^3 \quad (1.7)$$

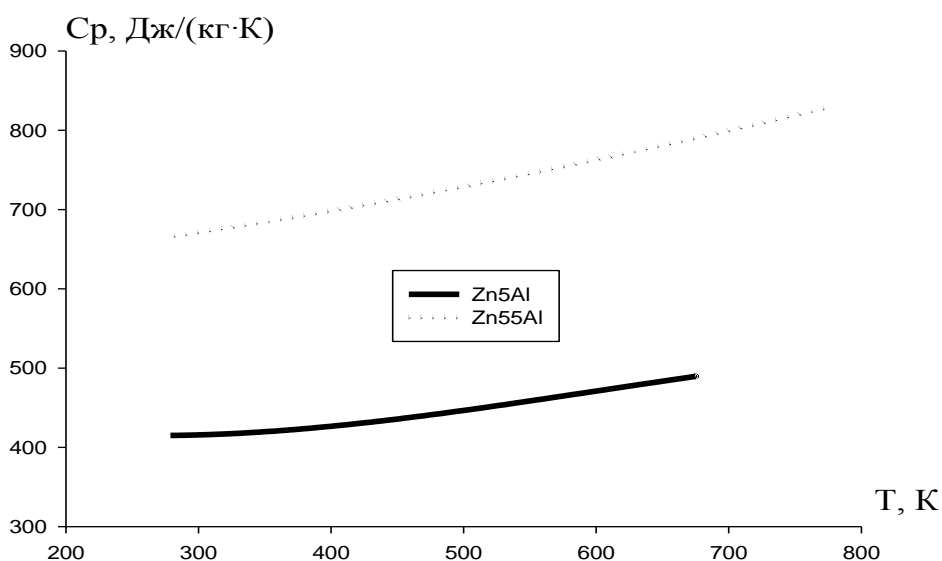


Рисунок 1.9 - Удельная теплоемкость сплавов Zn5Al и Zn55Al:

точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по формуле (1.6, 1.7).

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтальпии (Дж/моль), энтропии (Дж/моль·К) и энергии Гиббса (Дж/моль) для сплавов Zn5Al и Zn55Al, графически изображенные на рисунках 1.10-1.12 [13]:

$$\text{Zn5Al} \quad H(T) = H(0) + 31.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-8}T^4$$

$$\text{Zn55Al} \quad H(T) = H(0) + 27.6458T - 0.01875T^2 + 3.0165 \cdot 10^{-5}T^3 - 1.2652 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (1.8)$$

$$\text{Zn5Al} \quad S(T) = 31.6458 \ln T - 0.03751T + 4.5248 \cdot 10^{-5}T^2 - 1.6869 \cdot 10^{-8}T^3$$

$$\text{Zn55Al} \quad S(T) = 27.6827 \ln T - 0.0057669T + 5.298 \cdot 10^{-5}T^2 - 7.819 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (1.9)$$

$$\text{Zn5Al} \quad G(T) = -31.6458 \cdot T(\ln T - 1) + 0.01875T^2 - 1.5083 \cdot 10^{-5}T^3 + 4.217 \cdot 10^{-9}T^4$$

$$\text{Zn55Al} \quad G(T) = -27.6827T(\ln T - 1) - 0.02883T^2 - 1.766 \cdot 10^{-6}T^3 + 1.955 \cdot 10^{-9}T^4 \quad (1.10)$$

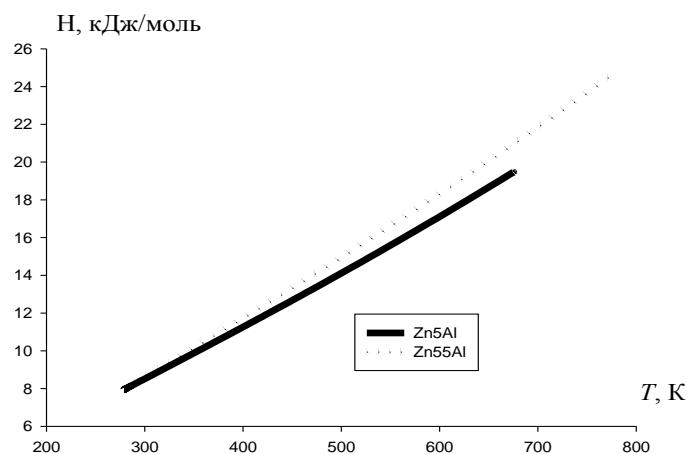


Рисунок 1.10 - Температурная зависимость энтальпии сплавов Zn5Al и Zn55Al: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (1.8).

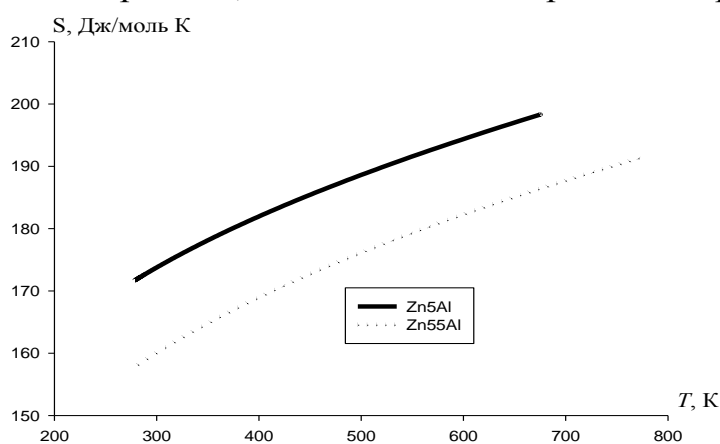


Рисунок 1.11 - Температурная зависимость энтропии для сплавов Zn5Al и Zn55Al: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (1.9).

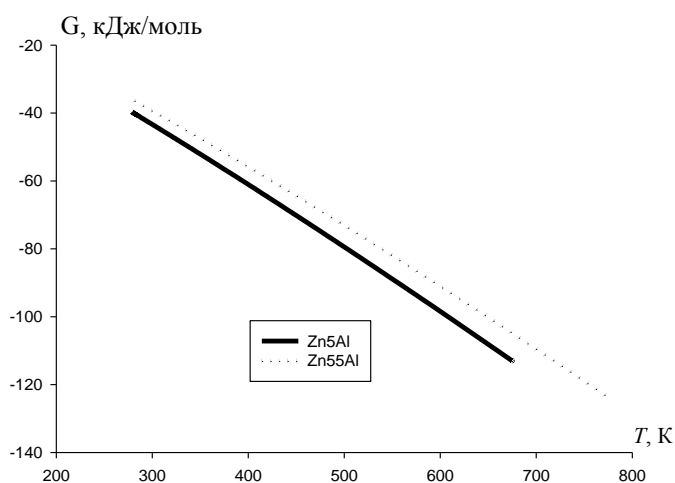


Рисунок 1.12 - Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов Zn5Al и Zn55Al: точки - эксперимент, сплошная линия - расчет по формуле (1.10).

При росте температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов Zn5Al и Zn55Al повышаются, а величина энергии Гиббса снижается (рисунки 1.9-1.12)[13].

1.2. Особенности кинетики окисления цинка и его сплавов [14-36]

Сплавы цинка с алюминием находят применения в различных сферах как конструкционный материал, в частности в авиации, автомобилестроении, товарах народного потребления [14-16].

Окисления сплавов представляет более сложный механизм по сравнению с чистыми металлами. Здесь возможно образования как простых, так и сложных по составу оксидов. Для сплавов системы алюминий-цинк механизм и кинетику окисления определяют физико-химические свойства как цинка, так алюминия, то есть природой этих элементов, их сродство к кислороду и концентрация в сплаве, давлением пара и значением энергии образования оксида и температурой. В частности для цинка характерна высокое давление пара и низкое значение энергии образования оксида по сравнению с алюминием. Это означает, что при окислении сплавов данной системы в зависимости от концентрации цинка возможно улетучивание цинка и образования оксидной пленки за пределами расплава, хотя при этом все же наблюдается повышение скорости окисления.

Этот факт говорит об образовании оксидной пленки с низкой защитной способностью, хотя известно, что оксид алюминия обладает высокими защитными характеристиками (таблица 1.3). Согласно некоторым исследованиям цинк при низких температурах увеличивает жаростойкость алюминия [17].

Таблица 1.3 - Основные характеристики алюминия, цинка и их оксидов [17]

Металлы	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	$t_{кип.}, ^\circ\text{C}$	P_0 при $t_{пл.}$, кг/м ³	P , Па при 1000 К	δ_o , мК/м при $t_{пл.}$	φ° , В при 25 $^\circ\text{C}$
Al	660	2500	2365	$9 \cdot 10^{-4}$	870	-1.66
Zn	419.5	911	6575	$1.2 \cdot 10^{-4}$	782	-0.76
Оксиды	ΔH_{298} кДж/моль	ΔS_{298} Дж/(моль·К)	ΔG_{1000} кДж/моль	$V_{ок.}/V_{Me}$		
Al ₂ O ₃	-1674	51.1	-1360.5	1.31		
ZnO	-348.3	43.5	-254.0	1.58		

По видимому, оксид цинка взаимодействуя с оксидом алюминия, образует

сложные по составу комплексы типа шпинели, которые не обладают достаточными защитными свойствами. Последнее позволяет свободному доступу кислорода к поверхности реагирования и тем самым увеличивает скорость окисления сплавов. При этом скорость окисления имеет линейный характер, но она зависит от концентрации цинка и температуры [17].

В работах [18-20] проведено исследования по определению основных закономерностей изменения коррозионных потенциалов твердых растворов. С учетом данных авторов [18-20] и других можно предположить, что добавки алюминия к цинку приводит к разблагораживанию потенциала твердого раствора, в случае не разрушения пассивной пленки. Литые цинк-алюминиевые сплавы богатые алюминием характеризуется низким сопротивлением против коррозии в морской воде. Обогащение сплава цинком также приводит к ухудшению коррозионной стойкости сплавов в морской воде. Причиной такого поведения цинк-алюминиевых сплавов является смещение электрохимического потенциала в отрицательную сторону при легировании алюминия цинком.

Авторами [21-32] исследованы кинетика высокотемпературного окисления легированных редкоземельными и щелочноземельными металлами твердых сплавов Zn_{5Al} и Zn_{55Al} . Некоторые результаты исследования [33, 34] представлены в таблицах 1.4 и 1.5. Как видно, значения энергии активации от скандия к эрбию и от кальция к барию снижаются. Такая зависимость подтверждена величинами скорости окисления исследуемых сплавов, представленными на рисунке 1.13. При добавке ЩЗМ и РЗМ <0.5 мас.% отмечается рост удельной массы оксида и более низкие энергетические затраты. Процесс взаимодействия окислительных компонентов со сплавом завершается примерно от начала процесса окисления к 25-30 минутам. Все кинетические кривые имеют гиперболический вид [33, 34]. Судя по кинетическим кривым нелинейной зависимости $(g/s)^2-t$ окисления сплавов, которые не укладываются на прямые линии. Авторами [33] отмечается, что процесс окисления сплавов протекает по гиперболическому закону. Результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов представлены в таблице 1.6 [33].

Таблица 1.4 - Зависимость энергии активации процесса окисления твёрдого сплава Zn5Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция [33, 34]

температура, К	компоненты сплава Zn5Al	энергия активации, кДж/моль					
		добавки, мас. %					
		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
523	-	128.40	-	-	-	-	-
573	Sc	-	169.80	172.10	175.60	167.60	144.60
623	Y	-	144.60	166.00	168.50	139.80	137.70
	Er	-	141.90	148.00	155.30	135.20	120.70
573	-	140.20	-	-	-	-	-
598	Ca	-	96.60	72.20	63.20	36.50	29.00
623	Sr	-	97.20	74.60	64.80	39.80	31.50
	Ba	-	91.90	70.60	61.20	34.80	28.20

Таблица 1.5 - Зависимость энергии активации процесса окисления твёрдого сплава Zn55Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция [33, 34]

температура, К	компоненты сплава Zn55Al	энергия активации, кДж/моль					
		добавки, мас. %					
		-			-		
523	-	154.40	-	-	-	-	-
573	Sc	-	183.80	186.30	194.40	182.80	174.40
623	Y	-	177.10	185.30	191.50	174.40	165.60
	Er	-	163.90	170.00	172.80	158.20	155.90
573	-	165.30	-	-	-	-	-
598	Ca	-	139.40	112.30	92.30	77.80	60.20
623	Sr	-	145.30	118.40	102.50	82.90	65.50
	Ba	-	138.30	108.40	91.20	76.00	59.40

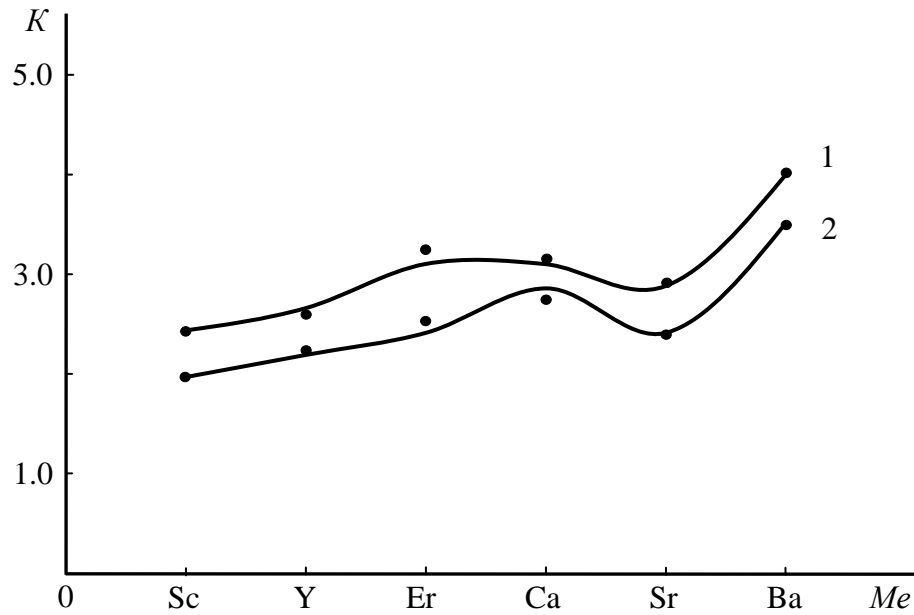


Рисунок 1.13 - Сравнение зависимости изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.01 мас.% скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция от порядкового номера легирующего компонента [33, 34].

Таблица 1.6 - Результаты обработки квадратичных кривых окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, в твердом состоянии [33]

состав сплавов, мас.%	температура, К	уравнения полиномы кривых окисления	коэффициент регрессии, R
Zn5Al	523	$y = 8E - 05x^3 - 0.007x^2 + 0.1833x$	0.990
	573	$y = 6E - 06x^4 - 0.0002x^3 - 0.003x^2 + 0.1916x$	0.995
	623	$y = 4E - 04x^3 - 0.0079x^2 + 0.249x$	0.996
Zn5Al + 0.005Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0038x^3 + 0.0492x^2 - 0.025x$	0.966
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0055x^3 + 0.0697x^2 - 0.0489x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0078x^3 + 0.0928x^2 - 0.0397x$	0.996
Zn5Al + 0.5Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0038x^3 + 0.0487x^2 - 0.0179x$	0.996
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0053x^3 + 0.0671x^2 - 0.0328x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0076x^3 + 0.0896x^2 - 0.0193x$	0.996
Zn55Al + 0.005Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0482x^2 - 0.025x$	0.987
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0002x^3 - 0.0690x^2 - 0.0489x$	0.989
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0002x^3 - 0.0920x^2 - 0.0397x$	0.990
Zn55Al + 0.5Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0001x^3 + 0.0480x^2 - 0.0169x$	0.991
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0002x^3 + 0.0668x^2 - 0.0320x$	0.993
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0002x^3 + 0.0890x^2 - 0.0183x$	0.995

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

Система ZnO-Al₂O₃. Является частной системой более сложных систем, имеющих значение для металлургии цинка [17], латуни, шлаки и огнеупоры (таблица 1.7) [35]. Ориентировочная диаграмма системы Al₂O₃-ZnO, представленная на рисунке 1.14, заимствована нами из справочника [35].

Таблица 1.7 - Кристаллические фазы в системе ZnO-Al₂O₃ [35]

Соединение	Плотность, г/см ³	Форма кристаллов	N _q	N _p	2V _o ^o	Дву-преломление	Оптический знак	Цвет	Спайность	Погибание
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, октаэдри	1.80	-	-	-	-	-	(III)	-

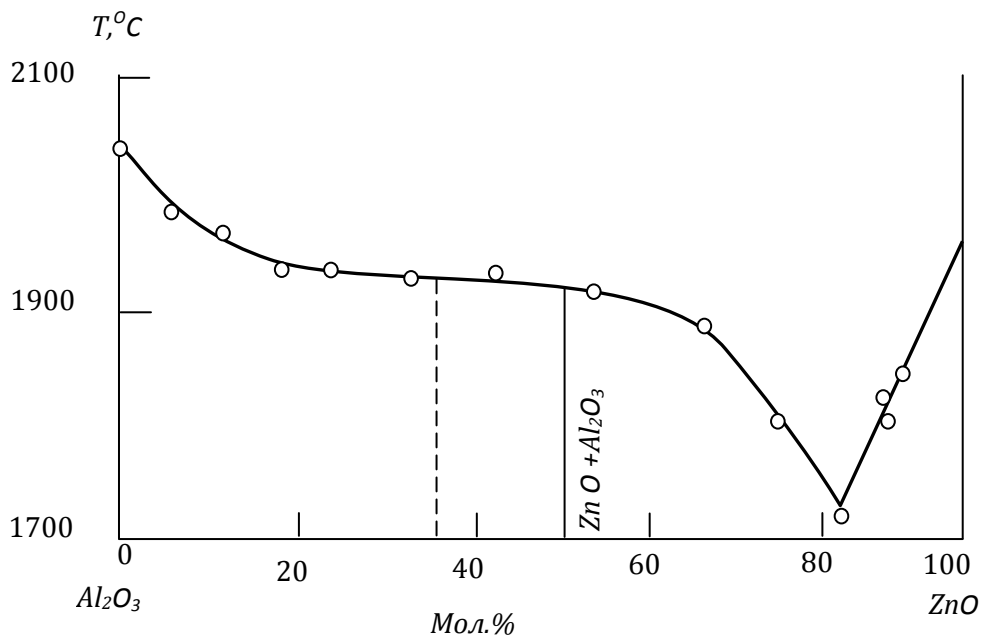


Рисунок 1.14 - Диаграмма состояния системы ZnO-Al₂O₃ [35].

При разложении в интервале температур 750-1200°C нестехиометрической шпинели обнаружены соединения, богатые глиноземом: $4\text{ZnO}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ с гексагональной структурой ($a=5.678$, $c=13.72$ Å) и $6\text{ZnO}\cdot 94\text{Al}_2\text{O}_3$, которые кристаллизуются в моноклинной сингонии ($a=9.30$, $b=5.63$, $c=12.10$ Å, $\beta=100^\circ 49$), а также для составов с соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO} > 99$ обнаружена Θ - фаза, представленная моноклинной сингонией ($a=5.62$, $b=2.91$, $c=11.78$ Å, $\beta=104^\circ 09$) [35].

Система MnO-Al₂O₃. В работе [35] изучена существующее соединение – марганцовистая шпинель ($\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) (рисунок 1.15) – плавится инконгруэнтно при 1560°C с выделением кристаллов корунда. Марганцовистая шпинель растворяет некоторое количество MnO, образуя твердый раствор β . Гомогенная область твердого раствора находится приблизительно в пределах 40-50 вес.% MnO. В соответствии с диаграммой $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ этот твердый раствор выделяется в температурном интервале 1520-1560°C. MnO образует весьма ограниченный твердый раствор с окисью алюминия (α -твердый раствор). Эвтектика между этими двумя твердыми растворами имеет температуру плавления 1520°C. Параметр кристаллической решетки MnAl_2O_4 , $a=8.280\pm 0.007$ Å; плотность, измеренная 4.12 г/см³, вычисленная 4.08 г/см³ [35].

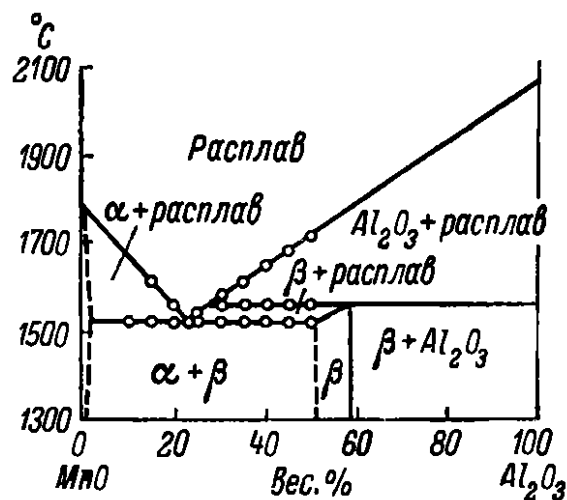


Рисунок 1.15 - Диаграмма состояния системы $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ [35].

В работе [35] также изучили данную систему до температуры 1800°C. подтверждено существование одного химического соединения MnAl_2O_4 ,

плавящегося конгруэнтно при $1850 \pm 15^\circ\text{C}$. Это соединение типа шпинели имеет кристаллы с показателем светопреломления 1.815 ± 0.005 и параметром решетки 8.195 ± 0.002 кХ. Эвтектика между MnO и MnAl_2O_4 содержит 76 вес.% MnO и плавится при 1520°C , эвтектика между $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MnAl_2O_4 содержит 73 вес.% Al_2O_3 и плавится при $1770 \pm 15^\circ\text{C}$ [35].

В работе [35] отрицают взаимную растворимость в рядах $\text{MnAl}_2\text{O}_4 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO-MnAl}_2\text{O}_4$, но отмечают склонность к образованию выше 15000C метастабильных твердых растворов со структурой дефектной шпинели, получающихся путем внедрения в MnAl_2O_4 окиси алюминия в виде термодинамически неустойчивой γ -модификации, обладающей структурой дефектной шпинели. При 17000C в алюминате марганца растворяется до 50 вес.% Al_2O_3 , что сопровождается значительным уменьшением параметра элементарной ячейки (до 8.08 ± 0.01 кХ) и показателя светопреломления (алюмината) до 1.78 ± 0.01 [35].

Система $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Имеет значение для технологии плавной окиси алюминия, хромовых пигментов и производства хромсодержащих сплавов и синтеза рубиновых квантовых генераторов [35].

По экспериментальным данным [35] в бинарной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ возможна эвтектика приблизительно при 30 мол.% Cr_2O_3 . Также показано наличие непрерывных твердых растворов (рисунок 1.17) [35].

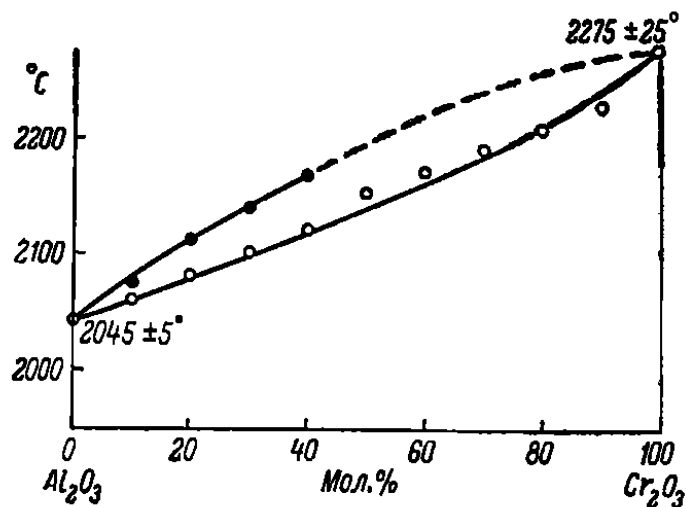


Рисунок 1.17 - Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [35].

Система $ZnO-MnO-MoO_3$. Авторами [36] в данной системе (рисунок 1.16) изучены только соответствующие молибдатные разрезы в субсолидусной области (обжиг при $1000^{\circ}C$). В системе $ZnO-MnO-MoO_3$ установлены ограниченные взаимные твердые растворы [36].

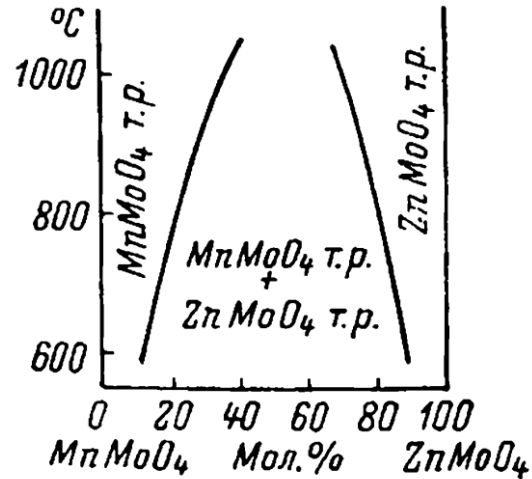


Рисунок 1.16 - Диаграмма фазовых соотношений частной системы $ZnMoO_4$ - $MnMoO_4$ в субсолидусной области [36].

В работе [36] установлены ограниченную взаимную растворимость в системе $ZnMoO_4$ - $MnMoO_4$, увеличивающуюся при повышении температуры. $MnMoO_4$ растворяет больше цинка, чем $ZnMoO_4$ марганца: при $625^{\circ}C$ – соответственно 13.0 и 12.0 мол.%, при $1000^{\circ}C$ – 36.0 и 29.0 мол.%, при $1025^{\circ}C$ – 38.0 и 30.0 мол.% [36].

1.4. Анодное поведение цинка и покрытий на его основе [37-93]

Механизмом питтинговой коррозии цинк-алюминиевых сплавов является нарушение при достижении потенциала пробоя пассивного состояния и дальнейшая коррозия в отдельно взятых точках, которая поддерживается автокаталитически в ходе изменения в вершине питтинга состава раствора [37].

Все цинк-алюминиевые сплавы в этом отношении к питтинговой коррозии имеют практически одинаковую чувствительность, так как в идентичных средах у них мало различаются значения потенциалов пробоя [37].

Скорость питтинговой коррозии зависит от времени, чем больше время, тем ниже скорость коррозии. Данная зависимость обусловлена образованием вторичных малорастворимых продуктов коррозии, препятствующих взаимодействию агрессивной среды материала, подвергнутого коррозии [37].

В настоящее время для защиты от коррозии изделий из стали и чугуна применяются металлические цинковые-алюминиевые покрытия типа гальфан и гальвалюм с высокими защитными свойствами, которыми можно наносить горячим методом путем погружения стальных конструкций в расплав покрываемого металла [1, 2]. С целью повышения коррозионной стойкости гальфановых покрытий, авторами [38-83] разработаны новых защитных цинк-алюминиевых покрытий с бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами. Исследованы анодное поведение указанных сплавов в кислых, нейтральных и щелочных средах. Показана эффективность их легирования третьими компонентами, скорость коррозии гальфановых сплавов уменьшаются в 2-5 раза [38-83].

Химический состав оказывает наиболее существенное влияние на питтингостойкость сплавов, что подтверждено результатами проведенными авторами [83] исследования при сравнении легированных щелочноземельными металлами (ЩЗМ) сплавов Zn5Al и Zn55Al. При введении ЩЗМ (Ca, Sr и Ba) в цинк-алюминиевые сплавы отмечается рост граничных потенциалов питтинговой коррозии. Для всех рассмотренных легирующих элементов имеется конкретная область концентраций, в рамках которой на питтингостойкость сплава наиболее сильное влияние оказывает легирование [83].

В таблице 1.8 представлены результаты сравнительного анализа зависимостей скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов от содержания РЗМ [33] и ЩЗМ [83], в средах электролита 0.03; 0.3 и 3% NaCl. Видно, что для исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al при увеличении концентрации легирующих элементов в их составе скорость коррозии снижается во всех исследованных средах электролита NaCl. Скорость электрохимической коррозии исходных и легированных сплавов с ростом доли ионов хлора в растворе электролита NaCl увеличивается. Добавки в незначительных количествах (от 0.005 до 0.05 мас.%) скандия, иттрия, эрбия и ЩЗМ сдвигают в положительную сторону потенциалы питтингообразования ($E_{по.}$) и свободной коррозии ($E_{св.кorr.}$) исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблица 1.8) [33, 83].

Таблица 1.8 - Зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция, в средах NaCl [33, 83]

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии (K , $г/м^2 \cdot ч$) в средах электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.24	-	-	-	-	1.33	-	-	-	-
Sc	-	0.45	0.43	0.40	0.50	-	0.51	0.48	0.47	0.62
Y	-	0.48	0.45	0.43	0.52	-	0.57	0.55	0.51	0.65
Er	-	0.58	0.56	0.52	0.69	-	0.64	0.60	0.58	0.78
Ca	-	0.65	0.60	0.56	0.68	-	0.67	0.64	0.63	0.78
Sr	-	0.56	0.47	0.45	0.52	-	0.58	0.50	0.55	0.67
Ba	-	0.67	0.67	0.58	0.72	-	0.70	0.65	0.65	0.83

Легирующий компонент сплава Zn55Al	Скорость коррозии (K , $г/м^2 \cdot ч$) в средах электролита NaCl									
	0.03% NaCl					3% NaCl				
	Содержание добавки, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	0.220	-	-	-	-	0.271	-	-	-	-
Sc	-	0.132	0.088	0.073	0.139	-	0.146	0.103	0.088	0.161
Y	-	0.139	0.117	0.095	0.146	-	0.154	0.132	0.109	0.168
Er	-	0.168	0.146	0.125	0.176	-	0.183	0.161	0.139	0.205
Ca	-	0.168	0.154	0.146	0.176	-	0.190	0.183	0.183	0.220
Sr	-	0.154	0.132	0.095	0.124	-	0.168	0.154	0.124	0.205
Ba	-	0.183	0.176	0.176	0.190	-	0.219	0.205	0.190	0.242

Далее наблюдается, что дальнейшее увеличение до 0.5 мас.% содержания легирующих элементов в цинк-алюминиевых сплавах сдвигает электрохимические потенциалы в отрицательную сторону. Данная зависимость отмечена во всех исследованных щелочных, нейтральных и кислых средах (таблица 1.8) [33, 83].

Потенциодинамические поляризационные анодные кривые исследованных сплавов характеризуют тем, что кривые 2-4 сплавов с добавлением легирующих компонентов 0.005-0.05 мас.% смещаются в область потенциалов, имеющих более положительные значения, по сравнению с кривой 1 для исходных цинк-алюминиевых сплавов [33, 83].

Исследованием анодного поведения цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными и щелочноземельными металлами показано, что скорость коррозии сплавов с ростом концентрации легирующих элементов плавно понижается. Для исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al наблюдается несколько увеличение их скорость коррозии при дальнейшем увеличении концентрации легирующих компонентов, но все, же легирующие компоненты по своей величине не превышают скорости коррозии цинк-алюминиевых сплавов (таблица 1.8 и рисунки 1.17-1.19) [33, 83].

Изучением влияния элементов подгруппы кальция на электрохимические потенциалы сплава Zn5Al показано снижение значений данных потенциалов по сравнению с данными электрохимическими потенциалами репассивации, питтингообразования и свободной коррозии сплава Zn55Al, во всех исследованных средах [33, 83].

Исследованием анодного поведения сплавов в мало агрессивной нейтральной среде показано повышение питтингоустойчивость сплавов Zn5Al и Zn55Al с ростом добавки легирующего элемента, поскольку происходит смещение потенциала питтингообразования в область положительных значений. К питтинговой коррозии наиболее устойчивые сплавы являются в среде 0.03 и 0.3% NaCl. Выявлено, что среди легирующих компонентов сплавов Zn5Al и Zn55Al наиболее эффективными добавками согласно значением скорости коррозии являются скандий и стронций (таблица 1.8 и рисунки 1.17-1.19) [33, 83].

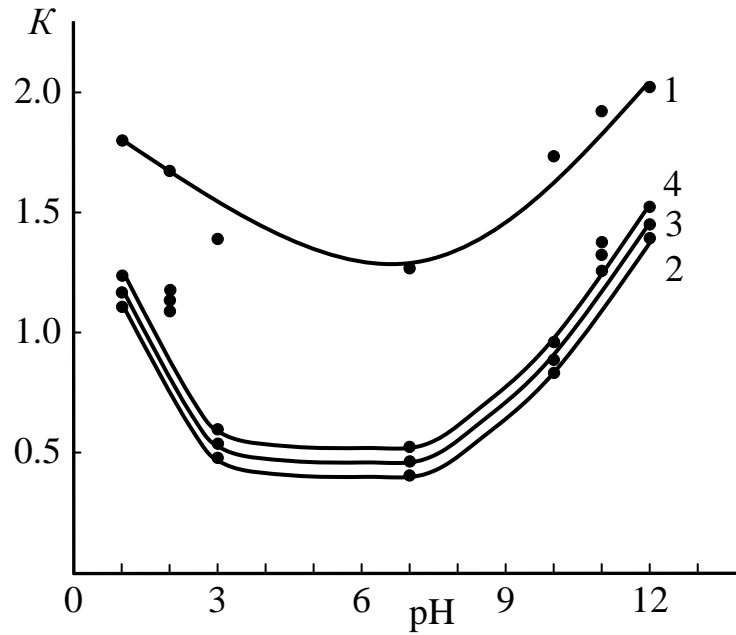


Рисунок 1.17 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3} (\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1})$ сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05 мас.% скандия (2), иттрия (3) и эрбия (4) от pH среды.

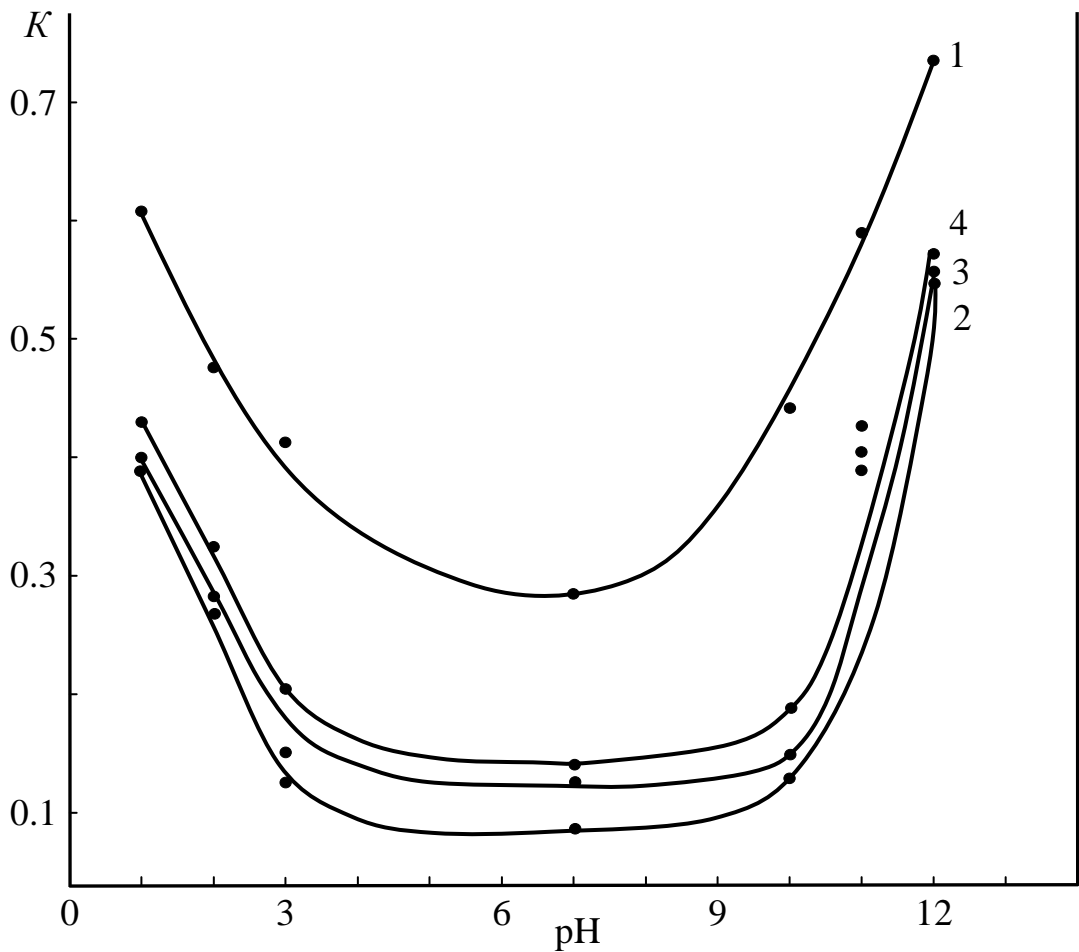


Рисунок 1.18 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3} (\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1})$ сплава Zn55Al (1), содержащего по 0.05 мас.% скандия (2), иттрия (3) и эрбия (4) от pH среды.

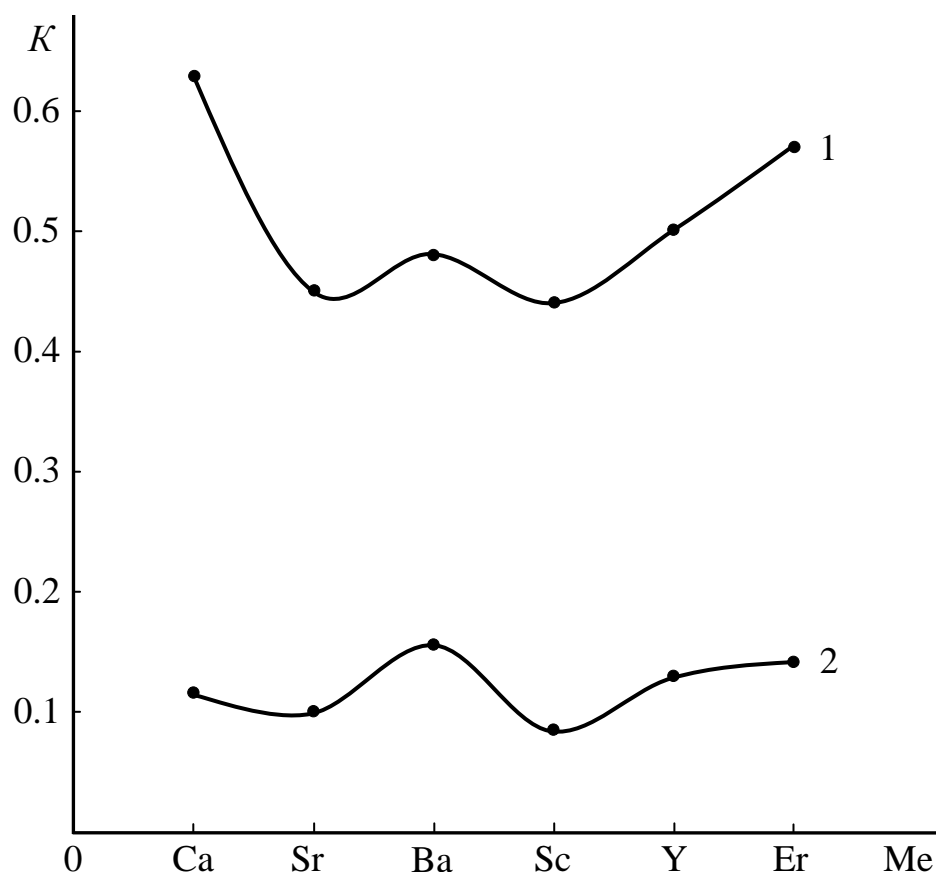


Рисунок 1.19 - Сравнительная зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.01 мас.% скандия, иттрия, эрбия и элементов подгруппы кальция от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.3% NaCl [33, 83].

Таким образом, 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 [84-86].

В работе [87] 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 [88].

Защитные покрытия на основе цинка являются наиболее распространенными. Для увеличения коррозионной стойкости покрытий, улучшения их внешнего вида, усиления технологических и механических свойств покрытий из легирующих элементов 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 [89-91].

Цинковые покрытия, легированные редкими элементами получают в настоящее время все более широкое применение [92]. 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 1.20). Таким образом, 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 [92].

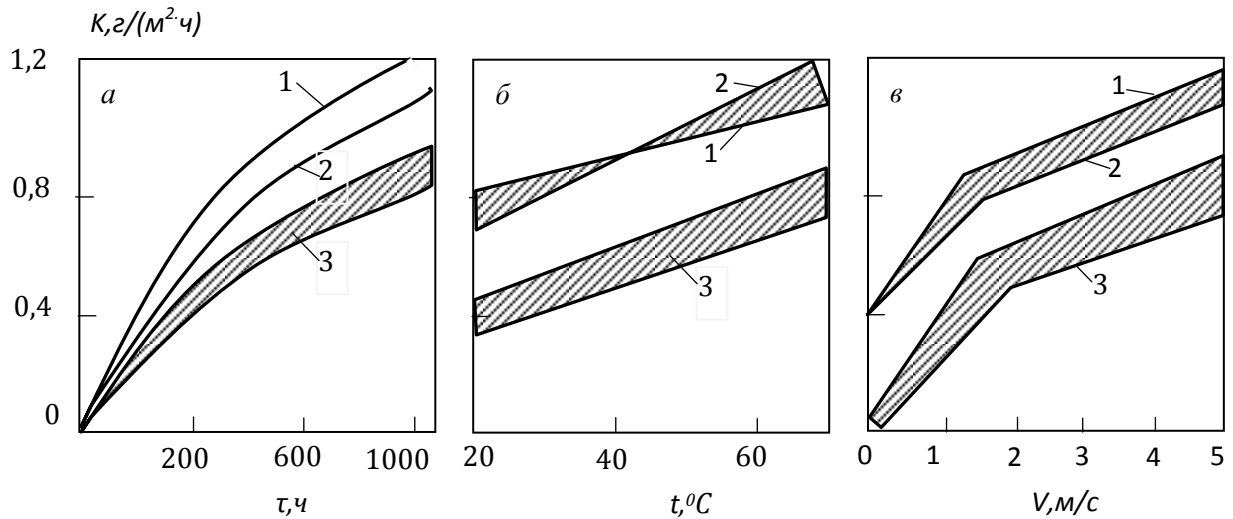


Рисунок 1.20 - Влияние длительности испытаний (а), температуры (б) и скорости потока морской воды (в) на скорость коррозии покрытия (к), полученного в расплавах: 1-цинк неотожженный; 2-цинк отожженный; 3 - цинк с редкими элементами (0,001-0,01 % Те, Се, Ре и В) [92].

При добавлении в цинковый сплав 0.001% Те, 0.01% Ре или 0.1% Се отмечаются высокие значения коррозионной стойкости сплавов. Также коррозионную стойкость эффективно повышают добавки рения, несколько меньше - церия и бора [92].

Легирование редкими элементами сдвигает потенциал покрытия в целом в отрицательную сторону (рисунок 1.21а). В данном случае разница в потенциалах фазовых составляющих уравновешена, при котором покрытие проявляет протекторные (анодные) свойства. В условиях анодной поляризации (рисунок 1.21б) 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 [92].

Покрытия, стойкие к любым атмосферным явлениям, создаются на основе сплавов цинка и алюминия ($\text{Zn}/\text{Al}15$, $\text{Zn}/\text{Al}5$), 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 для защиты от газовой коррозии стали и железа (рисунок 1.22) [93].

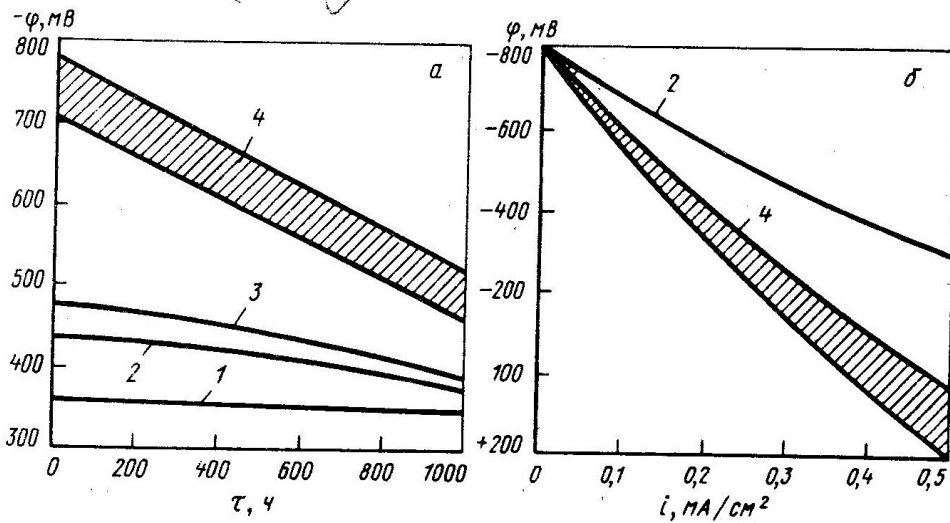


Рисунок 1.21 - Влияние длительности испытания (а) и анодной плотности тока (б) на потенциалы: 1- стали 10; 2 - цинкового покрытия, полученного в расплаве цинка неотожженного; 3 - то же, отожженного; 4 - цинка с редкоземельными элементами [92].

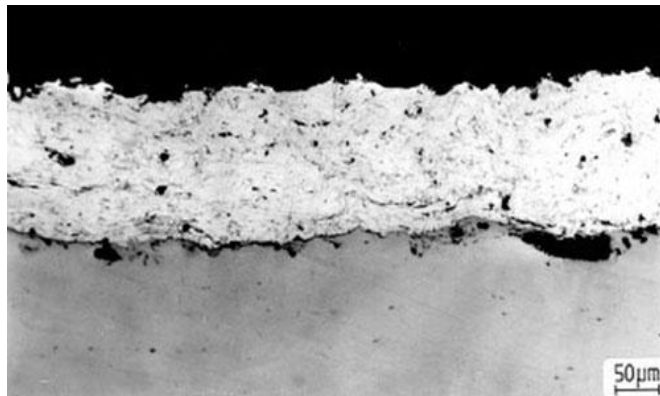


Рисунок 1.22 - Цинк-алюминиевое покрытие [93].

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 гидроксида цинка, карбонатов или их оксидов, поры, которых закупориваются продуктами коррозии. Коррозионная стойкость таких покрытий со временем значительно увеличивается.

1.5. Выводы по обзору литературы и постановка задачи

Таким образом, в современном мире при разработке новых защитных покрытий и конструкционных материалов, предназначенных для работы в особо жёстких условиях, встаёт задача повышение их анодной устойчивости и придания им коррозионной стойкости, практическое решение, которой связано с уровнем знаний в области физической химии. Так как, вследствие физико-химическое взаимодействие защитных покрытий и металлических материалов с кислотой, нейтральной и щелочной средах, в результате, которого изменяются их свойства. Это взаимодействие ведёт 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 сплавов $Zn5Al$ и $Zn55Al$ с редкоземельными и щелочноземельными металлами. Однако, анализ литературы и поиск в сети интернета свидетельствует об отсутствии экспериментальных данных по физико-химическим исследованиям сплава $Zn5Al$ с переходными металлами (хром, марганец, молибден).

Широкое применение сплавов на основе цинка в различных областях промышленности требует проведение систематических исследований физико-химических свойств легированных хромом, марганцем и молибденом сплава $Zn5Al$. Поскольку обзор литературы свидетельствует, что тепловые, термодинамические, кинетические и анодные свойства сплава $Zn5Al$ с указанными переходными металлами практически не изучены.

Из вышеизложенного следует, что исследование удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функций, кинетики окисления и анодного поведения сплава $Zn5Al$, легированного хромом, марганцем и молибденом, которые применяются в качестве анодных покрытий металлических изделий и конструкций, с установлением закономерности их изменения, является актуальной задачей и имеет фундаментальной и прикладной характер.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЁМКОСТИ И ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $Zn_{5}Al$ С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ

Для конструкторских расчетов, правильного выбора оптимальных эксплуатационных режимов, решения многих задач техники высоких и низких температур необходимо исследовать теплофизические свойства, в частности теплоёмкости и теплопроводности используемых материалов. Поскольку, эти данные нужны также для решения отдельных вопросов теории твёрдого тела, в частности для формулирования закономерностей, на основе которых можно создавать новые материалы с заданными свойствами.

По многим материалам очень сложно систематизировать все имеющиеся данные, полученные на образцах, отличающихся по составу, состоянию и технологии производства. На наш взгляд, в подобных случаях необходимо дать лишь сведения о диапазоне возможного изменения тепловых и теплофизических свойств. Соответственно основному назначению для каждой группы материалов есть определяющие свойства. Так, для полупроводниковых материалов наиболее характерными являются коэффициент теплопроводности и его составляющие, для строительных материалов – коэффициент термического расширения, для конструкционных металлов – практически все теплофизические свойства (роль их может меняться в зависимости от конкретного назначения материала). В нашем случае для разработки сплавных защитных покрытий необходимо изучить теплоемкости и изменение термодинамических функций разрабатываемых сплавов в зависимости от оптимального состава и диапазоне определённых температур. Весьма важны также данные о методике измерения свойств. Кроме того, для практических расчетов всегда необходимы сведения о достоверности рекомендованных данных. Далее, в тех случаях, когда в материалах происходят физико-химические превращения, приводящие к резким изменениям свойств, тепловые характеристики даны дополнительно при характерных температурах.

2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов

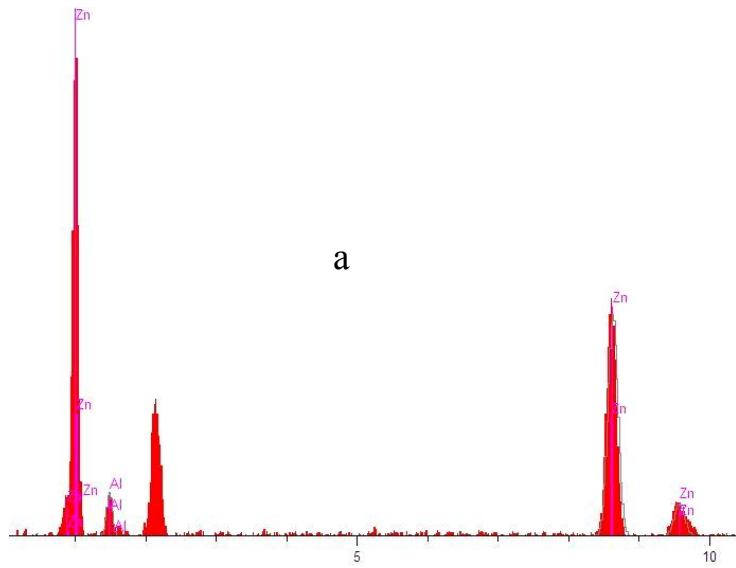
Для изучения физико-химических свойств и структуры сплавов в качестве объекта исследования применяли Zn – марки ХЧ (ГОСТ: 24231-80), Al – марки А7 (ГОСТ: 11069-2001), Cr – марки ХЧ (ГОСТ: 4459-78), Mn – марки ХЧ (ГОСТ: 4459-78), Mo – марки МЧ (ГОСТ: 2544-82). Лигатуры алюминия с хромом, марганцем и молибденом (по 2 мас.% Cr, Mn, Mo) предварительно получали в вакуумной печи сопротивления. Образцы исследуемых сплавов синтезировали в корундовых тиглях из Al_2O_3 в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650–750 °С. Шихты из образцов синтезируемых сплавов взвешивали на весы марки АРВ-200 с достоверностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. После выдержки до 35 минут при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали сплавов. Образцы сплавов перед опытом очищали от формирующегося оксида на поверхности. Составы образцов сплавов контролировался микрорентгеноспектральным анализом на современном приборе SEM (рисунок 2.1) типа AIS2100 (Южная Корея). Принцип работы данного прибора описан в работе [94].



Рисунок 2.1 - Сканирующий электронный микроскоп SEM.

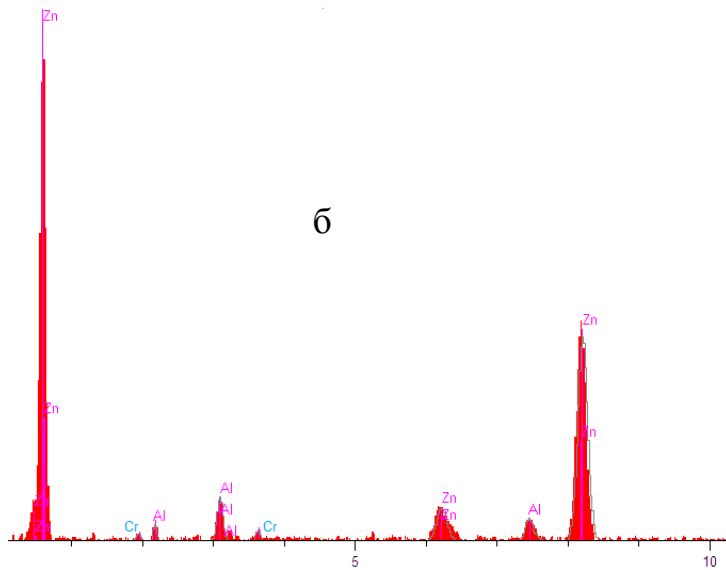
В качестве примера, на рисунках 2.2 и 2.3 представлены интенсивности рентгеноспектральных аналитических линий для составляющих компонентов сплава. Результаты микрорентгеноспектральный анализ показывают соответствия заданных и полученных составы синтезированных сплавов. Точность контроля

составляло $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины.



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

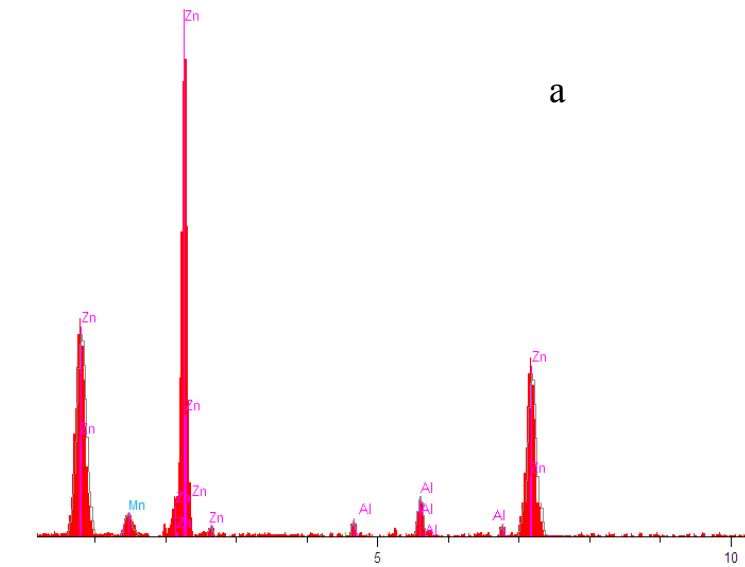
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	4.989	4.403	48.51	Ka	Al
	wt%	95.011	13.137	431.75	Ka	Zn
Total	wt%	100.000				



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

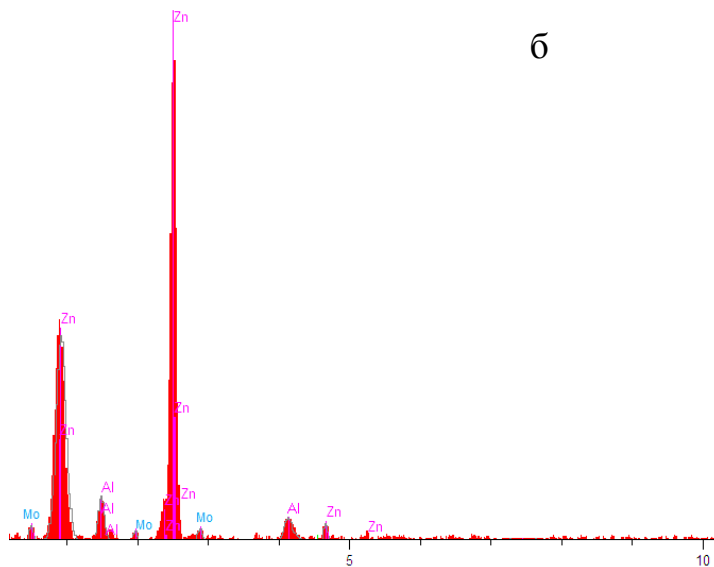
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	5.000	1.023	32.13	Ka	Al
	wt%	94.501	13.325	441.36	Ka	Zn
	wt%	0.499	1.740	11.21	Ka	Cr
Total	wt%	100.000				

Рисунок 2.2 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn5Al (а), содержащего 0.5 мас.% хрома (б).



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	5.000	1.069	31.55	Ka	Al
	wt%	94.499	11.601	377.15	Ka	Zn
	wt%	0.501	1.120	10.11	Ka	Mn
Total	wt%	100.000				



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	5.000	1.105	1.102	Ka	Al
	wt%	94.500	10.040	309.06	Ka	Zn
	wt%	0.500	1.050	10.01	Ka	Mo
Total	wt%	100.000				

Рисунок 2.3 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn5Al, содержащего по 0.5 мас.% марганца (а) и молибдена (б).

2.2. Методики исследования и схема установки для измерения теплоемкости сплавов в режиме «охлаждения»

Сведения о тепловых и термодинамических свойствах металлических сплавов необходимы для высокотемпературной эксплуатационной техники, поскольку от этого важно зависит создание надежных аппаратов, конструкций и защитные покрытия в авиации, судостроении, атомной энергетике, космической технике, прогнозирование поведения материалов в экстремальных условиях.

Таким образом, в настоящее время, в связи с широким применением металлических сплавов на основе цинка и алюминия в различных областях промышленности, возрастает интерес исследователей к ним. Следовательно, нами не найдены сведения о температурных зависимостях теплоёмкости и изменение термодинамических функции сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом в поисковые сети Интернета и в общетехнической и доступной литературы.

В данной работе измерение теплоёмкости сплавов производилось на установке, основанной на использовании динамического С-калориметра с адиабатической оболочкой и тепломером, который схематически изображены на рисунке 2.4. Принцип работы установки подробно описано в работах [95].

Данная установка представляет собой электропечь (3), смонтированная на стойке (6), по которой она может перемещаться вверх и вниз (стрелкой показано направление перемещения). Образец (4) и эталон (5) (также перемещаются) имеет цилиндрической форме размерами длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленными каналами с одного конца, в которые вставлены термопары (4 и 5). Концы термопары подведены к цифровым термометром «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9). Электропечь (3) запускается через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (1), установив нужную температуру с помощью терморегулятора (2). По показаниям результатов указанных цифровых термометров, фиксируется значение начальной температуры. Вдвигаем образец (4) и эталон (5) в электропечь (3) и нагреваем до нужной температуры, контролируя температуру по показаниям цифровых термометров «Digital Multimeter DI9208L» на компьютере (10). Образец (4) и эталон (5) одновременно

выдвигаем из электропечи (3) и с этого момента фиксируем температуру. Записываем показания цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208L» (7, 8 и 9) на компьютер (10) через каждый (5, 10, 20 сек) до охлаждения температуры образца и эталона ниже 35°C .

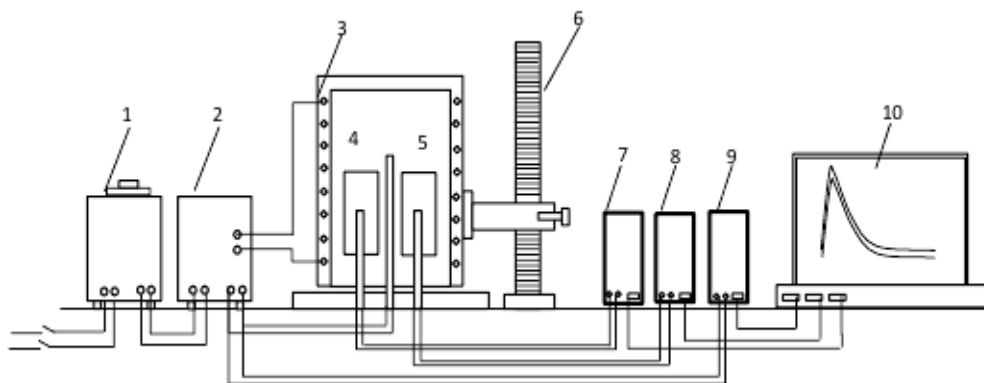


Рисунок 2.4 - Установка для измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения» [95]:

1 – автотрансформатор; 2 – терморегулятор; 3 – электропечь; 4 – образец измеряемый; 5 – эталон; 6 – стопка электропечи; 7 – цифровой термометр измеряемого образца; 8 – цифровой термометр общего назначения; 9 – цифровой термометр эталона; 10 – регистрационный прибор.

Экспериментальное измерение теплоемкости при различных интервалах температур является основным методом определения термодинамических свойств веществ. Поэтому, измерения теплоемкости основываются на том, что проходящий через серединное сечение тепломера тепловой поток направлен на разогрев ампулы с испытуемым образцом. Оценивается значение теплового потока, поступающего через тепломер, который рассчитывается по тепловой проводимости тепломера и разнице температур на тепломере, который определены по независимым градуировочным экспериментам с использованием медного образца. Температурный диапазон до 400°C . В методике погрешность не превышает 6% [95].

В данной работе для измерения теплоемкости металлических сплавов применялись закон охлаждения Ньютона-Рихмана. Поскольку, любой предмет

имея температуру выше окружающей среды охлаждается и скорость его охлаждения зависит от коэффициента теплоотдачи и величины теплоемкости твердого тела [6, 95].

При сравнении кривых охлаждений двух металлических образцов определенной формы (температуры, как функции времени), из которых один является эталоном (известны его скорость охлаждения и теплоемкость) можно рассчитать теплоемкость другого образца при расчете скорости его охлаждения.

Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты δQ , рассчитано по формуле:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (2.1)$$

где C_p^0 – удельная теплоемкость образца, из которого состоит тело.

Допуская, что через поверхность тела происходит потеря энергии, считают, что теряемое через поверхность тела за промежуток времени $d\tau$ количество теплоты δQ_s будет пропорционально разности температур тела T и окружающей среды T_0 , площадью поверхности S и времени:

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau \quad (2.2)$$

Если тела выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) можно представить в виде:

$$C_p^0 m \frac{dT}{d\tau} = -\alpha(T - T_0) S \quad (2.4)$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (2.4) будет следующим:

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (2.5)$$

Применение данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющим равные состояния поверхностей и размеры ($S_1 = S_2$),

можно предположить, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны $\alpha_1 = \alpha_2$ и выражается уравнением:

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2 \quad (2.6)$$

Зная массы образцов m_1 и m_2 , скорости их охлаждения и удельную теплоемкость эталона (Cu – марки М00) $C_{p_1}^0$ можно вычислить удельную теплоемкость неизвестного образца $C_{p_2}^0$ по уравнению:

$$C_{p_2}^0 = C_{p_1}^0 \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1}{\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2}, \quad (2.7)$$

где $m_1 = \rho_1 V_1$ – масса эталона, $m_2 = \rho_2 V_2$ – масса изучаемого образца,

$\left(\frac{dT}{d\tau} \right)_1, \left(\frac{dT}{d\tau} \right)_2$ – скорости охлаждения эталона изучаемого образца при данной температуре.

Авторами [95] была исследована температурная зависимость теплоемкости меди и алюминия, и получены удовлетворительные данные, что оправдывает применение данного метода. Измеренное авторами при помощи калориметрического метода (в пределах 303-371 К) значение средней удельной теплоемкости алюминия марки А5N равно 826,14 Дж/кг·К, а при вычислении с использованием формулы (2.7) – 892,4 Дж/кг·К. Результаты, полученные в ходе экспериментального опыта совпадают с данными, имеющимися в литературных источниках [6, 10-12].

Таким образом, для определения скорости охлаждения строят кривые охлаждения исследуемых образцов сплавов и эталона. Кривое охлаждение представляет собой зависимость температуры образца от времени при охлаждении его в неподвижном воздухе.

В данной работе, для измерения температурной зависимости теплоемкости и выполнение расчета термодинамических функций (энтальпии, энтропии и энергия Гиббса) по установленным значениям теплоемкости применяли сплав Zn5Al, содержащего по 0.01-0.5 мас.% хрома, марганца и молибдена.

2.3. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного хромом [96, 97]

Полученные в ходе эксперимента кривые зависимости температуры от времени охлаждения эталонного образца и образцов из сплава Zn5Al с хромом (рисунок 2.5) рассчитаны по уравнению (2.8)

$$T = a \exp(-b\tau) + c \exp(-k\tau) \quad (2.8)$$

Дифференцируя уравнения (2.9) по τ получаем уравнение для определения скорости охлаждения сплавов:

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

По уравнению (2.9) нами рассчитан скорость охлаждения образцов из сплава Zn5Al с хромом, которые графически представлены на рисунке 2.6. Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных сплавов по уравнению (2.9) приведены в таблице 2.1.

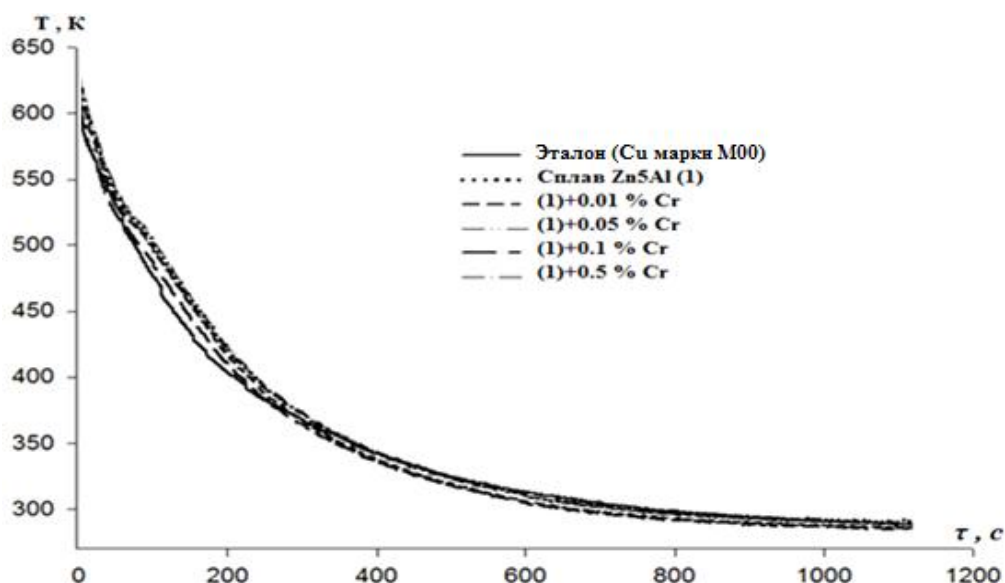


Рисунок 2.5 - График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) для цинкового сплава Zn5Al, легированного хромом.

Далее по рассчитанным значениям величин скорости охлаждения эталона (Cu- марки М00) и образцов сплавов по уравнению (2.7) была вычислена их удельная теплоёмкость.

Таблица 2.1 - Значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk в уравнение (2.9) для цинкового сплава Zn5Al с хромом

Содержание хрома в сплаве, мас. %	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, k	K, c^{-1}	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Сплав Zn5Al (1)	326.26	4.46	288.04	1.24	1.46	3.57
(1)+0.01% Cr	326.25	4.46	283.54	1.26	1.46	3.56
(1)+0.05% Cr	329.55	4.43	288.37	6.68	1.45	1.92
(1)+0.1% Cr	309.54	4.49	285.23	7.43	1.39	2.11
(1)+0.5% Cr	323.28	4.56	291.65	1.48	1.47	4.32
Эталон (Cu марки M00)	267.49	5.88	332.47	1.38	1.57	0.046

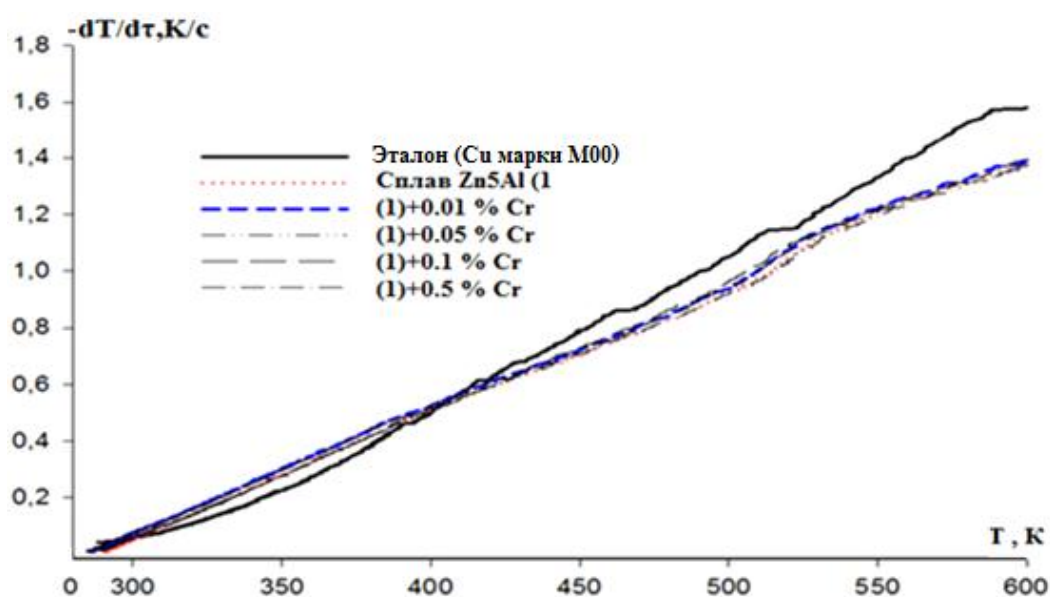


Рисунок 2.6 - Температурная зависимость скорости охлаждения цинкового сплава Zn5Al, легированного хромом.

В таблице 2.2 представлены значения коэффициентов температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и образцов цинкового сплава Zn5Al с хромом по уравнению:

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.10)$$

Таблица 2.2 - Значения коэффициентов a , b , c , d , в уравнение (2.10) для цинкового сплава Zn5Al с хромом и эталона из меди

Содержание хрома в сплаве мас. %	a , Дж/кг·К	b , Дж/кг·К ²	$c \cdot 10^{-3}$, Дж/кг·К ³	d , Дж/кг·К ²
Эталон (Cu-марки М00)	324.4543	0.2751	2.87	1.42
Сплав Zn5Al (1)	572.96	-2.16	6.36	4.54
(1)+0.01%Cr	593.78	-2.21	6.64	4.79
(1)+0.05% Cr	504.15	-1.77	5.72	4.16
(1)+0.1% Cr	588.44	-2.28	1.18	5.39
(1)+0.5% Cr	576.52	-2.13	6.40	4.68

Результаты расчёта температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов по формулам (2.7 и 2.10) через 100К представлены в таблице 2.5. Как видно из полученных данных с ростом температуры и содержания кальция теплоёмкость исследованных сплавов увеличивается.

Таблица 2.3 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава Zn5Al с хромом и эталона из меди

Температура, К	Эталон (Cu-M00)	Содержание хрома в сплаве Zn5Al, мас. %					Рост, %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
300	384.99	374.39	396.71	373.27	402.88	386.60	3.26
350	391.67	401.00	425.66	404.28	436.32	413.65	3.15
400	397.66	435.58	462.69	442.05	477.38	448.10	2.87
450	403.07	474.72	504.20	483.50	521.99	486.45	2.47
500	408.01	515.01	546.61	525.50	566.13	525.19	1.97
550	412.57	553.06	586.32	564.92	605.73	560.79	1.39
600	416.87	585.44	619.75	598.67	636.77	589.73	0.73
Рост, %	8.28	36.05	35.99	37.65	36.73	34.44	315.9

Изучена зависимость удельной теплоёмкости от температуры для цинкового сплава Zn5Al, содержащего хрома различной концентрации и эталона из меди марки М00 (рисунок 2.7). Экспериментальное значение температурной зависимости удельной теплоёмкости указанных сплавов установлены в интервале температур 300-650 К.

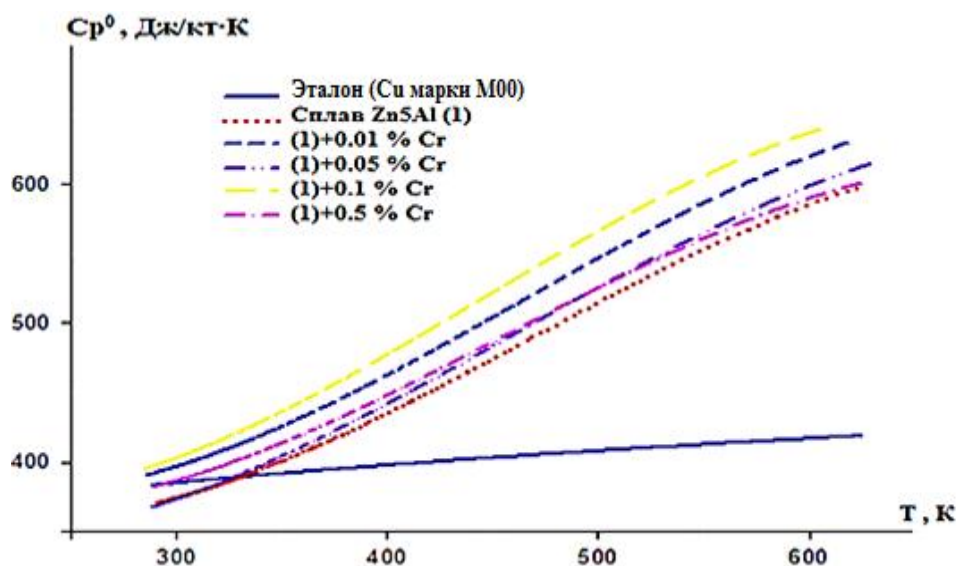


Рисунок 2.7 - Зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава Zn5Al, легированного хромом, от температуры.

Для расчета температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для цинкового сплава с хромом были использованы следующие интегралы от их значений удельной теплоемкости:

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (2.11)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (2.12)$$

$$[G^{\circ}(T) - G^{\circ}(298.15)] = [H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15)] - T[S^{\circ}(T) - S^{\circ}(298.15)] \quad (2.13)$$

Изменение результатов расчета температурных зависимостей термодинамических функций цинкового сплава Zn5Al с хромом и эталона (Cu) через 50К показаны на рисунках 2.8-2.10 и соответствующих значений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса обобщены в таблицах 2.4-2.6.

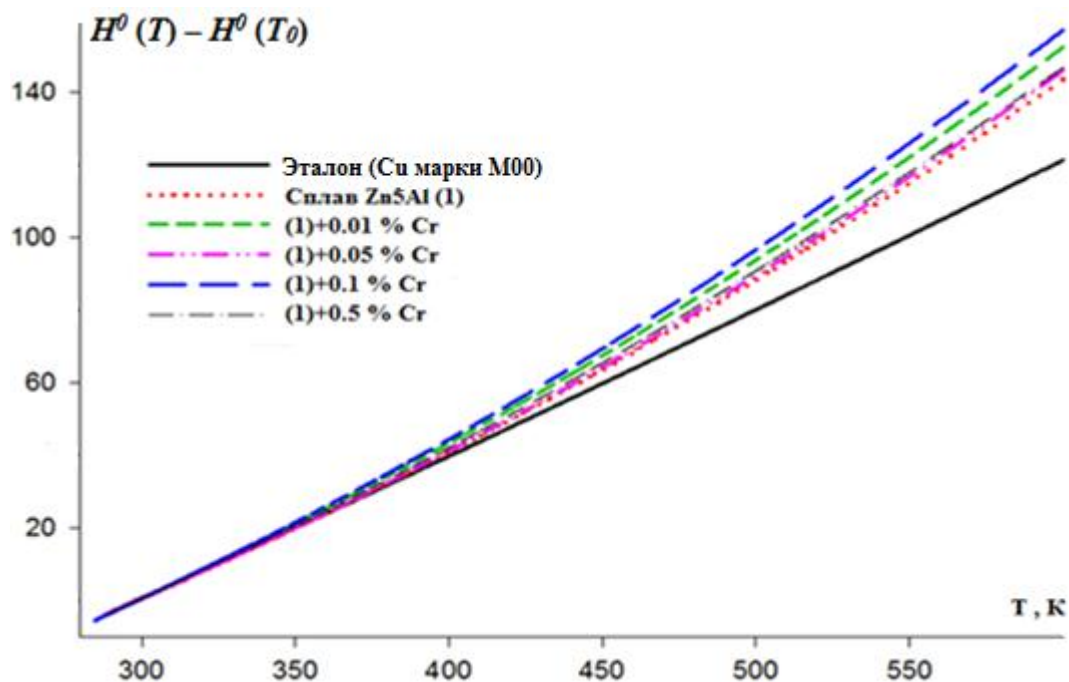


Рисунок 2.8 - Температурная зависимость изменения энтальпии цинкового сплава Zn5Al, легированного хромом.

Таблица 2.4 - Температурная зависимость изменения энтальпии цинкового сплава Zn5Al с хромом и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu - марки M00)	Содержание хрома в сплаве Zn5Al, мас.%					Рост, %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
$H^0(T) - H^0(298.15K), \text{кДж/кг} \cdot K$ для сплавов							
300	0.711	0.495	0.733	0.689	0.744	0.714	0.421
350	20.13	15.07	21.25	20.09	21.68	20.68	2.732
400	39.87	32.96	43.43	41.23	44.50	42.20	5.843
450	59.89	55.32	67.59	64.36	69.48	65.55	9.450
500	80.17	82.83	93.87	89.59	96.69	90.85	13.321
550	100.69	115.65	122.21	116.87	126.01	118.02	17.211
600	121.41	153.46	152.39	145.99	157.12	146.82	20.929

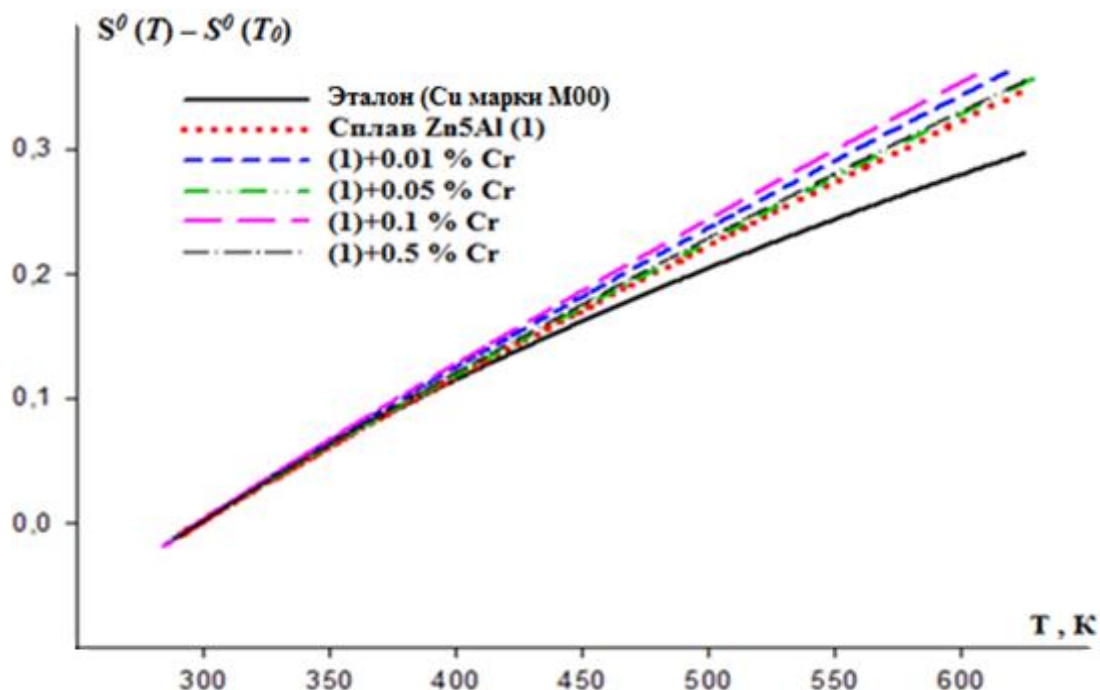


Рисунок 2.9 - Температурная зависимость изменения энтропии цинкового сплава Zn5Al, легированного хромом.

Таблица 2.5 - Температурная зависимость изменения энтропии цинкового сплава Zn5Al с хромом и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu - марки M00)	Содержание хрома в сплаве Zn5Al, мас.%					Рост, %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
$S^0(T) - S^0(298.15K), \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ для сплавов							
300	0.0023	0.0016	0.0024	0.0023	0.0024	0.0023	0.23
350	0.0622	0.0464	0.0656	0.0620	0.0669	0.0638	2.5723
400	0.1149	0.0941	0.1248	0.1184	0.1278	0.1213	5.5700
450	0.1620	0.1467	0.1817	0.1728	0.1866	0.1762	8.7654
500	0.2048	0.2045	0.2370	0.2260	0.2439	0.2295	12.060
550	0.2439	0.2670	0.2910	0.2779	0.2998	0.2813	15.334
600	0.2800	0.3328	0.3435	0.3286	0.3539	0.3314	18.375

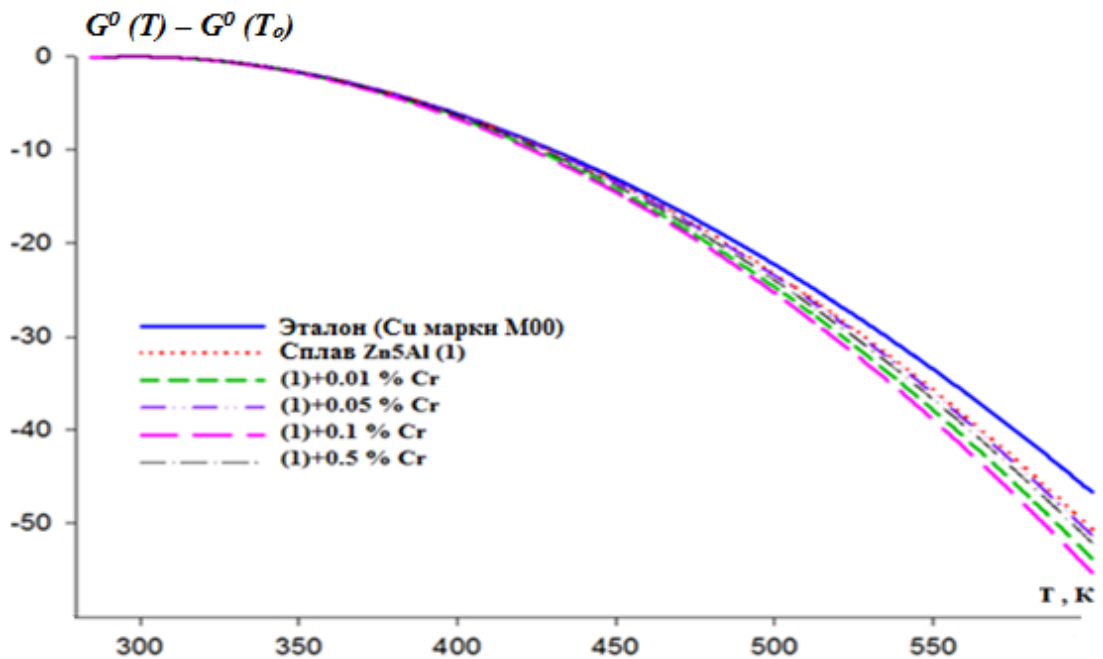


Рисунок 2.10 - Температурная зависимость изменения энергия Гиббса для цинкового сплава Zn5Al, легированного хромом.

Таблица 2.6 - Температурная зависимость изменения энергия Гиббса для цинкового сплава Zn5Al с хромом и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu - марки M00)	Содержание хрома в сплаве Zn5Al, мас.%					Рост, %
		0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	
$G^0(T) - G^0(298.15K), \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ для сплавов							
300	-0.0022	-0.0015	-0.0022	-0,0021	-0.0023	-0.0022	0.22
350	-1.651	-1.200	-1.726	-1.629	-1.7589	-1.6814	1.84
400	-6.107	-4.699	-6.501	-6.153	-6.6409	-6.3246	3.56
450	-13.05	-10.69	-14.17	-13.44	-14.51	-13.77	5.51
500	-22.24	-19.46	-24.64	-23.42	-25.28	-23.92	7.55
550	-33.47	-31.23	-37.85	-36.02	-38.88	-36.70	9.65
600	-46.58	-46.22	-53.72	-51.19	-55.23	-52.03	11.70

Таким образом, использование адиабатических калориметров позволяет с высокой точностью измерять истинную теплоёмкость металлов и сплавов как при высоких, так и при средних и низких температурах. Так, их успешно применяли и для исследования эвтектического сплава Zn5Al, легированного хромом. Результаты измерения теплоёмкости изученных сплавов в режиме «охлаждения» по сравнению с известной теплоёмкости эталона из меди марки М00 в области температур от 300 до 650 К систематизированы в таблице 2.3. Показано, что с ростом шаг температуры и различного состава цинкового сплава Zn5Al, содержащего хрома теплоёмкость цинкового сплава Zn5Al растёт. Особенно, разнообразный характер изменения теплоёмкости ещё больше усиливался после введение в цинковом сплаве 0.01 и 0.1 мас.% хрома, так как этим составом сплавов соответствует наибольшей значений удельной теплоёмкости, чем цинковый сплав, содержащего 0.05 и 0.5 мас.% хрома. По-видимому, это связано с перераспределением электронов у переходного металла в зависимости от температуры исследования. Однако, для периодического пересмотра переходного металла и уточнение её корректного решения необходим анализ не только данных о теплоемкости, но и об энтальпии металла. С учётом этого, используя интегралы от установленных значений теплоёмкости сплавов в зависимости от температуры рассчитали их термодинамических функций: энтальпии, энтропии и энергии Гиббса (таблицы 2.4-2.6). Результаты расчета показывают, что с увеличением концентрации хрома в составе цинкового сплава Zn5Al и температуры исследования величины энтальпия и энтропия сплавов комбинационно аналогичному изменению теплоёмкости увеличивается, но при этом наблюдается уменьшение энергии Гиббса для эвтектического сплава Zn5Al (таблицы 2.4-2.6).

В целом, на основании выполненных экспериментальных исследований можно заключить, что полученных уравнений зависимостей теплоёмкости и термодинамических характеристик от температуры для эвтектического цинкового сплава Zn5Al с различным содержанием хрома описывают свойства исследованных сплавов с точностью $R^2_{\text{корр.}} = 0.999$.

2.4. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного марганцем [98,99]

В данном разделе приведены результаты исследования температурной зависимости удельной теплоёмкости и изменений термодинамических функций цинкового сплава Zn5Al, легированного марганцем.

Для проведения опыта подвергались цинковый сплав Zn5Al с содержанием марганца, в количестве 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 мас.%. Содержание марганца в сплавах контролировалось с помощью прибора SEM серии AIS-2100. Испытуемые образцы имели цилиндрическую форму 16X30 мм. Для измерения удельной теплоёмкости сплавов в широкой области температур использовали закон охлаждения Ньютона – Рихмана, поскольку изменения теплоёмкости и её температурный ход играют важную роль в исследованиях сплавов.

По вышеописанной методике сняты кривые зависимости скорости охлаждения легированного марганцем сплава Zn5Al от времени, которые представлены на рисунке 2.11.

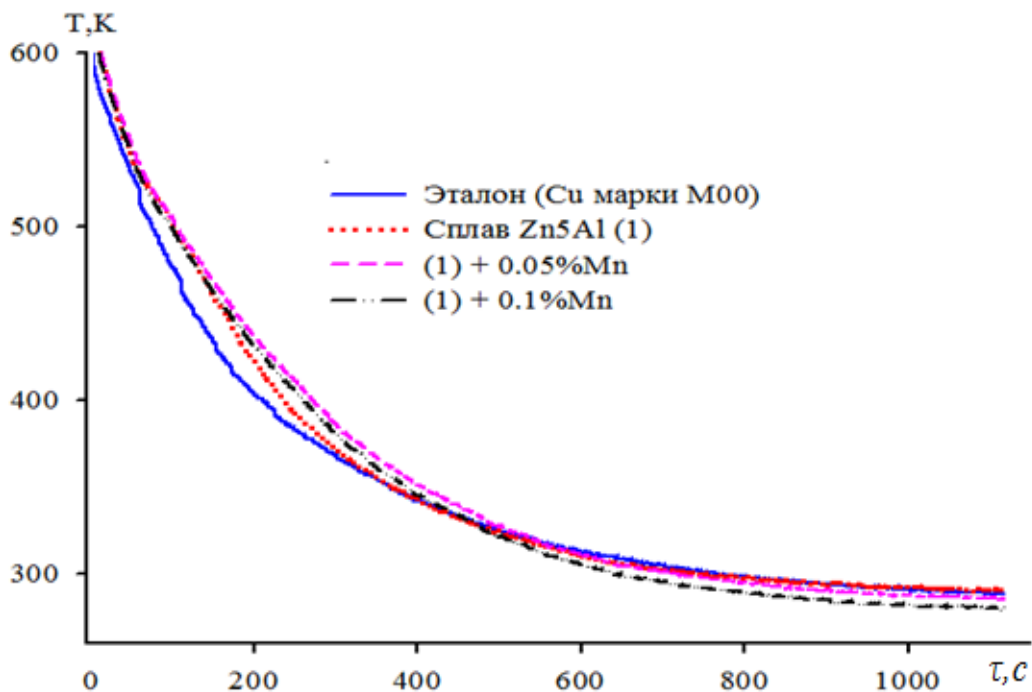


Рисунок 2.11 - График зависимости температуры образцов (Т) от времени охлаждения (τ) для цинкового сплава Zn5Al с марганцем.

В таблице 2.7 представлены результаты значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk для исследованных образцов сплавов из цинкового сплава Zn5Al с различным содержанием марганца (в данном случае показано лишь добавки 0.05 и 0.1 мас.% Mn). Динамика изменения температурной зависимости скорость охлаждения легированного марганцем сплава Zn5Al и эталона из меди показаны на рисунке 2.12.

Таблица 2.7 - Результаты значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk (2.9) для цинкового сплава Zn5Al с марганцем и эталона из меди

Содержание марганца в сплаве Zn5Al мас.%,	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, k	K, c^{-1}	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Сплав Zn5Al (1)	326.26	4.46	288.04	1.24	1.46	3.57
(1)+0.05% Mn	331.55	4.44	289.37	6.78	1.45	1.96
(1)+0.1% Mn	332.42	4.56	290.15	6.85	1.52	1.97
Эталон (Cu- марки M00)	267.49	5.88	332.47	1.38	1.57	0.046

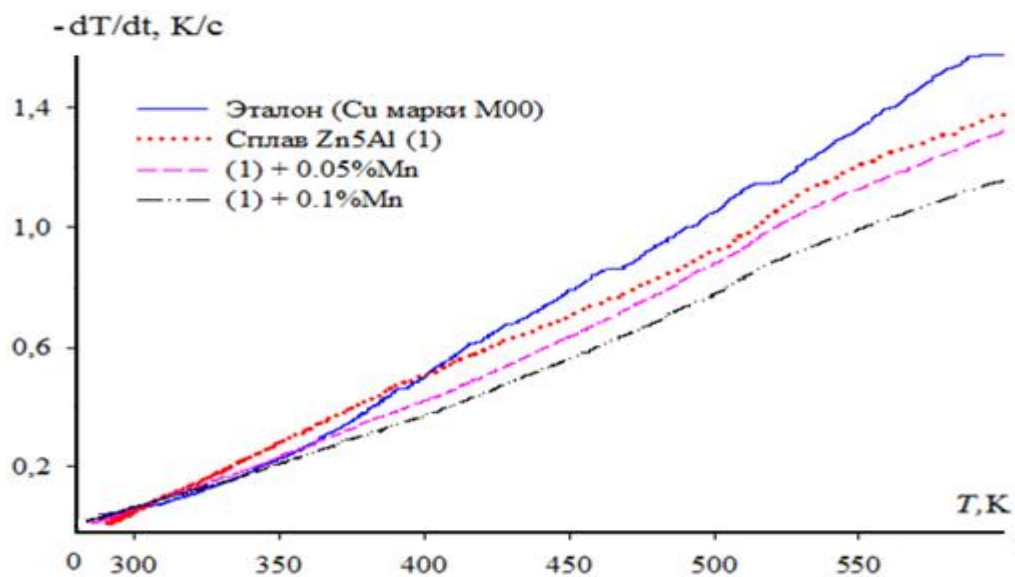


Рисунок 2.12 - Зависимости скорость охлаждения цинкового сплава Zn5Al, легированного марганцем, от температуры.

В таблице 2.8 согласно (2.10) представлены результаты значений коэффициентов температурной зависимости удельной теплоёмкости эталона и образцов цинкового сплава Zn5Al с марганцем.

Таблица 2.8 - Результаты значения коэффициентов a , b , c , d (2.10) для цинкового сплава Zn5Al, легированного марганцем и эталона из меди

Содержание марганца в сплаве мас. %	a , $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}$	b , $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}^2$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}^3$	d , $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}^2$
Эталон (Cu- марки M00)	324.45	0.2751	2.87	-1.42
Сплав Zn5Al (1)	572.96	-2.16	6.36	-4.54
(1)+0.05 Mn	1258.65	-6.65	0.016	-1.11
(1)+0.1 Mn	1256.67	-6.42	0.0156	-1.04

Удельную теплоёмкость легированного марганцем сплава Zn5Al определяли в области температурах 300-600 К по сравнению с теплоёмкости эталона и скорости охлаждения образцов (рисунок 2.13, таблица 2.9).

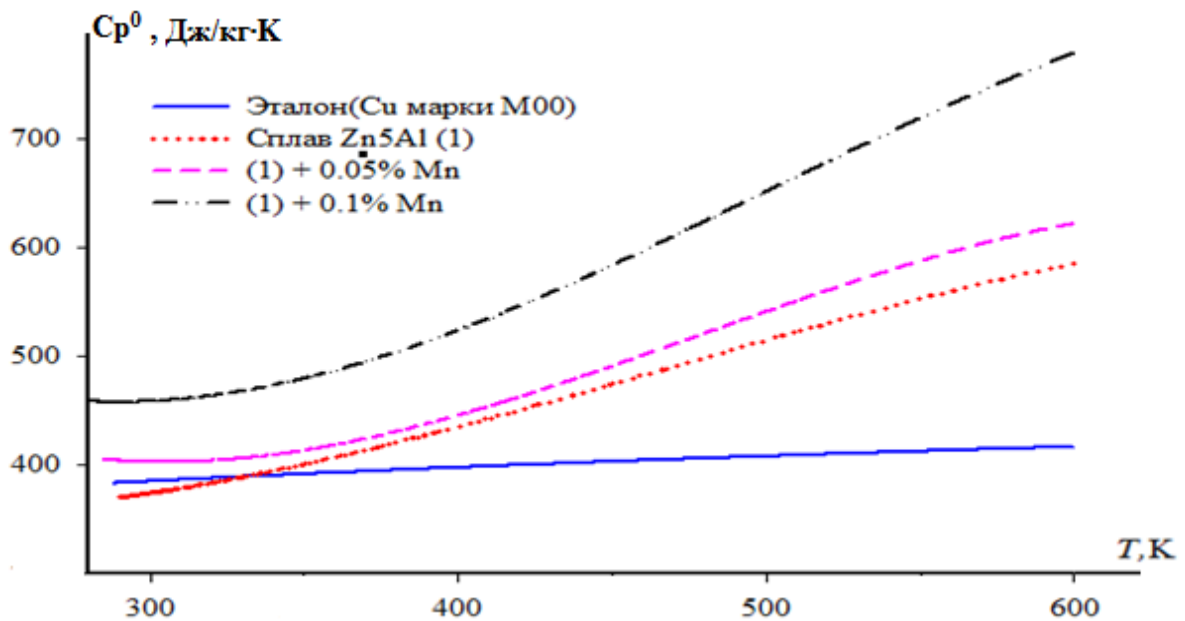


Рисунок 2.13 - Зависимости удельной теплоёмкости от температуры для цинкового сплава Zn5Al, легированного марганцем.

Зависимости значений удельных теплоёмкостей от температуры и состава исследованных сплавов обуславливается ростом шаг температуры и увеличение концентрации марганца в составе цинкового сплава Zn5Al, поскольку наблюдается увеличение теплоёмкости исследованных сплавов. Так, если при температуре 300 К теплоёмкость цинкового сплава Zn5Al, содержащего 0.05% марганца составляет 402.75 Дж/кг·К, то при этой же температуре для цинкового сплава Zn5Al с 0.1% марганцем, данная величина равняется 458.73 Дж/кг·К. Рост температуры в изученных пределах также увеличивает теплоёмкости исходного сплава Zn5Al (таблица 2.9, рисунок 2.13).

Таблица 2.9 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава Zn5Al с марганцем и эталона из меди

Температура, К	Эталон (Cu-M00)	Добавки марганца в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
300	384.99	374.39	402.75	458.73	19.15
350	391.67	401.00	413.38	479.61	22.45
400	397.66	435.58	445.53	523.89	31.74
450	403.07	474.72	490.84	583.77	44.83
500	408.00	515.01	540.95	651.45	59.66
550	412.57	553.06	587.51	719.13	74.30
600	416.87	585.44	622.17	779.01	86.89
Рост C_p , %	7.67	36.05	35.27	41.11	435.9

Для исследуемых сплавов были вычислены зависимости изменения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) от температуры с помощью интегралов от удельной теплоёмкости сплавов, согласно уравнениям (2.11)-(2.13).

Полученные результаты расчёта изменения термодинамических функций для легированного марганцем сплава Zn5Al с интервалом температуры 50 К, обобщены в таблицах 2.10-2.12 и изображены на рисунках 2.14-2.16.

Таблица 2.10 - Температурная зависимость изменения энтальпии цинкового сплава Zn5Al с марганцем и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu- марки М00)	Добавки марганца в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
	$H^0(T) - H^0(298.15K)$, кДж/кг · К для сплавов				
300	0.712	0.69	0.75	0.85	19.38
350	20.132	20.04	21.04	24.19	20.15
400	39.867	40.92	42.44	49.20	23.41
450	59.888	63.67	65.81	76.84	28.30
500	80.167	88.42	91.61	107.71	34.35
550	100.682	115.13	119.85	141.99	41.02
600	121.419	143.63	150.16	179.49	47.82

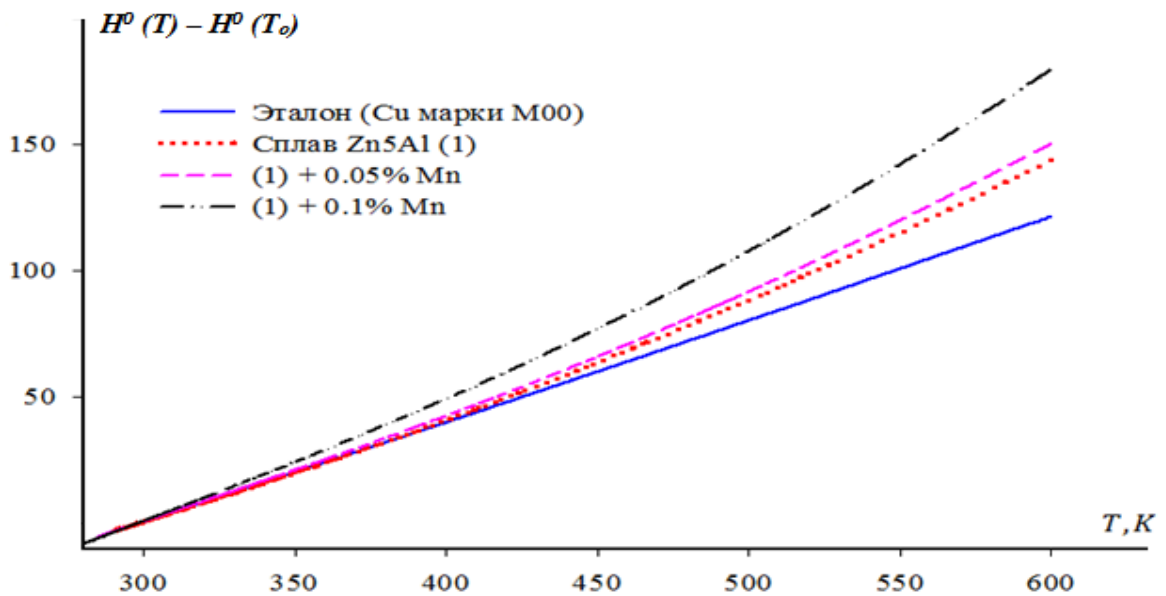


Рисунок 2.14 - Температурная зависимость изменения энтальпии цинкового сплава Zn5Al, легированного марганцем.

Таблица 2.11 - Температурная зависимость изменения энтропии цинкового сплава Zn5Al с марганцем и эталона из меди

T, K	Эталон (Cu- марки М00)	Добавки марганца в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
	$S^0(T) - S^0(298.15K)$, кДж/кг · К для сплавов				
300	0,0024	0,0023	0,0025	0,0028	16,66
350	0,062	0,062	0,065	0,075	20,96
400	0,115	0,118	0,122	0,141	22,60
450	0,162	0,171	0,177	0,207	27,77
500	0,205	0,223	0,231	0,272	32,68
550	0,244	0,274	0,285	0,337	38,11
600	0,280	0,324	0,338	0,402	43,57

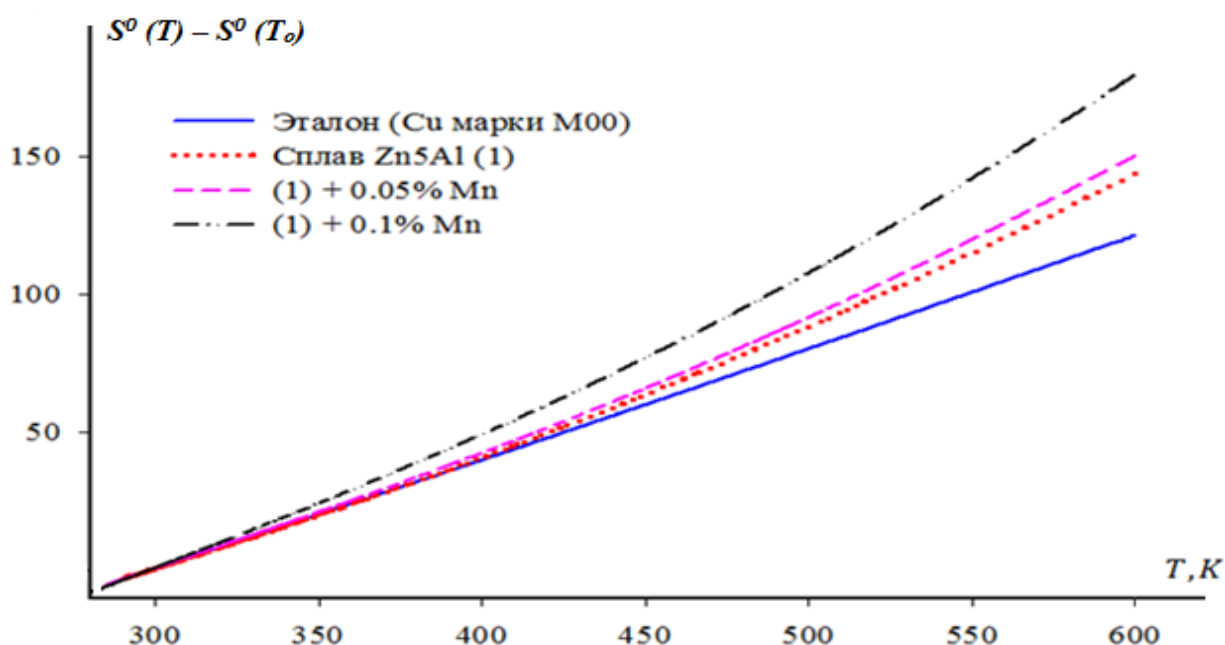


Рисунок 2.15 - Температурная зависимость изменения энтропии цинкового сплава Zn5Al, легированного марганцем.

Таблица 2.12 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для цинкового сплава Zn5Al с марганцем и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu- М00)	Добавки марганца в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
$G^0(T) - G^0(298.15K)$, кДж/кг · К для сплавов					
300	-0,0022	-0,0021	-0,0023	-0,0026	-18,18
350	-1,65	-1,63	-1,72	-1,98	-20,00
400	-6,11	-6,13	-6,42	-7,39	-20,94
450	-13,05	-13,36	-13,90	-16,10	-23,37
500	-22,24	-23,22	-24,12	-28,05	-26,16
550	-33,47	-35,66	-37,04	-43,25	-29,22
600	-46,58	-50,62	-52,63	-61,73	-32,52

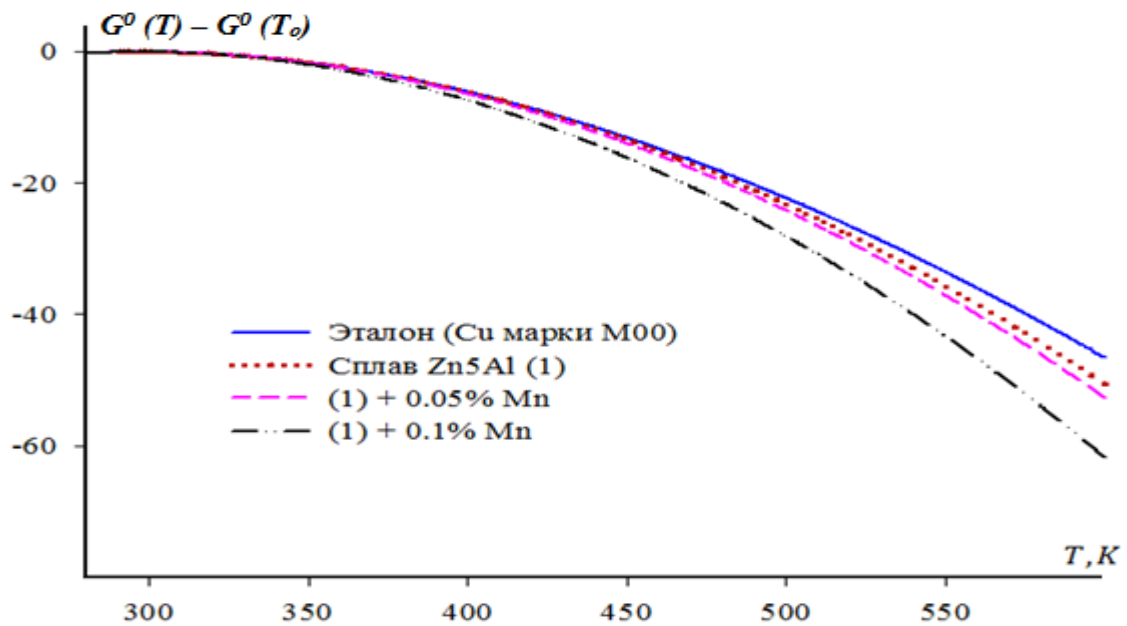


Рисунок 2.16 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для цинкового сплава Zn5Al, легированного марганцем.

В целом, выявлено, что с ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшается. От концентрации марганца удельная теплоемкость и изменений термодинамических функций увеличиваются, а величина энергии Гиббса при этом уменьшается.

2.5. Температурная зависимость теплоёмкости и изменение термодинамических функций сплава Zn5Al, легированного молибденом [100]

Полученные в результате экспериментов кривые охлаждения для образцов цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом, от времени графически изображены на рисунке 2.17.

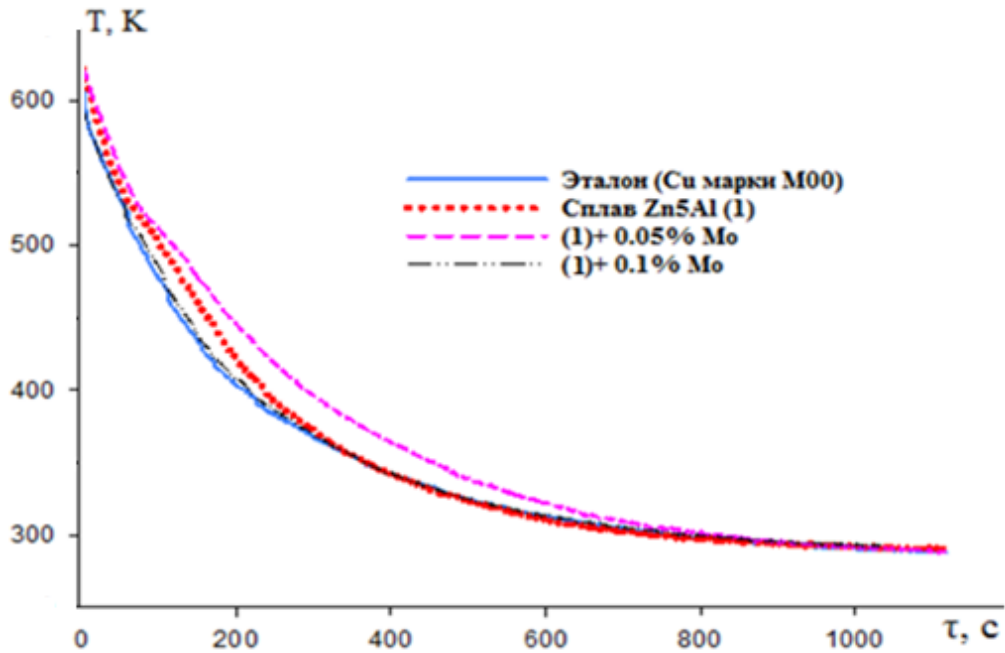


Рисунок 2.17 - График зависимости температуры образцов (T) от времени охлаждения (τ) цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом.

С помощью уравнения (2.9) были рассчитаны скорости охлаждения образцов испытуемых сплавов (рисунок 2.18). В таблице 2.13 для исследованных сплавов представлены полученные значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk .

Таблица 2.13 – Результаты значения коэффициентов a , b , p , k , ab , pk (2.9) для цинкового сплава Zn5Al с молибденом

Добавки молибдена в сплаве, мас.%	a, K	$b \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	p, k	K, c^{-1}	$ab, K \cdot c^{-1}$	$pk, K \cdot c^{-1}$
Эталон (M00)	267.49	5.88	332.47	1.38	1.57	0.046
Сплав Zn5Al (1)	326.26	4.46	288.04	2.24	1.46	3.57
(1)+0.05 Мо	276.87	5.24	607.15	4.79	1.45	2.91
(1)+0.1 Мо	276.27	5.25	319.63	9.51	1.46	3.03

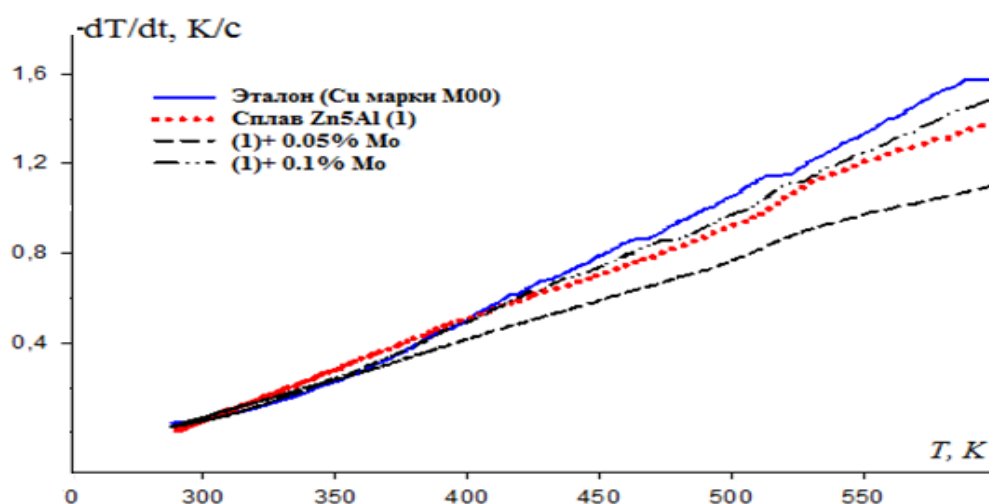


Рисунок 2.18 - Температурная зависимость скорости охлаждения цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом.

Обрабатывая полученные результаты эксперимента по формуле (2.9) с помощью программы Sigma Plot, данные обобщены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 - Результаты значения коэффициентов a , b , c , d (2.10) для цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом и эталона из меди

Добавки молибдена в сплаве, мас. %	a , $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}$	b , $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}^2$	$c\cdot 10^{-3}$, $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}^3$	d , $\text{Дж/кг}\cdot\text{K}^2$
Эталон (Cu- марки M00)	324.45	0.2751	2.87	-1.42
Сплав Zn5Al (1)	572.96	-2.16	6.36	-4.54
(1)+0.05 Mn	1258.65	-6.65	0.016	-1.11
(1)+0.1 Mn	1256.67	-6.42	0.0156	-1.04

Используя установленных значений скорости охлаждения образцов исследуемых сплавов и теплоёмкость эталонного образца, далее определяли удельная теплоёмкость цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом, в широком диапазоне температур 300-600 К. Показано, что концентрации переходного металла (0.05-0.1% Mo) влияет на теплоёмкость исходного

цинкового сплава. Также наблюдается, что как для сплава Zn5Al, так и сплава, содержащего молибдена характерно повышение теплоёмкости с ростом температуры (рисунок 2.19, таблица 2.15).

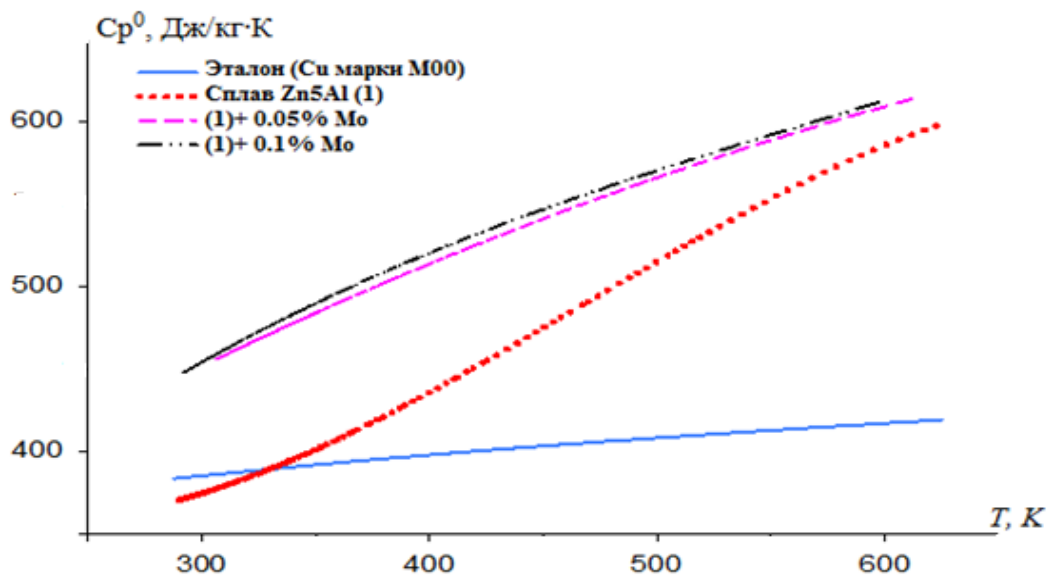


Рисунок 2.19 - Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом.

Таблица 2.15 - Температурная зависимость удельной теплоёмкости цинкового сплава Zn5Al с молибденом и эталона из меди

Температура, К	Эталон (Cu-M00)	Добавки молибдена в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
300	384.98	374.39	451.41	453.79	17.87
350	391.67	401.00	483.67	489.52	24.98
400	397.66	435.58	513.47	520.10	30.79
450	403.07	474.72	540.84	546.62	35.61
500	408.00	515.01	565.84	570.15	39.74
550	412.56	553.06	588.51	591.79	43.41
600	416.86	585.44	608.91	612.63	46.96
Рост C_p , %	7.67	36.05	25.865	25.927	238.1

Для определения температурной зависимости изменения термодинамических функций цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом применяли интегралы от удельной теплоёмкости сплавов по уравнениям (2.11-2.13). Результаты расчёта обобщены в таблицах 2.16-2.18 и графически изображены на рисунках 2.20-2.22.

Таблица 2.16 – Температурная зависимость изменения энтальпии цинкового сплава Zn5Al с молибденом и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu- M00)	Добавки молибдена в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
$H^0(T) - H^0(298.15K), \text{кДж/кг} \cdot \text{K}$ для сплавов					
300	0.7119	0.4955	0.8339	0.8381	17.72
350	20.131	15.070	24.221	24.444	21.42
400	39.867	32.962	49.160	49.705	24.67
450	59.888	55.328	75.528	76.387	27.54
500	80.166	82.833	103.20	104.31	30.11
550	100.68	115.65	132.07	133.37	32.46
600	121.41	153.46	162.01	163.48	34.65

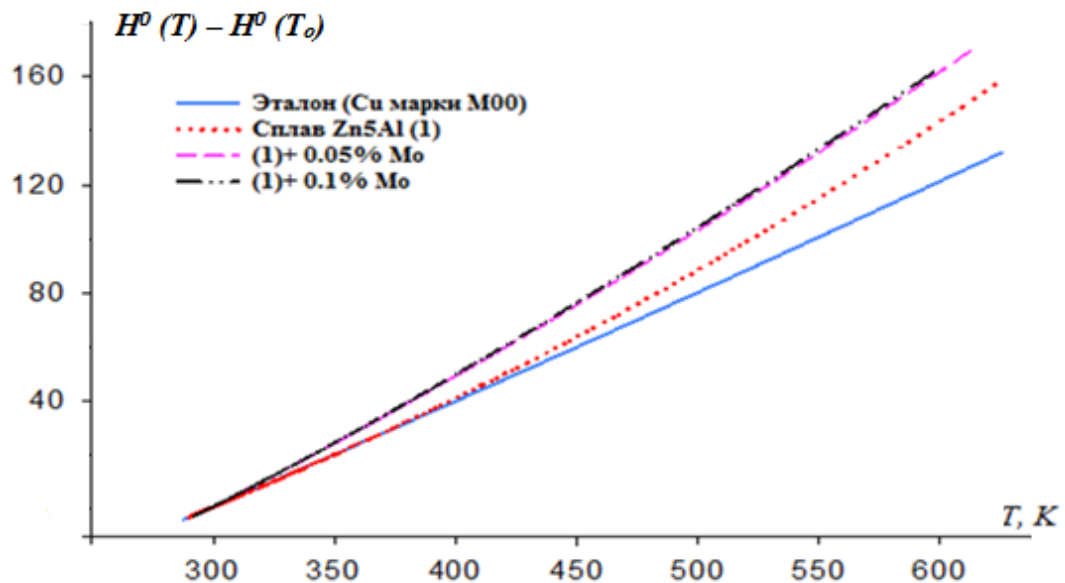


Рисунок 2.20 - Температурная зависимость изменения энтальпии цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом.

Таблица 2.17 – Температурная зависимость изменения энтропии цинкового сплава Zn5Al с молибденом и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu- M00)	Добавки молибдена в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
$S^0(T) - S^0(298.15K)$, кДж/кг · К для сплавов					
300	0.0023	0.0016	0.0027	0.0028	21.73
350	0.0622	0.0464	0.0748	0.0755	21.38
400	0.1149	0.0941	0.1413	0.1429	24.36
450	0.1620	0.1467	0.2034	0.2057	26.97
500	0.2048	0.2045	0.2617	0.2645	29.15
550	0.2439	0.2670	0.3167	0.3199	31.16
600	0.2800	0.3328	0.3688	0.3723	32.96

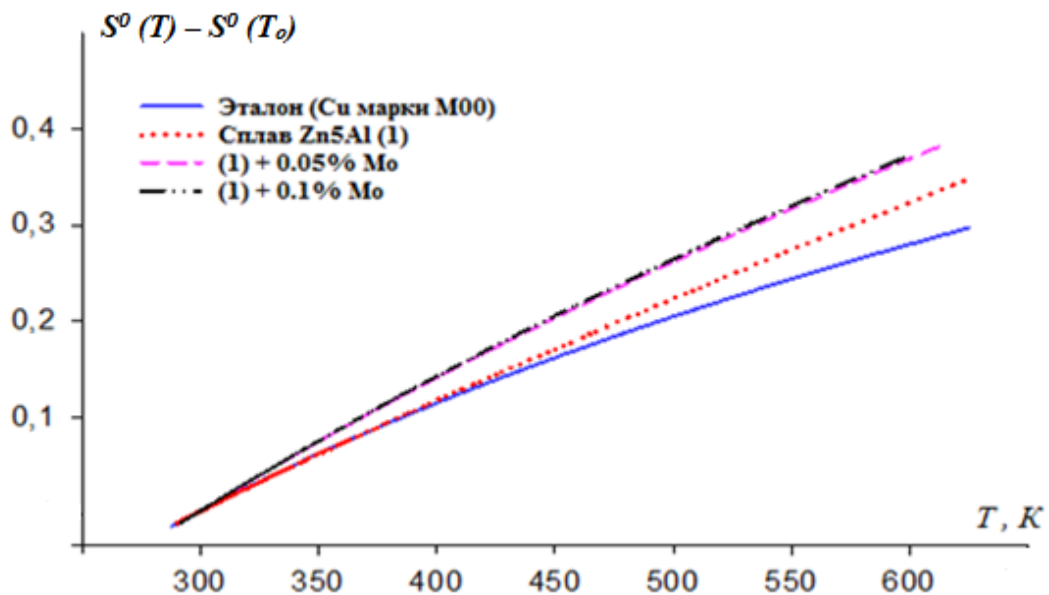


Рисунок 2.21 - Температурная зависимость изменения энтропии цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом.

Как видно из рисунки 2.20-2.22 с повышением температуры в области 300-650 К наблюдается рост величины энтальпии и энтропии исследованных сплавов, в пределах изученной концентрации состава образцов, а в случае с энергией Гиббса наблюдается уменьшение её значений в изученных температурах.

Таблица 2.18 – Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для цинкового сплава Zn5Al с молибденом и эталона из меди

Т, К	Эталон (Cu- M00)	Добавки молибдена в сплаве Zn5Al, мас.%			Рост, %
		0.0	0.05	0.1	
$G^0(T) - G^0(298.15K)$, кДж/кг · К для сплавов					
300	-0.0022	-0.0015	-0.0025	-0.0026	18.18
350	-1.651	-1.200	-1.968	-1.984	20.16
400	-6.107	-4.699	-7.394	-7.465	22.23
450	-13.05	-10.69	-16.03	-16.20	24.13
500	-22.24	-19.46	-27.67	-27.97	25.76
550	-33.47	-31.23	-42.15	-42.60	27.27
600	-46.58	-46.22	-59.30	-59.91	28.61

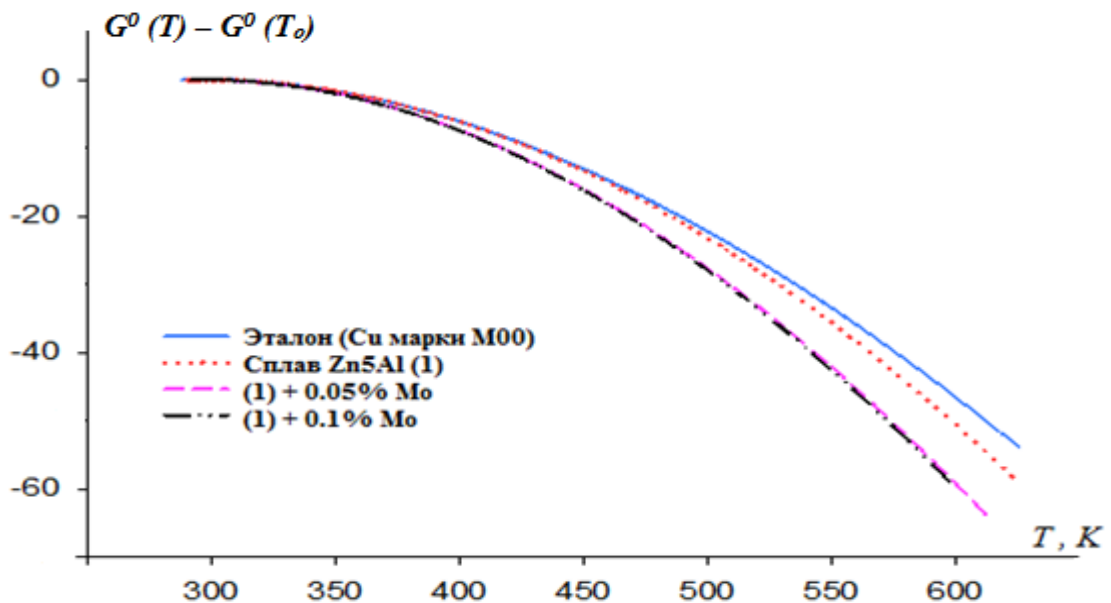


Рисунок 2.22 - Температурная зависимость изменения энергии Гиббса для цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом.

В общем, проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия исследованного цинкового сплава Zn5Al, легированного молибденом, а также их удельные теплоёмкости повышаются при увеличении температуры, а значений энергии Гиббса, наоборот, понижаются.

2.6. Обсуждение результатов

Совершенствование и оптимизация технологических процессов синтеза сплавов, переработки конструкционных материалов и разработки защитных покрытий на основе сплавов требуют знания их тепловых и термодинамических характеристик в широком диапазоне температур. Приведённые в различных работах данные многочисленных экспериментальных исследований обычно в той или иной степени искажены. Только обобщение опытных данных, полученных с помощью различных методов измерений и в разных условиях, позволяет выявить наиболее достоверную информацию о температурной зависимости свойств материала или сплава, связать её вариации с его структурой и составом.

Таким образом, использование адиабатических калориметров позволяет с высокой точностью измерять истинную теплоёмкость металлов и сплавов, как при высоких, так и при средних и низких температурах. Разнообразный характер изменения теплоёмкости ещё больше усиливается при изменении состава сплавов. По-видимому, это связано с перераспределением электронов у переходных металлов, как хрома, марганца и молибдена в зависимости от температуры исследования. Однако, для периодического пересмотра переходного металла и уточнение её корректного решения необходим анализ не только данных о теплоемкости, но и об энтальпии, энтропии и энергии Гиббса функции термодинамических систем.

Электронное строение, то есть концентрация валентных электронов (электронов проводимости), и характер связи электронов с ионами металла являются основой классификации металлических сплавов. Однако во многих случаях нельзя сделать четкого различия между электронами проводимости и электронами, принадлежащими только одному атому, в особенности у металлов переходных групп. В связи с этим однозначная классификация металлов и сплавов по их электронному строению невозможна. Тем не менее, понятие об электронах проводимости должно быть сохранено, так как существуют системы, которые не отклоняются сколько-нибудь значительно от идеализированных моделей, предполагающих наличие свободных электронов.

Результаты экспериментальных данных удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функции легированного переходными металлами цинкового сплава Zn5Al и эталона из меди, установленные в режиме «охлаждения» обобщены в таблицах 2.19-2.22.

Таблица 2.19 - Зависимости удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для цинкового сплава Zn5Al с хромом и эталона (Cu- марки М00)

Т, К	Добавки хрома в сплаве Zn5Al, мас.%					
	Эталон	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5
	Удельная теплоёмкость, Дж/кг·К					
300	384.99	374.39	396.71	373.27	402.88	386.60
400	397.66	435.58	462.69	442.05	477.38	448.10
500	408.01	515.01	546.61	525.50	566.13	525.19
600	416.87	585.44	619.75	598.67	636.77	589.73
Энтальпия, кДж/моль·К						
300	0.711	0.495	0.733	0.689	0.744	0.714
400	39.87	32.96	43.43	41.23	44.50	42.20
500	80.17	82.83	93.87	89.59	96.69	90.85
600	121.41	153.46	152.39	145.99	157.12	146.82
Энтропия, Дж/моль·К						
300	0.0023	0.0016	0.0024	0.0023	0.0024	0.0023
400	0.1149	0.0941	0.1248	0.1184	0.1278	0.1213
500	0.2048	0.2045	0.2370	0.2260	0.2439	0.2295
600	0.2800	0.3328	0.3435	0.3286	0.3539	0.3314
Энергия Гиббса, кДж/моль·К						
300	-0.0022	-0.0015	-0.0022	-0,0021	-0.0023	-0.0022
400	-6.107	-4.699	-6.501	-6.153	-6.6409	-6.3246
500	-22.24	-19.46	-24.64	-23.42	-25.28	-23.92
600	-46.58	-46.22	-53.72	-51.19	-55.23	-52.03

Таблица 2.20 - Зависимости удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для цинкового сплава Zn5Al с марганцем и эталона (Cu- марки M00)

Т, К	Добавки марганца в сплаве Zn5Al, мас.%			
	Эталон	0.0	0.05	0.1
	Удельная теплоёмкость, Дж/кг·К			
300	384.99	374.39	402.75	458.73
400	397.66	435.58	445.53	523.89
500	408.01	515.01	540.95	651.45
600	416.87	585.44	622.17	779.01
Энтальпия, кДж/моль·К				
300	0.71	0,69	0,75	0,85
400	39.867	40,92	42,44	49,20
500	80.167	88,42	91,61	107,71
600	121.419	143,63	150,16	179,49
Энтропия, Дж/моль·К				
300	0,0024	0,0023	0,0025	0,0028
400	0,115	0,118	0,122	0,141
500	0,205	0,223	0,231	0,272
600	0,280	0,324	0,338	0,402
Энергия Гиббса, кДж/моль·К				
300	-0,0022	-0,0021	-0,0023	-0,0026
400	-6,11	-6,13	-6,42	-7,39
500	-22,24	-23,22	-24,12	-28,05
600	-46,58	-50,62	-52,63	-61,73

Показано, что добавки легирующего компонента из металлов переходных групп, в пределах изученной концентрации плавно повышают удельную теплоёмкость и термодинамических функции цинкового сплава Zn5Al. С ростом

температуры в диапазоне проведения эксперимента 300-600 К наблюдается повышение удельной теплоёмкости сплавов и их термодинамических функций, как для цинкового сплава Zn5Al, так и для легированных хромом, марганцем и молибденом сплавов (таблицы 2.19-2.22).

Таблица 2.21 - Зависимости удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса от температуры для цинкового сплава Zn5Al с молибденом и эталона (Cu- марки M00)

T, К	Добавки молибдена в сплаве Zn5Al, мас. %			
	Эталон	0.0	0.05	0.1
	Удельная теплоёмкость, Дж/кг·К			
300	384.98	374.39	451.41	453.79
400	397.66	435.58	513.47	520.10
500	408.00	515.01	565.84	570.15
600	416.86	585.44	608.91	612.63
Энтальпия, кДж/моль·К				
300	0.7119	0.4955	0.8339	0.8381
400	39.867	32.962	49.160	49.705
500	80.166	82.833	103.20	104.31
600	121.41	153.46	162.01	163.48
Энтропия, Дж/моль·К				
300	0.0023	0.0016	0.0027	0.0028
400	0.1149	0.0941	0.1413	0.1429
500	0.2048	0.2045	0.2617	0.2645
600	0.2800	0.3328	0.3688	0.3723
Энергия Гиббса, кДж/моль·К				
300	-0.0022	-0.0015	-0.0025	-0.0026
400	-6.107	-4.699	-7.394	-7.465
500	-22.24	-19.46	-27.67	-27.97
600	-46.58	-46.22	-59.30	-59.91

Таблица 2.22 - Зависимость удельной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для цинкового сплава Zn5Al, легированного переходными металлами и эталона (Cu- марки М00)

Объекты исследования, мас. %	Т, К						
	300	350	400	450	500	550	600
Удельная теплоёмкость, Дж/кг·К							
Эталон (Cu)	384.99	391.67	397.66	403.07	408.01	412.57	416.87
Сплав Zn5Al (1)	374.39	401.00	435.58	474.72	515.01	553.06	585.44
(1) + 0.1 Cr	402.88	436.32	477.38	521.99	566.13	605.73	636.77
(1) + 0.1 Mn	458.73	479.61	523.89	583.77	651.45	719.13	779.01
(1) + 0.1 Mo	453.79	489.52	520.10	546.62	570.15	591.79	612.63
Энтальпия, кДж/моль·К							
Эталон (Cu)	0.711	20.13	39.87	59.89	80.17	100.69	121.41
Сплав Zn5Al (1)	0.495	15.07	32.96	55.32	82.83	115.65	153.46
(1) + 0.1 Cr	0.74	21.68	44.50	69.48	96.69	126.01	157.12
(1) + 0.1 Mn	0.85	24.19	49.20	76.84	107.71	141.99	179.49
(1) + 0.1 Mo	0.84	24.44	49.71	76.39	104.31	133.37	163.48
Энтропия, Дж/моль·К							
Эталон (Cu)	0.0023	0.0622	0.1149	0.1620	0.2048	0.2439	0.2800
Сплав Zn5Al (1)	0.0016	0.0464	0.0941	0.1467	0.2045	0.2670	0.3328
(1) + 0.1 Cr	0.0024	0.0669	0.1278	0.1866	0.2439	0.2998	0.3539
(1) + 0.1 Mn	0.0028	0.0750	0.1410	0.2070	0.2720	0.3370	0.4020
(1) + 0.1 Mo	0.0028	0.0755	0.1429	0.2057	0.2645	0.3199	0.3723
Энергия Гиббса, кДж/моль·К							
Эталон (Cu)	-0.0022	-1.651	-6.107	-13.05	-22.24	-33.47	-46.58
Сплав Zn5Al (1)	-0.0015	-1.200	-4.699	-10.69	-19.46	-31.23	-46.22
(1) + 0.1 Cr	-0.0023	-1.758	-6.641	-14.51	-25.28	-38.88	-55.23
(1) + 0.1 Mn	-0.0026	-1.980	-7.390	-16.10	-28.05	-43.25	-61.73
(1) + 0.1 Mo	-0.0026	-1.984	-7.465	-16.20	-27.97	-42.60	-59.91

В общем, изучены удельная теплоёмкость и изменение термодинамических функции цинкового сплава Zn5Al с различным содержанием хрома, марганца и молибдена. Концентрации легирующих компонентов в составе цинкового сплава Zn5Al составляло по 0.01-0.5 мас.% Cr, Mn, Mo. Проведенные исследования показали, что энтальпия и энтропия указанных сплавов, а также их удельные теплоёмкости увеличиваются, соответственно от роста температуры и состава образцов сплавов, а величины энергии Гиббса при этом снижаются. Установлено, что во всех диапазоне исследованных температур наблюдается повышение удельной теплоёмкости сплавов. Если сравнить значений удельной теплоёмкости легирующего компонента сплава, то следует отметить, что по мере перехода от легированных хромом сплавов к сплавам с марганцем, далее к сплавам, легированных молибденом – теплоёмкость снижается. Величины энтальпии и энтропии сплавов также аналогично теплоёмкости изменяется переходом от сплава с хромом к сплаву с марганцем и к сплаву с молибденом, но в итоге их значений несколько растёт, а величина энергии Гиббса уменьшается (таблицы 2.19-2.22) [96-100].

В целом, на основании выполненных экспериментальных исследований можно заключить, что полученные уравнений зависимостей теплоёмкости и изменение термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) от температуры для эвтектического цинкового сплава Zn5Al с различным содержанием переходных металлов, в частности хром, марганец и молибден описывают свойств исследованных групп сплавов с точностью $R^2_{\text{корр.}} = 0.997 - 0.999$.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА $Zn_{5}Al$ С ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

3.1. Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления

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 [101-103].

При исследовании окисления сплавов применяли метод непрерывного взвешивания образцов, который обычно используют для изучения высокотемпературной коррозии металлов [104]. 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 [104].

Для изучения окисления металлов была смонтирована установка (рисунок 3.1), разработанная А.А.Белоусовым и Б.М. Лепинских в работе [104]. 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 сплав, 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.

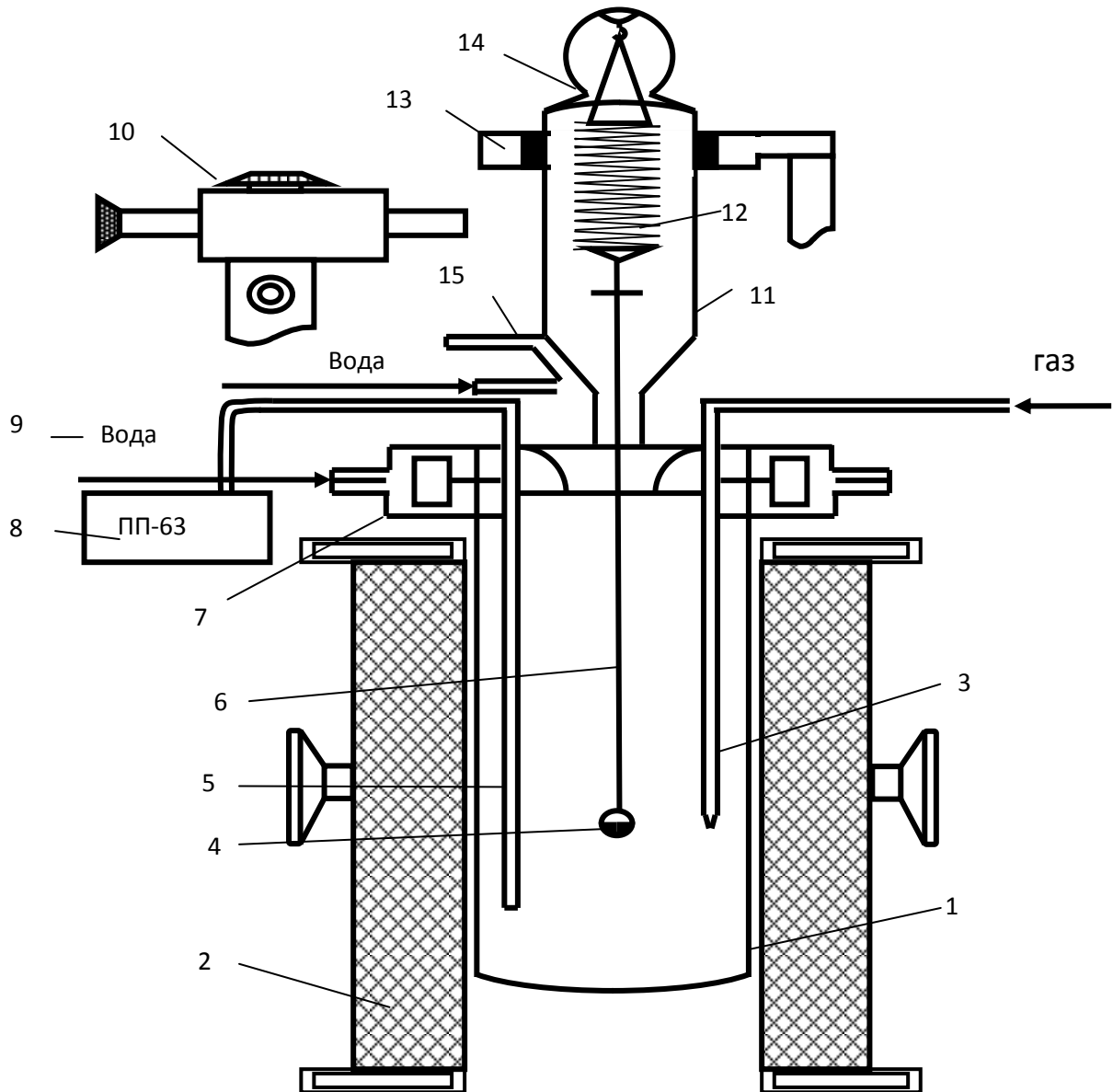


Рисунок 3.1 - Схема установки для изучения кинетики

окисления металлов и сплавов:

1 - печь Таммана; 2 - чехол из оксида алюминия; 3 - газопроводящая трубка; 4 - тигель; 5 - термопара; 6 - платиновая нить; 7 - водоохлаждаемая крышка; 8 - потенциометр; 9 - вода; 10 - катетометр; 11 - чехол из молибденового стекла; 12 - пружина из молибденовой проволоки; 13 - подставка; 14 - крышка; 15 - трон и холодильник.

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 1000-1200⁰С.

Для измерения температуру 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 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ тиристором регулировали нагрузку печи. Для регистрации температуры использовали потенциометр ПП-63.

После проведения опыта охлаждали систему, реакционную поверхность определяли путем взвешивания тигля с содержимым. Далее с поверхности образца снимали образовавшуюся оксидную плёнку и с помощью рентгенофазового анализа изучали её.

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

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

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:

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

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

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 расплава. Точность измерения температуры составляла $\pm 2^{\circ}\text{C}$. При этом ошибка в измерениях составила:

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

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 [105-107]. 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 [105-107] 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 [105-107].

Рентгенограммы рассчитывали с использованием формулы Вульфа-Брэгга по известной методике [105-107]. Для рентгенофазового анализа порошок сплавов готовили с помощью напильника. Напильник перед подготовкой каждого образца сплава обрабатывали металлической щеткой, затем очищали спиртом и ацетоном и 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.

Для изучения кинетики окисления сплавов в качестве исходных материалов применяли Zn – марки ХЧ (ГОСТ: 24231-80), Al – марки А7 (ГОСТ: 11069-2001), Cr – марки ХЧ (ГОСТ: 4459-78), Mn – марки ХЧ (ГОСТ: 4459-78), Mo – марки МЧ (ГОСТ: 2544-82). Лигатуры алюминия с хромом, марганцем и молибденом (по 2 мас.% Cr, Mn, Mo) предварительно получали в вакуумной печи сопротивления. Образцы исследуемых сплавов синтезировали в корундовых тиглях из Al_2O_3 в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650–750 °С. Шихты из образцов синтезируемых сплавов взвешивали на веса марки АРВ-200 с достоверностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Элементный состав образцов сплавов контролировался микрорентгеноспектральным анализом на современном приборе SEM.

3.2. Влияние хрома на кинетику окисления сплава Zn5Al [108]

В данном разделе работы представлены полученные результаты изучения влияния химического состава и температуры на кинетику высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии. Поставленные цели были выполнены при применении метода термогравиметрии и непрерывного взвешивания образцов.

Исследование процесса высокотемпературного окисления твердых образцов сплавов проводили на воздухе, для чего увеличение удельной массы образца постоянно контролировалось вследствие роста оксидной плёнки при постоянных температурах 523, 573 и 623 К во времени. Истинная скорость окисления вычислялась по формуле: $K=g/s \cdot \Delta t$ по касательным, проведённым к кривым линиям от начала координат. Кажущуюся энергию активации процесса высокотемпературного окисления рассчитывали по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$. Содержание добавки хрома в сплаве Zn5Al составляло от 0.01 до 0.5 мас. %.

На рисунках 3.2-3.4 представлены кинетические кривые протекания процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al, содержащего хром в различных концентрациях, имеющие более растянутый вид. На кинетических кривых окисления отмечается впервые 5-10 минут от начала процесса окисления интенсивное увеличение величины удельной массы образцов, что, по-видимому, объяснимо тем, что оксидная плёнка на начальной стадии данного процесса обладает не достаточно выраженными защитными свойствами. Затем отмечается плавное и медленное увеличение толщины оксидной плёнки, завершающееся к 15-20 минутам от начала взаимодействия. Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов обобщены в таблице 3.1. Наблюдается, что малые добавки хрома 0.01-0.05 мас. % значительно уменьшают истинную скорости окисления сплава Zn5Al и одновременно увеличивают величину кажущаяся энергии активации данного процесса. Большие добавки хрома 0.1 и 0.5 мас. % также уменьшает окисляемость исходного сплава.

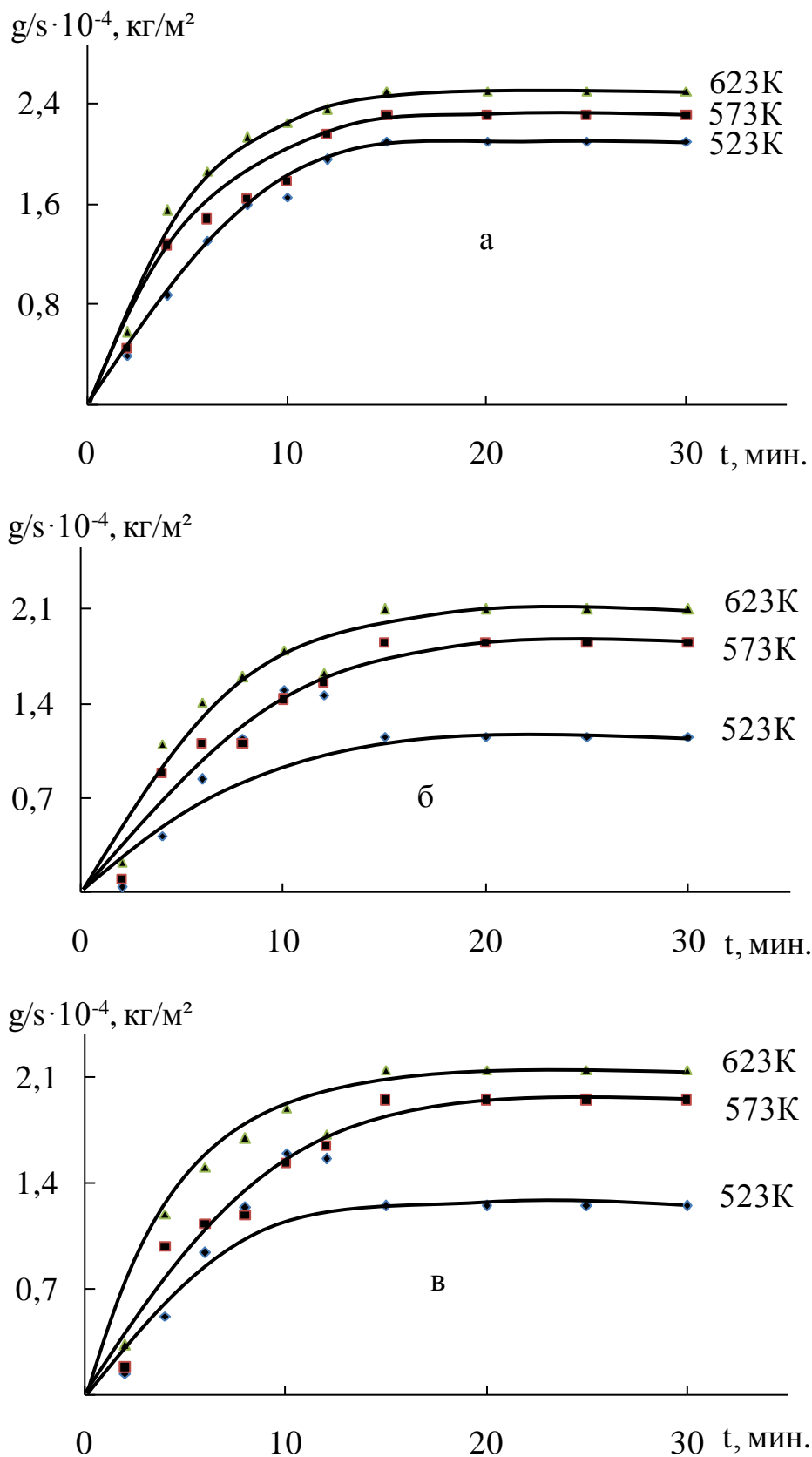


Рисунок 3.2 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al (а), содержащего хрома, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в).

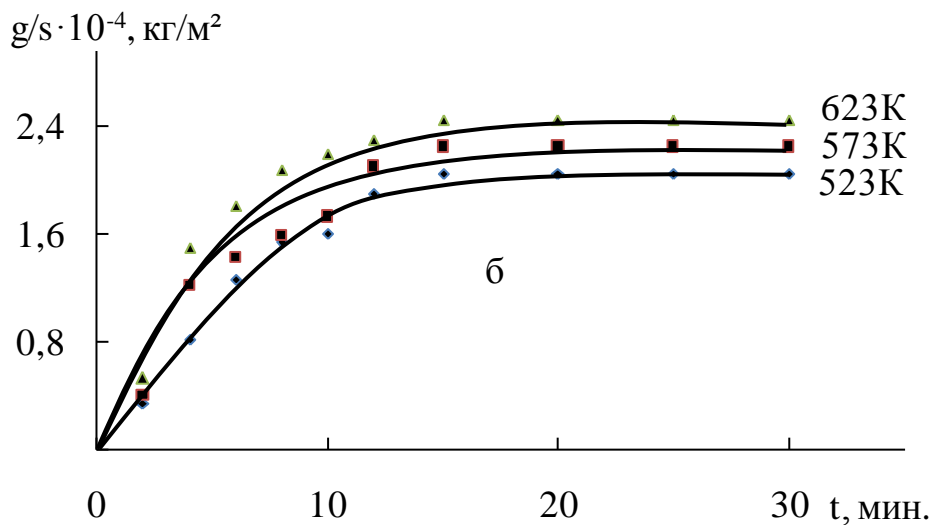
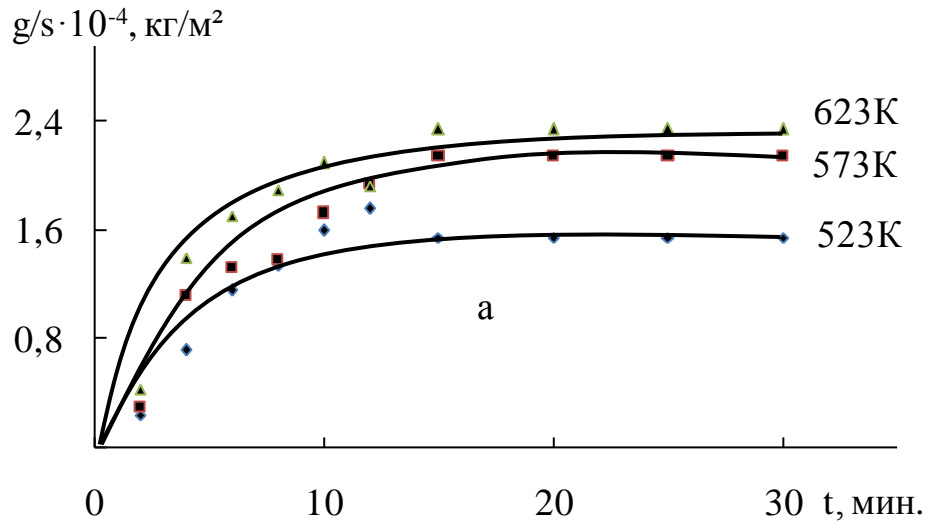


Рисунок 3.3 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего хрома, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б).

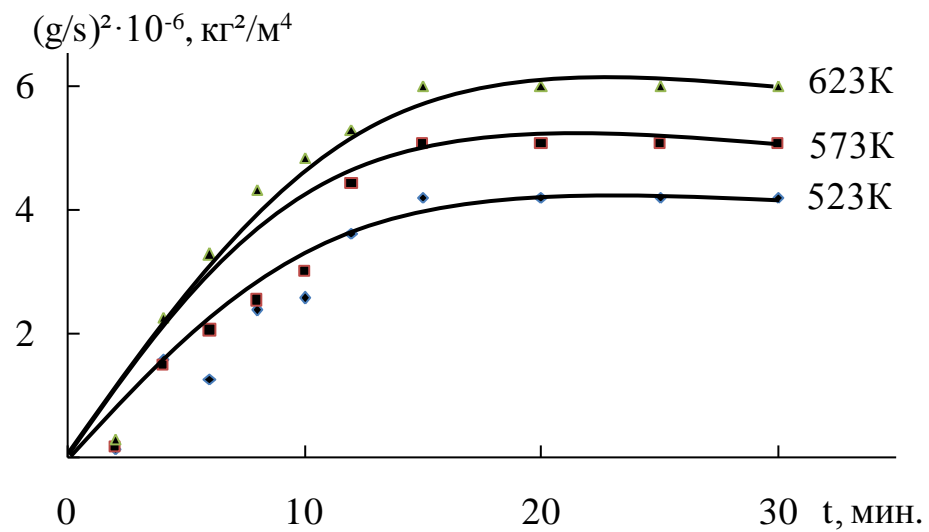


Рисунок 3.4 - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас. % хром.

Таблица 3.1 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии

Добавки хрома в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	523	3.07	128.4
	573	3.55	
	623	3.91	
0.01	523	2.47	173.5
	573	2.54	
	623	2.71	
0.05	523	2.67	171.0
	573	2.74	
	623	2.83	
0.1	523	2.81	166.3
	573	3.13	
	623	3.37	
0.5	523	3.00	159.4
	573	3.35	
	623	3.67	

Представленные на рисунках 3.2 и 3.3 кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al, легированного хромом показывают, что процесс окисления при температуре 523К во времени протекает по механизму тонких плёнок, поскольку кривые характеризуются минимальной высотой уровня, при которой скорость процесса окисления замедляется. При повышении температуры отмечен заметный рост привеса образцов сплавов.

Представленные квадратичные кривые кинетики процесса окисления сплава Zn5Al, легированного 0.5 мас.% хромом показывает, что процесс окисления исследованных сплавов протекает по механизму гиперболической зависимости

(рисунок 3.4), где подтверждается результатами аналитической обработки полиномы кривых окисления сплавов (таблица 3.2) в зависимости от температуры и время наблюдения процесса.

Таблица 3.2 - Результаты обработки кривых процесса окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, в твёрдом состоянии

Добавки хрома в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R^2
-	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.017x^2 + 0.337x$	0.993
	573	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.022x^2 + 0.371x$	0.989
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.618x$	0.995
0.5	523	$y = -2E - 06x^4 - 0.002x^3 + 0.032x^2 + 0.145x$	0.990
	573	$y = -3E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.035x^2 + 0.173x$	0.987
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.002x^3 - 0.092x^2 + 0.255x$	0.996

По вычисленным значениям кажущейся энергии активации и истинной скорости процесса окисления (таблица 3.1) отмечается, что добавки хрома до 0.05 мас. % значительно снижают окисление сплава Zn5Al, при этом наблюдается повышение значений кажущейся энергии активации от 128.4 до 173.5 кДж/моль. При дальнейшем повышении концентрации хрома до 0.1 мас. % отмечаются низкие энергетические затраты и рост удельной массы оксида (рисунок 3.3а, таблица 3.1). По значениям кинетических и энергетических параметров процесса окисления (таблица 3.1) наблюдается, что дальнейшее повышение концентрации хрома стимулирует рост скорости окисления в зависимости от состава сплава и температуры процесса, но при этом не превышает окисляемость исходного сплава Zn5Al (таблица 3.1).

Кривые, относящиеся к цинк-алюминиевому сплаву (рисунок 3.3б), содержащему 0.5 мас. % хрома, свидетельствуют о высоком уровне привеса, как в начале, так и в конце процесса окисления. Так, при введении 0.5 мас. % хрома в

исходном сплаве Zn5Al наблюдается незначительное увеличение скорости процесса окисления, не превышающее окисляемость исходного сплава по своей величине (таблица 3.1). Этому свидетельствуют кинетические кривые окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас.% хрома (рисунок 3.3б).

На рисунке 3.5 приведена зависимость $\lg K - 1/T$ для сплава Zn5Al, легированного хромом различного состава. Как видно из данного рисунка, при исследованных температурах процесс окисления протекает по механизму гиперболической зависимости. Наблюдается, что все кривые легированных хромом сплавов находятся слева от кривых сплава Zn5Al, что показывает уменьшение скорости окисления исходного сплава в 1-2 раза.

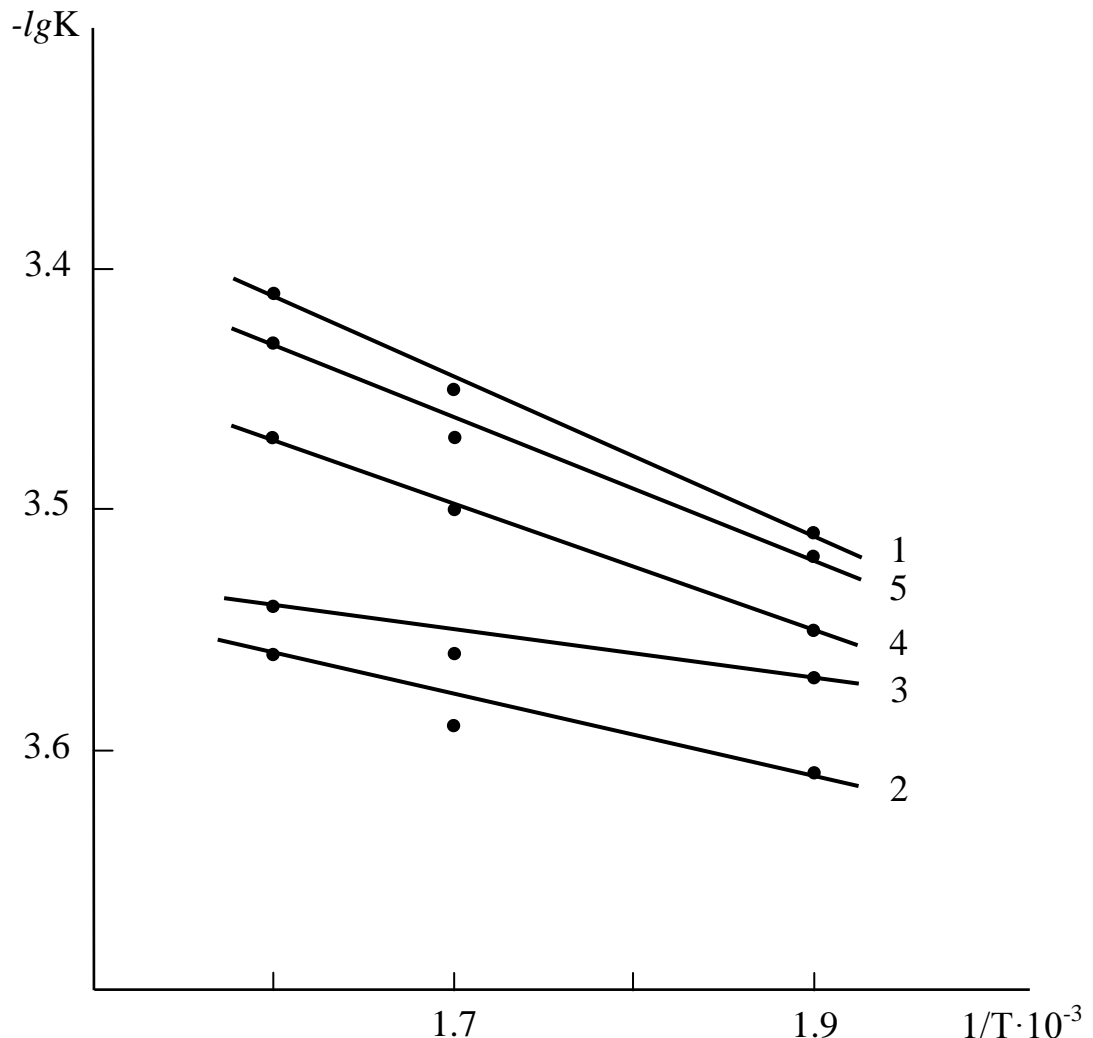


Рисунок 3.5 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn5Al (1), содержащего хрома, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5).

Согласно изохрону окисления, при исследованной температуре цинк-алюминиевый сплав Zn5Al, легированный хромом до 0.05 мас.%, проявляет повышенную устойчивость к окислению. Зависимость температуры процесса окисления наблюдается в динамике изменения удельной массы, отмечаемой при температуре 573 К в течение 10 и 20 минут, соответственно (рисунок 3.6).

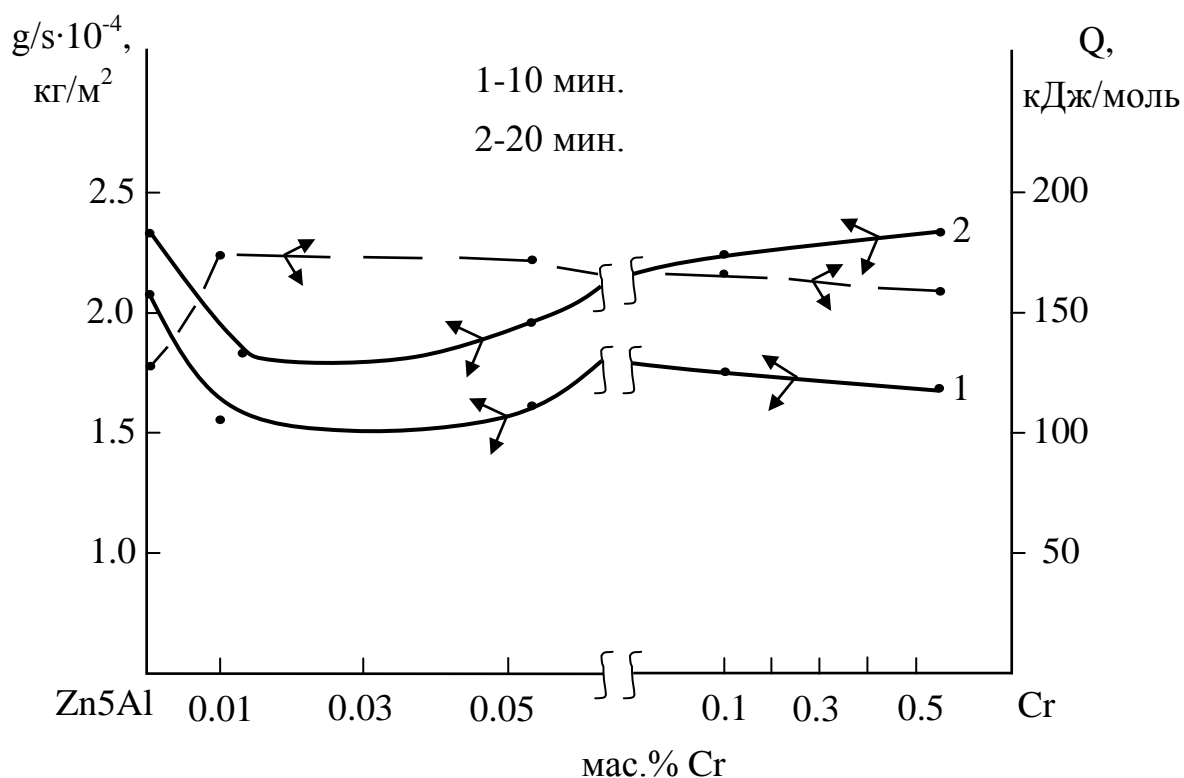


Рисунок 3.15 - Изохроны процесса окисления (573К) сплава Zn5Al, легированного хромом.

Продукты окисления, образующиеся при окислении цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного хромом, исследованы методом рентгенофазового анализа. На рисунке 3.7 в качестве примера представлены некоторые штрихдифрактограммы продуктов окисления сплавов Zn5Al и Zn5Al-0.5Cr. Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃, CrO₃ и ZnO·Cr₂O₃.

В результате исследования выявлено, что процесс окисления протекает в диффузионном режиме. Атомы металла диффундируют сквозь оксидную плёнку

наружу, при этом процессе внешняя поверхность плёнки является зоной роста плёнки. Если сквозь плёнку диффундирует кислород, то граница между металлом и плёнкой будет являться зоной роста плёнки.

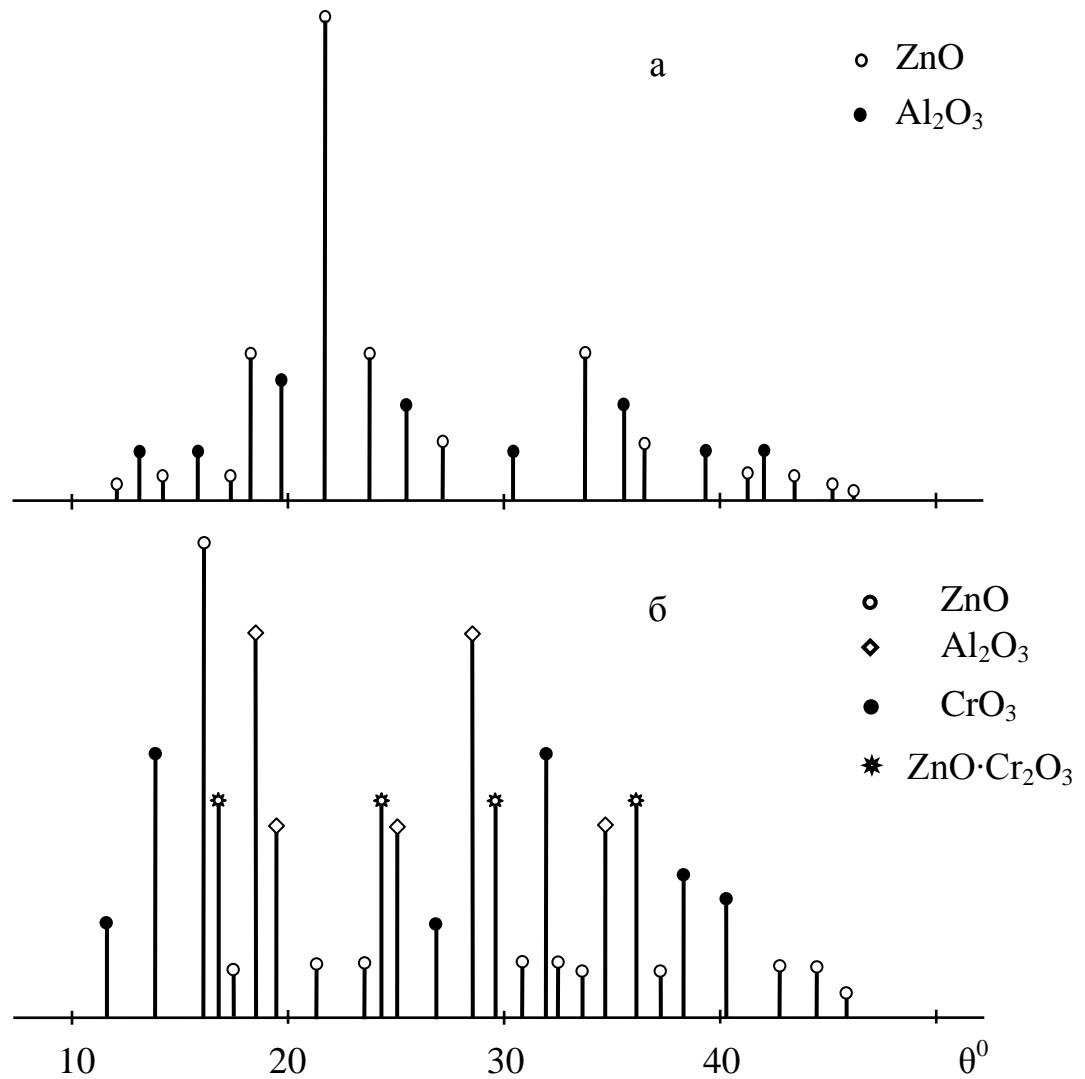


Рисунок 3.8 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn5Al (а), содержащего 0.5 мас.% хрома (б).

В общем, при легировании сплава Zn5Al хромом, в пределах изученной концентрации (0.01-0.5 мас.% Cr) снижается окисляемость сплавов. Наиболее перспективный сплав, как устойчивого анодного покрытия стальных изделий и конструкций к окислению, считается сплав Zn5Al, содержащий по 0.01 и 0.05 мас.% хром.

3.3. Влияние марганца на кинетику окисления сплава Zn5Al

Исследование влияния добавок хрома на кинетику окисления сплава Zn5Al, в твёрдом состоянии проводили на воздухе при постоянных температурах 523, 573 и 623К. Использовали термогравиметрический метод с непрерывным взвешиванием каждого образца сплава во времени. Непрерывно контролировали повышение удельной массы образцов 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 по касательной от начала координата к кинетическим кривым процесса окисления. Затем рассчитали величину эффективную энергию активации процесса высокотемпературного окисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K-1/T$. Содержание добавки хрома в сплаве Zn5Al варьировали от 0.01 до 0.5 мас. %.

Графические зависимости изменения удельной массы во времени (рисунки 3.9-3.11) и температуры для легированных марганцем сплавов, в диапазоне 0.01-0.05 мас. %, отличается от нелегированного сплава Zn5Al. Так, величины истинной скорости окисления исходного сплава Zn5Al при повышении температурах 523 и 623К изменяется от 3.07 до $3.91\cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹, а вычисленная величина эффективной энергии активации данного процесса составляет 128.4 кДж/моль. Затем уменьшается процесс окисления после легированием исходного сплава 0.01 и 0.05 мас. % марганцем при образовании оксидной плёнки на поверхности исследованных легированных сплавов, где связано с возрастанием её защитных способностей. Однако, снижение окисляемость сплава Zn5Al, легированного марганцем 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 марганца (0.1 и 0.5 мас. %) в исходном сплаве Zn5Al скорость окисления заметно растёт, поскольку превышает окисляемость исходного сплава по сравнению с его значением истинной скорости окисления (рисунки 3.9-3.11, таблица 3.3).

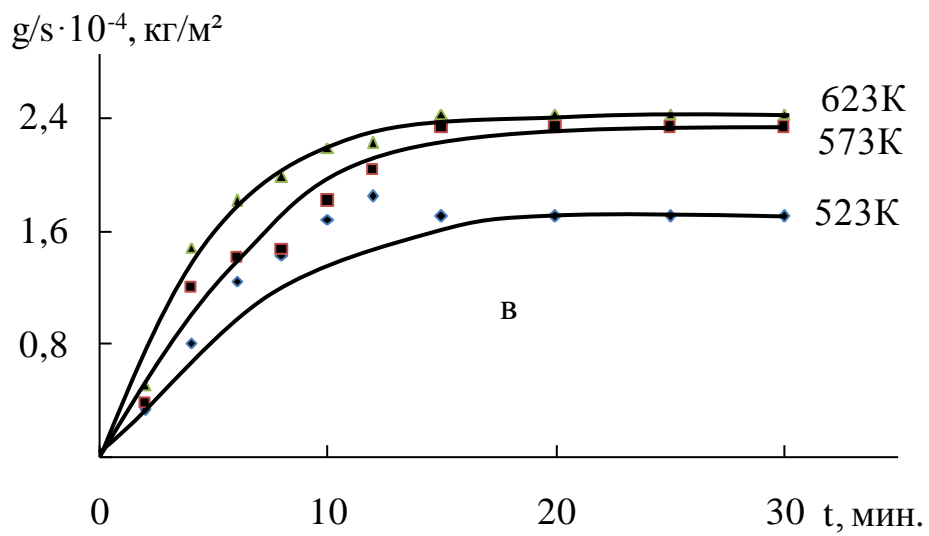
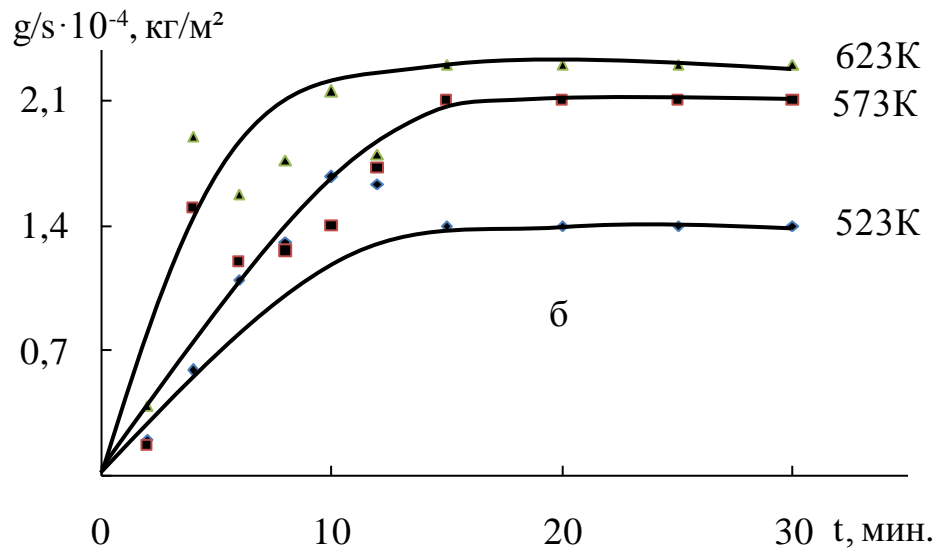
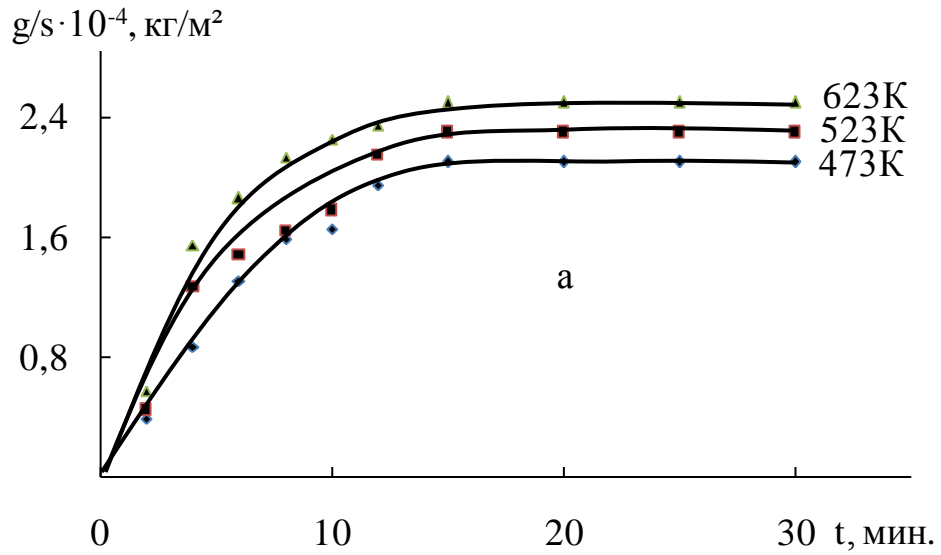


Рисунок 3.9 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al (а), содержащего марганца, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в).

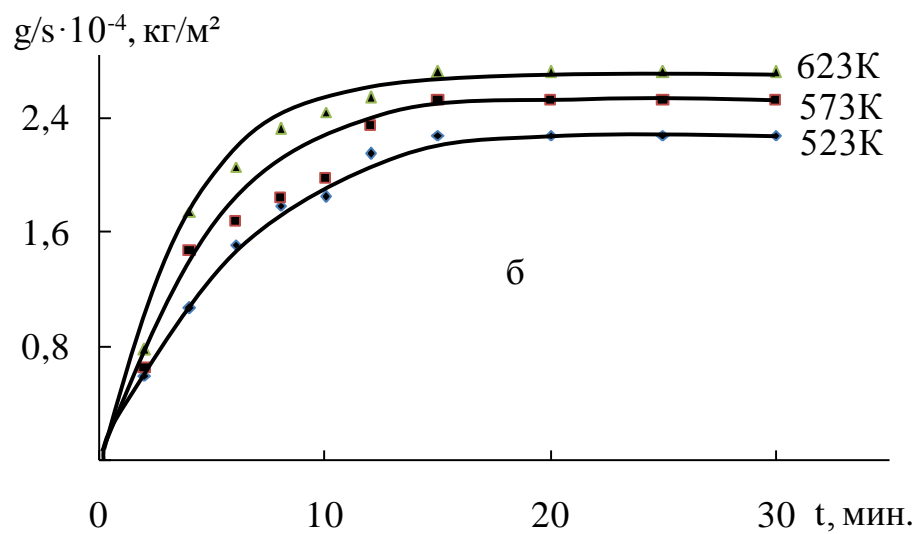
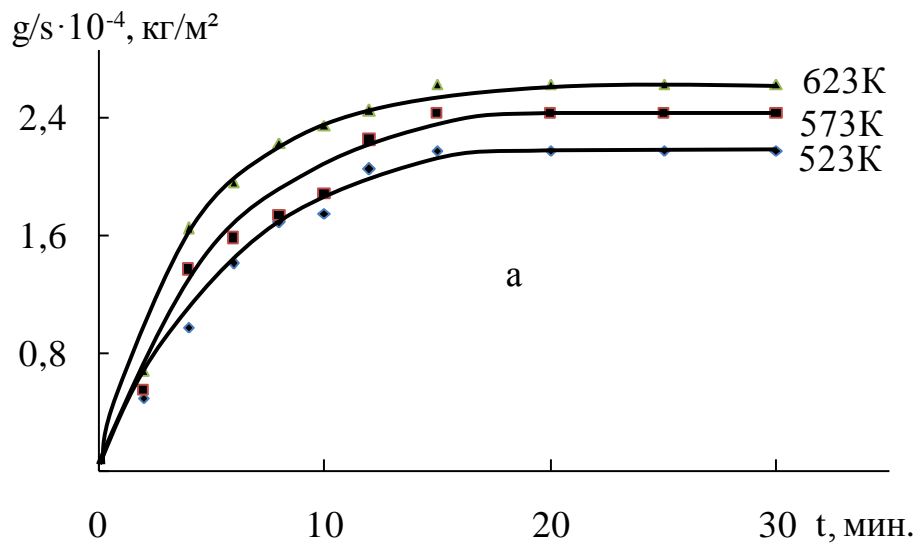


Рисунок 3.10 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего марганца, мас.‰: 0.1 (а); 0.5 (б).

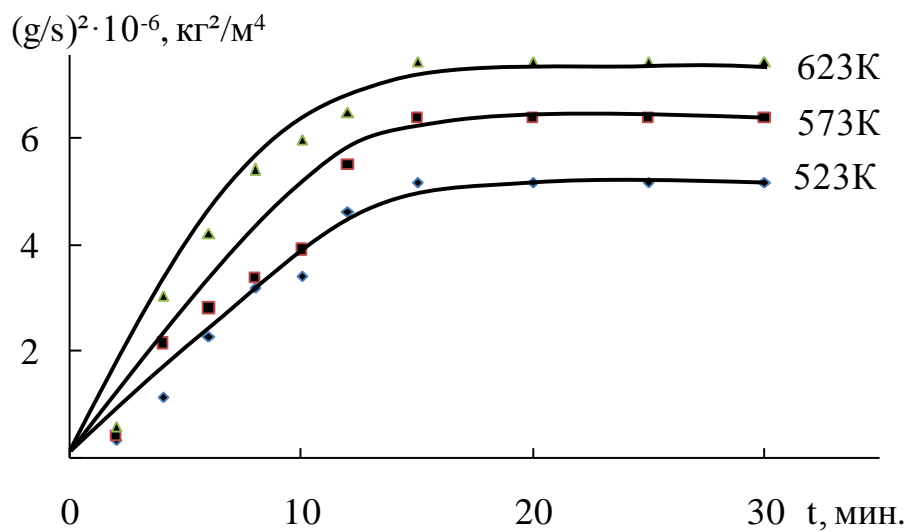


Рисунок 3.11 - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас.‰ марганец.

Таблица 3.3 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn5Al, легированного марганцем, в твердом состоянии

Добавки марганца в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	523	3.07	128.4
	573	3.55	
	623	3.91	
0.01	523	2.90	160.5
	573	2.98	
	623	3.06	
0.05	523	2.99	158.0
	573	3.05	
	623	3.14	
0.1	523	3.25	125.2
	573	3.66	
	623	3.98	
0.5	523	3.33	122.5
	573	3.74	
	623	4.06	

При легировании исходного сплава Zn5Al марганцем от 0.01 до 0.05 мас.%, скорость окисления снижается. Однако приращение удельного веса образцов наблюдается после повышения температуры. Если сравнить цинк-алюминиевый сплав Zn5Al с легированным марганцем сплавами, то можно отметить, что он как нелегированный сплав, так и после легирования третьим компонентом, имеет наибольшую величину эффективной энергии активации и несколько меньшее значение истинной скорости окисления (таблица 3.3).

Графическое изображение квадратичные кривые кинетики процесса

окисления сплава Zn5Al, легированного 0.5 мас.% марганцем показывает, что процесс окисления исследованных сплавов протекает по механизму гиперболической зависимости (рисунок 3.11), где подтверждается результатами аналитической обработки полиномы кривых окисления сплавов (таблица 3.4) во времени и температуры исследования.

Таблица 3.4 - Результаты обработки кривых процесса окисления сплава Zn5Al, легированного марганцем, в твёрдом состоянии

Содержание марганца в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R ²
-	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.017x^2 + 0.337x$	0.993
	573	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.022x^2 + 0.371x$	0.989
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.618x$	0.995
0.5	523	$y = -2E - 05x^4 - 0.004x^3 + 0.053x^2 + 0.235x$	0.991
	573	$y = -3E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.025x^2 + 0.391x$	0.986
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.002x^3 - 0.089x^2 + 0.402x$	0.994

На рисунке 3.12 в качестве примера представлена зависимость lgK от $1/T$ для сплава Zn5Al, легированного марганцем. Видно, что кривые 2 и 3 легированного сплава марганцем находятся слева от кривой (1) сплава Zn5Al, что показывает уменьшение окисляемость исходного сплава. Кривые (4, 5) сплава Zn5Al, содержащего 0.1 и 0.5 мас.% марганца располагается правее от кривой исходного сплава, что соответственно свидетельствуют о повышение окисляемость сплавов при изученных температурах.

Методом рентгенофазового анализа на приборе ДРОН-3.0 определено, что при окислении сплава Zn5Al с 0.5 мас.% марганцем образуются продукты окисления, состоящее из оксидов ZnO, Al₂O₃ и Mn₂O₃, где показано на штрихдифрактограммы продуктов окисления исследуемого сплава (рисунок 3.13).

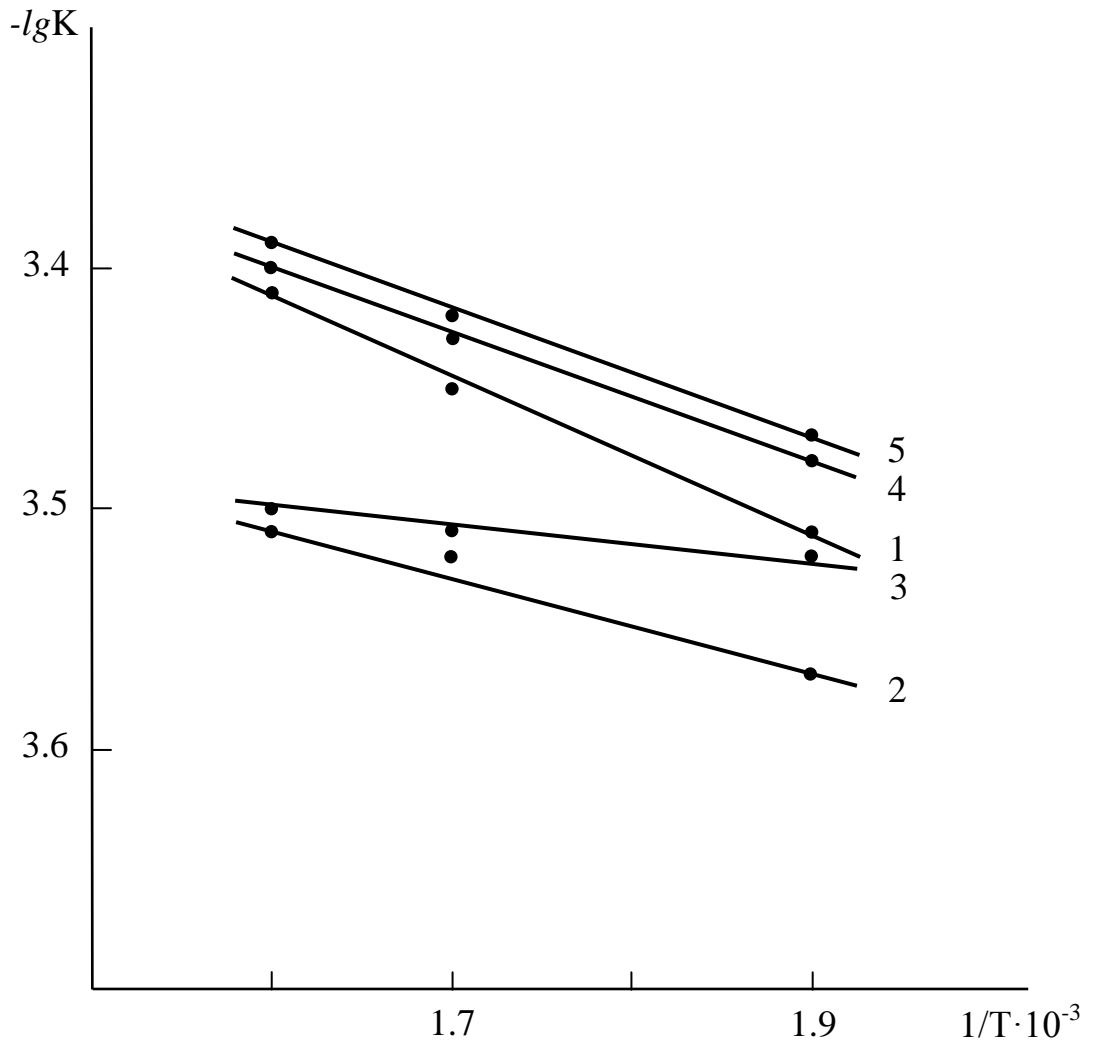


Рисунок 3.12 - Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn_5Al (1), содержащего марганца, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5).

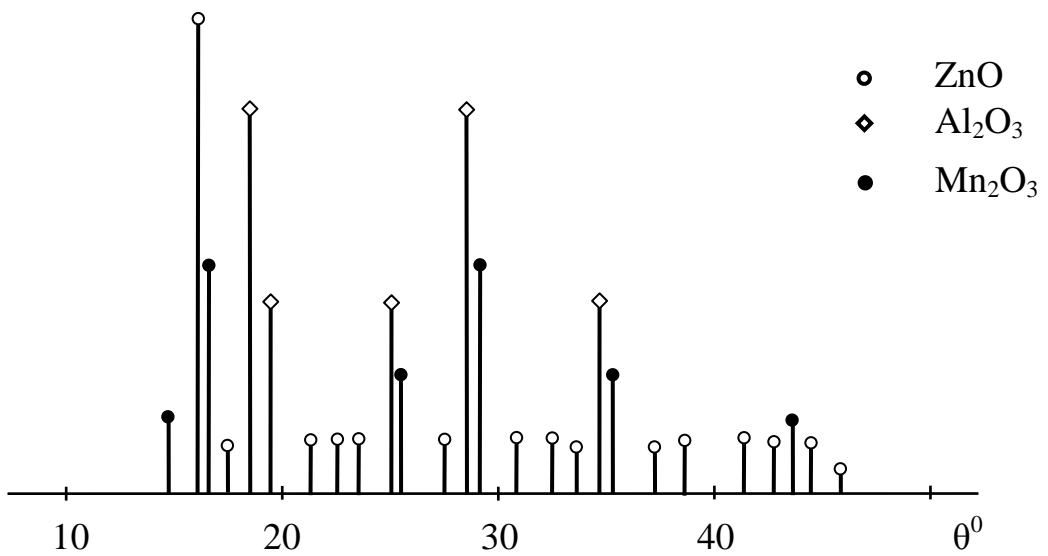


Рисунок 3.13 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_5Al (а), содержащего 0.5 мас. % марганца (б).

3.4. Влияние молибдена на кинетику окисления сплава Zn5Al [109]

Для исследования влияния добавок молибдена на кинетику окисления твёрдых сплавов систем цинк-алюминий-молибден получали серии сплава Zn5Al с содержанием молибдена 0.01; 0.05; 0.1 и 0.5 мас.%. Термогравиметрическим методом изучали кинетику окисления исследованных сплавов на воздухе, в зависимости от температуры (523, 573 и 623К) исследования и времени (1 час) наблюдения протекания процесса высокотемпературного окисления.

На рисунках 3.14-3.16 представлены результаты исследования протекания процесса окисления сплава Zn5Al, легированного молибденом. Кинетические кривые характеризованы резким увеличением в начальной стадии процесса окисления удельного веса образца с дальнейшим его снижением. Процесс окисления примерно к 15-20 минутам заканчивается, так как далее вплоть до 60 минут (в данном случае на графике показано только 30 мин) не отмечается изменение веса образца.

Сплавы, содержащие 0.01 и 0.05 мас.% молибдена, характеризуются пониженной окисляемостью по сравнению с исходным сплавом Zn5Al. Повышение скорости окисления вызывает увеличение эффективной энергии активации. Если для исходного сплава Zn5Al энергия активации равна 128.4 кДж/моль, то для сплава, легированного 0.01 мас.% молибденом, значение этого энергетического параметра составляет 167.4 кДж/моль. Исходя из этого, можно констатировать факт, что на окисление легированного состава сплава требуется больше затрат энергии (таблица 3.5).

Из рисунка 3.15 видно, что содержащий 0.5 мас.% молибдена сплав Zn5Al имеет максимальные значения скорости окисления равное почти к исходному сплаву и минимальные значения эффективной энергии активации 129.6 кДж/моль чуть более величиной энергии активации сплава Zn5Al. Цинк-алюминиевому сплаву, содержащему 0.1 мас.% молибден характерно промежуточное положение истинной скорости окисления и эффективной энергии активации протекания процесса. Можно предположить, что введение более 0.5 мас.% молибдена в сплав Zn5Al способствует росту окисляемость сплавов (таблица 3.5)

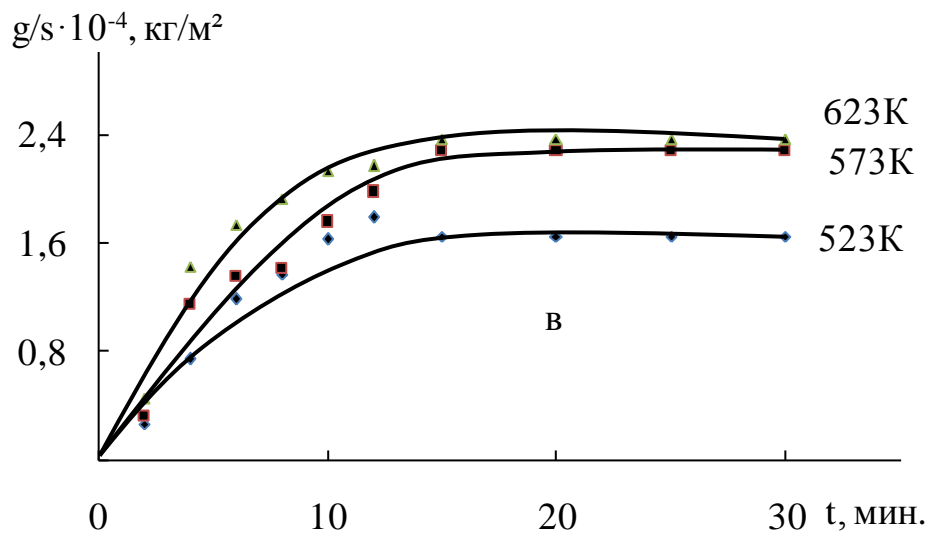
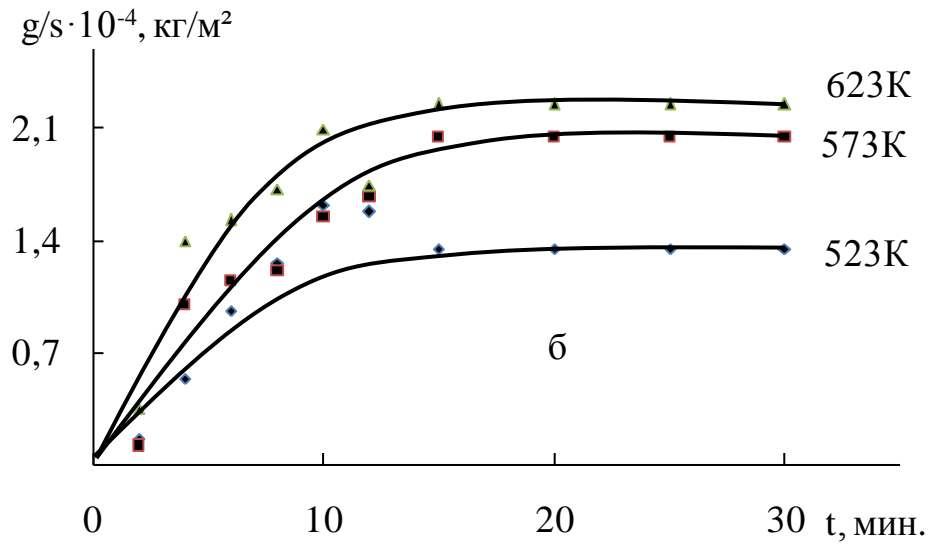
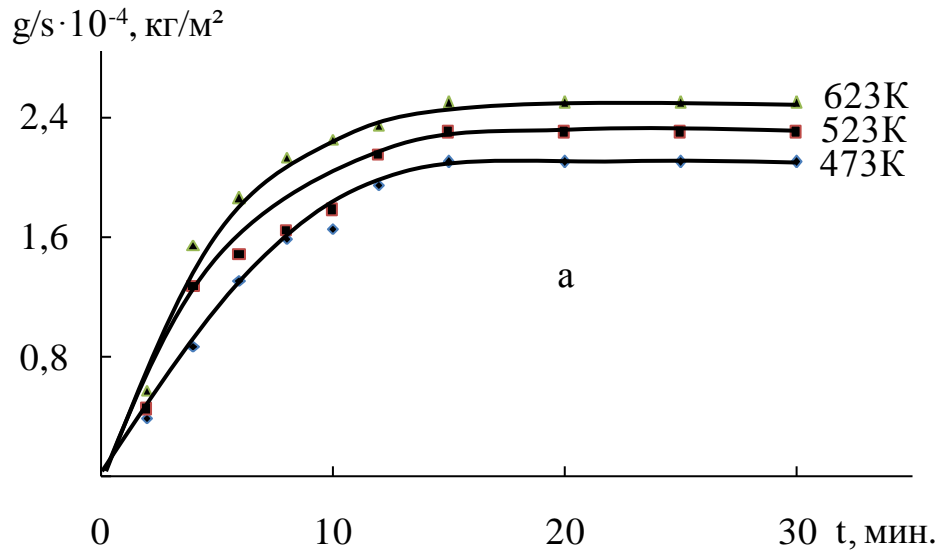


Рисунок 3.14 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al (а), содержащего молибдена, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в).

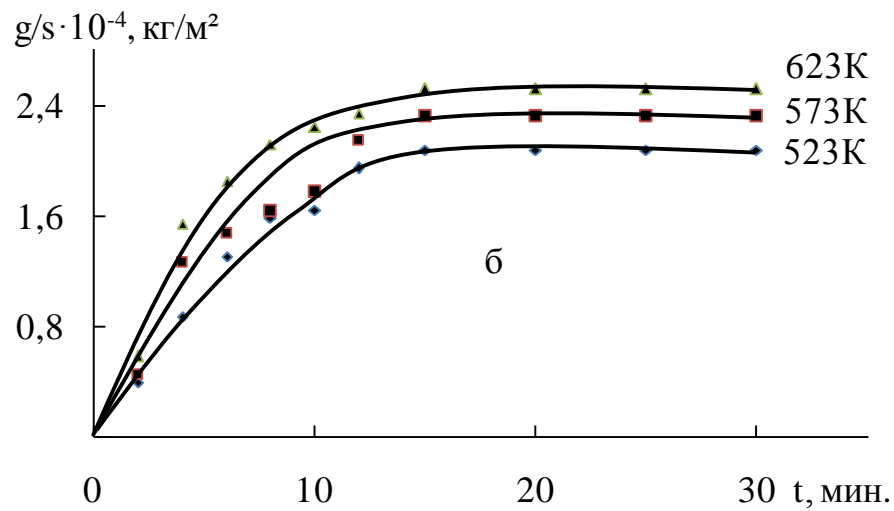
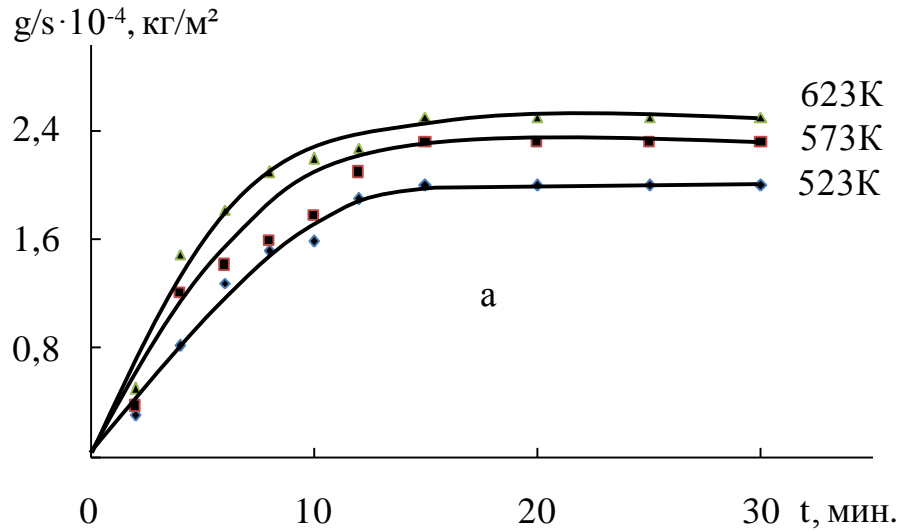


Рисунок 3.15 - Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего марганца, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б).

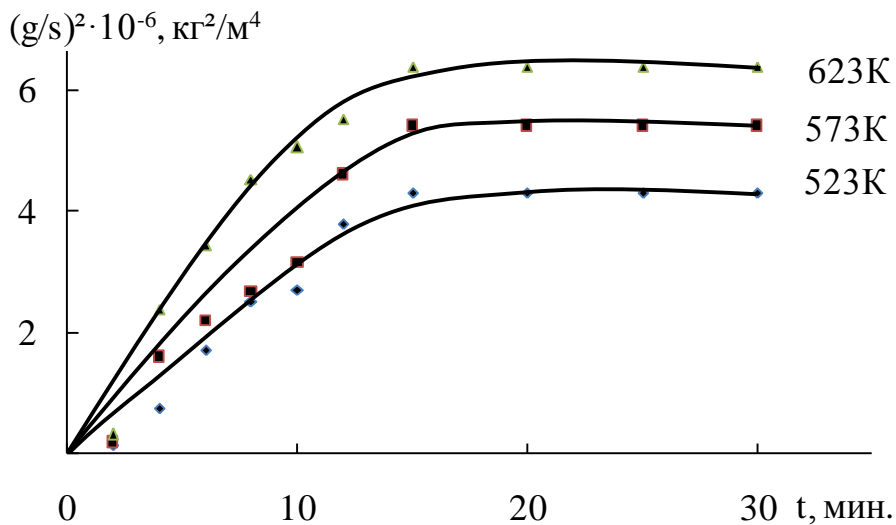


Рисунок 3.16 - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас. % марганца.

Таблица 3.5 - Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn5Al, легированного молибденом, в твердом состоянии

Содержание Мо 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
-	523	3.07	128.4
	573	3.55	
	623	3.91	
0.01	523	2.67	167.4
	573	2.74	
	623	2.91	
0.05	523	2.87	163.6
	573	2.94	
	623	3.03	
0.1	523	3.01	134.3
	573	3.33	
	623	3.57	
0.5	523	3.18	129.6
	573	3.55	
	623	3.87	

При дальнейшем повышении концентрации молибдена (0.1-0.5 мас.%) в составе исходного сплава Zn5Al отмечаются низкие энергетические затраты и рост удельной массы оксида (рисунок 3.16, таблица 3.5). По значениям кинетических и энергетических параметров процесса окисления наблюдается, что дальнейшее повышение концентрации молибдена стимулирует рост скорости окисления, но при этом по абсолютной величине не превышает окисляемость сплава Zn5Al (таблица 3.5).

Для выявления закономерности и механизма протекания процесса окисления исследованных сплавов построены квадратичные кривые окисления на примере сплава Zn5Al, легированного 0.5 мас.% молибденом. Показано, что процесс окисления исследованных сплавов протекает по механизму гиперболической зависимости (рисунок 3.16), где n меняется от 2 до 4 степени по результатам аналитической обработки полиномы кривых окисления сплавов, в зависимости от температуры исследования и времени наблюдения данного процесса (таблица 3.2, рисунок 3.16).

Таблица 3.6 - Результаты обработки кривых процесса окисления сплава Zn5Al, легированного молибденом, в твёрдом состоянии

Содержание молибдена в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R ²
-	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.017x^2 + 0.337x$	0.993
	573	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.022x^2 + 0.371x$	0.989
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.618x$	0.995
0.5	523	$y = -2E - 06x^4 - 0.005x^3 + 0.066x^2 + 0.215x$	0.990
	573	$y = -3E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.033x^2 + 0.246x$	0.988
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.069x^2 + 0.272x$	0.995

Динамика изменения энергии активации и удельного веса исследованных сплавов подтверждают целесообразность легирования сплава Zn5Al молибденом (0.01-0.05 мас.%), так как в этом диапазоне концентрации легирующего компонента наблюдается монотонное повышение энергия активации и снижение скорости окисления исследованных сплавов. Введение 0.5 мас.% молибдена в сплаве Zn5Al отрицательно влияет на окисляемость данного сплава(рисунок 3.17).

Методом рентгенофазового анализа показано, что продукты окисления исследованных сплавов, которые образуются при окислении, являются оксиды ZnO, Al₂O₃, MoO₃ и ZnO·MoO₃ (рисунок 3.18).

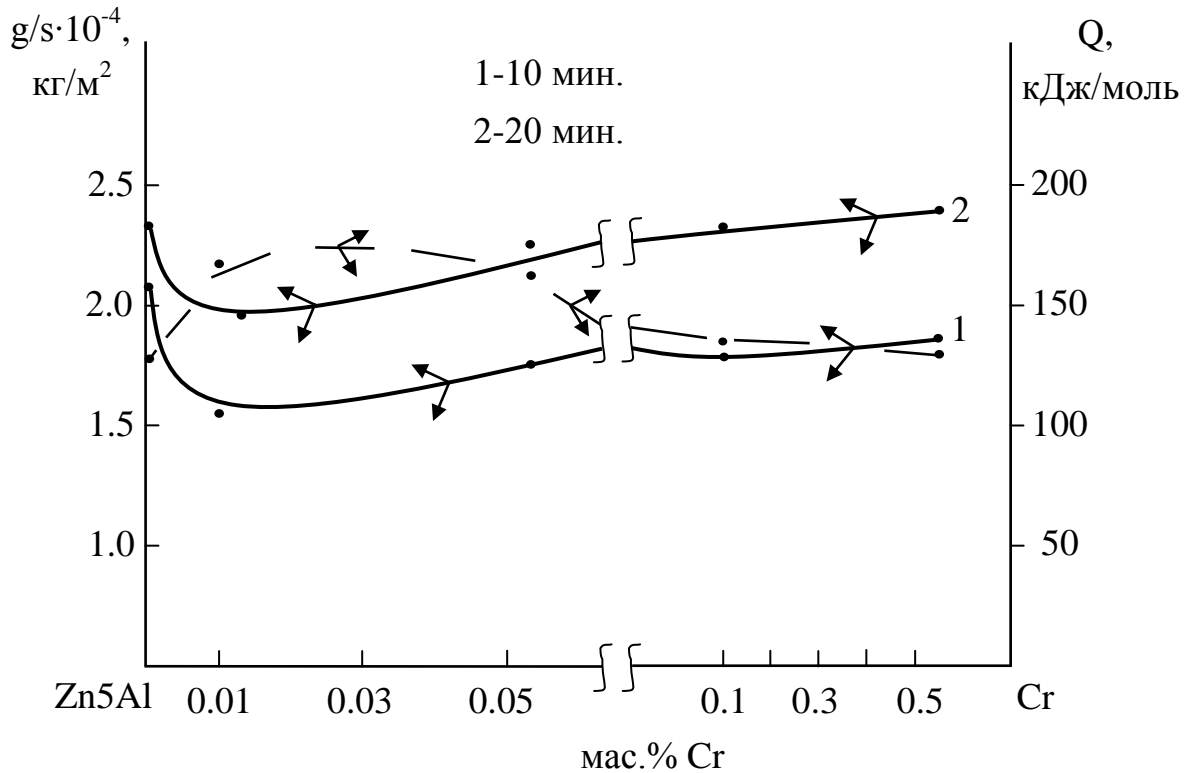


Рисунок 3.17 - Изохроны процесса окисления (573К) сплава Zn5Al, легированного молибденом.

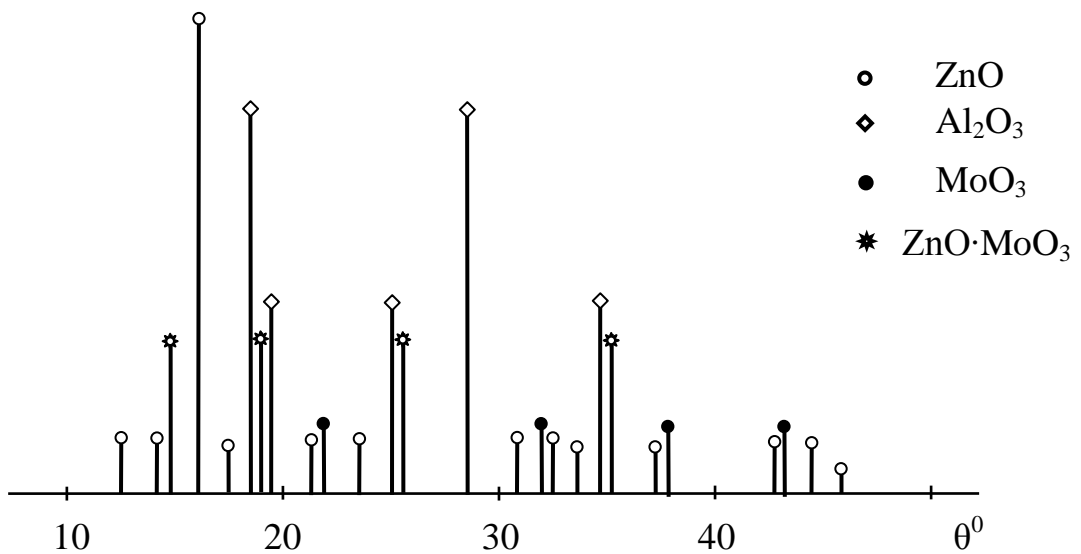


Рисунок 3.18 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn5Al (а), содержащего 0.5 мас.% молибдена (б).

В целом, в исследованном температурном и концентрационном диапазоне введение 0.01–0.05 мас.% молибдена замедляет окисляемость сплава Zn5Al, и их можно рекомендовать как устойчивого анодного покрытия к окислению.

3.5. Обсуждение результатов

Физико-химические и кристаллохимические свойства образующихся оксидов вследствие окисления сплавов являются главным условием замедления процесса окисления. Поэтому, для получения пористой и не сплошной оксидной плёнки необходимо, чтобы объём металла или сплава был больше, чем объём образовавшегося продукта оксида. При этом продукты окисления металлов или сплавов состоит из нелетучих, твёрдых веществ, то есть они образуют оксидный слой, отлагаясь на внешней поверхности образцов металла или сплава. Входящий в состав оксидов защищаемого металла или металлического материала легирующий компонент сплава замедляет диффузию металла, общий процесс окисления при этом также замедляется [110].

В таблице 3.7 для сравнения представлены величины эффективной энергии активация процесса окисления сплава $Zn_{5}Al$ с переходными металлами и элементами подгруппы галлия [111-114]. При легировании сплава $Zn_{5}Al$ элементами подгруппы галлий в диапазоне изученной концентрации наблюдается снижение величины эффективной энергии активации исходного сплава. Максимальные значения энергии активации относятся к легированным индием сплавам. Добавки переходных металлов (Cr, Mn, Mo) по сравнению с элементами подгруппы галлия повышают эффективной энергии активации сплава $Zn_{5}Al$. Наблюдается, что снижение данной величины происходит среди легирующих компонентов сплава $Zn_{5}Al$ по мере перехода от сплавов с хромом к сплавам с молибденом, и далее к сплавам с марганцем. Так, результаты исследования показывают, что на кинетические и энергетические параметры окисления исследованных сплавов наиболее существенно влияет их исследуемый химический состав. Каждый из рассмотренных легирующих компонентов сплава $Zn_{5}Al$ имеет определённую область концентраций, в границах которой на окисляемость сплава $Zn_{5}Al$ легирование проявляет наиболее сильное воздействие. Такая зависимость подтверждена величинами истинной скорости окисления исследуемых сплавов во времени, представленными на рисунке 3.19, на примере сплава $Zn_{5}Al$, содержащего по 0.05 мас.% хрома, марганца и молибдена,

соответственно при температуре 523К. При добавке 0.05 мас.% легирующего компонента сплава отмечается пониженной удельной массы оксида и более высокие энергетические затраты. Процесс взаимодействия окислительных компонентов со сплавом завершается примерно от начала процесса окисления к 15-20 минутам.

Таблица 3.7 - Сравнение зависимости эффективной энергии активация процесса высокотемпературного окисления сплава Zn5Al от содержания легирующих элементов подгруппы галлия [111-114] и переходных металлов

температура, К	легирующий компонент сплава Zn5Al	энергия активации, кДж/моль					
		добавки компонента, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
523	-	128.4	-	-	-	-	-
	Cr	-	173.5	171.0	166.3	159.4	-
	573	Mn	-	160.5	158.0	125.2	122.5
623	Mo	-	167.4	163.6	134.3	129.6	-
473	Ga	-	116.3	109.8	98.6	89.0	81.5
523	In	-	120.5	111.7	100.6	93.3	85.0
623	Tl	-	113.5	102.6	93.5	84.2	73.7

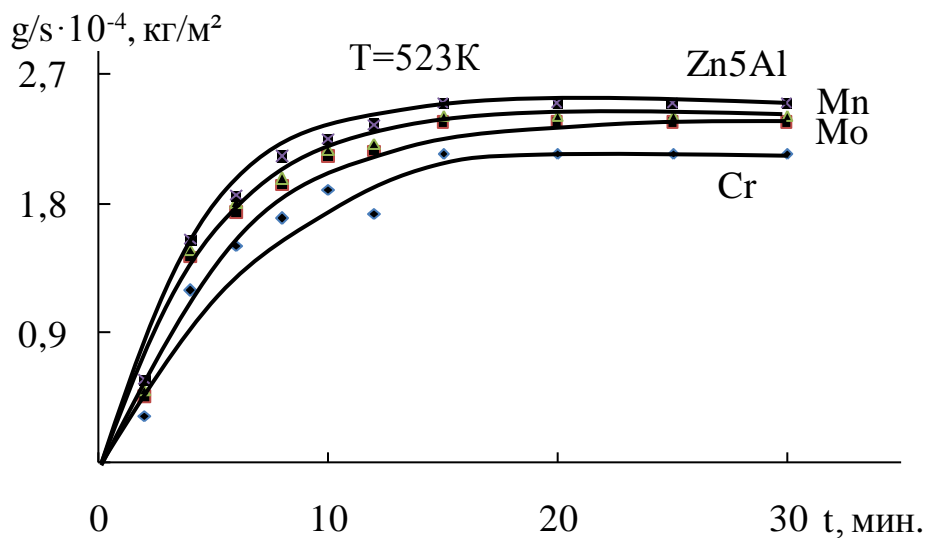


Рисунок 3.19 – Кинетические кривые (523К) процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего по 0.05 мас.% хром, марганец и молибден.

В качестве примера на рисунке 3.20 и в таблице 3.8 представлены некоторые результаты обработки полиномы кинетических кривых окисления сплавов. Судя по кинетическим кривым нелинейной зависимости $(g/s)^2-t$ окисления легированных хромом, марганцем и молибденом сплава Zn5Al, которые не укладываются на прямые линии, их можно охарактеризовать по гиперболической зависимости протекания процесса окисления сплавов (рисунок 3.20). О чём свидетельствуют результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов, которые обобщены в таблице 3.8.

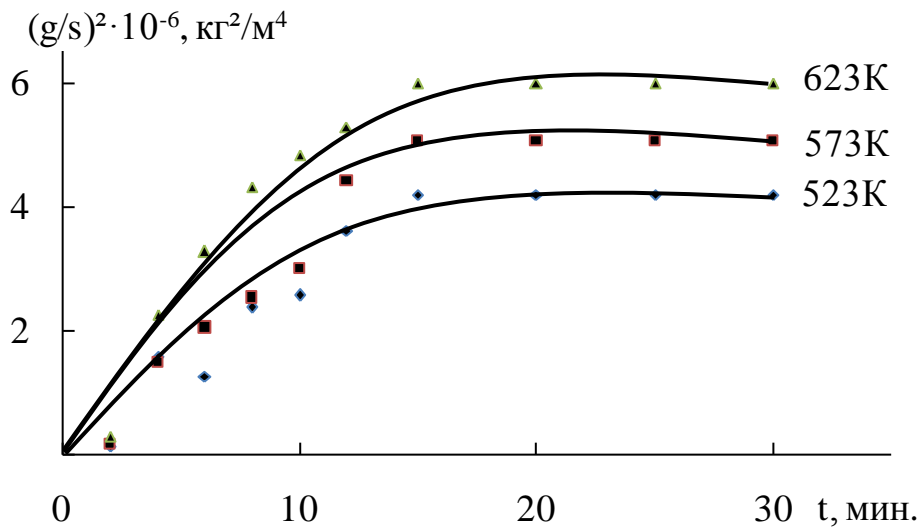


Рисунок 3.20 - Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас.% хром.

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную плёнку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об их кинетике окисления. Оксидная плёнка - продукт взаимодействия металла с кислородом воздуха - образуется на поверхности металла, снижая его химическую активность. Плёнки, образующиеся на поверхности металлов, делятся на толстые (более 500 нм), средние (40-500 нм) и тонкие (до 40 нм). Также они могут быть, как сплошными, так и не сплошными. Условие сплошности плёнки, по определению Бедвортса и Пиллинга, заключается в том, что объём металла, пошедшего на образование одной молекулы оксида, должен быть меньше молекулярного объёма оксида, то есть $V_{ок} / V_{ме} > 1$, если это

правило не соблюдено, то образуется не сплошная плёнка. В реальных условиях оптимальное соотношение $V_{ок} / V_{ме}$ должно соответствовать определённым пределам $-2.5 > V_{ок}/V_{ме} > 1$, учитывая внутренние напряжения плёнки [115].

Таблица 3.8 - Результаты обработки кривых процесса окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в твёрдом состоянии

Добавки хрома в сплаве Zn5Al, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R^2
-	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.017x^2 + 0.337x$	0.993
	573	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.022x^2 + 0.371x$	0.989
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.050x^2 + 0.618x$	0.995
0.5 Cr	523	$y = -2E - 06x^4 - 0.002x^3 + 0.032x^2 + 0.145x$	0.990
	573	$y = -3E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.035x^2 + 0.173x$	0.987
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.002x^3 - 0.092x^2 + 0.255x$	0.996
0.5 Mn	523	$y = -2E - 05x^4 - 0.004x^3 + 0.053x^2 + 0.235x$	0.991
	573	$y = -3E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.025x^2 + 0.391x$	0.986
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.002x^3 - 0.089x^2 + 0.402x$	0.994
0.5 Mo	523	$y = -2E - 06x^4 - 0.005x^3 + 0.066x^2 + 0.215x$	0.990
	573	$y = -3E - 05x^4 - 0.002x^3 - 0.033x^2 + 0.246x$	0.988
	623	$y = -2E - 05x^4 + 0.001x^3 - 0.069x^2 + 0.272x$	0.995

При исследовании продуктов, подвергающихся газовой высокотемпературной окислению, необходимо учитывать воздействие внешних факторов – температуру и режим нагрева, давление и состав газовой среды, скорость её движения, а также внутренних факторов – деформацию и механические напряжения, фазовый и химический состав сплава, их природу.

В соответствии с теорией В.И. Архарова [115], оксиды типа шпинели $Me'O \cdot Me''_2O_3$ ($Me'Me''_2O_4$) имеют более значительную и высокую защитную способность, чем в отдельности оксиды каждого металла.

Исходя из данной теории, возможно объяснение механизма влияния на окисляемость исходного сплава (Zn5Al) легирующих компонентов (Cr, Mn и Mo). Продукты окисления, образующиеся при окислении сплава Zn5Al с переходными металлами, исследованы методом рентгенофазового анализа. На примере сплава,

содержащего 0.5 мас.% легирующего компонента показано, что при окислении образуются оксиды ZnO , Al_2O_3 , CrO_3 , Mn_2O_3 , MoO_3 , $ZnO \cdot Cr_2O_3$ и $ZnO \cdot MoO_3$ (рисунок 3.21).

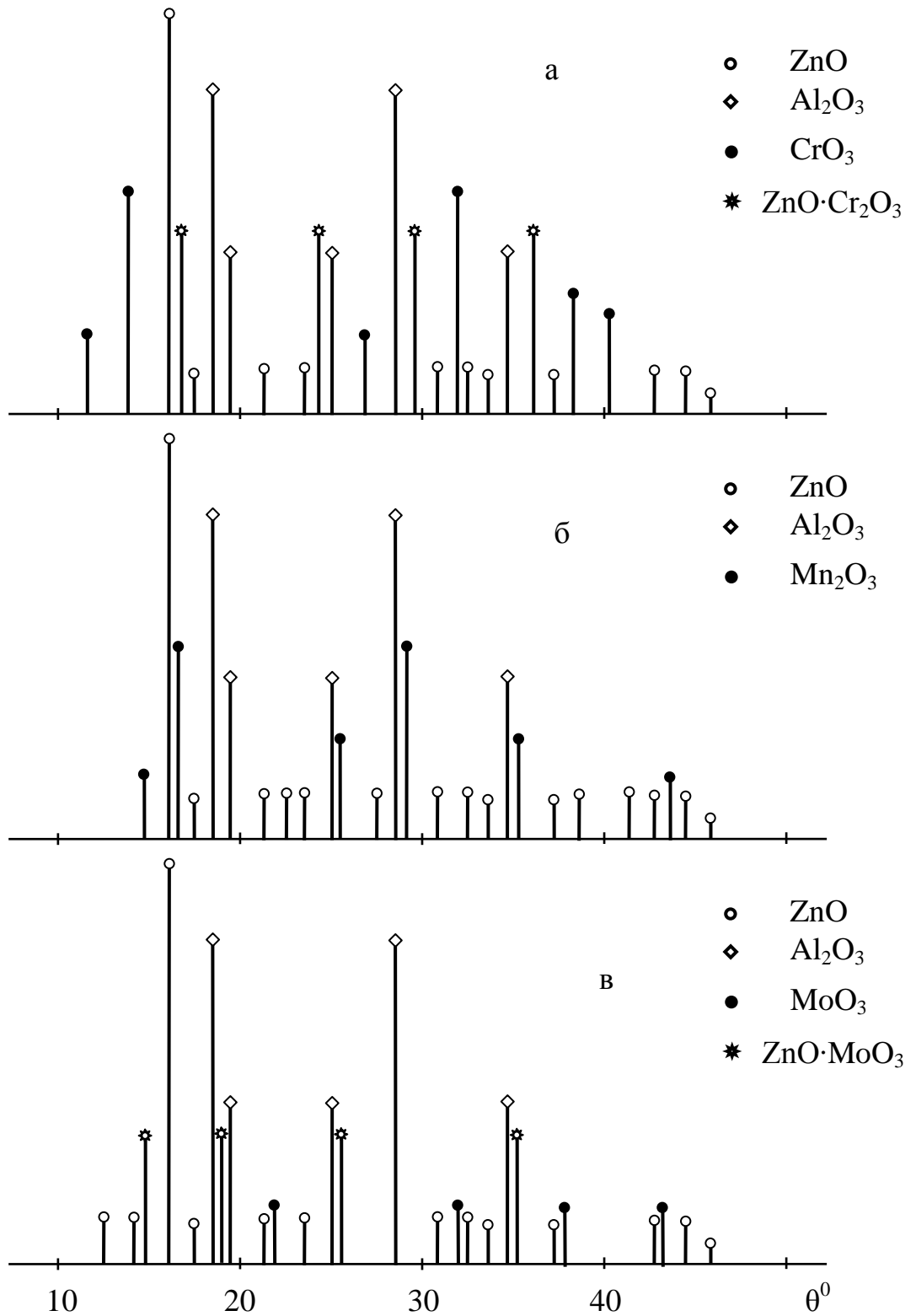


Рисунок 3.21 - Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_5Al , содержащего по 0.5 мас.% хрома (а), марганца (б) и молибдена (в).

При окислении сплава Zn5Al отмечается плавное и сравнительно интенсивное увеличение скорости окисления. Образующиеся при этом оксидные плёнки ZnO и Al₂O₃ на начальных периодах процесса окисления имеют слабые защитные свойства. Процесс окисления замедляется по мере нарастания толщины оксидной плёнки, характер процесса - гиперболический. Окисляемость исследованных сплавов зависит от состава легирующих элементов и от температуры процесса окисления (таблицы 3.1-3.8).

Сравнение результаты исследования влияния добавок хрома, марганца и молибдена на кинетику окисления сплава Zn5Al показывают, что при переходе от легированных сплавов хромом к сплавам с марганцем наблюдается увеличение истинной скорости окисления исследованных сплавов (рисунок 3.22), что сопровождается снижению эффективной энергии активации данного процесса (таблица 3.7). Далее по мере перехода от марганца к молибдену окисляемость сплавов уменьшается и при этом повышается энергии взаимодействия исследованных сплавов в пределах изученной концентрации. Среди легирующего компонента сплава Zn5Al наиболее эффективны в плане разработки устойчивого анода к окислению являются хром и молибден (рисунок 3.22).

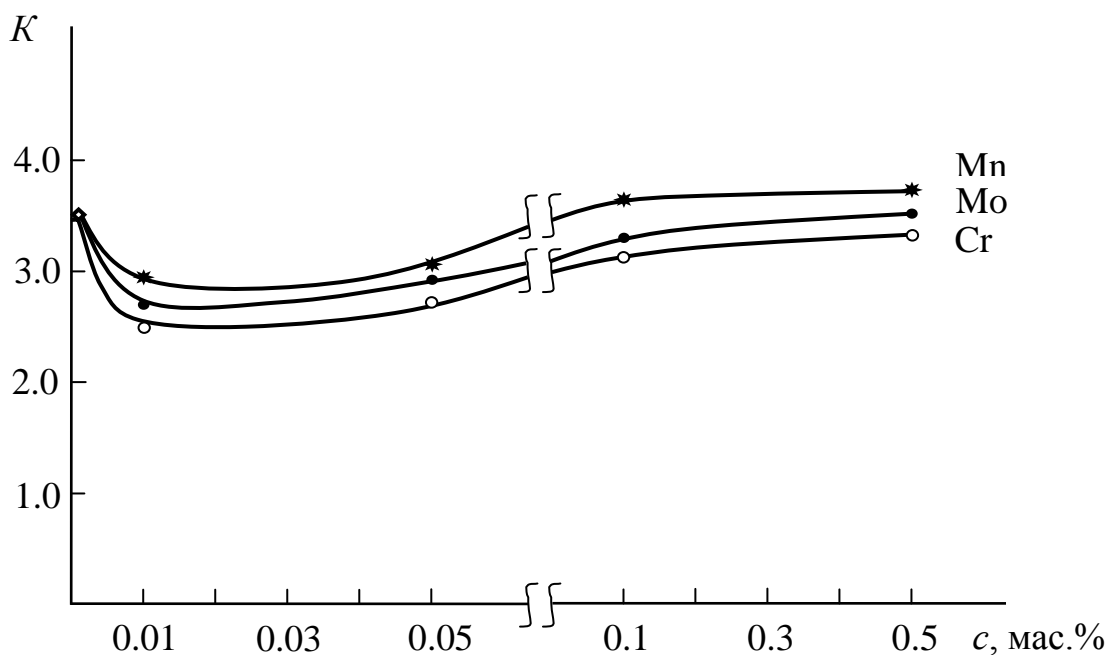


Рисунок 3.22 - Сравнение зависимости изменения средней истинной скорости окисления ($K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) сплава Zn5Al от содержания (c , мас.%) легирующих элементов (хром, марганец, молибден).

Таким образом, при образовании слоев оксидов различного состава, чего следует ожидать при окислении исследованных составов, на границах слоев устанавливается градиент концентрации вакансий. Этот градиент создает возможность диффузии металла и встречной диффузии кислорода через оксид. Из-за наличия вакансий облегчается диффузия ионов металла через оксидный слой к её поверхности, а диффузии кислорода в глубину оксидного слоя осуществляется перемещением его атомов по междоузлиям решётки или по границам зерен.

В целом, при экспериментальном исследовании кинетики окисления сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, установлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют сплав Zn5Al с хромом, а максимальные относятся к сплавам с марганцем. Цинк-алюминиевый сплав Zn5Al с молибденом занимают промежуточное положение. Показано, что легирующие компоненты значительно снижают окисляемость исходного сплава Zn5Al в пределах 0.01-0.05 мас.% Cr, Mn, Mo, и их можно считать наиболее перспективными для использования как устойчивых анодных покрытий металлических конструкций и изделий, работающих при высоких температурах.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СПЛАВА $Zn_{5}Al$, ЛЕГИРОВАНИЕМ ХРОМОМ, МАРГАНЦЕМ И МОЛИБДЕНОМ

В современном мире при разработке новых защитных покрытий и конструкционных материалов, предназначенных для работы в особо жёстких условиях, встаёт задача повышение их анодной устойчивости и придания им коррозионной стойкости, практическое решение, которое связано с уровнем знаний в области физической химии. Так как, вследствие физико-химическое взаимодействие защитных покрытий и металлических материалов с кислотой, нейтральной и щелочной средах, в результате, которого изменяются их свойства. Это взаимодействие ведёт к частичному или полному разрушению защитного слоя металлических покрытий, изделий, конструкций и сооружений. Поскольку любое физико-химическое воздействие, затрагивающее форму, размеры, структуру, состав или состояние поверхности металлического материала, ведущее к нежелательному изменению свойств объекта, определяется как анодный эффект. Любой анодный процесс протекает на границе двух фаз (материал-окружающая среда), то есть является гетерогенным.

Первопричиной анодного растворения металлов или металлических материалов является их термодинамическая неустойчивость в различных средах при данных внешних условиях. Термодинамика дает исчерпывающие сведения о возможности или невозможности самопроизвольного протекания анодного процесса при определённых условиях, но не дает ответа на вопрос: с какой скоростью будет протекать термодинамически возможный анодный процесс. Рассмотрением этого вопроса, а также установлением влияния различных факторов на скорость коррозии и характер разрушения металлических материалов и защитных покрытий занимается кинетика анодных процессов.

Таким образом, знание основных закономерностей взаимодействия компонентов в сплавах дают возможность прогнозировать свойства сплавов и определить области их применения.

4.1. Методики исследования электрохимических свойств сплавов

В промышленности и технике совершенствование методов и средств борьбы с коррозией имеет важное значение не только для возможности снижения экономических потерь от коррозии, но и для обеспечения дальнейшего технического прогресса. По мере, расширения сферы и ужесточении условий использования металла становится все более очевидным, что с помощью одних только эмпирических методов [116], можно решить весьма ограниченный круг задач.

В настоящее время для защиты от коррозии изделий из стали и чугуна применяются металлические покрытия на основе цинка, наносимые на поверхность изделий различными методами [2].

При изучении анодного поведения сплавов давным-давно и продуктивно используются электрохимические методы, особенно потенциодинамические. Поскольку, используя потенциодинамические режимы исследования, можно оценить в поведении анодного сплава роль электродного потенциала в пассивном состоянии. Обусловлено, что важнейшей анодной характеристикой сплава является зависимость кинетики растворения от потенциала, где можно применять для избрания способа защиты и повышения устойчивости анодного сплава в эксплуатационных заданных условиях [116-120].

Для исследования исходными материалами являлись - цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с переходными металлами (по 2% Cr, Mn, Mo). Затем в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в диапазоне температур 650÷750°C и в корундовых тиглях получали сплавы указанных металлов. Элементный состав исследованных сплавов контролировался микрорентгеноспектральным анализом на приборе SEM серии AIS 2100 (Южно-Корейского производства).

Полученную шихту перед сплавлением взвешивали с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг на аналитических весах АРВ-200. Сплавы шихтовали с учётом угара металлов. Полученный расплав выдерживали до 30 минут при определенной температуре, затем тщательно перемешивали. При каждом плавлении в графитовую изложницу

отливали стержни длиной 140 мм и диаметром 8 мм, нижнюю часть стержней покрывали смесью 50% парафина + 50% канифоли, что давало возможность исследования одинаковой, подготовленной площади поверхности сплава во всех образцах. До погружения в рабочий раствор образца его торцевая часть обрабатывалась наждачной бумагой, полировалась, обезжиривалась, затем её протравливали 10% раствором NaOH, промывали спиртом и погружали в различных электролитах для исследования. В ячейке с помощью термостата МЛШ-8 поддерживалась постоянная температура раствора (20°C). Для сравнения результатов опыта применяли хлорсеребряный электрод, как вспомогательного – платиновый.

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом проводили в щелочной 0.1н (pH=12), 0.01н (pH=11), 0.001н (pH=10) NaOH; нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой 0.1н (pH=1), 0.01н (pH=2) и 0.001н (pH=3) HCl средах электролитов, на потенциостате ПИ-50.1.1 со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с по методике [121-123]. Графическое изображение схематически показывает последовательность операций по получению полной поляризационной кривой на примере сплава Zn5Al с хромом. Образцы в электрохимическом исследовании поляризовали потенциодинамически в положительном направлении от стационарного потенциала, который устанавливали при погружении, до резкого увеличения тока в процессе питтингообразования ($-E_{св.корр.}$, В). Далее поляризовали образцы до потенциала 1600 мВ в обратном направлении, в результате чего отмечалось подщелачивание поверхности сплава и его приэлектродного слоя ($-E_{корр.}$ и $-E_{п.о.}$, В). Затем поляризовали образцы в положительном направлении ($-E_{реп.}$, В), в результате получали поляризационные потенциодинамические кривые вышеуказанных сплавов (рисунок 4.1). По полученным кривым рассчитывали электрохимические потенциалы легированных хромом, марганцем и молибденом сплава Zn5Al. Основную электрохимическую характеристику анодного процесса - плотность тока коррозии находили по катодной кривой с учётом наклона тафелевской прямой [124].

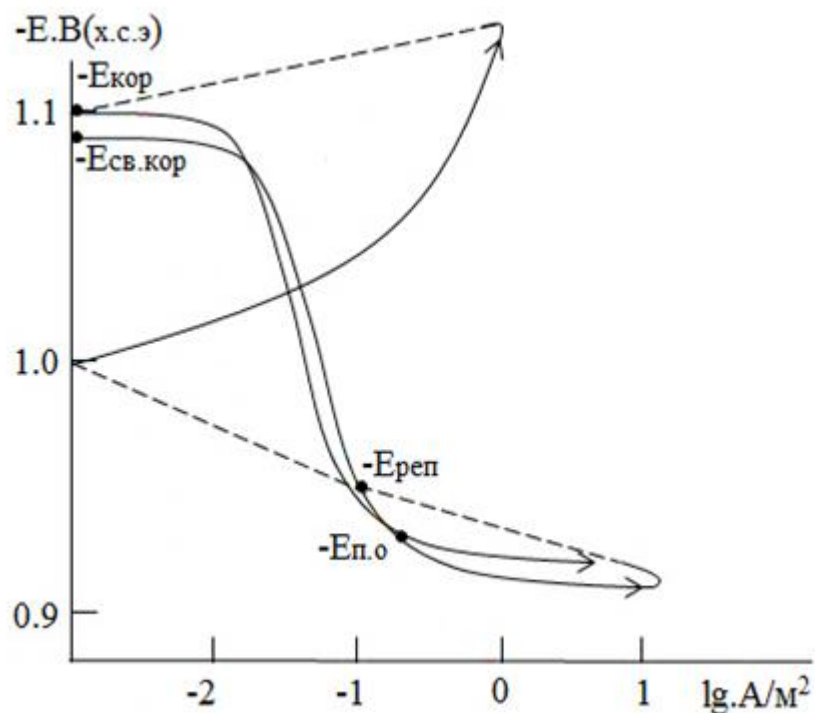


Рисунок 4.1 – Полная потенциодинамическая поляризационная кривая сплава Zn5Al, содержащего 0.5 мас.% хрома в 3%-ном электролите NaCl.

E – потенциал (В), i – плотности тока ($A \cdot m^{-2}$).

Экстраполяцию катодных кривых проводили до потенциала $-1.600 \div -1.800$ В. Плотность тока коррозии (i , A/m^2) рассчитывали по формуле:

$$S = \pi r^2; \quad i = I / S,$$

где: I – сила тока коррозии, А;

S – рабочая поверхность круглых образцов, m^2 .

Скорость коррозии, как функцией тока коррозии, находили по формуле:

$$K = i_{\text{корр.}} \cdot \kappa,$$

где: κ – электрохимический эквивалент, численное значение которого для сплавов на основе цинка равно 1.22 г/А·час. Визуально определяли характер коррозии.

4.2. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al, легированием хромом, в кислых, нейтральных и щелочных средах [125]

В настоящем разделе изучено анодное поведение сплава Zn5Al с различным содержанием хрома в кислых, нейтральных и щелочных средах, в зависимости от pH среды. Результаты потенциодинамического исследования анодного поведения данных сплавов обобщены в таблицах 4.1, 4.2 и графическое изображение данных экспериментальных опытов показаны на рисунках 4.2 и 4.3.

Зависимость потенциала свободной коррозии сплавов от времени играет важную роль в установлении пассивности поверхности в различных средах. В качестве примера в таблицах 4.1 и 4.2 представлены значения стационарного потенциала коррозии сплавов, в различных средах. Зависимость стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) во времени в средах 3%; 0.3 и 0.03% электролита NaCl для сплава Zn5Al, легированного хромом фиксировалось в течение 1 часа. Выявлено, что впервые минуты погружения в электролит сплава отмечается резкий сдвиг потенциала в положительную область. Потенциал $E_{\text{св.корр.}}$ по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите снижается, что косвенно говорит об уменьшении в среде NaCl анодной устойчивости сплавов. Для всех исследованных сплавов отмечается сдвиг потенциала в положительную область во времени, где слабо зависит от химического состава. Формирование защитной оксидной плёнки завершается к 35 мин от начала погружения в электролит исследуемого электрода. Вышеприведенная зависимость отмечается также для сплава Zn5Al с хромом в средах электролитов 0.1; 0.01; 0.001н. HCl и 0.1; 0.01; 0.001н. NaOH. Однако сплав Zn5Al с различным содержанием хрома в кислой среде обладает наименьшего значения стационарного потенциала во времени. Цинк-алюминиевый сплав, содержащий хром различной концентрации по своей величины стационарного потенциала коррозии во времени занимает промежуточное положение, в щелочной среде. По мере агрессивности кислой и щелочной среды наблюдается сдвиг данного электрохимического потенциала во времени для исследованных сплавов в область отрицательных значений (таблицы 4.1, 4.2).

Таблица 4.1 – Изменение стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn5Al с хромом во времени выдержки, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Cr в сплаве Zn5Al, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	45	60
0.001Н HCl	-	1.066	1.064	1.058	1.049	1.045	1.027	1.027	1.027
	0.01	1.053	1.050	1.035	1.014	1.008	0.990	0.990	0.990
	0.05	1.041	1.037	1.022	0.999	0.993	0.978	0.978	0.978
	0.1	1.027	1.022	1.004	0.982	0.973	0.965	0.965	0.965
	0.5	1.016	1.010	0.990	0.971	0.963	0.954	0.954	0.954
0.03% NaCl	-	1.091	1.090	1.085	1.078	1.062	1.050	1.050	1.050
	0.01	1.070	1.068	1.062	1.048	1.038	1.022	1.022	1.022
	0.05	1.057	1.055	1.049	1.034	1.028	1.010	1.010	1.010
	0.1	1.046	1.044	1.038	1.025	1.018	0.999	0.999	0.999
	0.5	1.026	1.024	1.018	1.010	1.000	0.985	0.985	0.985
0.001Н NaOH	-	1.066	1.064	1.058	1.049	1.044	1.030	1.030	1.030
	0.01	1.056	1.053	1.038	1.017	1.009	0.993	0.993	0.993
	0.05	1.044	1.040	1.025	1.002	0.994	0.981	0.981	0.981
	0.1	1.030	1.025	1.007	0.985	0.978	0.969	0.969	0.969
	0.5	1.019	1.013	0.993	0.974	0.968	0.957	0.957	0.957

На рисунке 4.2 представлены анодные ветви поляризационных кривых сплава Zn5Al, легированного хромом, на примере нейтральной среде. Наблюдается, что анодные кривые 2-5, отвечающие сплавам с добавками хрома (0.01-0.5 мас.%) смещаются в область потенциала с наиболее положительными значениями по сравнению с кривой 1 для сплава Zn5Al. Полученные результаты свидетельствуют, что скорость анодного растворения данных сплавов, в нейтральной среде более низкая.

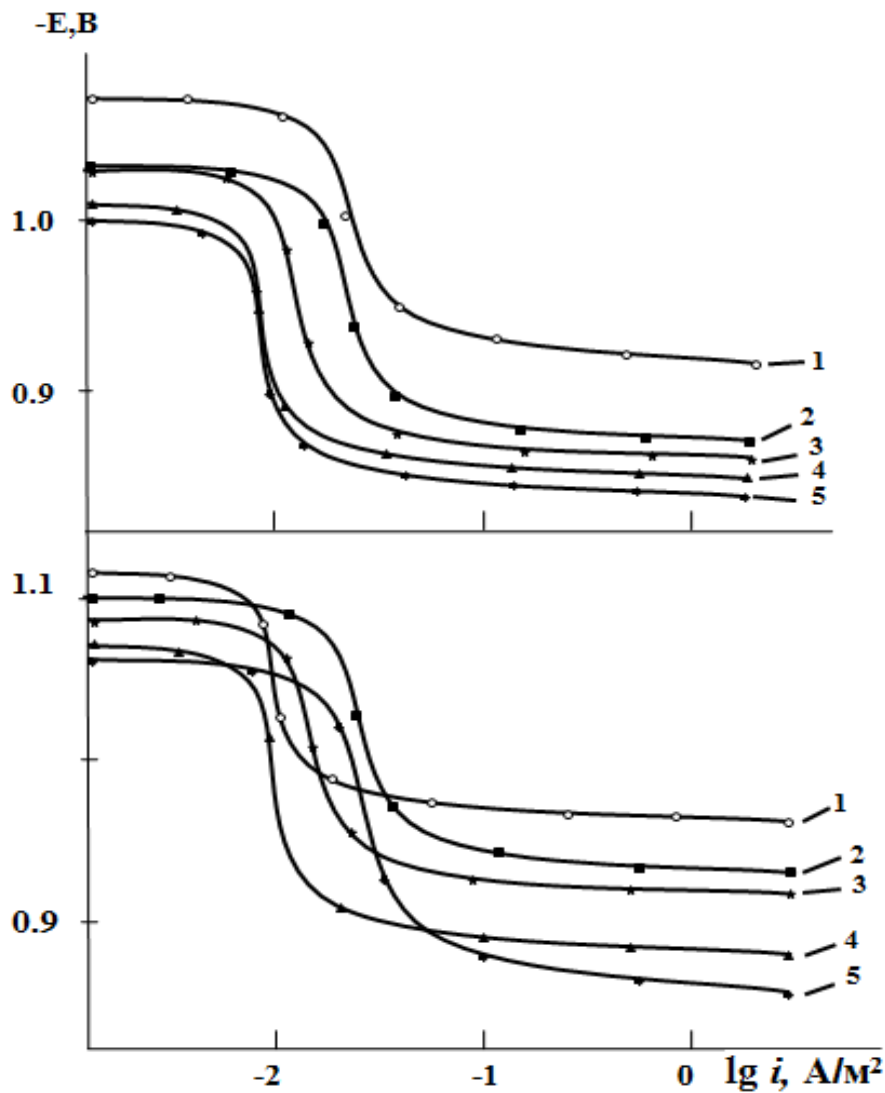


Рисунок 4.2 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего хрома, мас.‰: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) в средах электролитов 0.03 (а) и 3%-ного (б) NaCl.

Результаты исследования анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, представленные в таблице 4.2, свидетельствуют, что при незначительных добавках легирующего компонента в количествах (0.01-0.05 мас.‰) отмечается смещение стационарного потенциала и потенциала питтингообразования в область положительных значений. Дальнейшее повышение концентрации хрома до 0.5 мас.‰ в сплаве Zn5Al, также последовательно смещает данных электрохимических потенциалов в положительную область. Так, электрохимические потенциалы коррозии и питтингообразования сплава Zn5Al с

различным содержанием хрома снижается с ростом концентрации хлорид-иона, что показывает снижение анодной устойчивости сплавов под воздействием хлорид-иона (таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного хромом, в средах электролитов HCl, NaCl и NaOH

Добавки Cr в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.102	1.015
0.01		1.088	0.995		1.090	0.930		1.088	0.995
0.05		1.069	0.977		1.078	0.915		1.069	0.977
0.1		1.055	0.962		1.068	0.890		1.055	0.962
0.5		1.041	-		1.049	0.870		1.041	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.060	0.985
0.01		1.044	0.970		1.058	0.910		1.044	0.970
0.05		1.031	0.958		1.044	0.890		1.031	0.958
0.1		1.022	0.940		1.028	0.875		1.022	0.940
0.5		1.010	0.927		1.008	0.860		1.010	0.927
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.027	0.950
0.01		0.990	0.930		1.024	0.870		0.993	0.935
0.05		0.978	0.916		1.016	0.860		0.981	0.921
0.1		0.965	0.902		0.999	0.850		0.968	0.907
0.5		0.954	0.888		0.985	0.840		0.957	0.993

Таким образом, легирование анодного сплава Zn5Al хромом различной концентрации придаёт сплаву (защитного покрытия) большей анодной устойчивости в исследованных кислых, нейтральных и щелочных средах, вследствие их природы (термодинамическая устойчивость) или эффективного

Торможения той или иной стадии анодного процесса (например, торможения анодного процесса из-за наступления пассивного состояния).

На рисунке 4.3 представлена зависимость от pH среды скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al, содержащего хром (0.01-0.1 мас.%). Зависимость указанных сплавов рассчитана по значениям плотности токов коррозии, снятых в среде электролитах 0.1н (pH=12), 0.01н (pH=11), 0.001н (pH=10) NaOH; 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и 0.1н (pH=1), 0.01н (pH=2) и 0.001н (pH=3) HCl. Для базового сплава Zn5Al наблюдается плавное повышение скорости коррозии. Легирование базового сплава хромом приводит к значительному уменьшению скорости коррозии. Добавки хрома в сплаве Zn5Al (в диапазоне изученной концентрации) способствуют повышению анодной устойчивости базового сплава в кислых, нейтральных и щелочных средах.

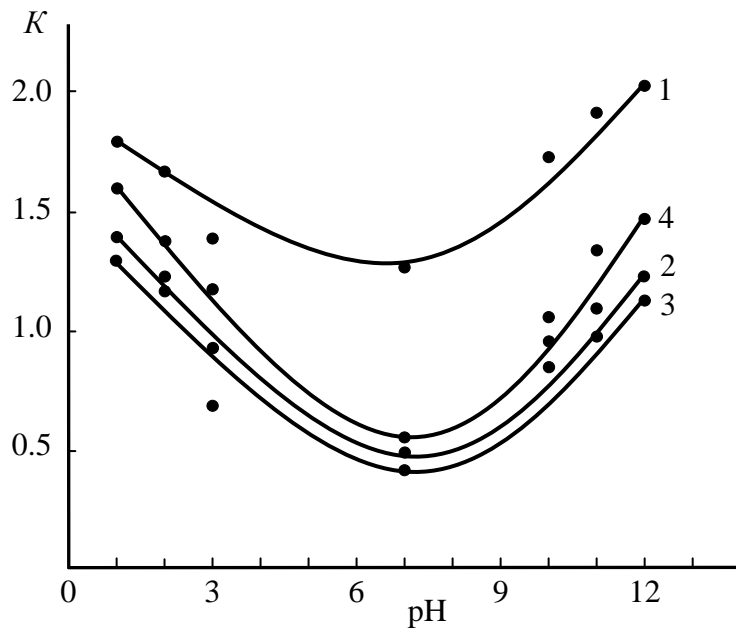


Рисунок 4.3 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.05 (3) и 0.1 (4) мас.% хрома от pH среды.

В целом, результаты проведенного исследования показывают возможность повышения анодной устойчивости сплава Zn5Al, легированием хромом (в пределах 0.01-0.05 мас.% Cr) в 2-3 раза.

4.3. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al, легированием марганцем, в кислых, нейтральных и щелочных средах [126-128]

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава Zn5Al с различным содержанием марганца проводили в щелочной (0.001, 0.01, 0.1н NaOH), нейтральной (0.03, 0.3, 3% NaCl) и кислой (0.001, 0.01, 0.1н HCl) средах электролитов на потенциостате ПИ-50.1.1 при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Результаты исследования экспериментальных данных в обобщенном виде представлены в таблицах 4.3, 4.4 и на рисунках 4.4 и 4.5.

Таблица 4.3 – Изменение стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn5Al с марганцем во времени выдержки, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Mn в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	45	60
0.001н HCl	-	1.066	1.064	1.058	1.049	1.043	1.035	1.027	1.027
	0.01	1.035	1.030	1.016	1.001	0.994	0.988	0.980	0.980
	0.05	1.027	1.022	1.008	0.987	0.980	0.973	0.970	0.970
	0.1	1.012	1.007	0.991	0.973	0.966	0.962	0.960	0.960
	0.5	1.004	0.997	0.981	0.965	0.959	0.953	0.950	0.950
0.03% NaCl	-	1.091	1.090	1.085	1.078	1.063	1.050	1.050	1.050
	0.01	1.075	1.072	1.060	1.040	1.035	1.022	1.022	1.022
	0.05	1.046	1.041	1.031	1.016	1.010	0.996	0.996	0.996
	0.1	1.026	1.022	1.010	0.992	0.983	0.975	0.975	0.975
	0.5	1.006	1.004	0.998	0.987	0.978	0.968	0.968	0.968
0.001н NaOH	-	1.066	1.064	1.058	1.049	1.043	1.035	1.030	1.030
	0.01	1.158	1.155	1.144	1.126	1.021	1.115	1.110	1.110
	0.05	1.150	1.146	1.128	1.110	1.105	1.098	1.095	1.095
	0.1	1.144	1.139	1.122	1.100	1.092	1.084	1.080	1.080
	0.5	1.130	1.122	1.101	1.080	1.075	1.069	1.067	1.067

Временная зависимость стационарного потенциала коррозии сплава Zn5Al с различным содержанием марганца, в кислых, щелочных и нейтральных средах различных комбинаций составов среды определялись в течение 1 часа. При исследовании всех групп сплавов отмечается сдвиг потенциала в положительную область, что подтверждает динамику формирования защитной оксидной плёнки, завершающуюся к 35-45 минутам от начала процесса (таблица 4.3).

Таблица 4.4 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного марганцем, в средах электролитов HCl, NaCl и NaOH

Добавки Cr в сплаве Zn5Al,	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1н NaOH	1.180	1.140
0.01		1.081	0.988		1.052	0.895		1.160	1.120
0.05		1.065	0.970		1.036	0.880		1.144	1.110
0.1		1.050	0.958		1.006	0.865		1.130	1.100
0.5		1.037	-		0.976	0.845		1.118	-
-	0.01н HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01н NaOH	1.150	1.050
0.01		1.037	0.962		1.038	0.880		1.128	1.031
0.05		1.028	0.950		1.017	0.860		1.116	1.020
0.1		1.016	0.937		0.995	0.840		1.100	1.010
0.5		1.000	0.920		0.965	0.821		1.080	1.000
-	0.001н HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001н NaOH	1.130	1.100
0.01		0.980	0.921		1.022	0.860		1.110	1.081
0.05		0.970	0.910		0.996	0.852		1.095	1.070
0.1		0.960	0.898		0.975	0.840		1.080	1.057
0.5		0.950	0.880		0.968	0.830		1.067	1.040

Представленные на рисунке 4.4 анодные ветви кривых поляризации сплава Zn5Al с марганцем, в нейтральной среде, свидетельствуют о смещении кривых (2-5) исследованных сплавов с добавками легирующего элемента в область положительных значений потенциала по сравнению с кривой (1) сплава Zn5Al, что свидетельствует об уменьшении растворения анодных сплавов.

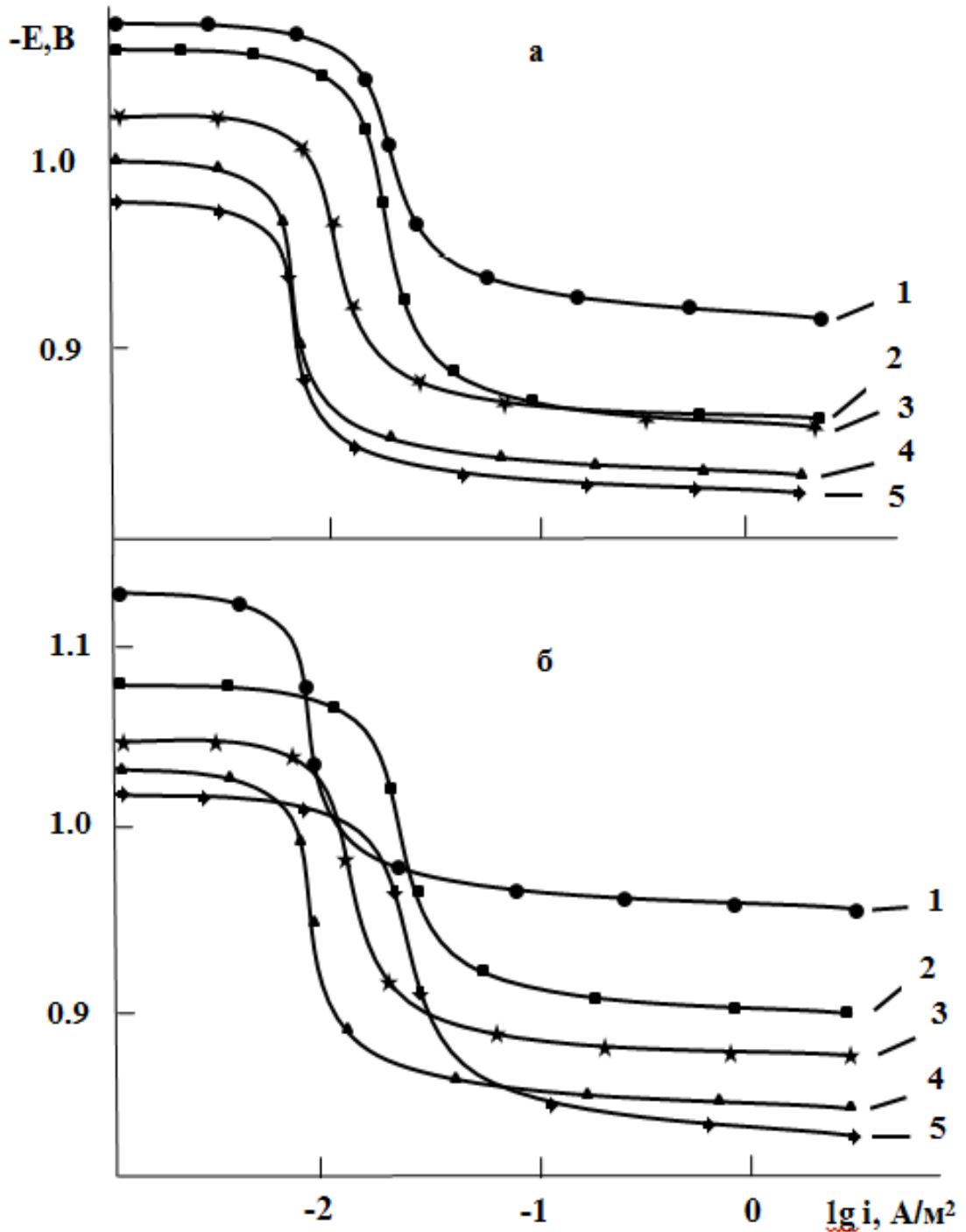


Рисунок 4.4 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек), сплава Zn5Al (1), содержащего марганца, мас.‰: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) в средах электролитов 0.03 (а) и 3%-ного (б) NaCl.

Плотность тока коррозии базового сплава Zn5Al в зависимости от концентрации хлорид-иона равна 0.102; 0.105 и 0.109 А/м², а у сплава с добавкой 0.05 мас.% марганца – 0.029; 0.047 и 0.052 А/м², соответственно в среде 0.03; 0.3 и 3% электролита NaCl. Отмечено, что сплавы, легированным марганцем, имеют более высокие значения анодной устойчивости по сравнению с базовым сплавом. Полученная зависимость хорошо согласована с изменениями скоростей коррозии сплава Zn5Al с различным содержанием марганца (рисунок 4.5).

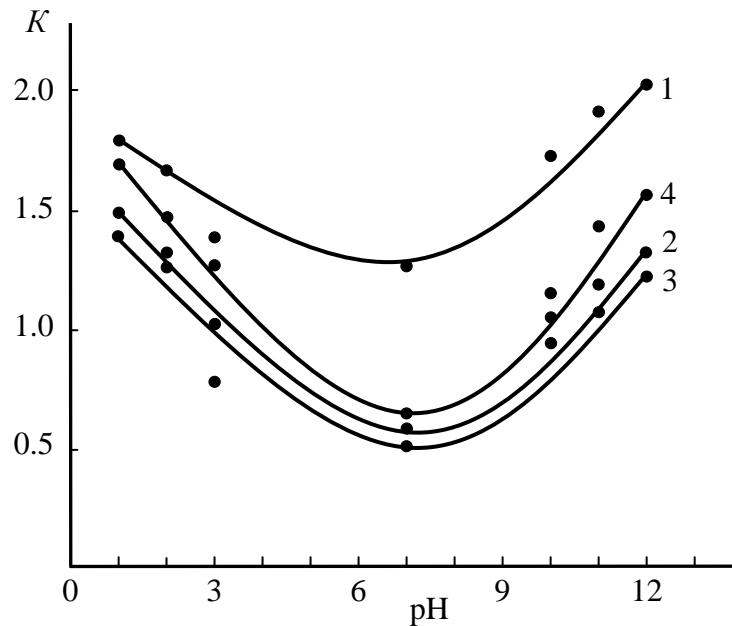


Рисунок 4.5 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.05 (3) и 0.1 (4) мас.% марганца от pH среды.

В целом, результаты потенциодинамические исследования влияние добавок марганца на анодное поведение сплава Zn5Al, в кислых, нейтральных и щелочных средах, в зависимости от pH среды, показывают, что легирование базового сплава Zn5Al марганцем в пределах 0.01-0.5 мас.% приводит к уменьшению скорость коррозии базового сплава в 1.5-3.0 раза. Наиболее оптимальные составы сплавов в плане разработки анодных защитных покрытий металлических материалов считается сплав Zn5Al, содержащий по 0.01 и 0.05 мас.% марганец.

4.4. Повышение анодной устойчивости сплава Zn5Al, легированием молибденом, в кислых, нейтральных и щелочных средах [129-131]

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава Zn5Al с различным содержанием молибдена проводили в щелочной 0.1н (pH=12), 0.01н (pH=11), 0.001н (pH=10) NaOH; нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой 0.1н (pH=1), 0.01н (pH=2) и 0.001н (pH=3) HCl средах. Химический состав сплавов и результаты исследования представлены в таблицах 4.5, 4.6 и на рисунках 4.6, 4.7.

Таблица 4.5 – Изменение стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn5Al с молибденом во времени выдержки, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Добавки Мо в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	45	60
0.1н HCl	-	1.123	1.122	1.117	1.110	1.107	1.102	1.102	1.102
	0.01	1.113	1.107	1.094	1.082	1.078	1.073	1.073	1.073
	0.05	1.099	1.094	1.085	1.071	1.067	1.058	1.058	1.058
	0.1	1.085	1.083	1.071	1.055	1.051	1.042	1.042	1.042
	0.5	1.070	1.065	1.053	1.040	1.037	1.030	1.030	1.030
3% NaCl	-	1.158	1.156	1.151	1.130	1.117	1.100	1.100	1.100
	0.01	1.008	1.006	0.998	0.990	0.987	0.980	0.980	0.980
	0.05	1.032	1.028	1.018	1.000	0.995	0.978	0.978	0.978
	0.1	1.013	1.012	1.006	0.998	0.995	0.988	0.988	0.988
	0.5	1.056	1.052	1.040	1.027	1.022	0.999	0.999	0.999
0.1н NaOH	-	1.245	1.237	1.217	1.197	1.191	1.180	1.180	1.180
	0.01	1.207	1.201	1.180	1.164	1.159	1.150	1.150	1.150
	0.05	1.196	1.190	1.175	1.150	1.145	1.134	1.134	1.134
	0.1	1.180	1.170	1.150	1.139	1.131	1.120	1.120	1.120
	0.5	1.170	1.164	1.144	1.125	1.119	1.110	1.110	1.110

Таблица 4.6 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного молибденом, в средах электролитов HCl, NaCl и NaOH

Добавки Mo в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Электролит	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1N HCl	1.102	1.015	3% NaCl	1.100	0.965	0.1N NaOH	1.180	1.140
0.01		1.073	0.980		0.980	0.940		1.150	1.110
0.05		1.058	0.963		0.978	0.915		1.134	1.100
0.1		1.042	0.950		0.988	0.895		1.120	1.093
0.5		1.030	-		0.999	0.880		1.110	-
-	0.01N HCl	1.060	0.985	0.3% NaCl	1.070	0.935	0.01N NaOH	1.150	1.050
0.01		1.030	0.954		0.970	0.905		1.120	1.026
0.05		1.020	0.943		0.966	0.880		1.110	1.014
0.1		1.010	0.930		0.955	0.860		1.090	1.000
0.5		0.991	0.919		0.930	0.845		1.072	0.992
-	0.001N HCl	1.027	0.950	0.03% NaCl	1.050	0.915	0.001N NaOH	1.130	1.100
0.01		0.971	0.914		0.950	0.875		1.100	1.073
0.05		0.962	0.902		0.924	0.850		1.090	1.060
0.1		0.950	0.890		0.922	0.835		1.071	1.050
0.5		0.941	0.870		0.925	0.800		1.060	1.032

Представленные в таблице 4.6 потенциалы питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) и свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного молибденом, в различных средах, показывают, что добавки молибдена в количестве от 0.01 до 0.5 мас.% в положительную сторону сдвигают стационарный потенциал коррозии сплава Zn5Al. Выявлено, что значения потенциала свободной коррозии сплава Zn5Al после одночасовой выдержки в электролите 0.3% NaCl составляет 1.070 В, а у легированного 0.5 мас.% молибденом сплава приобретает - 0.930 В.

Наблюдается, что анодные кривые (2-5) всех сплавов с добавками легирующего компонента смещены в область положительных значений потенциала по сравнению с кривой (1) базового сплава Zn5Al. Для сплава Zn5Al с концентрацией молибдена в диапазоне 0.01-0.5 мас.% анодные кривые 2-5 расположены левее кривых базового сплава, что свидетельствует об уменьшении анодной устойчивости данных сплавов (рисунок 4.6).

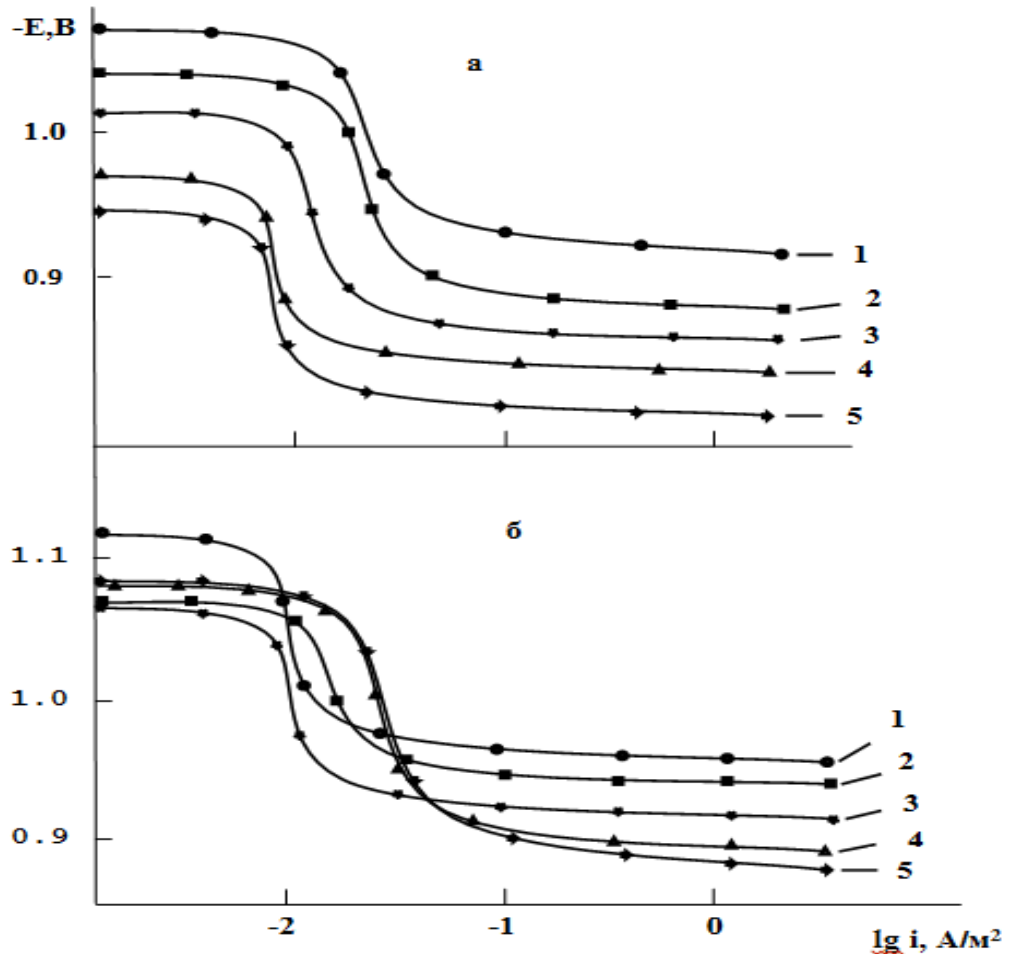


Рисунок 4.6 - Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2мВ/сек), сплава Zn5Al (1), содержащего молибдена, мас.‰: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) в средах электролитов 0.03 (а) и 3%-ного (б) NaCl.

Как видно, значение стационарного потенциала коррозии и питтингообразования сплава Zn5Al, имеющего различную концентрацию молибдена, в среде электролита NaCl ниже, чем у сплава Zn5Al, легированного молибденом, соответственно в щелочной и кислой средах электролитов NaOH и

НСl (таблица 4.6). Данная зависимость от количества добавок компонентов сплава и состава электролита отмечается при рассмотрении других электрохимических потенциалов и скорости коррозии.

На рисунке 4.7 представлены результаты исследования влияние добавок молибдена на изменение скорости коррозии сплава Zn5Al, в кислых, нейтральных и щелочных средах, при различных значениях рН среды. Плотность тока и скорость коррозии имеют наименьшие значения при легировании сплава Zn5Al молибденом (0.01÷0.5 мас.%), то есть по сравнению с исходным сплавом данные характеристики меньше в 2÷3 раза.

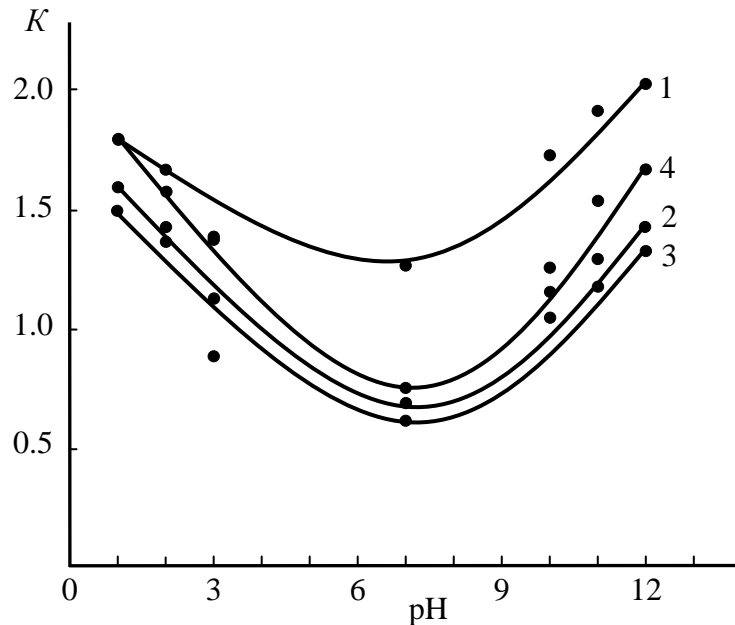


Рисунок 4.7 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn5Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.05 (3) и 0.1 (4) мас.% молибдена от рН среды.

В целом, как показывают результаты исследований, составы легированным молибденом (0.01-0.05 мас.%) сплавами, в плане создания анодного защитного покрытия стальных материалов, можно считать оптимальными, поскольку легирование базового сплава молибденом способствует повышению анодной устойчивости сплава Zn5Al.

4.5. Обсуждение результатов

В качестве примера в таблице 4.7 обобщены результаты, проведённые исследования в нейтральной среде. Потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn5Al с переходными металлами снижаются с ростом агрессивности среды (в данном случае под воздействием хлорид-иона), что показывает об уменьшении анодной устойчивости сплавов, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных агрессивных средах, но по абсолютной величине повышают анодную устойчивость сплава Zn5Al (таблицы 4.2, 4.4, 4.6).

Таблица 4.7 - Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в среде электролита NaCl

Электролит	Добавки Cr в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mn в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Добавки Mo в сплаве, мас. %	$-E_{\text{св.корр.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
3% NaCl	-	1.100	0.965	-	1.100	0.965	-	1.100	0.965
	0.01	1.090	0.930	0.01	1.052	0.895	0.01	0.980	0.940
	0.05	1.078	0.915	0.05	1.036	0.880	0.05	0.978	0.915
	0.1	1.068	0.890	0.1	1.006	0.865	0.1	0.988	0.895
	0.5	1.049	0.870	0.5	0.976	0.845	0.5	0.999	0.880
0.3% NaCl	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935	-	1.070	0.935
	0.01	1.058	0.910	0.01	1.038	0.880	0.01	0.970	0.905
	0.05	1.044	0.890	0.05	1.017	0.860	0.05	0.966	0.880
	0.1	1.028	0.875	0.1	0.995	0.840	0.1	0.955	0.860
	0.5	1.008	0.860	0.5	0.965	0.821	0.5	0.930	0.845
0.03% NaCl	-	1.050	0.915	-	1.050	0.915	-	1.050	0.915
	0.01	1.024	0.870	0.01	1.022	0.860	0.01	0.950	0.875
	0.05	1.016	0.860	0.05	0.996	0.852	0.05	0.924	0.850
	0.1	0.999	0.850	0.1	0.975	0.840	0.1	0.922	0.835
	0.5	0.985	0.840	0.5	0.968	0.830	0.5	0.925	0.800

Механизмом питтинговой коррозии исследованных сплавов является нарушение при достижении потенциала пробоя пассивного состояния и дальнейшая коррозия в отдельно взятых точках, которая поддерживается автокаталитически в ходе изменения в вершине питтинга коррозионной среды.

Растворения анодной устойчивости сплавных защитных покрытий зависит от времени, чем больше время, тем ниже скорость анодного растворения. Данная зависимость обусловлена образованием вторичных малорастворимых продуктов коррозии, препятствующих взаимодействию агрессивной среды с участками сплава-покрытия, подвергнутого коррозии.

Химический состав оказывает наиболее существенное влияние на питтингостойкость анодных сплавов, что подтверждено результатами нашего исследования при сравнении легированного переходными металлами (Cr, Mn, Mo) сплава Zn5Al. Для всех рассмотренных нами легирующих элементов имеется конкретная область концентраций, в рамках которой на питтингостойкость анодного сплава наиболее сильное влияние оказывает легирование.

Микроструктуры исследованных сплавов при увеличении $\times 500$ сняты на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100. Отмечается, что на структуру исходного сплава Zn5Al оказывают модифицирующее влияние добавки хрома, то есть отмечено уменьшение размера зёрен твердых растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) с ростом содержания хрома, а также наблюдается и его глобуляризация (рисунок 4.8 a, b, c).

Механизм действия молибдена одинаков для сплава Zn5Al, содержащего по 0.05 и 0.1 мас.% молибдена, то есть малые добавки молибдена при растворении не образуют новые фазы, а выполняют роль модификатора структуры, значительно глобуляризуя и измельчая сплав (рисунок 4.8 a, f, g).

При сравнении цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, обработанный хромом, марганцем и молибденом, видно, что сплавам с хромом и марганцем характерна более мелкая и шаровидная структура, чем сплавам с молибденом (рисунок 4.8). Можно сделать вывод, что хром для указанных групп сплавов является более эффективным модификатором, чем марганец и молибден.

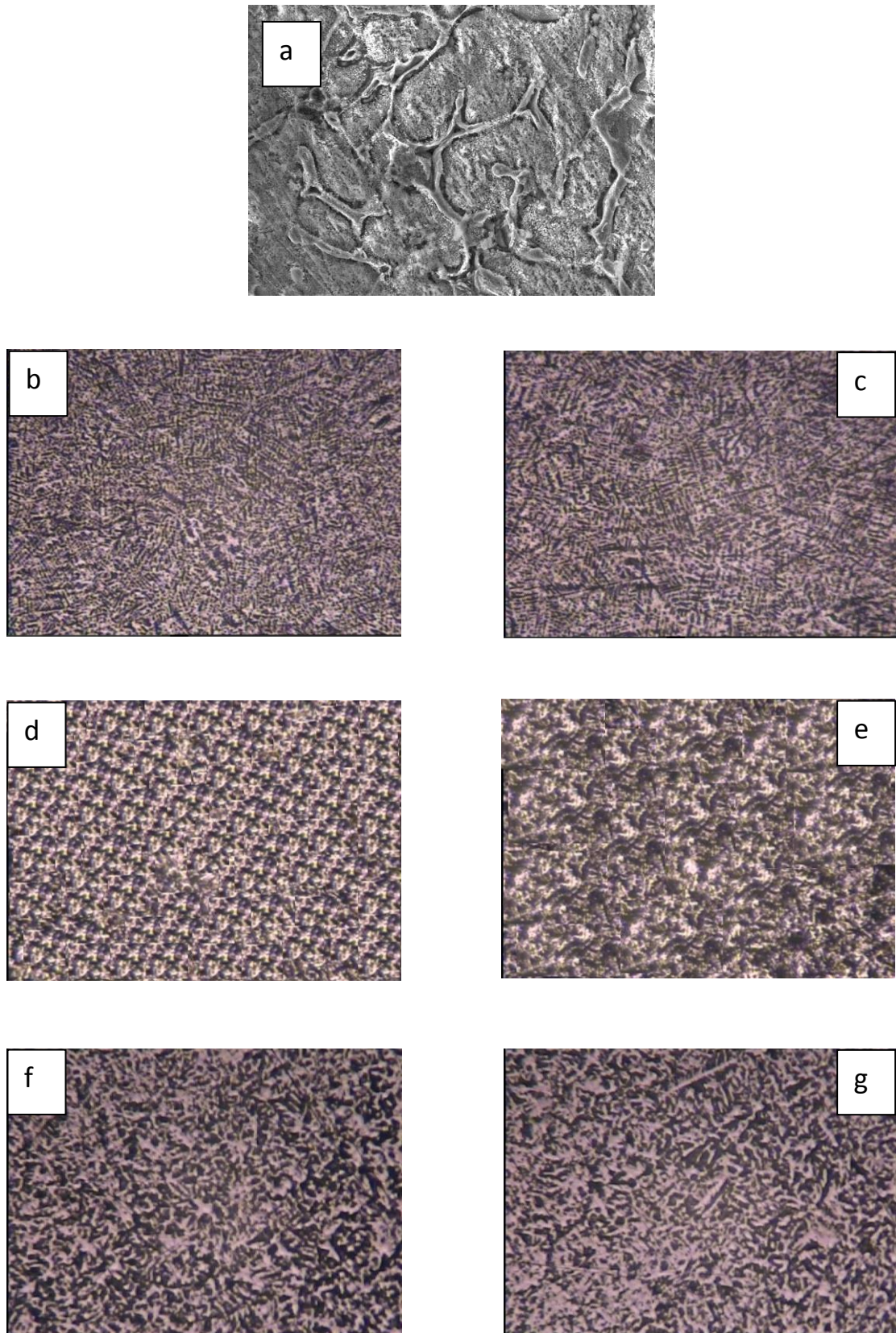


Рисунок 4.8 - Микроструктуры (x500) сплава Zn5Al (a), содержащего по 0.05 (b, d, f) и 0.1 (c, e, g) мас.% хром (b, c), марганец (d, e) и молибден (f, g).

На рисунке 4.9 представлены результаты сравнительного анализа зависимости скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания хрома, марганца и молибдена, в различных средах от pH среды. Видно, что добавки легирующего компонента снижают скорости коррозии сплава Zn5Al, во всех исследованных средах.

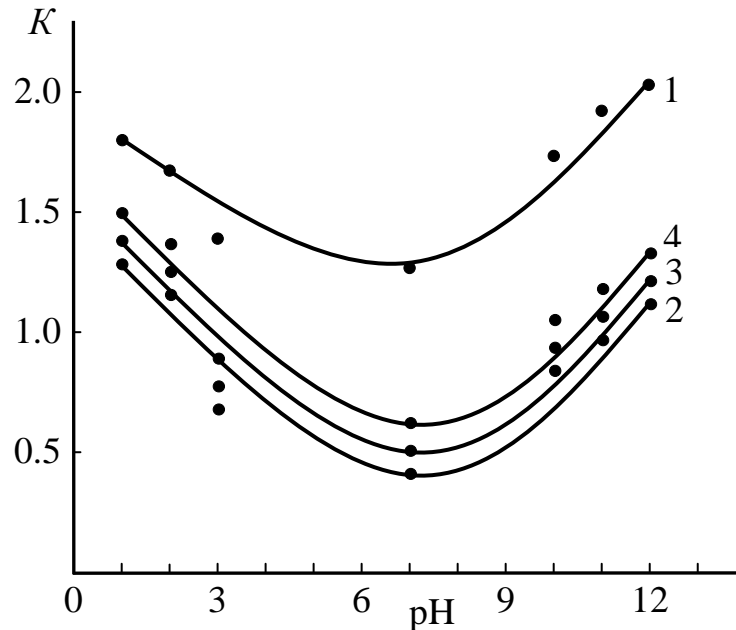


Рисунок 4.9 - Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3} (\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1})$ сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05 мас.% хрома (2), марганца (3) и молибдена (4) от pH среды.

В целом, из результатов проведенных исследований можно сделать вывод, что исследования анодного поведения сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом, в щелочной 0.001н (pH=10) NaOH, нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и кислой 0.001н (pH=3) HCl средах показывают повышения анодной устойчивости сплава Zn5Al с оптимальной концентрацией легирующих компонентов по 0.01 и 0.05 мас.% (Cr, Mn, Mo). Скорость коррозии данных сплавов в 2–3 раза ниже, чем исходного сплава Zn5Al и их можно рекомендовать в качестве защитных покрытий для металлических изделий, работающих в различных агрессивных средах.

ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» изучена температурная зависимость удельной теплоёмкости сплава Zn5Al, легированного хромом, марганцем и молибденом. Используя значение удельной теплоёмкости сплавов, рассчитаны их термодинамические функции: энтальпия, энтропия и энергия Гиббса. Установлено, что с повышением содержания легирующего компонента (Cr, Mn, Mo) и ростом температуры удельная теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплава Zn5Al увеличиваются, а значения энергии Гиббса при этом уменьшается.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Выявлено, что сплав Zn5Al с марганцем имеет минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплав Zn5Al, легированный хромом - максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления; сплав Zn5Al с молибденом занимает промежуточное положение. Установлено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость сплава Zn5Al.

3. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления сплава Zn5Al, содержащего хром, марганец и молибден и их роль в механизме процесса окисления. Определено, что при окислении сплавов образуются оксиды ZnO, Al₂O₃, CrO₃, Mn₂O₃, MoO₃, ZnO·Cr₂O₃ и ZnO·MoO₃.

4. Потенциодинамическим исследованием анодного поведения сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом в кислых (0.001н HCl (pH=3)), нейтральных (0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7)) и щелочных (0.001н (pH=10) NaOH) средах. Показано возможность повышения анодной устойчивости сплава Zn5Al при легировании его хромом, марганцем и молибденом до 0.05 мас.% (скорость коррозии уменьшается в 2-3 раза). Составы разработанных в качестве анодных защитных покрытий сплавов защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан ТЖ № 793 и 992.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков.– М.: Цветметинформация, 1977.– 51 с.
2. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский.– М.: Metallurgia, 1986.– 247 с.
3. Свойства элементов: справочник / Под ред. М.Е. Дрица.– М.: Metallurgia, 1985.– 671 с.
4. Тонков, Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении / Е.Ю. Тонков.– М.: Наука, 1979.– 192 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушкова.– М.: Наука, 1982.– 559 с.
6. Зиновьев, В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справочник / В.Е. Зиновьев.– М.: Metallurgia, 1989.– 384 с.
7. Гулов, Б.Н. Теплофизические свойства особоочищенного алюминия и его сплавов с кремнием, медью и некоторыми редкоземельными металлами: автореф. дис. ... канд. физ.- мат. наук / Гулов Бобомурод Нурович.– Душанбе, 2015.– 25 с.
8. Низомов, З. Исследование удельной теплоемкости алюминия, меди и цинка методом охлаждения и сравнение с теорией Дебая / З. Низомов, Б.Н. Гулов, Р.Х. Саидов, З. Авезов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». ТГУ им. М.С. Осими, 2010.– С. 188-191.
9. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 510, МПКG01K17/08.
Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / З. Низомов, Б. Гулов, Р. Саидов, З.Р. Обидов, Ф. Мирзоев, З. Авезов, Н. Иброхимов / №1100659; заявл. 03.10.11; опубл. 12.04.12, Бюл. 72, 2012.- 3 с.
10. Таблица физических величин: справочник / Под ред. И.К. Кикорина. – М.: Атомиздат, 1976.– 1006 с.
11. Кожевников, И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах /И.Г.Кожевников, Л.А.Новицкий.– М.: Машиностроение, 1982.– 328 с.

12. Беляев, А.И. Металловедение алюминия и его сплавов: справочник / А.И. Беляев, О.С. Бочвар, Н.Н. Буйнов и др.; 2-е изд.– Под ред. акад. И.Н. Фридляндера.– М.: Металлургия, 1983.– 280 с.
13. Амонова, А.В. Физико-химические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Амонова Азиза Валиевна. – Душанбе, 2016. – 156 с.
14. Томашов, И.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / И.Д. Томашов, Г.Л. Чернова.– М.: Металлургия, 1973.– 232 с.
15. Строкана, Б.В. Коррозионная стойкость оборудования химических производств / Б.В. Строкана, А.М. Сухотина.– Л.: Химия, 1987.– 280 с.
16. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева.– М.: Химия.– 1975.– 816 с.
17. Шиврин, Г.Н. Металлургия свинца и цинка / Г.Н. Шиврин.– М.: Металлургия, 1982.– 352с.
18. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов.– М.: Металлургия, 1982.- 352 с.
19. Клячко, Ю.А. Прогрессивная технология приборостроения / Ю.А. Клячко, Л.Л. Кунин.– М.: Машгаз., 1983.– 260 с.
20. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников.– М.: Металлургия, 1976.– 301 с.
21. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn_5Al_1 , легированного стронцием /Д.Н.Алиев, Н.И.Ганиева, З.Р. Обидов // Матер. Межд. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения. Химико-металлург. институт им. Ж. Абишева.– 2011.– С. 160-162.
22. Ганиев, И.Н. Окисление сплава Zn_5Al_1 , легированного барием, кислородом газовой фазы / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2011.– Т.54.– № 5.– С. 381-385.
23. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплавов Zn_5Al_1 и $Zn_{55}Al_1$, легированных бериллием / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2011.– Т.54.– № 6.– С. 489-492.

24. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан».– Душанбе, 2012.– С. 8-9.
25. Амонова, А.В. Влияния иттрия на кинетику окисления сплава Zn5Al / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др.// Матер. Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания».– Таджикский Государственный педаг. универс. им. С. Айни.– 2012.– С. 20-24.
26. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан.– 2012.– № 3(48).– С. 92-97.
27. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2012.– Т.55.– № 5.– С. 403-406.
28. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных стронцием / З.Р. Обидов // Физикохимия поверхности и защита материалов.– 2012.– Т. 48.– № 3.– С. 305-308.
29. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Журнал физической химии.– 2013.– Т.87.– № 4.– С. 717-719.
30. Obidov, Z.R. Effect of scandium doping on the oxidation resistance of Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Physical Chemistry A.– 2013.– Vol. 87.– No. 4.– P. 702-703.
31. Алиев, Д.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Вестник технолог. университет Таджикистана.– 2014.– Т.1(22).– С. 8-11.
32. Алиханова, С.Д. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Zn55Al / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Сбор. мат. Межд. научно-практ. конф. посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн З. Рази. Институт химии АН Республики Таджикистан.– Душанбе, 2015.– С. 64-66.

33. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. – 334 с.
34. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.– 156 с.
35. Торопов, Н.А. Диаграмма состояния силикатных систем (двойные окисные системы): справочник / Н.А. Торопов, В.П., Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева и др.– Л.: Наука, 1969.– 337 с.
36. Барзаковский, В.П. Диаграмма состояния силикатных систем (тройные окисные системы): справочник / В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, А.И. Бойкова, Н.Н. Курцева.– Л.: Наука, 1974.– 514 с.
37. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ.– под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Metallургия, 1976.– 200 с.
38. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 199, МПК С22С 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, С.Дж. Алиханова / №0800256; заявл. 11.11.08; опубл. 24.12.08, Бюл. 53, 2009.– 2 с.
39. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 276, МПК С22С 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №0900343; заявл. 19.05.09; опубл. 02.12.09, Бюл. 56, 2009.– 2 с.
40. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 309, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000422; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.
41. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 310, МПК С22С 18/00; 18/04.
Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000423; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.

42. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 317, МПК C22C 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева / №1000427; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
43. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 318, МПК C22C 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев, Р.Н. Амини / №1000428; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
44. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 319, МПК C22C 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.И. Ганиева / №1000429; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.
45. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 422, МПК C22C 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, А. Сафаров, М. Джураева / №1100559; заявл. 09.02.11; опубл. 18.05.11, Бюл. 62, 2011.– 2 с.
46. Патент Исламской Республики Иран № IR 27467. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев / Приоритет изобретения от 18.12.2014г.
47. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия Zn_5Al в среде $NaCl$ / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2008.– Т.51.– № 9.– С. 691-695.
48. Обидов, З.Р. Потенциодинамическое исследование цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, в среде электролита $NaCl$ / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Мат. VI Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения». Институт химии Республики Таджикистан.– 2009.– С. 150-152.
49. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии».– ТТУ им. М.С. Осими.– 2009.– С. 133-135.

50. Алиев, Д.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного кальцием, в среде электролита NaCl / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 2009.– № 1(134).– С. 55-58.
51. Амини, Р.Н. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl / Р.Н.Амини, И.Н.Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Известия АН Республики Таджикистан.– 2009.– № 4(137).– С. 78-82.
52. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием/ З.Р. Обидов, А.В.Амонова, Н.М.Муллоева, И.Ганиев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Инновационные технологии в науке и технике». Технологический университет Таджикистана.– 2010.– С. 71-74.
53. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования».– ТТУ им. М.С. Осими.– 2010.– С. 138-140.
54. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Mat. 17th International Conf. on Solid Compounds of Transition Elements.– Annecy. France.– 2010.– P. 78.
55. Obidov, Z.R. Anodic behavior of Zn5Al and Zn55Al alloys alloyed with calcium in NaCl solutions / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, Dzh.N. Aliev, N.I. Ganieva // Russian Journal of Applied Chemistry.– 2010.– Vol. 83.– No. 6.– P. 1015-1018.
56. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– № 2.– С. 131-134.
57. Амонова, А.В. Влияние добавок скандия на анодное поведение сплава Zn5Al в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета.– 2010.– № 1(9).– С. 40-43.
58. Амонова, А.В. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного эрбием / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, А.Б. Бадалов и др. // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2010.– Т.53.– № 6.– С. 486-489.
59. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al,

- легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И. Ганиев, др. // Докл. АН Респ. Таджикистан.– 2010.– Т.53.– №7.– С.557-560.
60. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита $NaCl$ / А.В. Амонова, З.Р. Обидов, И. Ганиев, др. // Известия АН Респ. Таджикистан.– 2010.– № 3(140).– С.91-95.
61. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированного церием, в среде электролита // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 2010.– № 3(140).– С. 96-100.
62. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов Zn_5Al , $Zn_{55}Al$, легированных кальцием, в растворах $NaCl$ / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева // Журнал прикладной химии.– 2010.– Т.83.– № 6.– С. 692-695.
63. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Матер. Межд. науч.- практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения.– Караганда. Казахстан. – 2011.– С. 178-180.
64. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Д. Джайлоев, И. Ганиев / Матер. Респ. научно-практ. конф. «Академик М. Осими и развития образования».– ТТУ им. М.С. Осими.– 2011.– С. 256-259.
65. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита $NaCl$ / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.Муллоева, С.Комилзод // Мат. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии».– Таджикский национал. универ.– 2011.– С. 54-55.
66. Амонова, А.В. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-цинковых сплавов, легированных иттрием / А.В. Амонова, С.Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов //Мат. Респ. науч. практ. конф. «Пути инновационного совершенствования обучения технологических дисциплин в учебных заведениях».– ТГПУ им. С.Айни.– 2011.– С. 118-120.
67. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn_5Al , легированных скандием, в

- кислых, нейтральных и щелочных средах / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. IV Респуб. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин». – Горно-металлургический институт Таджикистана. – Чкаловск. – 2011. – С. 69-70.
68. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука». – Ком. молодежи, спорта и туризма при правительстве Респуб. Таджикистан – 2011. – С. 376-379.
69. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава $Zn_{55}Al$, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – Караганда. Казахстан. – 2011. – С. 168-171.
70. Обидов, З.Р. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. мат. IV Межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». – Днепропетровск. Украина. – 2011. – С. 171-177.
71. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплавов систем $Zn_{55}Al-Mg$ и $Zn_{55}Al-Mg$, в нейтральной среде $NaCl$ / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сбор. матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Восточное партнерство». Прага. – 2011. – Т.6. – С. 12-17.
72. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic $Zn-55Al$ with additive beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // Mater. International conf. on «Euromat-2011». – Montpellier. France. – 2011. – P. 823.
73. Алиев, Д.Н. О влиянии щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых покрытий / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник Таджикского технического университета. – 2011. – № 2(14). – С. 14-17.
74. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплавов систем $Zn_{55}Al-Be$ и $Zn_{55}Al-Be$, в нейтральной среде $NaCl$ / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов //

Современный научный вестник.– 2011.– № 13(109).– С. 98-104.

75. Амини, Р.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием: монография / Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 178 с.
75. Obidov, Z.R. Anodic behavior and oxidation of strontium-doped Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.– 2012.– Vol. 48.– No. 3.– P. 352-355.
76. Amini, R.N. Potentiodynamical research of Zn-Al-Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology.– 2012.– Vol. 2.– No. 2.– P. 110-114.
77. Amini, R.N. Anodic behavior of Zn-Al-Be alloys in the NaCl solution and the influence of Be on structure /R.N.Amini, Z.R. Obidov, I.N.Ganiev, R.B.Mohamad// Journ. of Surf. Eng. Mat. and Adv. Tech.– 2012.– Vol. 2.– No. 2.– P. 127-131.
78. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия.– 2013.– № 2.– С. 247-254.
79. Obidov, Z.R. Influence of the pH of the medium on the anodic behavior of scandium – doped Zn55Al alloy / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Non-Ferrous Metals.– 2013.– Vol. 54.– No. 3.– P. 234-238.
80. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы: монография / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing.– 2014.– 100 с.
81. Amini, R.N. Galfan I and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Irani, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental Journal of Chemistry.– 2014.– Vol. 30.– No. 3.– P. 969-973.
82. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. мат. Всеросс. межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону».– ТюмГНГУ.– 2015.– Т. 3.– С. 65-68.

83. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.– 288 с.
84. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков.– М.: Машиностроение, 1975.– 312 с.
85. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников.– М.: Машиностроение, 1979.– 296 с.
86. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев.– М.: Химия, 1979.– 351 с.
87. Герасименко, А.А. // Технологии в электронной промышленности.– 2010.– № 7.– С. 33.
88. Атрашкова, В.В. // Защита металлов / В.В. Атрашкова, В.К. Атрашков, А.А. Герасименко.– 1995.– Т. 31.– № 3.– С. 67.
89. Руководство по горячему цинкованию / Пер. с нем.– под. ред. М.Н. Огинского.– М.: Металлургия, 1975.– 376 с.
90. Горбунов, Н.С. Диффузионные цинковые покрытия / Н.С. Горбунов.– М.: Металлургия, 1972.– 247 с.
91. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова, С.Н. Федосов.– М.: Машиностроение, 1976.– 367 с.
92. Труфанова, А.И. Защита металлов от разрушений / А.И. Труфанова, С.А. Хлебникова.– Тула: Приокск. кн. изд., 1981.– 88 с.
93. Ройх, И.Л. Защитные вакуумные покрытия на стали / И.Л. Ройх, Л.Н. Колтунова.– М.: Машиностроение, 1971.– 280 с.
94. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; в 2 кн.– пер. с англ.– М.: Мир, 1984.– 303 с.
95. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 877, МПК С22С 21/00.
Установка для определение теплоёмкости и теплопроводности твердых тел / заявитель и патентообладатели: И.Н. Ганиев, Х.Х. Муминов, Н.И. Ганиева, Ф.Р. Одинаев, Н.Ф. Иброхимов и др. / Приоритет изобретения от 20.04.2017г.

96. Рахимов, Ф.А. Влияние хрома на удельную теплоемкость и изменений термодинамических функций сплава Zn_5Al / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Э. Отаджонов // Вестник СибГИУ. – 2019.– С.
97. Рахимов, Ф.А. Теплоёмкость сплава Zn_5Al , легированного хромом / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, П.Р. Иброхимов // Матер. респ. научно-практической конференции «Роль естественно-математических и общетехнических наук в подготовке инженеров для горно-металлургической отрасли». Горно-металлургический институт Таджикистана.– 2019.– С.
98. Рахимов, Ф.А. Температурная зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций сплава Zn_5Al , легированного марганцем / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук.– 2019.– С.
99. Рахимов, Ф.А. Теплоёмкость сплава Zn_5Al , легированного марганцем / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.У. Нематуллоев // Матер. респ. научно-практической конференции «Роль естественно-математических и общетехнических наук в подготовке инженеров для горно-металлургической отрасли». Горно-металлургический институт Таджикистана.– 2019.– С.
100. Рахимов, Ф.А. Теплоёмкость сплава Zn_5Al , легированного молибденом / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Дж.Х. Джайлоев // Матер. респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы дифференциальных уравнений, математического анализа, алгебры и теории чисел и их приложения». Российско-Таджикский (Славянский) университет.– 2019.– С. 267-270.
101. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер.– М.: Metallurgia, 1987.– 184 с.
102. Самсонов, Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов и др.– М.: Metallurgia, 1974.– 472 с.
103. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс.– М.: Metallurgia, 1975.– 365 с.
104. Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов.– М.: Наука, 1979.– 116 с.

105. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов.– Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986.– 200 с.
106. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин.– М.: Гос. Изд. физ.- мат. литературы, 1979.– 863 с.
107. Ушанский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Ушанский и др.– М.: Металлургия, 1982.– 632 с.
108. Рахимов, Ф.А. Кинетика окисления сплава Zn_5Al , легированного хромом, в твёрдом состоянии / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан.– 2018.– Т. 61.– № 9-10.– С. 783-787.
109. Рахимов, Ф.А. Кинетика окисления сплава Zn_5Al , легированного молибденом, в твёрдом состоянии / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ш.А. Назаров// Матер. респ. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы индустриализации Республики Таджикистан: проблемы и стратегии». Технологического университета Таджикистана.– 2019.– Ч. 1.– С. 42-48.
110. 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.
111. 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.
112. Сафарова, Ф.Р. Кинетика окисления сплава Zn_5Al , легированного галлием, в твёрдом состоянии / Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 3. – С. 258-264.
113. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава $Zn+0.5\% Al$, легированного индием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, И. Латипов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017.– № 4(169). – С. 90-98.

114. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 165-171.
115. Шлугер, М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов.– М.: Metallurgia, 1981.– 216 с.
116. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук.– М.: Metallurgia, 1976.– 472 с.
117. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со шведск.– под ред. Я.М. Колотыркина.– М.: Metallurgia, 1991.– 158 с.
118. Кеше, Г. Коррозия металлов / Г. Кеше.– М.: Metallurgia, 1984.– 400 с.
119. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов.– М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.– 336 с.
120. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин.– М.: Metallurgia, 1986.– 640 с.
121. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин; под ред. Акад. Я.М. Колотыркина.– Л.: Химия, 1972.– 240 с.
122. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов.– Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011.– 208 с.
123. Обидов, З.Р. Коррозия сплава Al+2.18% Fe, легированного галлием / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов, Н.И. Ганиева // Физикохимия поверхности и защита материалов.– 2011.– Т. 47.– № 5.– С. 541-544.
124. Колотыркина, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина.– М.: Metallurgia, 1985.– 88 с.
125. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 793, МПК C22C 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / заявитель и патентообладатели: З.Р. Обидов, Ф.Р. Рахимов, Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева / заявка №1601022; заявл. 31.03.2016; опубл. 12.10.2016.

126. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 992, МПК C22C 21/00.
Цинк-алюминиевый сплав / заявитель и патентообладатели: И.Н. Ганиев,
З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов, Э.Р. Сиродждинов, В.Д. Абулхаев др. / заявка
№1901276; заявл. 29.01.2019; опубл. 03.05.2019.
127. Рахимов, Ф.А. Влияния марганца и молибдена на потенциал коррозии сплава
Zn5Al, в нейтральной среде / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов //
Вестник современных исследований.– 2017.– № 7-1 (10).– С. 170-175.
128. Рахимов, Ф.А. Влияния марганца на потенциал свободной коррозии сплава
Zn5Al, в среде электролита NaCl / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов //
Сб. матер. межд. науч.-практ. конф. «Технологии XXI века: проблемы и
перспективы».– Кемерово.– 2017.– С. 22-30.
129. Рахимов, Ф.А. Влияния молибдена на коррозионно-электрохимическое
свойства сплава Zn5Al, в нейтральной среде / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев,
З.Р. Обидов, Т.М. Умарова, В.Д. Абулхаев // Известия АН Республики
Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук.– 2017.– № 3 (168).–
С. 70-75.
130. Рахимов, Ф.А. Влияния молибдена на потенциал свободной коррозии сплава
Zn5Al, в среде электролита NaCl / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов,
Дж.Х. Джайлоев // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения
химической науки за 25 лет государственной независимости Республики
Таджикистан», посв. 70-летию образования Института химии. Институт
химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.– 2016.– С. 152-154.
131. Рахимов, Ф.А. Потенциодинамическое исследование сплава Zn5Al,
легированного молибденом, в среде электролита NaCl / Ф.А. Рахимов,
И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. статей II Межд. науч.-практ. конф.
«Инновационные технологии в науке и образовании». Пенза.- 2017.- С. 53-56.

ПРИЛОЖЕНИЕ**РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН****ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО****МАЛЫЙ ПАТЕНТ****№ TJ 793****на изобретение*****ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ***Патентообладатель **Обидов З.Р., Рахимов Ф.А., Сафарова Ф.Р., Одинаева Н.Б.**Страна **Республика Таджикистан**Автор (ы) **Обидов З.Р., Рахимов Ф.А., Сафарова Ф.Р., Одинаева Н.Б.**Приоритет изобретения **31.03.2016**Дата подачи заявки **31.03.2016**Заявка № **1601022**Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан**12 октября 2016**Малый
патент действителен с **31 марта 2016**г. по **31 марта 2026**



Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(19) **TJ** (11) **793**
(51) **МПК C22 C18/04**

(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1601022

(22) 31.03.2016

(46) Бюл. 122, 2016

(71) Обидов З.Р.(ТJ); Рахимов Ф.А. (ТJ);

Сафарова Ф.Р. (ТJ); Одинаева Н.Б. (ТJ);

(72) Обидов З.Р.(ТJ); Рахимов Ф.А. (ТJ);

Сафарова Ф.Р. (ТJ); Одинаева Н.Б. (ТJ);

(73) Обидов З.Р.(ТJ); Рахимов Ф.А. (ТJ);

Сафарова Ф.Р. (ТJ); Одинаева Н.Б. (ТJ);

(54) **Цинк-алюминиевый сплав**(56) 1. Патент РФ. Сплава на основе алюминия,
1996, № 20311752. Нисин сэйко тэхно, Nischin steel techn. Rept.,
1984, №50, 31-34.(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым
сплавам, предназначенным в качестве противокор-
розионного покрытия для защиты от коррозии
стальных конструкций, изделий и сооружений.Цель изобретения – улучшение коррозионной
стойкости сплава-покрытия, что достигается до-
полнительным введением в сплав молибдена.
Сплав на основе цинка содержит, мас.-%: алюми-
ний 5.0-55.0; молибден 0.005-0.5; цинк – осталь-
ное. Скорость коррозии сплава – 0.04-0.12 г/м²·ч.

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Рахимов Ф.А.**

Является автором изобретения **ЦИНК - АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ**

На изобретение выдан малый патент №ТJ **992**

Патентообладатель **Институт химии имени В.И. Никитина Академии наук
Республики Таджикистан**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Сиродждинов Э.Н., Абдулхаев В.Дж.,
Шамсиддинов А.Дж., Идиев И.Ш.**

Приоритет изобретения **29.01.2019**

Дата подачи заявления **29.01.2019**

Заявление № **1901276**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Республики Таджикистан **3 мая 2019**

Малый действителен с **29 января 2019** г. по **29 января 2029** г.
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





Республика Таджикистан

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО(19) **TJ** (11) **992**
(51) **МПК C22 C18/04**

(12) Описание изобретения К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

(21) 1901276

(22) 29.01.2019

(46) Бюл. 148, 2018

(71) Институт химии имени В.И. Никитина
Академии наук Республики Таджикистан (TJ)(72) Ганиев И.Н. (TJ); Рахмонов Ф.А. (TJ);
Обидов З.Р. (TJ); Сироджидинов Э.Н. (TJ);Абдуллоев Н.Дж. (TJ); Шамсиддинов А.Дж. (TJ);
Идиев И.Ш. (TJ)(73) Институт химии имени В.И. Никитина
Академии наук Республики Таджикистан (TJ).

(54) Цинк-алюминиевый сплав

(56) 1. Патент РФ. Сплав на основе цинка. 1986. №
14001132. Нисин сайко титсо. Nishin steel techn. Rep.,
1984, №50, 31-34.3. Миндальфо Д.Ф. Структура и свойства алюми-
ниевых сплавов / Пер. с англ. – под общ. ред. И.Н.
Фридляндера. – М. Металлургия, 1979. – 604 с.(57) Изобретение относится к цинк-алюминиевым
сплавам, предназначенным в качестве противокор-
розионного покрытия для защиты от коррозии
стальных сооружений.Целью изобретения – улучшить противокор-
розионной стойкости сплава-покрытия, что
достигается дополнительным введением в сплав
хром. Сплав на основе цинка содержит, мас.%:
алюминий 5,0-55; хром – 0,005-0,5; цинк –
остальное. Скорость коррозии сплава – 0,10-0,20
г/м²·ч.