

На правах рукописи



ОБИДОВ Зиёдулло Рахматович

**КОРРОЗИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ
СПЛАВОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Душанбе – 2017

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

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

Официальные оппоненты:

- 1. Новоженев Владимир Антонович** – доктор химических наук, профессор кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета;
- 2. Назаров Холмурод Марипович** – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан;
- 3. Саидов Джамшед Хамрокулович** – доктор технических наук, доцент, и.о. профессор кафедры производство материалов, технология и организация строительства Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.

Ведущая организация: Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан

Защита состоится 26 октября 2017 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6Д.КОА-007 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

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

Автореферат разослан «___» _____ 2017 года

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



Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении. Причиной, определяющей «время жизни» сплавов, являются продукты их химических и электрохимических реакций с компонентами окружающей среды. Потребность понимать и предсказывать эти процессы взаимодействия сплавов представляет огромный научный и практический интерес. Мировые потери металлов от коррозии велики и составляют более 20 млн. т/год. Многообразие и сложность химических и электрохимических процессов, протекающих в многокомпонентных металлических системах при контакте с окружающей средой, не позволяют говорить о законченной термодинамической и кинетической теории процессов.

Черная сталь – основа промышленности, к сожалению, подвержена коррозии, поэтому надежная защита от неё является одним из эффективных путей снижения потерь металла. По оценкам, каждые 90 секунд в мире одна тонна стали превращается в ржавчину. Надежная защита от коррозии металлических конструкций должна обеспечивать их долговечную и безопасную эксплуатацию и не требовать при этом периодического повторения.

В последнее время на рынке все чаще стали появляться стальные конструкции с гальфановыми покрытиями, представляющими собой сплавы цинка с 5 и 55 мас% алюминия (Гальфан I и II, соответственно). Покрытия наносятся для анодной защиты стали, и повышение их коррозионной стойкости достигается легированием третьим элементом. В частности, в литературе показано положительное влияние щелочноземельных металлов на коррозионную устойчивость указанных сплавов. Определяющим является компромисс между низкой поляризацией покрытия в области повреждения (что и определяет защиту стали) и его коррозионной стойкостью вдали от этой зоны.

В настоящей работе обобщены результаты исследования автора, посвященные исследованию влияния добавок РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы на теплофизические, термодинамические, кинетические и анодные свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, предназначенных в качестве анодных защитных покрытий стальных конструкций, изделий и сооружений.

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

Исходные материалы, синтез сплавов и методы исследования

В качестве исходных материалов использовали цинк и магний металлический марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатур с РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы (2 мас.% Sc и Be, 7 мас.% Y и 10 мас.% Ce, Pr, Nd, Er, Ca, Sr, Ba). Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Из указанных металлов были получены сплавы в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650–750°C. После выдержки

до 30 мин при нужной температуре, расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Перед исследованием образцы сплавов очищали от образующегося оксида. Химический состав указанных сплавов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Для изучения коррозионно-электрохимических свойств и физикохимии полученных сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), использовали следующие современные методы исследования и приборы:

- методы микроструктурного и микрорентгеноспектрального анализа элементного состава синтезированных сплавов на приборе SEM (в Открытом университете г.Маджлиси Исфахана Исламской Республике Иран);
- потенциостатический метод исследования анодных характеристик сплавов в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50.1.1;
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления сплавов в твердом состоянии;
- метод рентгенофазового анализа продуктов окисления исследованных сплавов;
- исследование теплофизических характеристик сплавов в режиме «охлаждения».

Целью и задачами диссертационной работы является разработка оптимального состава цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, предназначенными в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

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

- исследование коррозионно-электрохимических характеристик цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды;
- изучение микроструктуры и влияния легирующих добавок на структуру и свойства легированных сплавов;
- исследование закономерностей высокотемпературного окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в воздушной среде;
- определение фазовых составов продуктов окисления указанных сплавов и их роли в механизме окисления;
- модернизация установки для измерения удельной теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения»;
- исследование теплофизических свойств сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами различного состава, и установление закономерности изменения теплофизических свойств сплавов в интервале температур 300÷650 К;
- расчет термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) сплавов систем Zn5Al-РЗМ (Be, Mg, ЩЗМ) и Zn55Al-РЗМ (Be, Mg, ЩЗМ) в зависимости от температуры;

- изучение энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием различной концентрации;
- выбор оптимальных составов разработанных сплавов и проведение опытно-промышленных испытаний.

Научная новизна работы. На основе экспериментальных исследований:

- установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементов ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды;
- выявлены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы в твердом состоянии;
- установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих РЗМ и элементы ПА группы периодической таблицы, и показана их роль в механизме окисления;
- определены закономерности изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функции двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al и тройных сплавов систем Zn5Al-Be (Mg, ЩЗМ, РЗМ) и Zn55Al-Be (Mg, ЩЗМ, РЗМ);
- получены уравнения, описывающие изменения энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием.

Практическая значимость работы заключается в разработке оптимального состава сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, отличающихся коррозионной стойкостью и защитой их патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран.

Разработанные оптимальные составы цинк-алюминиевых сплавов защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран и проведены их опытно-промышленные испытания в качестве анодных защитных покрытий на изделиях из стали в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлиси Исфахана Исламской Республики Иран. Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет 8.1\$ на 1 м² защищаемой поверхности.

Разработанная экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан № TJ 510) используется в научных и учебных процессах на физическом факультете Таджикского национального университета, в Таджикском техническом университете им. акад. М.С. Осими и в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик и микроструктуры цинк-алюминиевых сплавов с РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы;
- закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик

процесса высокотемпературного окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы в зависимости от концентрации легирующего компонента и температуры;

- результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами при высоких температурах;

- закономерности изменения теплофизических характеристик (скорости охлаждения сплавов от времени, коэффициент теплоотдачи, удельной теплоемкости) и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al в зависимости от температуры и концентрации легирующего компонента;

- результаты калориметрического определения энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных бериллием и магнием.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, нахождении способов и решении поставленных задач, модернизации установки, подготовке и проведении исследований в лабораторных условиях, статистической обработке экспериментальных результатов, формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов, имеющихся в литературе экспериментальным данным и теоретическим представлениям. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и форумах:

международных: VI Междунар. конф. «Нумановские чтения», Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2009); IV Междунар. конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», Таджикский технический университет (ТТУ) им. акад. М.С. Осими (Душанбе, 2010); 1st, 2nd and 3rd Intern. conf. and simp. on «Materials heat treatment», Islamic Azad University (Iran, Isfahan, Majlesi Branch, 2010, 2011, 2012); 17th Intern. conf. on «Solid compounds of transition elements» (France, Annecy, 2010); IX Intern. conf. on «Crystal chemistry of intermetallic compounds», Ivan Franko Nation University of Ukraine (Львов, 2010); Междунар. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Абишевские чтения, Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева (Казахстан, Караганда, 2011); IV Междунар. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Украина, Днепрпетровск, 2011); VII Междунар. конф. «Восточное партнерство» (Польша, 2011); Intern. conf. on «Euromat-2011» (France, Montpellier, 2011); V Междунар. конф. «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); Междунар. конф. «Перспективные разработки науки и техники» (Прага, 2011); Междунар. конф. «Достижения высшей школы» (Россия, Белгород, 2011); Междунар. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред»,

Таджикский национальный университет (ТНУ) (Душанбе, 2011); Intern. simp. on «Calorimetry and thermal effect in catalysis» (France, Montpellier, 2012); Междунар. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», ТюмГНГУ (Россия, Тюмень, 2013); Междунар. конф., посв. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2015); Междунар. форум «Молодежь – интеллектуальный потенциал развития страны», Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан (ПрРТ); Технологический университет Таджикистана (ТУТ) и Компания «РОССОТРУДНИЧЕСТВО» в Республике Таджикистан (Душанбе, 2015); Междунар. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», посвящ. Дню науки в Туркменистане (Ашхабад, 2015); Всероссийской междунар. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону», ТюмГНГУ (Тюмень, 2015).

республиканских: «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2009, 2011); «Молодежь и современная наука», Комитет молодежи, спорта и туризма при ПрРТ (Душанбе, 2009, 2010, 2011); «Прогрессивные методы производства», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2009); «Инновационные технологии в науке и технике», ТУТ (Душанбе, 2010); «Пути совершенствования технологической подготовки будущих учителей технологии», Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С.Айни (Душанбе, 2010); «Академик М. Осими и развитие образования», ТТУ им. М.С. Осими (Душанбе, 2011); «Проблемы современной координационной химии», ТНУ (Душанбе, 2011); «Пути инновационного совершенствования обучения технологических дисциплин в учебных заведениях», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2011); «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», ТТУ (Душанбе, 2011); «Из недр земли до горных вершин», ТГМУ (Чкаловск, 2011); «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», ТНУ (Душанбе, 2011); «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методики их преподавания», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2012); «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан» (Душанбе, 2012); «Актуальные проблемы современной науки», посвящ. 70-летию Победы в Великой Отечественной Войне, Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» в городе Душанбе (Душанбе, 2015); «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан», ТГПУ им. С.Айни (Душанбе, 2015).

Публикации. Результаты работы отражены в 67 научных публикациях, из которых 2 монографии, 29 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан: «Физикохимия поверхности и защита материалов», «Журнал прикладной химии», «Журнал физической химии», «Теплофизика высоких температур», «Известия вузов. Цветная металлургия», «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета)», «Современный научный вестник», «Oriental Journal of Chemistry», «Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology», «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-

математических, химических, геологических и технических наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник Таджикского технического университета» и в 36 материалах международных и республиканских конференций, а также получено 9 малых патентов Республики Таджикистан и 1 патент Исламской Республики Иран.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из четырёх глав, включает введение, обзор литературы, три главы экспериментального материала, выводы, список литературы и приложений. Диссертация изложена на 300 страницах компьютерного набора, включая 115 таблиц, 162 рисунок и 171 наименование литературных источников.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определены объемы исследований, обоснован выбор методов, сформулирована цель и изложены основные положения, выносимые на защиту. Сделан краткий обзор существующих способов защиты от коррозии металлических конструкций.

В первой главе приведены литературные сведения по структурообразованию и свойствам цинка, алюминия, бериллия, магния, щелочноземельных и редкоземельных металлов и сплавов с их участием, а также по окислению и коррозионно-электрохимическому поведению анодных защитных цинк-алюминиевых покрытий. Сделано обобщённое заключение и поставлены задачи диссертационной работы.

В второй главе приведены результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH, в зависимости от pH среды.

Третья глава посвящена исследованию кинетики высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами и элементами IIА группы периодической таблицы, в твердом состоянии.

В четвертой главе приведены результаты исследования температурной зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными и редкоземельными металлами.

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

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ IIА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Основой разработки новых сплавов на основе цинка и алюминия, совершенствования технологии производства и улучшения их свойств является развитие фундаментальных научных металлургических исследований наряду с решением технологических задач.

Роль цинковых покрытий для защиты стальных конструкций, изделий и сооружений от коррозии в различной среде велика. Однако, дефицит цинка, а

также возрастание скорости коррозии цинка из-за агрессивности коррозионной среды вызвали интерес к замене цинковых покрытий цинк-алюминиевыми. Существенная экономия цинка при использовании таких покрытий, связанная с более низкой плотностью алюминия, а также их более высокая коррозионная стойкость в различных условиях эксплуатации привели к разработке промышленной технологии получения материалов с горячим Zn-Al покрытием.

Важной интерес к сплавным покрытиям, прежде всего, обусловлен возможностью значительного улучшения, а иногда принципиального изменения технологических свойств известных материалов. Поэтому исследование коррозионных свойств цинк-алюминиевых сплавов, несомненно, представляет как научный, так и практический интерес, особенно в свете широкого использования его в качестве защитных сплавных покрытий нового поколения. Важную роль в решении поставленной задачи по повышению срока службы металлопродукции играют защитные сплавные покрытия нового поколения, использование которых позволяет увеличить стойкость в долговечность стальных конструкций, изделий и является одним из эффективных путей снижения потерь металла от коррозии.

Известно, что существующая система разработки сплавных покрытий методом проб и ошибок не удовлетворяет современным требованиям и вызывает необходимость систематизации принципов синтеза сплавов и обоснования выбора легирующих элементов и их комплексов. Так, при оценке влияния легирующих элементов на свойства сплавов, основной характеристикой являются предел растворимости легирующего элемента в цинке и алюминии при температуре эвтектики или перитектики; и коэффициент распределения, выражаемый отношением растворимости легирующего элемента в жидкой и твёрдой фазах сплава, которая характеризует степень неоднородности и распределения легирующего элемента в структуре сплава, его концентрацию по границам зёрен. Легирующий элемент сплава может выступить либо в роли модификатора, либо структурообразователя. Исходя из этого, в качестве легирующих компонентов цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al были выбраны редкоземельные металлы (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементы IIА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba).

Сведения об исходных материалах, синтезе и химическом анализе исследуемых сплавов подробно описаны в разделе «Общая характеристика работы». Элементный состав исследованных сплавов контролировался микрорентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины (рисунки 1, 2).

В обобщенном виде в таблице 1 приведены результаты химического анализа сплавов в виде заданных и установленных количеств легирующего элемента (на примере редкоземельных металлов) в сплавах Zn5Al и Zn55Al по данным анализа на приборе SEM. Результаты анализа свидетельствуют, что составы полученных сплавов практически соответствуют заданному соотношению ингредиентов сплава (таблица 1). Технология синтеза сплавов может быть применена и при синтезе других составов.

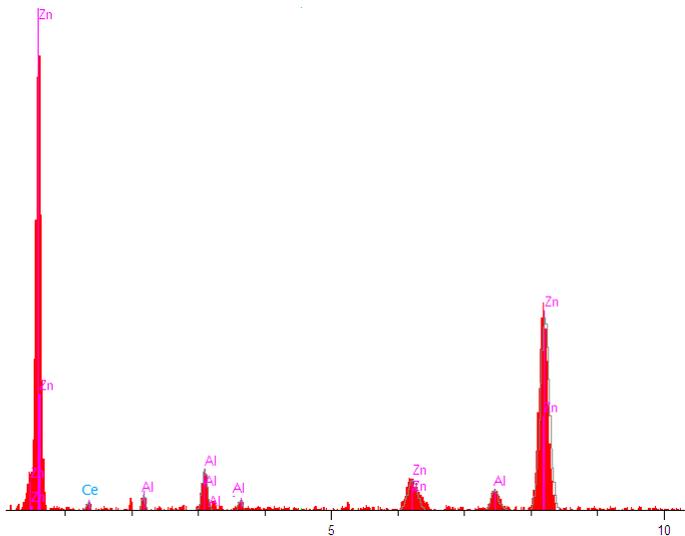


Рисунок 1. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплава Zn5Al, содержащего 0.01 мас.% церий.

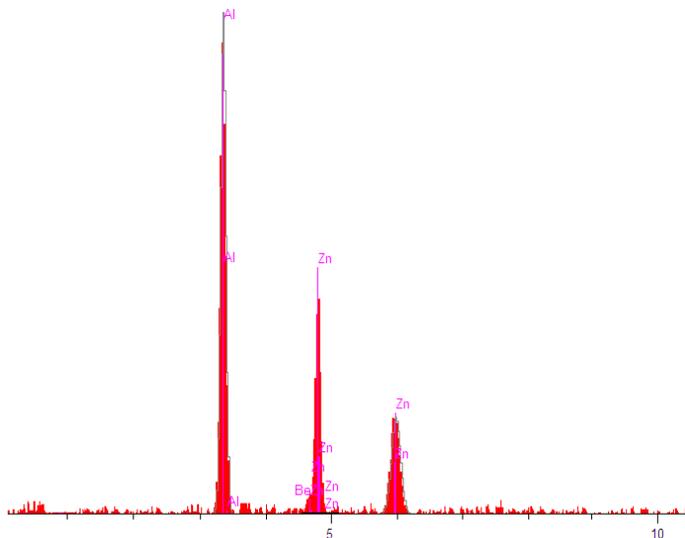


Рисунок 2. Интенсивность дифракционных линий компонентов сплава Zn55Al, содержащего 0.01 мас.% бериллий.

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt%.	5.000	21.129	1,275.41	Ka	Al
	wt%.	94.991	15.641	517.76	Ka	Zn
	wt%.	0.009	2.154	14.23	Ka	Ce
Total	wt%.	100.0000				

	wt%.	wt%.	wt%.	wt%.	wt%.	wt%.
	55.000	21.129	1,275.41		Ka	Al
	44.990	15.641	517.76		Ka	Zn
	0.010	2.154	14.23		Ka	Be
Total	wt%.	100.000	21.129	1,275.41		

kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

Таблица 1. Анализ содержания редкоземельных металлов в сплавах Zn5Al и Zn55Al на приборе SEM

Сплав	Заданное количество редкоземельных металлов, мас.%			Установленное в результате анализа количество РЗМ на приборе SEM		
	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>
<i>Zn5Al</i>	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004	0.005
	0.01	0.01	0.01	0.010	0.010	0.009
	0.05	0.05	0.05	0.050	0.047	0.049
	0.1	0.1	0.1	0.095	0.100	0.098
	0.5	0.5	0.5	0.500	0.498	0.493
	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>
	0.005	0.005	0.005	0.0050	0.0046	0.0038
	0.01	0.01	0.01	0.0097	0.0100	0.0095
	0.05	0.05	0.05	0.0500	0.0478	0.0494
	0.1	0.1	0.1	0.0953	0.0995	0.0980
0.5	0.5	0.5	0.5000	0.4995	0.4949	
<i>Zn55Al</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>	<i>Sc</i>	<i>Y</i>	<i>Er</i>
	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.005
	0.01	0.01	0.01	0.009	0.010	0.010
	0.05	0.05	0.05	0.050	0.050	0.046
	0.1	0.1	0.1	0.100	0.097	0.094
	0.5	0.5	0.5	0.497	0.496	0.500
	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>
	0.005	0.005	0.005	0.0048	0.0050	0.0049
	0.01	0.01	0.01	0.0010	0.0097	0.0010
	0.05	0.05	0.05	0.0498	0.0500	0.0490
0.1	0.1	0.1	0.1000	0.0998	0.0993	
0.5	0.5	0.5	0.4999	0.4996	0.5000	

Таким образом, из синтезированных сплавов различного состава отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца сплавов в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в растворы HCl, NaCl и NaOH.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимического поведения цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba), проводилось (в разработанной эксплуатационной коррозионной среды в лабораторных условиях) в кислой (0.001н (pH=3), 0.01н (pH=2), 0.1н (pH=1) HCl), нейтральной (0.03, 0.3 и 3% NaCl (pH=7)) и щелочной (0.001н (pH=10), 0.01н (pH=11), 0.1н (pH=12) NaOH) средах, в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала $v=2$ мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1.

Результаты исследования на примере легированных скандием сплавов, представленные в таблицах 2-4, показывают, что добавки Sc в незначительных количествах (0.005-0.05 мас.%) сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al в положительную область, однако при больших концентрациях скандия величина $E_{св.корр.}$ последовательно смещается в сторону отрицательных значений. Такая зависимость характерна и для потенциалов коррозии ($-E_{корр.}$), питтингообразования ($-E_{по.}$) и репассивации ($-E_{реп.}$). С ростом концентрации хлорид-ионов указанные потенциалы легированных скандием сплавов, уменьшаются, что свидетельствует о снижении их коррозионной стойкости. Подобная тенденция имеет место во всех исследованных средах.

Сравнительный анализ зависимости скорости коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания бериллия, магния, щелочноземельных и редкоземельных металлов, в среде электролита 0.03 и 3% NaCl представлен в таблицах 5 и 6. Видно, что скорость коррозии исходных сплавов по мере увеличения концентрации до 0.05 мас.% легирующих элементов снижается. Дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента >0.1 мас.% несколько увеличивает скорость коррозии, но по абсолютной величине последней не превышает скорость коррозии исходных сплавов. Также наблюдается, что легированные РЗМ сплавы обладают наименьшим значением скорости коррозии по сравнению с легированными элементами ПА группы периодической таблицы сплавами, соответственно в среде электролита 0.03 и 3% NaCl (таблицы 5, 6).

Микроструктуры (x300, x1000, x2200) легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы цинк-алюминиевых сплавов сняты на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). На примере сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием, видно, что добавки бериллия (0.05 и 0.1 мас.%) оказывают модифицирующее влияние на структуру исходных сплавов, то есть с ростом содержания бериллия наблюдается уменьшение размера зёрен твердых растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) и их глобуляризации (рисунки 3 и 4а,б,в,г). Механизм действия магния одинаков для обоих сплавов. То есть малые добавки магния, растворяясь, не образуют новые фазы, но играя роль модификатора структуры, значительно измельчают и глобуляризуют его (рисунки 3, 4а, б, д, е).

Таблица 2. Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в среде электролита HCl

Электродит	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Sc в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	<i>i</i> _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	<i>i</i> _{корр.} ·10 ⁻²	K·10 ⁻³
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1н HCl	-	1.102	1.107	1.015	1.023	0.148	1.80	-	1.085	1.090	1.040	1.045	0.078	0.572
	0.005	0.940	0.947	0.865	0.873	0.095	1.16	0.005	1.012	1.015	0.945	0.957	0.053	0.388
	0.01	0.900	0.907	0.830	0.838	0.095	1.15	0.01	0.961	0.965	0.905	0.915	0.052	0.381
	0.05	0.866	0.870	0.820	0.827	0.092	1.12	0.05	0.950	0.955	0.880	0.897	0.050	0.366
	0.1	0.990	0.995	0.873	-	0.099	1.20	0.1	1.020	1.025	0.970	0.989	0.057	0.418
	0.5	1.061	1.067	-	-	0.113	1.38	0.5	1.023	1.030	0.990	-	0.059	0.432
0.01н HCl	-	1.060	1.065	0.985	0.998	0.138	1.68	-	1.055	1.062	1.012	1.018	0.060	0.440
	0.005	0.925	0.920	0.855	0.864	0.094	1.14	0.005	1.008	1.010	0.940	0.953	0.039	0.286
	0.01	0.905	0.908	0.822	0.830	0.093	1.13	0.01	0.973	0.970	0.925	0.936	0.036	0.264
	0.05	0.875	0.880	0.810	0.817	0.090	1.10	0.05	0.940	0.942	0.900	0.910	0.035	0.256
	0.1	0.980	0.985	0.895	0.908	0.095	1.15	0.1	1.013	1.015	0.915	0.920	0.045	0.330
	0.5	1.035	1.030	0.970	-	0.107	1.30	0.5	1.020	1.025	0.950	0.957	0.047	0.344
0.001н HCl	-	1.027	1.025	0.950	0.965	0.114	1.39	-	1.025	1.030	0.950	0.970	0.050	0.366
	0.005	0.895	0.895	0.840	0.846	0.062	0.75	0.005	0.950	0.950	0.860	0.865	0.021	0.154
	0.01	0.880	0.883	0.805	0.812	0.046	0.56	0.01	0.945	0.943	0.845	0.853	0.018	0.132
	0.05	0.845	0.851	0.800	0.810	0.041	0.51	0.05	0.920	0.925	0.815	0.822	0.016	0.117
	0.1	0.965	0.965	0.880	0.885	0.070	0.85	0.1	0.961	0.965	0.870	0.878	0.023	0.168
	0.5	1.013	1.018	0.940	0.947	0.083	1.01	0.5	0.993	0.995	0.900	0.905	0.036	0.264

Таблица 3. Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в среде электролита NaCl

Электролит	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Sc в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
3% NaCl	-	1.100	1.115	0.965	0.980	0.109	1.33	-	1.020	1.040	0.900	0.920	0.037	0.271
	0.005	1.050	1.055	0.936	0.945	0.042	0.51	0.005	1.000	1.015	0.865	0.881	0.020	0.146
	0.01	1.040	1.043	0.925	0.934	0.040	0.48	0.01	0.995	1.005	0.855	0.877	0.014	0.103
	0.05	1.025	1.030	0.917	0.927	0.039	0.47	0.05	0.975	0.970	0.835	0.848	0.012	0.088
	0.1	1.055	1.060	0.942	0.956	0.052	0.63	0.1	1.018	1.030	0.880	0.896	0.022	0.161
	0.5	1.085	1.088	0.955	0.968	0.065	0.79	0.5	1.035	1.055	0.905	0.917	0.024	0.176
0.3% NaCl	-	1.070	1.080	0.935	0.950	0.105	1.28	-	1.000	1.020	0.880	0.890	0.033	0.242
	0.005	1.036	1.039	0.915	0.930	0.038	0.46	0.005	0.980	0.995	0.845	0.860	0.019	0.139
	0.01	1.020	1.024	0.913	0.923	0.034	0.41	0.01	0.975	0.985	0.835	0.845	0.013	0.095
	0.05	1.014	1.016	0.905	0.915	0.033	0.40	0.05	0.950	0.955	0.815	0.824	0.011	0.081
	0.1	1.052	1.055	0.918	0.931	0.044	0.54	0.1	0.994	1.010	0.860	0.876	0.020	0.146
	0.5	1.065	1.075	0.930	0.945	0.053	0.65	0.5	1.015	1.025	0.885	0.897	0.022	0.161
0.03% NaCl	-	1.050	1.060	0.915	0.930	0.102	1.24	-	0.970	0.990	0.850	0.870	0.030	0.220
	0.005	1.023	1.025	0.895	0.904	0.037	0.45	0.005	0.950	0.965	0.825	0.833	0.018	0.132
	0.01	1.015	1.017	0.867	0.880	0.035	0.43	0.01	0.945	0.955	0.815	0.825	0.012	0.088
	0.05	1.010	1.013	0.860	0.873	0.033	0.40	0.05	0.925	0.915	0.795	0.804	0.010	0.073
	0.1	1.035	1.038	0.905	0.910	0.041	0.50	0.1	0.967	0.985	0.840	0.856	0.019	0.139
	0.5	1.040	1.045	0.910	0.922	0.049	0.60	0.5	0.987	1.005	0.860	0.877	0.021	0.154

Таблица 4. Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в среде электролита NaOH

Электролит	Содержание Sc в сплаве Zn5Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии		Содержание Sc в сплаве Zn55Al, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$		-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{по.}	-E _{реп.}	$i_{корр.} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				А/м ²	г/м ² ·ч		В				А/м ²	г/м ² ·ч
0.1н NaOH	-	1.180	1.183	1.140	-	0.165	2.01	-	1.130	1.135	1.075	1.080	0.095	0.696
	0.005	1.110	1.115	1.064	-	0.122	1.49	0.005	1.050	1.050	1.000	1.011	0.074	0.542
	0.01	1.095	1.095	1.052	-	0.119	1.44	0.01	1.015	1.020	0.962	0.968	0.072	0.527
	0.05	1.070	1.080	1.040	-	0.115	1.40	0.05	1.000	1.005	0.901	0.909	0.070	0.513
	0.1	1.115	1.118	1.077	-	0.128	1.56	0.1	1.077	1.080	1.020	1.027	0.075	0.550
	0.5	1.140	1.145	-	-	0.144	1.75	0.5	1.087	1.090	1.032	-	0.077	0.564
0.01н NaOH	-	1.150	1.148	1.050	1.055	0.158	1.92	-	1.100	1.107	0.940	0.948	0.075	0.550
	0.005	1.090	1.100	1.035	1.041	0.111	1.35	0.005	1.017	1.020	1.005	1.007	0.056	0.410
	0.01	1.080	1.086	1.025	1.034	0.108	1.32	0.01	0.990	0.995	0.815	0.822	0.053	0.388
	0.05	1.055	1.055	1.020	-	0.106	1.29	0.05	0.976	0.980	0.790	0.796	0.050	0.366
	0.1	1.103	1.107	1.040	-	0.119	1.45	0.1	1.020	1.025	0.840	0.848	0.058	0.425
	0.5	1.110	1.116	1.045	-	0.120	1.48	0.5	1.045	1.047	0.885	0.891	0.063	0.462
0.001н NaOH	-	1.130	1.135	1.100	1.110	0.142	1.73	-	1.065	1.070	1.000	1.005	0.055	0.403
	0.005	1.050	1.055	1.025	1.034	0.085	1.03	0.005	0.907	0.910	0.841	0.845	0.021	0.154
	0.01	1.035	1.040	0.963	0.970	0.077	0.93	0.01	0.885	0.890	0.827	0.835	0.020	0.146
	0.05	1.020	1.022	0.950	0.960	0.069	0.84	0.05	0.855	0.860	0.807	0.811	0.017	0.124
	0.1	1.070	1.080	1.060	1.073	0.093	1.14	0.1	0.920	0.930	0.855	0.861	0.022	0.161
	0.5	1.108	1.110	1.080	1.087	0.095	1.16	0.5	0.984	1.000	0.960	0.963	0.025	0.183

Таблица 5. Сравнительная зависимость скорости коррозии сплава Zn5Al от содержания РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы, в среде электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$)									
	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
Ce	-	0.47	0.44	0.41	0.56	-	0.56	0.51	0.48	0.63
Pr	-	0.52	0.48	0.46	0.61	-	0.60	0.57	0.55	0.69
Nd	-	0.55	0.52	0.50	0.67	-	0.62	0.58	0.57	0.75
Er	-	0.58	0.56	0.52	0.69	-	0.64	0.60	0.58	0.78
Be	-	0.46	0.41	0.38	0.39	-	0.54	0.52	0.48	0.64
Mg	-	0.57	0.46	0.39	0.44	-	0.60	0.57	0.57	0.69
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

Таблица 6. Сравнительная зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al от содержания РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы, в среде электролита NaCl

Легирующий компонент сплава Zn55Al	Скорость коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$)									
	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
Ce	-	0.146	0.124	0.103	0.154	-	0.161	0.139	0.117	0.183
Pr	-	0.154	0.132	0.110	0.161	-	0.168	0.146	0.124	0.197
Nd	-	0.161	0.139	0.117	0.168	-	0.176	0.154	0.132	0.197
Er	-	0.168	0.146	0.125	0.176	-	0.183	0.161	0.139	0.205
Be	-	0.146	0.124	0.088	0.124	-	0.161	0.146	0.132	0.146
Mg	-	0.161	0.146	0.124	0.132	-	0.176	0.168	0.154	0.154
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

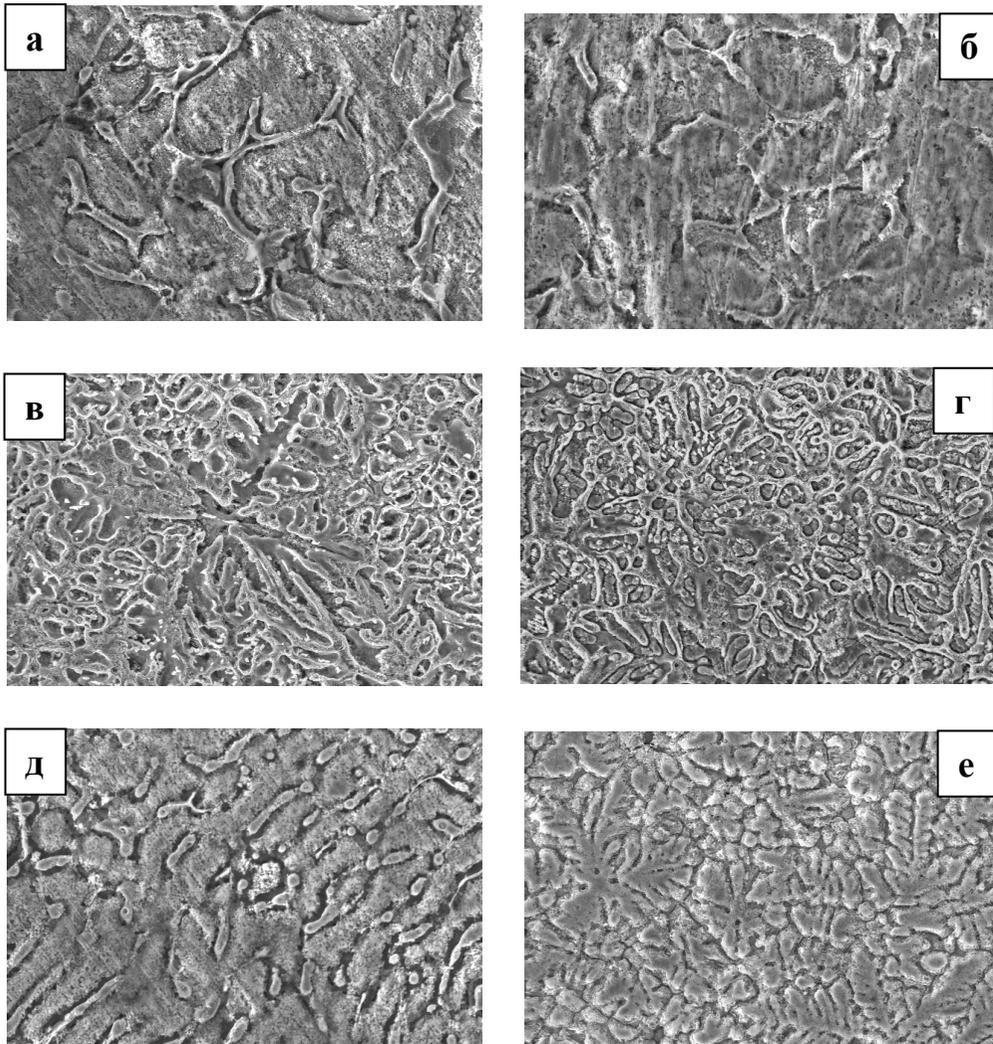


Рисунок 3. Микроструктуры (x1000) сплавов Zn5Al(а, в, д) и Zn55Al (б, г, е), содержащих по 0.05 мас.% бериллия (в, г) и магния (д, е).

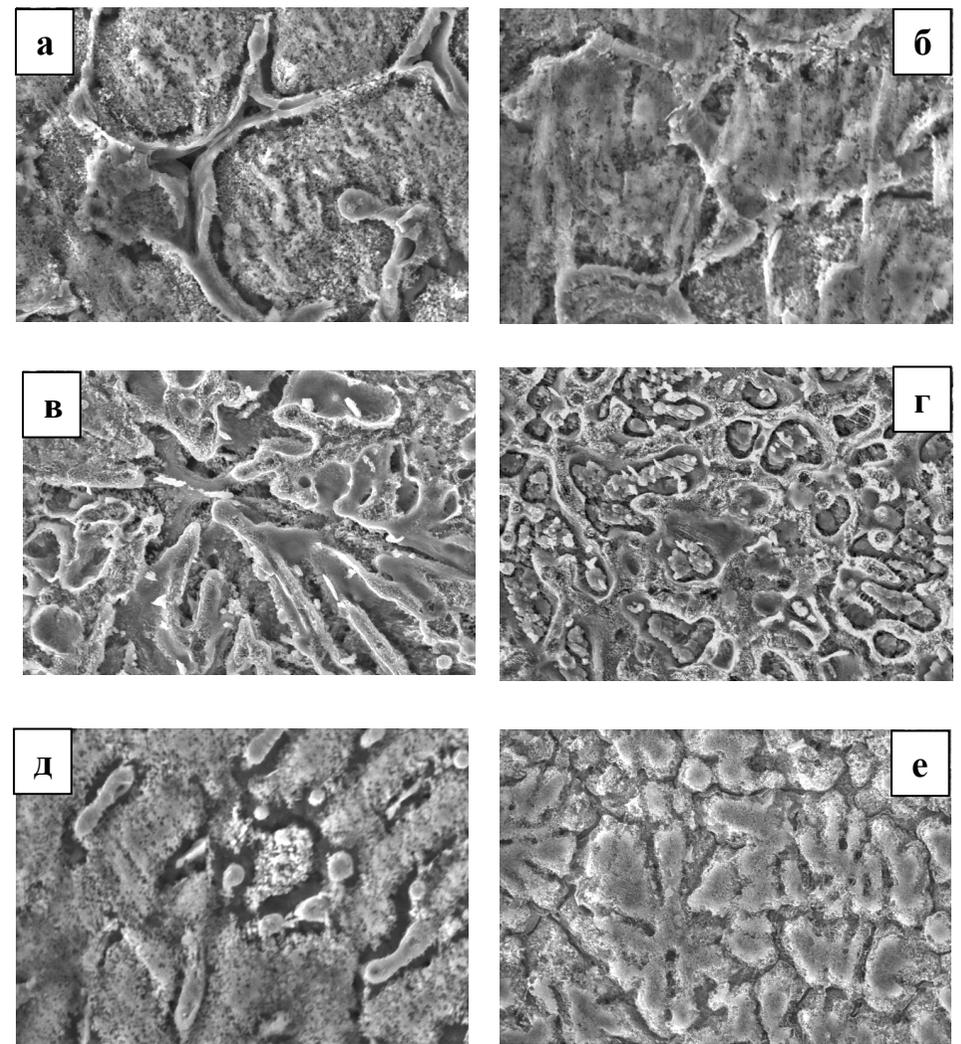


Рисунок 4. Микроструктуры (x2200) сплавов Zn5Al (а, в, д) и Zn55Al (б, г, е), содержащих по 0.1 мас.% бериллия (в, г) и магния (д, е).

Сплав Zn5Al от сплава Zn55Al отличается соотношением фаз α -Al и γ -Zn, то есть содержание γ -Zn значительно превышает в данном сплаве, чем в Zn55Al (рисунки 3 и 4а, б). Сравнения сплавов Zn5Al и Zn55Al, обработанных бериллием и магнием, показывают, что сплавы с бериллием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с магнием (рисунки 3, 4).

На основании вышеизложенного можно заключить, что скандий и церий являются более эффективными модификаторами структуры цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al среди указанных редкоземельных металлов, а бериллий и стронций – среди элементов IIА группы периодической таблицы.

Как видно из рисунка 5, при переходе от легированных скандием сплавов к легированным церием сплавам и от сплавов с иттрием к сплавам с празеодимом, неодимом и эрбием скорость коррозии исходных цинк-алюминиевых сплавов уменьшается. Представленные на рисунке 6 зависимости скорости коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al от порядкового номера легирующих элементов IIА группы периодической таблицы показывают, что при легировании цинк-алюминиевых сплавов от бериллия к стронцию и от магния к кальцию и барии наблюдается снижение скорости коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (рисунок 6).

Сравнительный анализ зависимости скорости коррозии исходных цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ и элементов IIА группы периодической таблицы показывает, что легирующий компонент в пределах 0.005-0.05 мас.% уменьшает скорость коррозии исходных сплавов в 2-3 раза. Среди легирующих компонентов сплавов Zn5Al и Zn55Al наиболее эффективными компонентами являются скандий, церий, бериллий и стронций, так как сплавы с их участием характеризуются наименьшим значением скорости коррозии (таблицы 5, 6, рисунки 5, 6). Высокая коррозионная устойчивость цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, церием, бериллием и стронцием, по сравнению со сплавами, обработанными иттрием, празеодимом, неодимом, эрбием, кальцием и барием, объясняется именно эффектом модификации структуры их исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (таблицы 5, 6 и рисунки 5, 6).

На основании проведенных экспериментальных исследований установлены следующие закономерности изменения анодных характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ и элементами IIА группы периодической таблицы: показано, что бестоковый ($E_{св.}$) потенциал коррозии, как для нелегированных сплавов Zn5Al, Zn55Al, так и для легированных РЗМ и элементами IIА группы периодической таблицы сплавов, во времени смещается в положительную область по мере выдержки в различных электролитах от pH среды. Зафиксировано, что формирование защитной оксидной плёнки завершается к 30-45 минуте от начала погружения электрода в электролит, и мало зависит от их химического состава; установлено, что зависимость потенциала свободной ($-E_{св.корр.}$, В) коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания в них РЗМ и элементов IIА группы периодической таблицы имеет экстремальный характер, то есть добавки легирующего компонента до 0.05 мас.% сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии исходных сплавов в положительную область, однако при концентрациях больше >0.1 мас.% легирующего элемента величина $E_{св.корр.}$

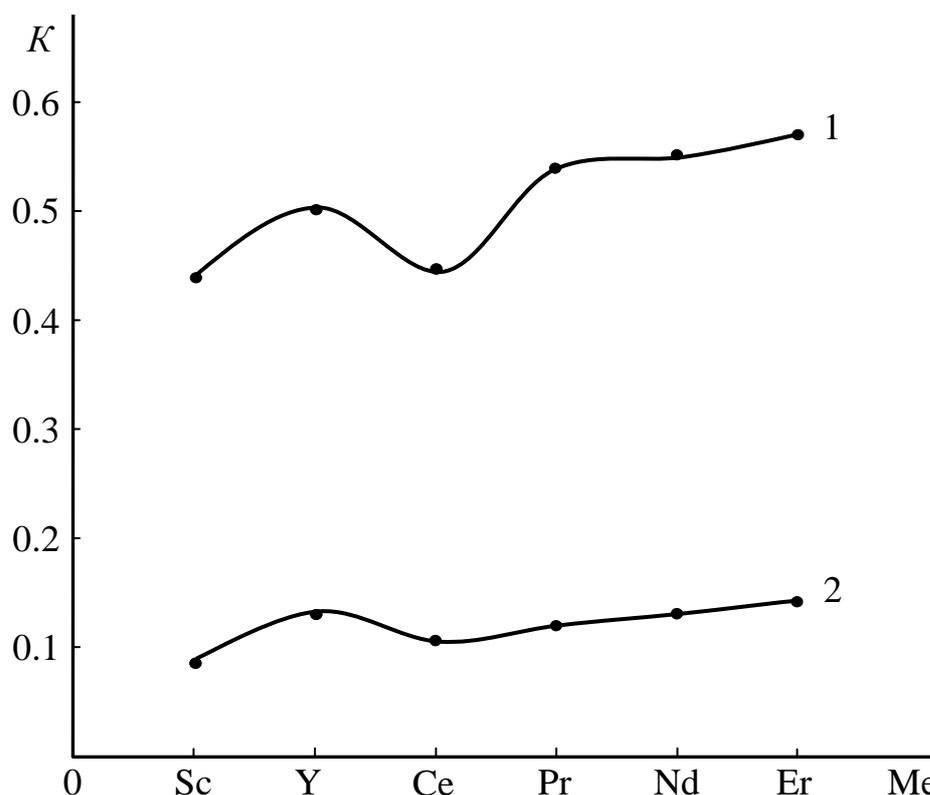


Рисунок 5. Сравнительная зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% редкоземельного металла от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.3% NaCl.

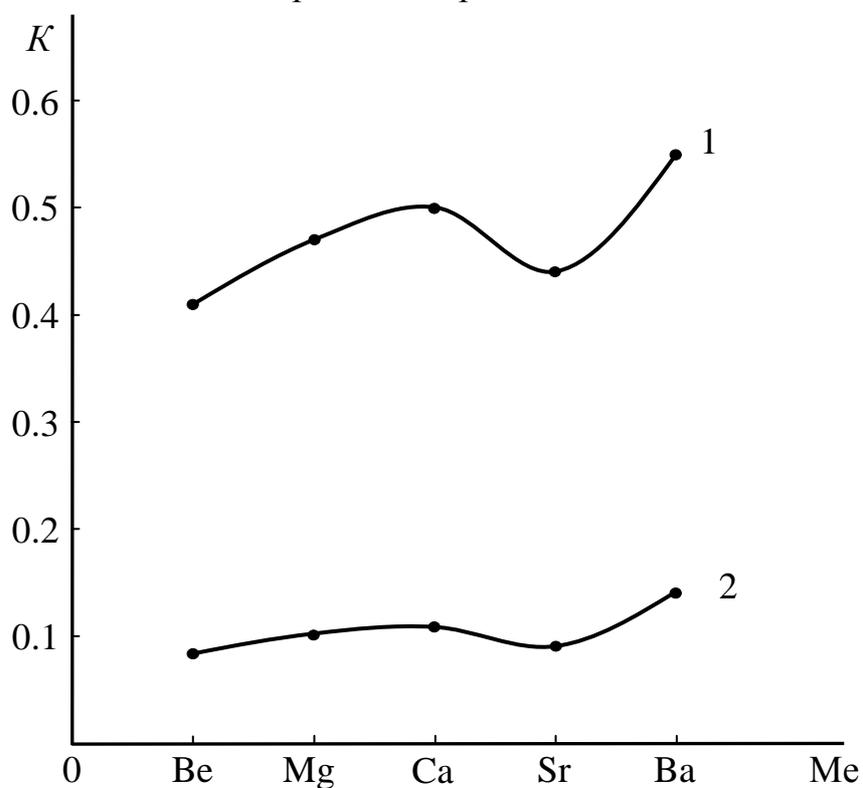


Рисунок 6. Сравнительная зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% элементов II A группы периодической таблицы от порядкового номера легирующего компонента, в среде электролита 0.03% NaCl.

цинк-алюминиевых сплавов последовательно смещается в сторону отрицательных значений; увеличение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению величины потенциала свободной коррозии данных сплавов, соответственно во всем интервале pH среды; показано, что потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых легированных РЗМ и элементами ПА периодической таблицы (0.005-0.05 мас.%) сплавов, в различных средах смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с анодными ветвями поляризационных кривых исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения; выявлено, что потенциалы коррозии ($-E_{\text{корр.}}$, В), питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) и репассивации ($-E_{\text{реп.}}$, В) цинк-алюминиевых сплавов с ростом концентрации РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы (0.005-0.05 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что объясняется образованием более устойчивой и бездефектной защитной плёнки на поверхности сплавов, отличающейся устойчивостью к хлорид-ионам, соответственно в электролитах HCl, NaCl и NaOH при различных значениях pH среды. Также показано, что наибольшей устойчивостью к питтинговой коррозии обладают сплавы в среде электролита 0.03 и 0.3% NaCl; определено, что легирование цинк-алюминиевых сплавов РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы (до 0.05 мас.%), способствует уменьшению скорости коррозии ($K \cdot 10^{-3}$, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) исходных сплавов в 2–3 раза, соответственно в кислых, нейтральных и щелочных средах; установлено, что составы сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы (0.005-0.05 мас.%) являются оптимальными в коррозионном отношении в диапазоне pH среды от 3 до 9, соответственно в кислых (электролит - HCl), нейтральных (электролит - NaCl) и щелочных (электролит - NaOH) средах (таблицы 2-4).

Составы разработанных сплавов защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран, и испытаны в качестве защитных покрытий поверхностей стальных изделий в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлиси Исламской Республики Иран. Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий составляет 8.1\$ на 1 м^2 защищаемой поверхности.

В целом, проведенные исследования анодного поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавкой РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементов ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в кислой 0.001н (pH=3) HCl, нейтральной 0.03; 0.3; 3% (pH=7) NaCl и щелочной 0.001н (pH=10) NaOH средах, показали возможность повышения коррозионной стойкости анодных покрытий за счет оптимизации их состава: концентрация легирующего компонента должна составлять 0.005-0.05 мас.% (РЗМ, Be, Mg, ЩЗМ). Скорость коррозии данных сплавов в 2-3 раза ниже, чем исходных Zn5Al и Zn55Al, и они могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Фундаментальные представления высокотемпературном окислении, обезуглероживании, диффузионном насыщении и других процессах, которые могут протекать в сплавах вследствие их контакта с различными газами, являются основой для разработки современных промышленных защитных покрытий стальных изделий, сооружений и конструкционных материалов.

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с различными агрессивными средами при высоких температурах являются очень важными, так как большинство используемых в технике металлов или сплавов подвергаются разрушению либо вследствие коррозии, либо из-за окисления при высокой температуре. Проблема высокотемпературного окисления сплавов поддается достаточно глубокой расшифровке и теоретическим оценкам. Главным условием торможения процесса окисления является физико-химические и кристаллохимические свойства образующегося оксида. Если объём образовавшегося оксида будет меньше объёма сплава, то следует ожидать получения не сплошной и пористой оксидной плёнки. В этом случае кислород может проникать в глубь, и окисление происходит, на канале пор ускоряя её. Если продукт окисления представляет собой твердые нелетучие вещества, они отлагаются на внешней поверхности образца, образуя оксидный слой. При отсутствии пористости диффузия протекает только через твердую фазу. Легирующий компонент, входя в состав оксидов защищаемого сплава, затрудняет диффузию этого сплава, тем самым замедляет общий процесс окисления.

Методики исследования кинетики окисления сплавов и продуктов их окисления. Кинетику высокотемпературного окисления сплавов в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Для проведения исследования использована установка, состоящая из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Для создания контролирующей атмосферы верхний конец чехла закрывается водоохлаждающими крышками, имеющими отверстия для газопроводящей трубки, термопары и тигля с исследуемым сплавом, подвешенного на платиновой проволоке к пружине из молибденовой проволоки. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения 0.0-0.5 м. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000-1200°C в окислительной среде до постоянного веса. Температуру измеряли платино-платинородиевой термопарой, горячий конец которой находился на уровне поверхности исследуемого сплава. Нагрузку печи регулировали тиристорам, что позволило поддерживать заданную температуру с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и изучали её методом рентгенофазового анализа.

Окисление цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных редкоземельными металлами и элементами ПА группы периодической таблицы, в твердом состоянии

Для исследования процесса окисления была получена серия цинк-алюминиевых сплавов с содержанием легирующего компонента в диапазоне 0.005-0.5 мас.% (РЗМ, Ве, Mg, ЩЗМ). Термогравиметрическим методом исследовали кинетику окисления сплавов в твердом состоянии на воздухе, для чего измеряли привес массы образца, вследствие роста оксидной плёнки во времени, при постоянных температурах 523, 573, 598 и 623 К. Истинную скорость окисления вычисляли по касательным, проведённым от начала координат к кривым, по формуле: $K=g/s \cdot \Delta t$, а значение кажущейся энергии активации процесса окисления вычисляли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$.

Приведенные на рисунке 7 кинетические кривые окисления на примере сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, показывают, что процесс окисления в начальных стадиях протекает по линейному, далее к 20-25 мин по гиперболическому закону, о чём свидетельствует формирование защитной оксидной плёнки, которое заканчивается к 25-30 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Такой механизм окисления объясняется образованием на поверхности сплавов оксидов сложного состава, которые характеризуются высокими защитными свойствами. Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2-t$ окисления твердых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, кинетические кривые не укладываются на прямые линии и показывают, что процесс окисления сплавов не подчиняется параболическому закону. О чём свидетельствуют результаты аналитической обработки квадратичных кривых окисления сплавов, которые представлены в таблице 7 на примере сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием. Кривые зависимости $(g/s)^2-t$ подчиняются гиперболическому уравнению $y = kt^n$, в котором n меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого сплава (рисунок 7, таблица 7). Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов приведены в таблице 8.

Из таблицы 8 видно, что добавки скандия в пределах 0.005-0.05 мас.% способствуют значительному уменьшению истинной скорости окисления исходного сплава Zn55Al. Так, истинная скорость окисления при температуре 573 К имеет величину $3.32 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹ для исходного сплава, а для сплава, содержащего 0.05 мас.% скандия, достигает величины $1.84 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·сек⁻¹.

Наиболее существенное влияние на окисляемость сплавов Zn5Al и Zn55Al оказывает их химический состав, что ярко проиллюстрировано при сравнении исследованных цинк-алюминиевых сплавов, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы. Введение в исходные сплавы Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er приводит к снижению скорости окисления, а введение Ве, Mg, Ca, Sr и Ba в сплавы Zn5Al и Zn55Al приводит к повышению скорости окисления. Для каждого из рассмотренных компонентов существует определенная область концентраций, в пределах которой легирование оказывает наиболее значительное влияние на окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (рисунок 8, таблица 8).

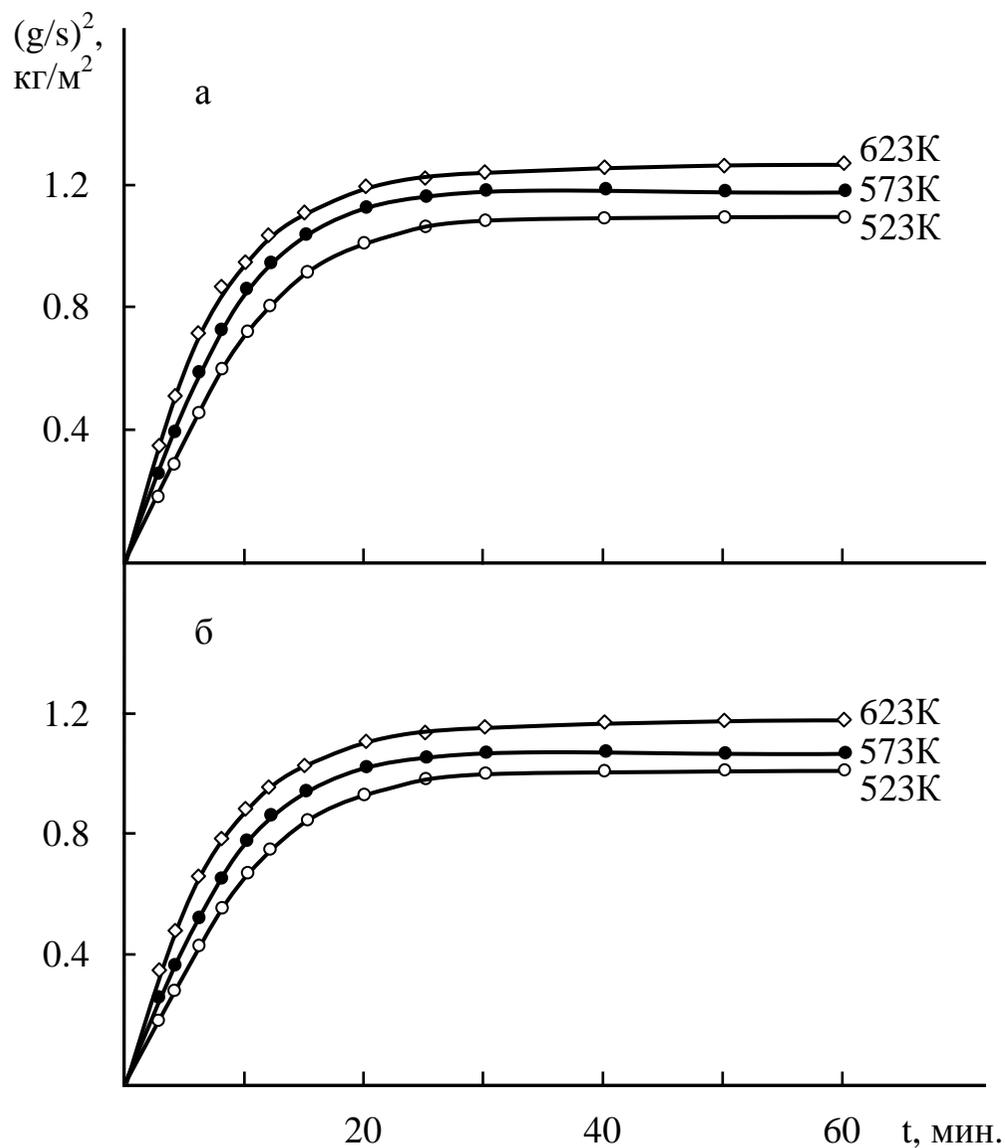


Таблица 7. Результаты обработки квадратичных кривых окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твердом состоянии

Содержание скандия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	Коэффициент регрессии, R ²
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+ 0.005 Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0038x^3 + 0.0492x^2 - 0.0261x$	0.966
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0055x^3 + 0.0697x^2 - 0.0494x$	0.997
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0078x^3 + 0.0928x^2 - 0.0397x$	0.996
Zn5Al+ 0.5 Sc	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	523	$y = 4E - 06x^3 - 0.0072x^2 + 0.1802x$	0.992
	573	$y = 3E - 05x^4 - 0.0001x^3 - 0.0032x^2 + 0.187x$	0.991
	623	$y = 2E - 03x^3 - 0.0069x^2 + 0.231x$	0.990
Zn55Al+ 0.005 Sc	523	$y = 1E - 06x^4 + 0.0001x^3 - 0.0482x^2 - 0.0250x$	0.987
	573	$y = 2E - 05x^4 + 0.0002x^3 - 0.0690x^2 - 0.0489x$	0.989
	623	$y = 3E - 06x^4 + 0.0002x^3 - 0.0920x^2 - 0.0390x$	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

Рисунок 7. Кинетические кривые окисления сплавов Zn5Al (а) и Zn55Al (б), содержащих по 0.5 мас.% скандий.

Таблица 8. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием, в твердом состоянии

Температура окисления, К	Содержание скандия в сплаве Zn5Al, мас. %	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль	Содержание скандия в сплаве Zn55Al, мас. %	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^{-4}$, $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
523	-	3.07	128.4	-	2.74	154.4
573		3.55			3.32	
623		3.91			3.73	
523	0.005	2.12	169.8	0.005	1.94	183.8
573		2.58			2.37	
623		2.96			2.68	
523	0.01	2.03	172.1	0.01	1.66	186.3
573		2.46			2.06	
623		2.85			2.33	
523	0.05	1.90	175.6	0.05	1.48	194.4
573		2.35			1.84	
623		2.70			2.08	
523	0.1	2.16	167.6	0.1	2.10	182.8
573		2.64			2.58	
623		3.01			2.94	
523	0.5	2.34	144.6	0.5	2.23	174.4
573		2.76			2.72	
623		3.14			3.08	

Для сравнительного анализа на рисунках 8а,б представлены изохроны окисления сплава Zn55Al, легированного по 0.05 мас.% РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, которые построены при температуре 573 К и соответствуют 10 и 20 минутам процесса окисления. При переходе от исходного сплава Zn55Al к легированным скандием и церием сплавам и от легированных сплавов с иттрием к сплавам с эрбием наблюдается снижение истинной скорости окисления исходного сплава, что сопровождается увеличением кажущейся энергии активации сплавов, как при 10, так и при 20 минутам процесса окисления (рисунок 8а). Динамика изменения скорости окисления и энергии активации сплава Zn55Al, легированного бериллием, магнием и щелочноземельными металлами, показывает, что скорость окисления увеличивается при переходе от бериллия к стронцию и от магния к бария, а величина кажущейся энергии активации сплавов при этом уменьшается, что согласуется с изменением свойств элементов в пределах подгрупп (рисунок 8б). Изменения истинной скорости окисления сплавов находятся в зависимости от электронной и кристаллической структуры, активности, растворимости и других свойств легирующего компонента в исходном сплаве.

На рисунках 9а,б,в,г представлены штрихдифрактограммы образовавшихся продуктов окисления при легировании цинк-алюминиевых сплавов РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы на примере легирующего элемента представителей подгрупп. Видно, что продукты окисления легированных сплавов состоят из простых оксидов - Al_2O_3 , ZnO, Sc_2O_3 , Ce_2O_3 , BeO, SrO, $ZnAl_2O_4$ и двойных оксидов - $Al_2O_3 \cdot ZnO$, $Al_2O_3 \cdot Sc_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot BeO$ и $Al_2O_3 \cdot SrO$ (рисунок 9).

В таблице 9 обобщены величины кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ, Be, Mg и ЩЗМ различной концентрации. Среди РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы наибольшим значением кажущейся энергии активации обладают сплавы со скандием, церием, бериллием и стронцием. Данная зависимость также подтверждается изменением величины истинной скорости окисления исследованных сплавов, которые показаны на примере сплава Zn55Al, легированного по 0.05 мас.% РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, в зависимости от порядкового номера легирующего компонента (рисунки 10, 11). Также из таблицы 9 видно, что значение кажущейся энергии активации уменьшается от скандия к церию, иттрию, празеодиму, неодиму, эрбию и от бериллия к стронцию, магнию, кальцию и бария, что в целом согласуется с изменением свойств легирующих компонентов в пределах групп.

С ростом легирующего компонента в диапазоне 0.005-0.05 мас.% величина кажущейся энергии активации исходного сплава Zn55Al увеличивается, а дальнейшее легирование сплава >0.05 мас.% РЗМ, Be, Mg, ЩЗМ нецелесообразно, так как приводит к уменьшению значения энергии активации и, соответственно, росту скорости окисления (таблица 9, рисунки 10, 11).

На основании проведенных исследований кинетики окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы, в твердом состоянии, установлены следующие закономерности

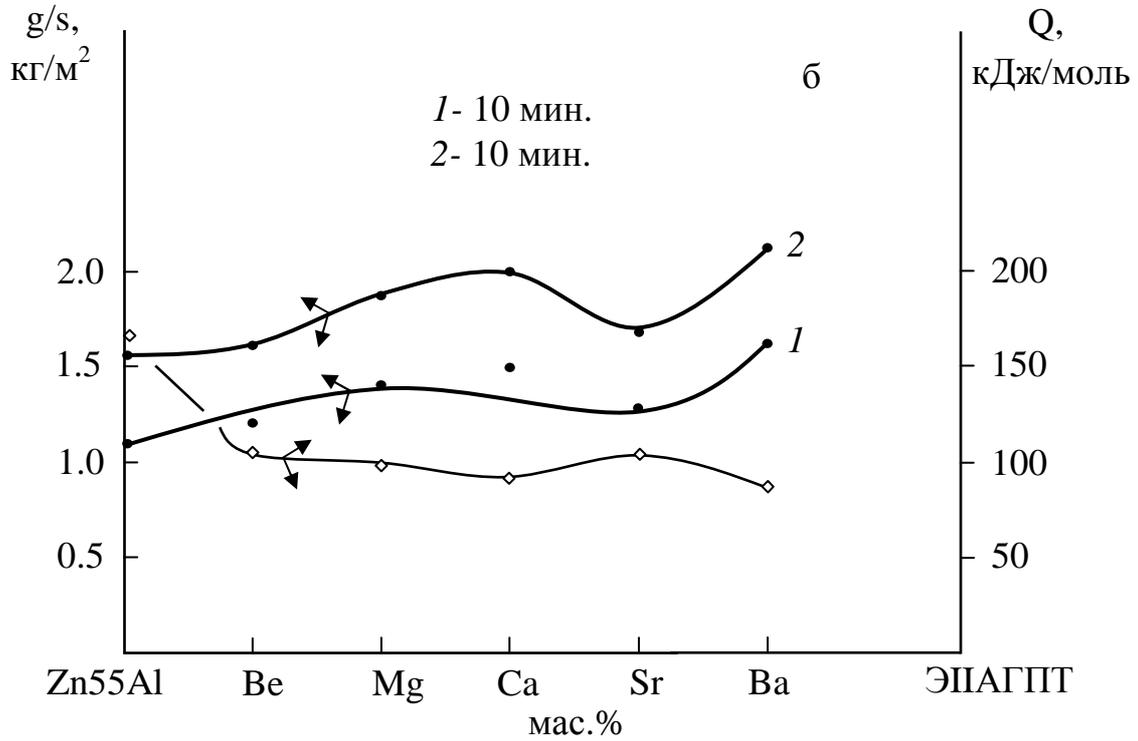
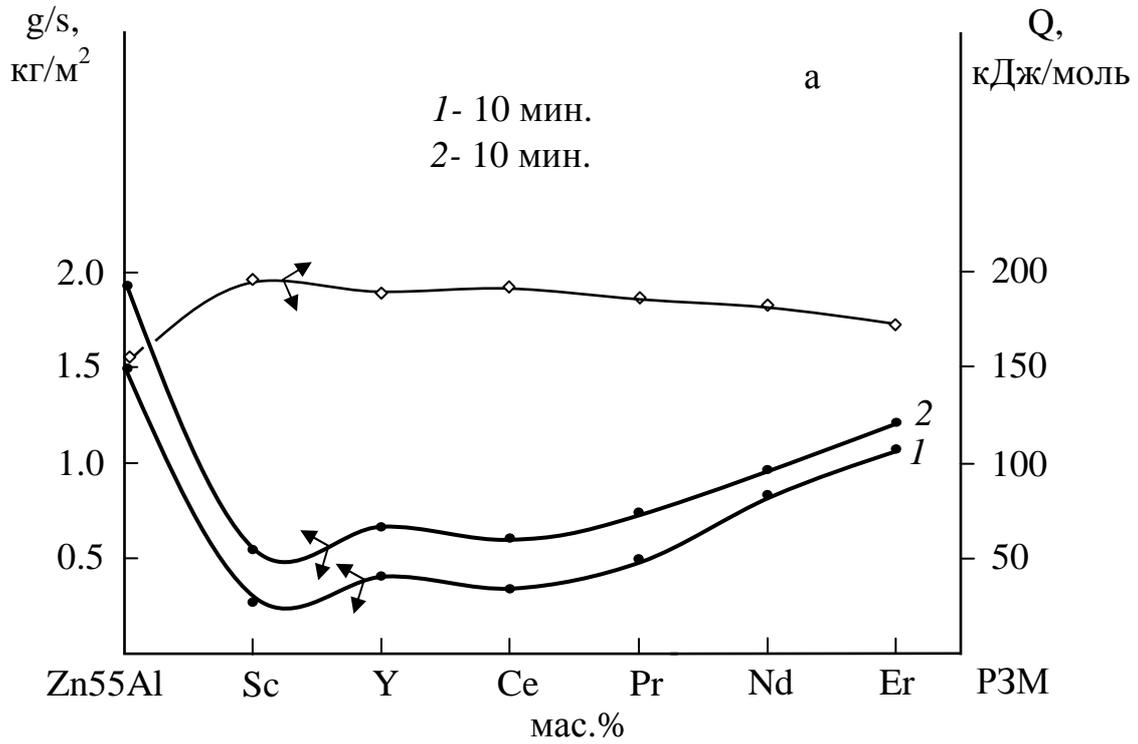


Рисунок 8. Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, содержащего по 0.05 мас.% РЗМ (а) и элементы ПА группы периодической таблицы (б) от порядкового номера легирующего компонента.

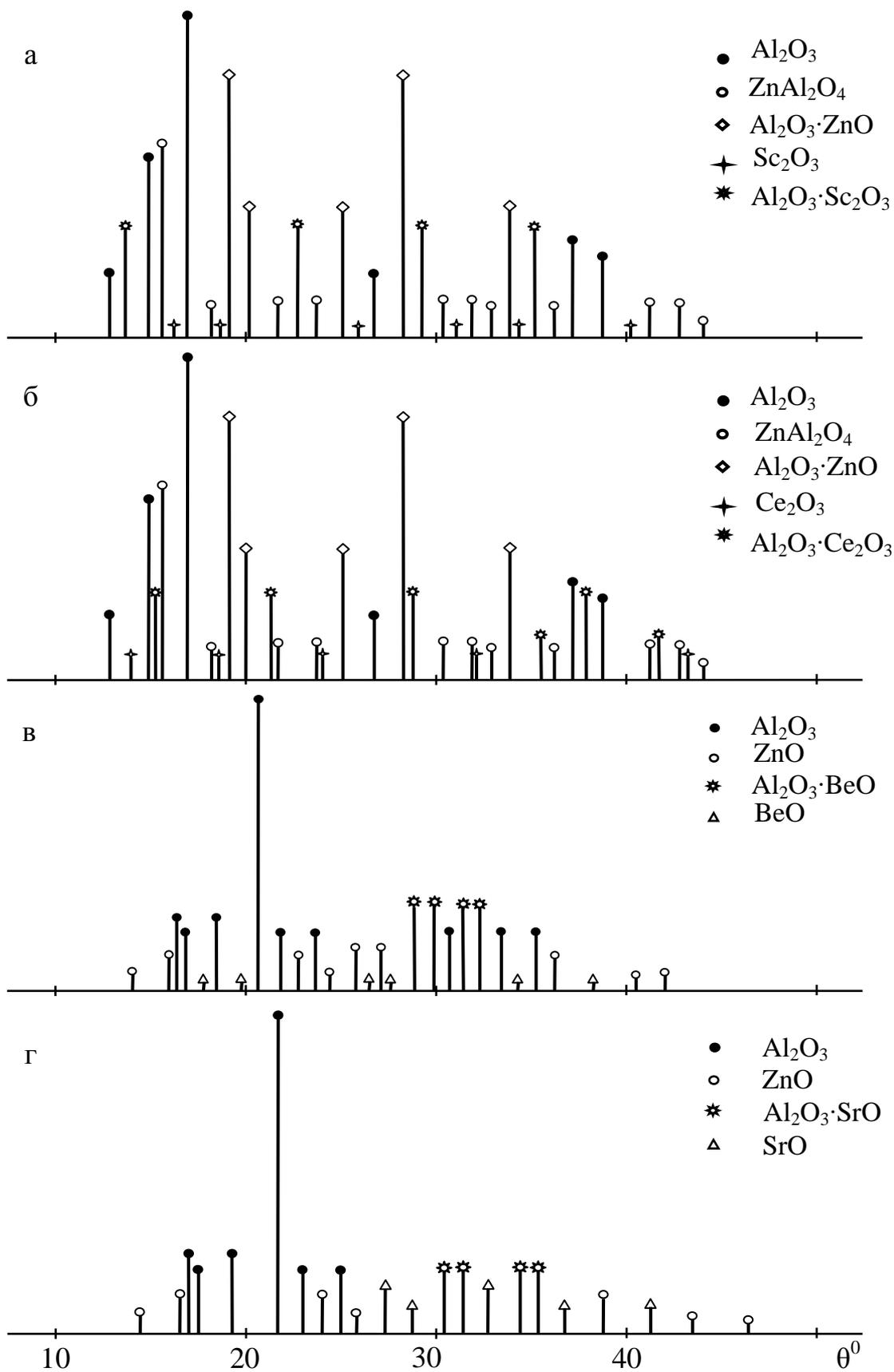


Рисунок 9. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn_{55}Al , содержащего по 0.05 мас.% скандия (а), церия (б), бериллия (в) и стронция (г).

Таблица 9. Сравнительная зависимость кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы

Содержание легирующего компонента в сплаве Zn5Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль						Содержание легирующего компонента в сплаве Zn55Al	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль					
	Содержание добавки, мас.%							Содержание добавки, мас.%					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5		-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
-	128.4	-	-	-	-	-	-	154.4	-	-	-	-	-
Sc	-	169.8	172.1	175.6	167.6	144.6	Sc	-	183.8	186.3	194.4	182.8	174.4
Y	-	144.6	166.0	168.5	139.8	137.7	Y	-	177.1	185.3	191.5	174.4	165.6
Ce	-	166.0	170.3	173.4	163.6	142.9	Ce	-	180.5	186.0	192.5	175.2	168.4
Pr	-	150.1	160.2	162.6	144.1	138.9	Pr	-	176.2	180.9	190.9	170.0	164.5
Nd	-	147.3	156.0	159.3	136.0	133.9	Nd	-	171.9	177.5	188.0	162.0	160.0
Er	-	141.9	148.0	155.3	135.2	120.7	Er	-	163.9	170.0	172.8	158.2	155.9
-	140.2	-	-	-	-	-	-	165.3	-	-	-	-	-
Be	-	100.6	78.8	67.5	43.1	35.3	Be	-	149.4	123.6	104.3	87.6	68.9
Mg	-	98.1	76.6	66.7	41.8	32.4	Mg	-	143.3	115.1	96.6	81.8	64.7
Ca	-	96.6	72.2	63.2	36.5	29.0	Ca	-	139.4	112.3	92.3	77.8	60.2
Sr	-	97.2	74.6	64.8	39.8	31.5	Sr	-	145.3	118.4	102.5	82.9	65.5
Ba	-	91.9	70.6	61.2	34.8	28.2	Ba	-	138.3	108.4	91.2	76.0	59.4

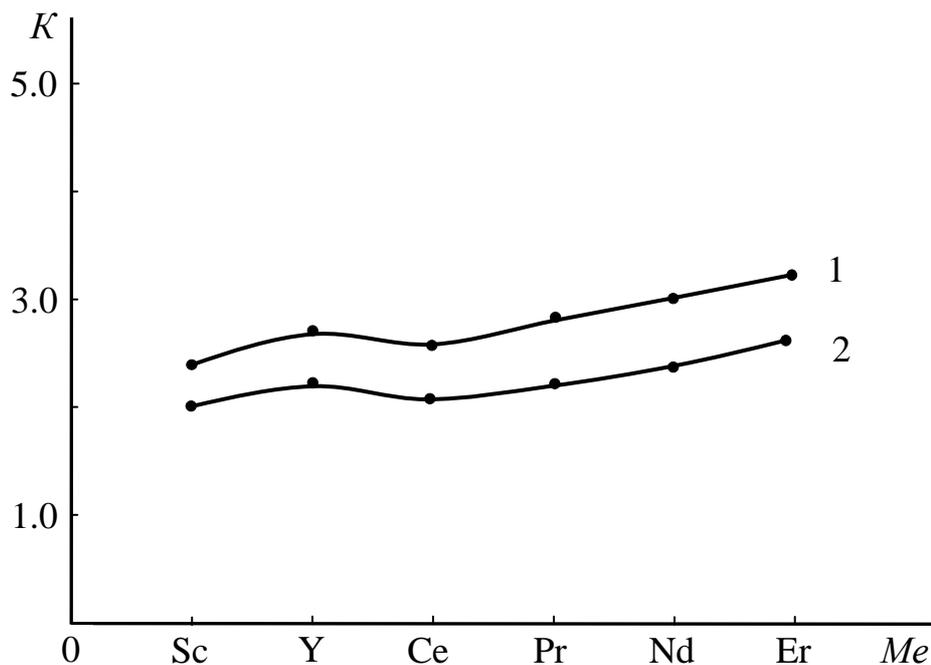


Рисунок 10. Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% редкоземельного металла от порядкового номера легирующего компонента.

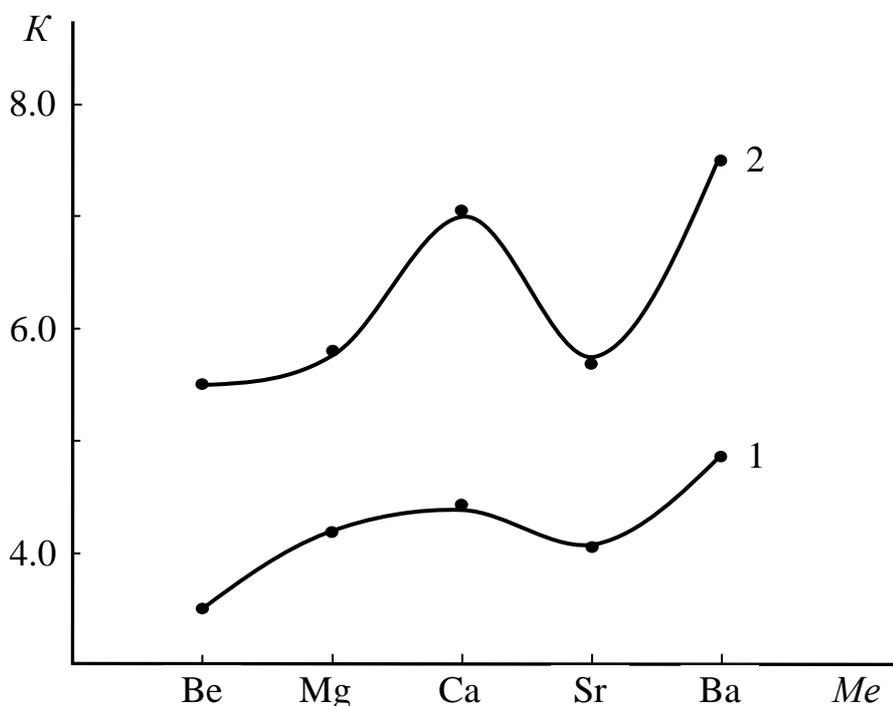


Рисунок 11. Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% элементов ПА группы периодической таблицы от порядкового номера легирующего компонента.

изменения кинетических и энергетических характеристик процесса окисления:

- установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону с истинной скоростью порядка 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹;
- выявлено, что самые минимальные значения скорости окисления имеют цинк-алюминиевые сплавы со скандием и церием, а максимальные – относятся к легированным кальцием, барием и эрбием сплавам;
- установлено, что Be, Mg и ЦЗМ (Ca, Sr, Ba) незначительно увеличивают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, а РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) в пределах 0.005-0.05 мас.% значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов, соответственно;
- определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из простых оксидов - Al₂O₃, ZnO, Sc₂O₃, Y₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, ErO, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnAl₂O₄ и двойных оксидов - Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·Sc₂O₃, Al₂O₃·Y₂O₃, Al₂O₃·Ce₂O₃, Al₂O₃·Pr₂O₃, Al₂O₃·BeO, Al₂O₃·MgO, Al₂O₃·CaO, Al₂O₃·SrO и Al₂O₃·BaO.

Таким образом, имеет место прямая связь между окисляемостью и физико-химическими свойствами легированных сплавов. В целом, легирование цинк-алюминиевых сплавов РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы (0.005-0.05 мас.%), позволяет рекомендовать их в качестве анодного защитного покрытия стальных конструкции и изделий, работающих при высоких температурах.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ И ЭЛЕМЕНТАМИ ПА ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЫ

Установка и методика измерения теплоёмкости твердых тел в режиме «охлаждения». Измерение удельной теплоемкости сплавов производилось на установке, собранной на кафедре общей физики Таджикского национального университета. Принцип работы установки: электропечь смонтирована на скамье, по которой она может перемещаться вправо и влево. Образец представляет собой цилиндр длиной 30 мм и диаметром 16 мм с высверленным каналом с одного конца, в который вставлена термопара. Печь подключается к сети через лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), установив напряжение 30 В. Вдвигаем образец в печь, и нагреваем до 650 К, контролируя температуру по показаниям цифрового термометра «Digital Multimeter DI9208», образец быстро выдвигаем из печи. Концы термопары подведены к цифровому измерителю «Digital Multimeter UT71B», который позволял прямую фиксацию результатов измерений на компьютере в виде таблицы. Строим график зависимости температуры охлаждения T образца от времени t : $T=f(t)$. Вся обработка результатов измерений проводилась на компьютере с помощью программы Microsoft Office Excel, а графики строились с помощью программы Sigma Plot. Как правило, удалось подобрать такой режим в данной установке, что погрешность аппроксимации не превышала 1%, о чём свидетельствует сокращение времени обработки экспериментальных данных и увеличение их точности.

Температурная зависимость теплоемкости и калориметрическое определение энтальпии растворения цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами ПА группы периодической таблицы

Исследование температурной зависимости коэффициентов теплоотдачи и удельной теплоемкости цинк-алюминиевых сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, легированных бериллием, магнием и щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) различной концентрации было проведено в интервале температур 300-650 К. Из данных по теплоемкости и скорости охлаждения ($dT/d\tau$) вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи исследованных сплавов. В системах Zn_5Al-Be (Mg, Ca, Sr, Ba) в интервале температур 520-530 К наблюдался резкий спад коэффициента теплоотдачи. Аномальный ход наблюдается более выражено на графиках зависимости температуры образца сплавов от времени охлаждения (рисунки 12, 13). Как видно из рисунка 12, в области 520-530 К наблюдается увеличение температуры сплава Zn_5Al , легированного бериллием. По-видимому, оно связано с фазовым переходом первого рода, так как связано с выделением скрытой теплоты фазового перехода, и в этой области температур происходит процесс рекристаллизация сплавов.

При исследовании легированных цинк-алюминиевых сплавов считали, что коэффициент теплоотдачи не зависит от концентрации легируемого металла. Далее, используя значения $\alpha(T)$ сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, вычислили величину удельной теплоемкости легированных сплавов. В качестве примера на рисунках 14-17 приведена зависимость удельной теплоемкости от температуры для сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, легированных бериллием и кальцием. Аномальный ход увеличения температуры (520-530 К) наблюдается также на графиках зависимости теплоемкости от температуры для легированного сплава Zn_5Al . Как правило, удалось подобрать такую зависимость, что коэффициент регрессии составлял не ниже 0.998.

В общем, получены уравнения, описывающие температурную зависимость времени охлаждения, коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости цинк-алюминиевых сплавов, легированных элементами ПА группы периодической таблицы. С ростом температуры и повышением концентрации легирующего компонента удельная теплоемкость сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$ увеличивается. В системах Zn_5Al-Be (Mg, Ca, Sr, Ba) в области 520-530 К наблюдается резкий спад коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости легированных сплавов.

Калориметрическое определение энтальпии растворения сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, легированных бериллием и магнием. В работе определена энтальпия растворения двойных сплавов составов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, которые служили базовыми, исходными составами для последующего получения и изучения тройных сплавов с добавками бериллия и магния.

В результате предварительных опытов была подобрана необходимая масса исходных образцов сплавов ($m \approx 0.02-0.08$ г), объем и концентрация раствора соляной кислоты ($V=150$ мл и $c_{мл} = 1$ молярный). Среднее значение величины энтальпии растворения каждого состава сплавов определяли по результатам не менее пяти опытов. В таблице 10 приведены результаты исследования энтальпии растворения сплава Zn_5Al , легированного бериллием и магнием.

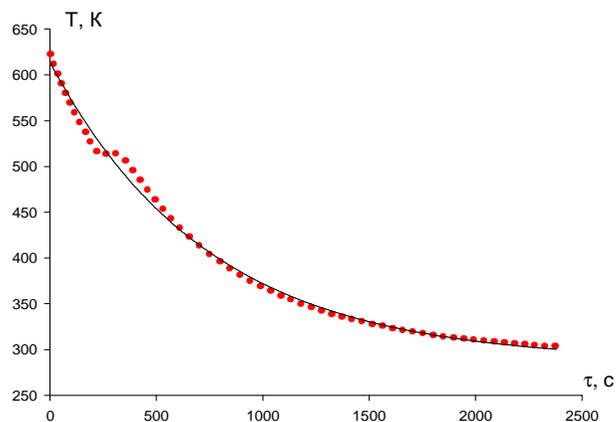


Рисунок 12. График зависимости температуры сплава Zn5Al, содержащего 0.01% Be, от времени охлаждения.

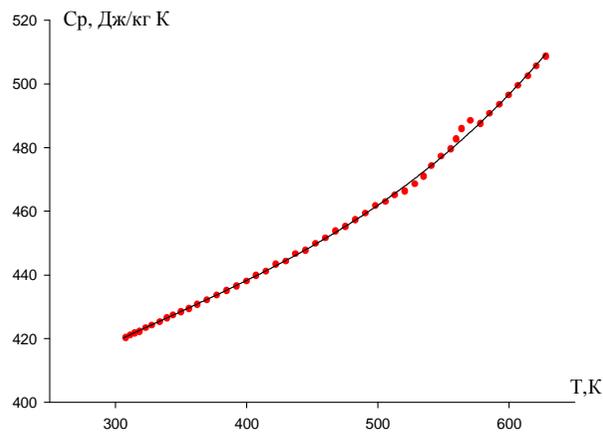


Рисунок 14. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn5Al, содержащего 0.01% Be, от температуры.

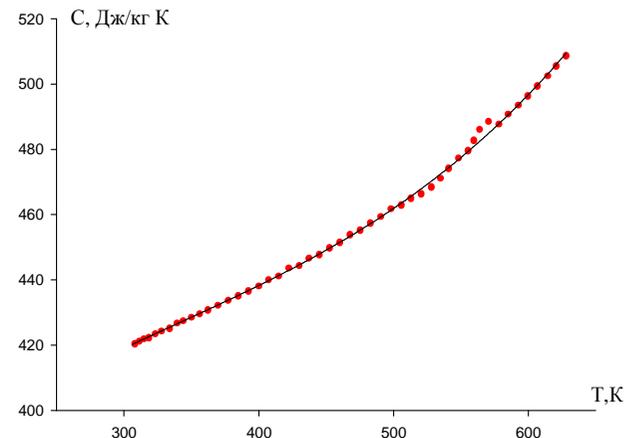


Рисунок 16. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn5Al, содержащего 0.01% Ca, от температуры.

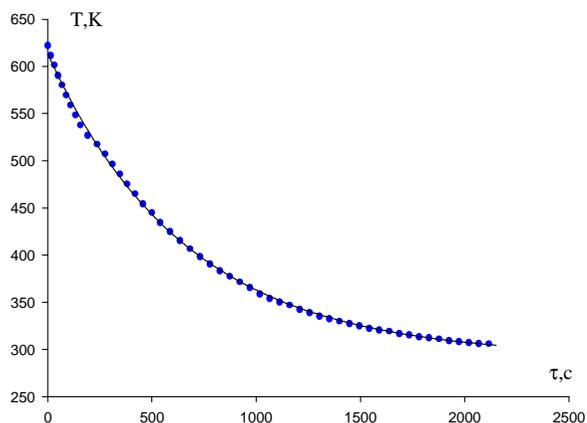


Рисунок 13. График зависимости температуры сплава Zn55Al, содержащего 0.01% Be, от времени охлаждения.

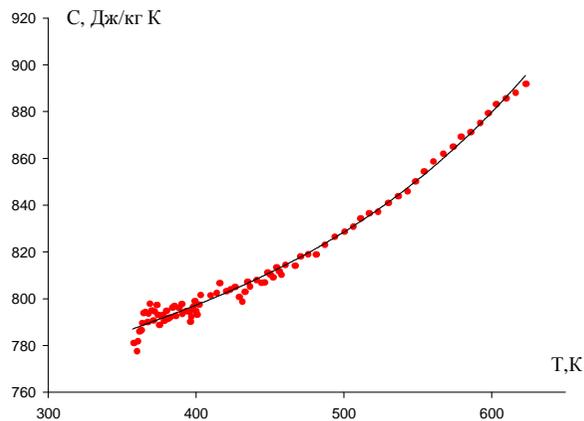


Рисунок 15. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn55Al, содержащего 0.01% Be, от температуры.

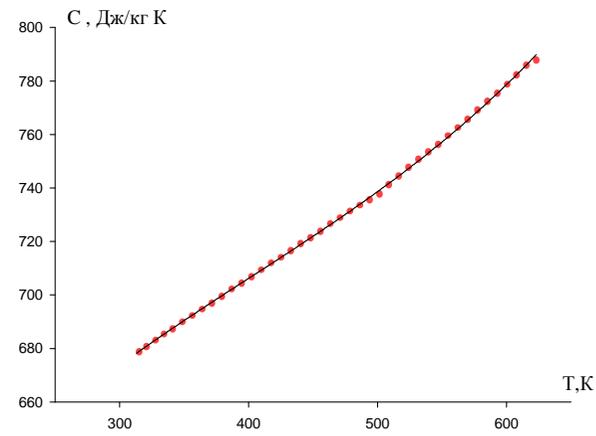


Рисунок 17. Зависимость удельной теплоемкости сплава Zn55Al, содержащего 0.01% Ca, от температуры.

Таблица 10. Влияние бериллия и магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al при T=298 К

№ опыта	Состав сплава, мас. %	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль	Состав сплава, мас. %	Масса образца, г	Энтальпия растворения, Дж	Молярная масса, г/моль	Энтальпия растворения, кДж/моль
1	Zn5Al	0.0113	3.61±0.5	63.45	20.16±0.3	Zn5Al	0.0113	3.61±0.5	63.45	20.16±0.3
2		0.0015	5.56±0.4		23.17±0.2		0.0015	5.56±0.4		23.17±0.2
3		0.0043	1.47±0.4		23.33±0.2		0.0043	1.47±0.4		23.33±0.2
4		0.0037	1.21±0.4		20.58±0.2		0.0037	1.21±0.4		20.58±0.2
5		0.0082	2.72±0.4		22.18±0.2		0.0082	2.72±0.4		22.18±0.2
				<i>Среднее:</i>	<i>21.884±0.2</i>				<i>Среднее:</i>	<i>21.884±0.2</i>
1	Zn5Al+ 0.005Be	0.0042	1.98±0.2	63.42	2.99±0.2	Zn5Al+ 0.005Mg	0.0228	1.79±0.2	63.46	4.98±0.1
2		0.0503	2.36±0.3		2.98±0.1		0.0273	1.84±0.2		5.01±0.1
3		0.0776	3.96±0.3		3.25±0.2		0.0321	2.68±0.2		5.30±0.1
4		0.0487	1.82±0.2		3.11±0.2		0.0546	4.41±0.2		5.16±0.1
5		0.0385	2.11±0.2		3.02±0.3		0.0432	3.53±0.2		5.08±0.1
				<i>Среднее:</i>	<i>3.8375±0.2</i>				<i>Среднее:</i>	<i>5.13±0.1</i>
1	Zn5Al+ 1.0Be	0.0174	0.67±0.2	62.90	2.42±0.2	Zn5Al+ 0.5Mg	0.232	0.08±0.2	63.26	2.18±0.1
2		0.0313	1.15±0.2		2.31±0.2		0.348	1.25±0.2		2.27±0.1
3		0.0051	1.57±0.2		1.93±0.2		0.461	1.41±0.2		1.93±0.1
4		0.0423	1.27±0.2		2.05±0.2		0.327	1.17±0.2		2.03±0.1
				<i>Среднее:</i>	<i>2.1775±0.2</i>				<i>Среднее:</i>	<i>2.1025±0.1</i>
1	Zn5Al+ 2.0Be	0.0043	4.31±0.2	62.34	6.25±0.2	Zn5Al+ 2.0Mg	0.0024	0.58±0.2	61.65	1.45±0.2
2		0.0536	5.43±0.2		6.32±0.2		0.0348	0.67±0.2		1.19±0.2
3		0.0634	6.17±0.2		6.05±0.2		0.0518	0.84±0.2		1.31±0.2
4		0.0482	5.07±0.2		6.19±0.2		0.0417	0.76±0.2		1.27±0.2
				<i>Среднее:</i>	<i>6.2025±0.2</i>				<i>Среднее:</i>	<i>1.305±0.2</i>

Полученные методом калориметрии растворения значения величины энтальпии растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al с добавками бериллия и магния позволяют по мере накопления экспериментальных данных установить характер влияния различных добавок и их содержание на термические и термодинамические свойства исследуемых сплавов.

Результаты проведенных исследований позволили установить, что (таблица 10):

- в исходных двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 для Zn5Al до 80 для Zn55Al кДж/моль;

- с увеличением содержания бериллия в сплавах системы Zn5Al-Be величина энтальпии растворения сплавов уменьшается, и наименьшее значение соответствует составу Zn5Al-1.0 Be. Затем наблюдается увеличение величины энтальпии растворения сплава с повышением содержания бериллия в исходном сплаве, что объясняется растворимостью бериллия в исходном сплаве;

- в сплавах системы Zn5Al-Mg, с ростом содержания магния наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов.

Таким образом, установлено, что при легировании цинк-алюминиевых сплавов элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) до 0.5 мас.% удельная теплоемкость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al увеличивается. Также установлены значения энтальпии растворения для сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием и магнием различной концентрации и показано влияние легирующих компонентов на их изменения.

Теплоемкость и термодинамические функции сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных редкоземельными металлами

Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости и термодинамических функций сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных редкоземельными металлами (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) различной концентрации было проведено в интервале температур 300-650 К.

В таблицах 11 и 12 обобщены результаты исследования удельной теплоемкости и термодинамических функций цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием, эрбием и элементами подгруппы церия на примере сплавов, содержащих 0.5 мас.% РЗМ. Видно, что с ростом температуры теплоемкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. При переходе от исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al к сплавам со скандием, иттрием, церием, празеодимом, неодимом и эрбием величина теплоемкости сплавов уменьшается, что согласуется с литературными данными для чистых редкоземельных металлов (таблица 11, рисунок 18). Энтальпия и энтропия сплавов при переходе от исходных цинк-алюминиевых сплавов к сплавам с редкоземельными металлами увеличиваются, а энергия Гиббса к неодиму уменьшается и далее к эрбию увеличивается (таблица 12). Сравнение величин удельной теплоемкости сплавов Zn5Al и Zn55Al показывает, что теплоемкость сплава Zn55Al больше, чем у сплава Zn5Al. Следовательно, максимальные значения данных параметров среди редкоземельных элементов относятся к легированным скандием сплавам, а минимальное - к легированным эрбием, соответственно (таблица 11, рисунок 18).

Таблица 11. Температурная зависимость удельной теплоемкости сплавов Zn5Al-P3M и Zn55Al-P3M

T, K	Теплоемкость, Дж/кг·К																
	Zn5Al + по 0.5 мас.% P3M							Zn55Al + по 0.5 мас.% P3M							P3M (литер.)		
	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	Sc Pr	Y Nd	Ce Er
300	415.7	418.6	417.7	417.5	416.7	416.3	414.5	671.0	684.5	682.4	680.3	679.5	678.7	670.7	<u>568</u> 184	<u>298</u> 190.1	<u>292</u> 168
400	426.6	432.5	430.5	429.4	428.7	427.3	425.3	698.3	713.6	709.1	702.6	700.5	699.9	698.0	<u>586</u> 202	<u>305</u> 199.7	<u>202</u> 169
500	446.6	450.3	448.6	447.9	447.6	447.4	445.2	720.1	749.1	731.0	728.3	727.5	722.1	700.8	<u>598</u> 211	<u>313</u> 210.1	<u>212</u> 172
600	471.0	489.0	483.9	478.8	473.4	471.8	469.5	762.8	781.3	775.0	772.1	770.4	763.7	762.5	<u>611</u> 224	<u>321</u> 223.3	<u>228</u> 172

Таблица 12. Температурная зависимость энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для сплавов Zn5Al-P3M и Zn55Al-P3M

T, K	Zn5Al + по 0.5 мас.% P3M							Zn55Al + по 0.5 мас.% P3M							
	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	-	Sc	Y	Ce	Pr	Nd	Er	
энтальпия, кДж/моль·К															
300	8.52	8.83	8.78	8.73	8.68	8.55	8.53	8.65	8.82	8.79	8.78	8.72	8.70	8.64	
400	11.26	11.91	11.88	11.80	11.63	11.30	11.26	11.75	11.93	11.83	11.82	11.81	11.80	11.73	
500	14.12	14.97	14.83	14.68	14.55	14.17	14.14	14.97	15.18	15.11	15.09	15.06	15.01	14.99	
600	14.14	15.17	14.92	14.73	14.61	14.40	14.24	18.33	18.76	18.61	18.55	18.48	18.42	18.30	
энтропия, Дж/моль·К															
300	172.90	186.97	185.33	183.22	173.23	173.20	172.95	160.08	165.33	164.10	163.08	162.98	161.22	158.76	
400	180.80	196.02	195.11	181.14	181.14	181.12	180.80	168.96	172.27	171.99	170.02	169.92	169.17	167.57	
500	187.17	201.73	198.11	196.03	188.52	187.59	187.19	176.15	188.77	186.18	185.56	183.15	181.40	174.69	
600	191.04	204.74	200.67	199.82	199.63	199.07	191.09	182.28	185.41	184.32	183.95	183.58	183.32	180.77	
энергия Гиббса, кДж/моль·К															
300	-46.72	-46.84	-46.81	-46.79	-46.78	-46.78	-46.68	-39.37	-39.93	-39.71	-39.62	-39.58	-39.45	-39.35	
400	-67.04	-67.35	-67.28	-67.20	-67.14	-67.10	-67.00	-55.84	-56.89	-56.29	-56.19	-56.14	-56.04	-55.80	
500	-83.25	-88.87	-86.91	-85.75	-85.34	-85.04	-83.14	-68.72	-75.15	-73.75	-69.15	-69.09	-69.03	-68.68	
600	-98.44	-98.65	-98.58	-98.53	-98.49	-98.46	-98.42	-86.50	-93.26	-91.96	-86.96	-86.96	-86.68	-86.48	

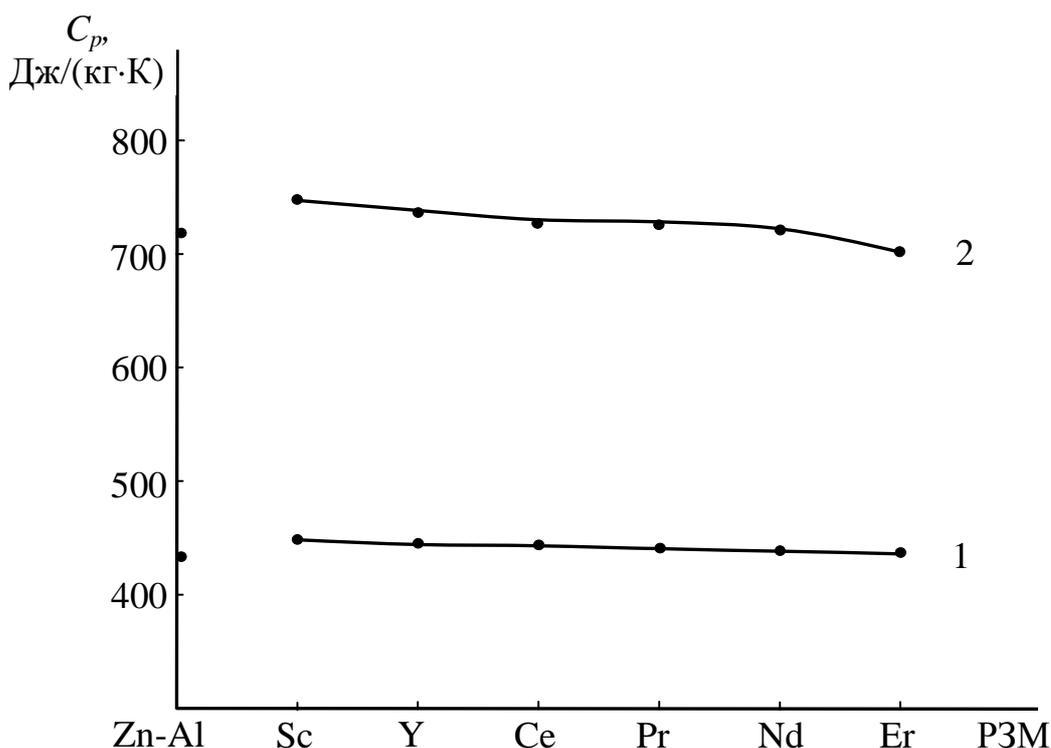


Рисунок 18. Сравнительная зависимость ($T=500$ К) удельной теплоемкости сплавов Zn5Al (1) и Zn55Al (2), содержащих по 0.05 мас.% редкоземельного металла от порядкового номера легирующего компонента.

Таким образом, исследована в режиме «охлаждения» температурная зависимость скорости охлаждения, коэффициента теплоотдачи и удельной теплоемкости двойных сплавов Zn5Al и Zn55Al и тройных сплавов с участием бериллия, магния, щелочноземельных (Ca, Sr, Ba) и редкоземельных (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлов в диапазоне 300÷650 К. Показано, что в исследованных системах Zn5Al-Be (Mg, ЦЗМ) в области 520÷530 К наблюдается термический эффект, связанный с фазовым переходом первого рода, то есть с процессом рекристаллизации сплава. Определено, что легирующий компонент до 0.5 мас% (Be, Mg, ЦЗМ) увеличивает величину удельной теплоемкости двойных сплавов. Установлено, что в системах Zn5Al-РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и Zn55Al-РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) с ростом температуры и концентрации легирующего компонента удельная теплоемкость цинк-алюминиевых сплавов увеличивается, а в случае с эрбием незначительно уменьшается. Выявлено, что при переходе от легированных сплавов со скандием к сплавам с иттрием, церием, празеодимом, неодимом и эрбием величина удельной теплоемкости сплавов уменьшается, что согласуется с литературными данными для чистых редкоземельных металлов.

В целом, с ростом температуры и содержания легирующего компонента коэффициент теплоотдачи, удельная теплоемкость, энтальпия, энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются. Следовательно, легированные (0.005-0.05 мас.%) сплавы являются перспективными покрытиями в плане защиты стальных изделий и сооружений при высоких температурах.

ВЫВОДЫ

1. Выполнен химический анализ состава цинк-алюминиевых сплавов (Zn5Al, Zn55Al), легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами различной концентрации на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла $\pm 10^{-3}$ от измеренной величины. Технология синтеза сплавов может быть применена и при синтезе других составов.

2. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме исследовано коррозионно-электрохимические свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, в кислой (0.001н.(pH=3), 0.01н.(pH=2), 0.1н.(pH=1) HCl), нейтральной (0.03-, 0.3- и 3%-ный NaCl (pH=7)) и щелочной (0.001н.(pH=10), 0.01н.(pH=11), 0.1н.(pH=12) NaOH) средах. Установлены следующие закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик исследованных сплавов:

- установлено, что зависимость потенциала свободной коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания в них РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы имеет экстремальный характер, то есть добавки легирующего компонента до 0.05 мас.% сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии сплавов в положительную область, однако при концентрациях большее >0.1 мас.% легирующего элемента величина $E_{\text{св.корр.}}$ цинк-алюминиевых сплавов последовательно смещается в сторону отрицательных значений;
- выявлено, что увеличение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению величины потенциала свободной коррозии данных сплавов, соответственно во всем интервале pH среды;
- показано, что потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых легированных сплавов, в различных средах смещены в область более положительных значений потенциала по сравнению с анодными ветвями поляризационных кривых исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения;
- выявлено, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации исходных сплавов с ростом концентрации легирующего элемента (0.005-0.05 мас.%) смещаются в область положительных значений, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов Zn5Al и Zn55Al, что объясняется образованием более устойчивой и бездефектной защитной плёнки на поверхности сплавов, отличающейся устойчивостью к хлорид-ионам, соответственно в электролитах HCl, NaCl и NaOH при различных значениях pH среды;

- скорость коррозии сплавов Zn5Al и Zn55Al уменьшается в 2-4 раза при легировании их РЗМ и элементами ПА группы периодической таблицы в пределах 0.005-0.05 мас.%, в диапазоне рН среды от 3 до 9, соответственно в кислых (электролит - HCl), нейтральных (NaCl) и щелочных (NaOH) средах;

- сравнение характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al обработанных РЗМ, Be, Mg и ЩЗМ, показывает, что сплавы со скандием, церием, бериллием и стронцием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с иттрием, магнием, празеодимом, неодимом, барием и эрбием. Это даёт основание заключить, что среди указанных элементов периодической таблицы Sc, Ce, Be и Sr являются более эффективными модификаторами структуры сплавов Zn5Al и Zn55Al.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементами ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в твердом состоянии кислородом воздуха. Установлено, что бериллий, магний и ЩЗМ при концентрациях 0.005-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, а редкоземельные металлы, особенно скандий и церий, значительно уменьшают их окисляемость. Выявлено, что самые минимальные значения истинной скорости окисления приходятся на цинк-алюминиевые сплавы со скандием, церием и бериллием, а максимальные – относятся к легированным кальцием, барием и эрбием сплавам. Сплавы Zn5Al и Zn55Al с иттрием, стронцием, магнием, празеодимом и неодимом занимают промежуточное положение. Определено, что среди РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы наиболее эффективными легирующими компонентами являются скандий, церий, бериллий и стронций, так как (в пределах 0.005-0.05 мас.%) значительно уменьшают окисляемость исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону; истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг·м⁻²·сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации в зависимости от состава изменяется для сплавов систем Zn5Al-РЗМ от 128.4 до 175.6 кДж/моль; Zn55Al-РЗМ от 154.4 до 194.4 кДж/моль; Zn5Al-Be (Mg, ЩЗМ) от 140.2 до 67.5 кДж/моль, а для сплавов систем Zn55Al-Be (Mg, ЩЗМ) от 165.3 до 104.3 кДж/моль, соответственно при содержании легирующего компонента 0.005-0.05 мас.%.

4. Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, содержащих РЗМ и элементы ПА группы периодической таблицы, и их роль в формировании механизма процесса окисления сплавов. Определено, что при окислении исследованных сплавов образуются, как простые оксиды – Al₂O₃, ZnO, Sc₂O₃, Y₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃, ErO, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnAl₂O₄, так и оксиды двойного состава – Al₂O₃·ZnO, Al₂O₃·Sc₂O₃, Al₂O₃·Y₂O₃, Al₂O₃·Ce₂O₃, Al₂O₃·Pr₂O₃, Al₂O₃·BeO, Al₂O₃·MgO, Al₂O₃·CaO, Al₂O₃·SrO, Al₂O₃·BaO. Выявлено, что имеет место прямая связь между скоростью окисления и физикохимия легирующих компонентов.

5. Предложен новый вариант метода исследования удельной теплоемкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» способом автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения. Разработана методика исследования температурной зависимости удельной теплоемкости сплавов в интервале температур 300÷650 К. Точность измерения температуры составляет 0.1°C, а погрешность 1%. Закономерность изменения удельной теплоемкости данных сплавов подчиняется правилу Неймана-Коппа. Выявлено, что повышение температуры в диапазоне 300÷650 К приводит к увеличению значений удельной теплоемкости сплавов. Установлено, что величина теплоемкости сплава Zn55Al больше, чем сплава Zn5Al, следовательно, минимальные значения теплоемкости имеют цинк-алюминиевые сплавы с эрбием и неодимом, а максимальные – относятся к легированным скандием сплавам; сплавы Zn5Al и Zn55Al с Y, Ce, Pr, Be, Mg, Ca, Sr и Ba занимают промежуточное положение.

6. Используя интегралы от молярной удельной теплоемкости сплавов, рассчитана их температурная зависимость термодинамических функций: энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Определено, что с ростом температуры и увеличением доли РЗМ и элементов ПА группы периодической таблицы в сплавах Zn5Al и Zn55Al энтропия и энтальпия увеличиваются, а величина энергии Гиббса при этом уменьшается. Выявлено, что величины энтальпии и энтропии сплавов при переходе от исходных цинк-алюминиевых сплавов к сплавам с редкоземельными металлами увеличиваются, а величина энергии Гиббса от скандия к неодиму уменьшается и далее к эрбию увеличивается.

7. Методом калориметрии растворения исследовано влияние добавок бериллия и магния на энтальпию растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al. Установлено, что в двойных сплавах Zn5Al и Zn55Al по мере увеличения содержания алюминия, энтальпия растворения сплавов увеличивается от 22 до 80 кДж/моль; при добавлении третьего компонента к исходным двойным сплавам происходит резкое уменьшение энтальпии растворения, так в сплавах систем Zn5Al-Be (Mg) и Zn55Al-Be (Mg) энтальпия уменьшается от 22 до 4 и от 80 до 6 кДж/моль, соответственно; с повышением содержания Be в исходном сплаве до 1.0 мас.% наблюдается рост её величины, что объясняется растворимостью бериллия в исходном сплаве; в сплавах системы Zn5Al-Mg с ростом содержания магния наблюдается уменьшение величины энтальпии растворения сплавов.

8. Составы разработанных сплавов защищены девятью патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран, и испытаны в качестве анодных защитных покрытий на изделиях из стали в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлиси (Исфахан) Исламской Республики Иран (Акт внедрения №998 от 17.07.2011г.). Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет 8.1\$ на 1м² защищаемой поверхности.

**Основные результаты диссертации отражены
в следующих публикациях:**

Монографии

1. **Обидов, З.Р.** Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.- 288 с.
2. **Обидов, З.Р.** Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Душанбе: ООО «Андалеб Р», 2015.- 334 с.

***Статьи, опубликованные в научных рецензируемых журналах,
рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и
включенных в системы цитирования РИНЦ, Web of Science, Scopus, Springer***

3. **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.
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.
4. **Обидов, З.Р.** Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием / З.Р. Обидов // Журнал прикладной химии, 2015, т.88, № 9, с.1306-1312.
Obidov, Z.R. Effect of pH on the anodic behavior of beryllium and magnesium doped alloy Zn55Al / Z.R. Obidov // Russian Journal of Applied Chemistry, 2015, vol.88, No.9, p.1451-1457.
5. **Обидов, З.Р.** Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn-55Al, легированного бериллием, магнием и празеодимом / З.Р. Обидов // Теплофизика высоких температур, 2017, т.55, № 1, с.146-149.
Obidov, Z.R. Thermophysical properties and thermodynamic functions of the beryllium, magnesium and praseodymium alloyed Zn-55Al alloy / Z.R. Obidov // High Temperature, 2017, vol.55, No. 1, p.150-153.
6. **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.
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.
7. Amini, R.N. Temperature dependence of thermodynamic properties of Zn-5Al and Zn-55Al alloys with magnesium / R.N. Amini, Z. Nizomov, **Z.R. Obidov** ets. // Oriental Journal of Chemistry, 2012, vol.28, No.2, p.841-846.
8. 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 Journ. of Chemistry,

2014, vol.30, №3, p.969-973.

9. **Обидов, З.Р.** Анодное поведение сплавов Zn5Al, Zn55Al, 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.
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.
10. **Обидов, З.Р.** Влияние pH среды на анодное поведение сплавов Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия, 2013, №2, с.247-254.
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.
11. **Обидов, З.Р.** Анодное поведение и окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных барием / З.Р. Обидов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета), 2015, № 31(57), с.51-54.
12. **Обидов, З.Р.** Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием / З.Р. Обидов // Известия СПбГТИ(ТУ), 2015, № 32(58), с.52-55.
13. 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, №2, p.110-114.
14. 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. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 2012, vol.2, №2, p.127-131.
15. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Be и Zn55Al-Be, в нейтральной среде NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** // Современный научный вестник, 2011, №13(109), с.98-104.
16. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного церием / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** и др. // Вестник Таджикского технического университета, 2014, №4(28), с.82-87.
17. Ганиев, И.Н. Окисление сплава Zn5Al, 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.
18. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011, т.54, №6, с.489-492.
19. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** //

- Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2012, №3(48), с.92-97.
20. **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.
 21. Алиев, Д.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов**, Н.И.Ганиева // Вестник Технологического университета Таджикистана, 2014, т.1(22), с.8-11.
 22. Ганиев, И.Н. Влияние добавок кальция на анодное поведение цинк-алюминиевого покрытия Zn5Al в среде NaCl / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, **З.Р. Обидов** // Доклады АН Республики Таджикистан, 2008, т.51, № 9, с.691-695.
 23. 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.
 24. 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.
 25. 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.
 26. 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.
 27. 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.
 28. Алиханова, С.Д. Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn55Al, легированного элементами подгруппы церия / С.Д. Алиханова, **З.Р. Обидов**, И.Н. Ганиев и др. // Доклады АН Республики Таджикистан, 2010, т.53, №7. с.557-560.
 29. 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.
 30. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, **З.Р. Обидов**, И.Н. Ганиев и др. // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук, 2010, №3(140), с.91-95.
 31. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, в среде электролита NaCl // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** и др. // Известия АН Республики Таджикистан, 2010, №3(140), с.96-100.

*Статьи, опубликованные в материалах конференций,
симпозиумах, форумах и семинарах*

32. **Обидов, З.Р.** Потенциодинамическое исследование цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // VI Междунар. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения», Душанбе, Институт химии Республики Таджикистан, 2009, с.150-152.
33. **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», Душанбе, Таджикский технический университет (ТТУ) им. акад. М.С. Осими, 2009, с.133-135.
34. **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», Душанбе, Технологический университет Таджикистана (ТУТ), 2010, с.71-74.
35. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** // Матер. IV Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2010, с.138-140.
36. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, **Z.R. Obidov** // Mater. 17th Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Annecy, France, 2010, p.78.
37. Ishov, B. The thermodynamic analysis and thermal property of the Al-Nd intermetallic systems / B. Ishov, M. Razazi, **Z.R. Obidov**, A.B. Badalov // IX Mater. Intern. Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. Ivan Franko Nation University of Ukraine, 2010, p.58.
38. Низомов, З. Температурная зависимость термодинамических свойств сплава Zn55Al / З. Низомов, Р. Саидов, **З.Р. Обидов**, Р. Амини // Междунар. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», Душанбе, 2011, с.75-77.
39. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn5Al, легированного стронцием /Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, **З.Р. Обидов** // Междунар. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Абишевские чтения, Караганда, Казахстан, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, 2011, с.160-162.
40. Амини, Р.Н. Влияние магния на энтальпию растворения сплава Zn5Al / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** и др. // Сборник материалов Международной конференции «Перспективные разработки науки и техники», Прага, 2011, т.54, с.26-28.

41. **Обидов, З.Р.** Энтальпия растворения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М.Б. Разози и др. // Сб. мат. Междунар. конф. «Достижения высшей школы», Белгород, 2011, т.30, с.10-13.
42. **Обидов, З.Р.** Влияние рН среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Мат. Междунар. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». Абишевские чтения, Караганда, Казахстан, 2011, с.178-180.
43. **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 развитие образования», Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими, 2011, с.256-259.
44. **Обидов, З.Р.** Анодное поведение сплава Zn55Al, 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», Душанбе, Таджикский национальный университет (ТНУ), 2011, с.54-55.
45. Амонова, А.В. Влияние рН 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», Душанбе, Таджикский государственный педагогический университет (ТГПУ) им. С. Айни, 2011, с.118-120.
46. Амонова, А.В. Анодное поведение сплава Zn5Al, 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», Чкаловск, Горно-металлургический институт Таджикистана, 2011, с.69-70.
47. **Обидов, З.Р.** Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука», Душанбе, Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан, 2011, с.376-379.
48. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, **З.Р. Обидов** // Мат. Междунар. науч.-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Абишевские чтения, Караганда, Казахстан, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, 2011, с.168-171.
49. **Обидов, З.Р.** Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // IV Междунар. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях

- авиационно-космической техники», Днепропетровск, Украина, 2011, с.171-177.
50. **Обидов, З.Р.** Анодное поведение сплавов систем Zn5Al-Mg и Zn55Al-Mg, в нейтральной среде NaCl / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. матер. VII Межд. научно-практ. конф. «Восточное партнерство», Прага, 2011, т.6, с.12-17.
 51. Razzazi, M. The melting temperature and thermodynamics features of the Al-Pr intermetallic systems / M. Razzazi, R. Amini, A.B. Badalov, **Z.R. Obidov** // Mater. Intern. conf. on «Euromat-2011», Montpellier, France, 2011, p.677.
 52. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additive beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, **Z.R. Obidov** // Mater. Intern. conf. on «Euromat-2011», Montpellier, France, 2011, p.823.
 53. Amini, R.N. Influence of beryllium and magnesium on enthalpy of dissolution of Zn-55Al and Zn-5Al alloys / R. Amini, A.B. Badalov, I.N. Ganiev, **Z.R. Obidov** // Mater. Intern. conf. on «Calorimetry and thermal effects in catalysis», Montpellier, France, 2012, p.128.
 54. Ganiev, I.N. Influence of heat treatment on physical chemistry properties of alloyed aluminum / I.N. Ganiev, R.B. Mohamad, **Z.R. Obidov** // Mater. 3rd Intern. conf. on «Materials heat treatment». Islamic Azad University, Isfahan, Iran, 2012, p.33.
 55. Amini, R.N. Dependence of temperature on thermodynamic properties of Zn5Al-Be and Zn55Al-Be alloys / R.N. Amini, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad, **Z.R. Obidov** // Mater. 3rd Intern. conf. on «Materials heat treatment», Islamic Azad University, Isfahan, Iran, 2012, p.79.
 56. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, **З.Р. Обидов** // Мат. респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан», Душанбе, 2012, с.8-9.
 57. Амонова, А.В. Влияния иттрия на кинетику окисления сплава Zn5Al / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов** и др. // Мат. респ. науч.-практ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания», Душанбе, ТГПУ им. С. Айни, 2012, с.20-24.
 58. **Обидов, З.Р.** Теплофизические и термодинамические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева // Сб. матер. Междунар. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», Тюмень, ТюмГНГУ, 2013, т.2, с.84-88.
 59. Алиханова, С.Д. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Zn55Al / С.Д.Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, **З.Р. Обидов** // Сб. матер. Междунар. науч.-практ. конф., посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2015, с.64-66.

60. Амонова, А.В. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{5}Al$, легированного эрбием / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, **З.Р. Обидов** // Сб. мат. Междунар. научно-практ. конф., посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази, Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2015, с.66-68.
61. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{5}Al$, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов**, Д.Г. Шарипов // Сб. тез. докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки», Душанбе, Филиал Национального исследовательского технологического университета «МИСиС», 2015, с.27-28.
62. **Обидов, З.Р.** Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{55}Al$, легированного неодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Д.Г. Шарипов // Сб. матер. Междунар. науч. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», посвящ. Дню науки в Туркменистане, Ашхабад, 2015, с.229-234.
63. **Обидов, З.Р.** Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{5}Al$, легированного празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Ф.Р. Сафарова, С.Б. Бобоева // Сборник материалов Всероссийской Международной научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону», Тюмень, ТюмГНГУ, 2015, т.4, с.63-65.
64. **Обидов, З.Р.** Влияние рН среды на анодное поведение сплава $Zn_{5}Al$, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. матер. Всеросс. Межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону», Тюмень, ТюмГНГУ, 2015, т.4, с.66-68.
65. Амонова, А.В. Кинетика окисления цинк-алюминиевых сплавов, легированных эрбием / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, **З.Р. Обидов** // Международный форум «Молодежь – интеллектуальный потенциал развития страны», Душанбе, Технологический университет Таджикистана, 2015, с.48-51.
66. Алиханова, С.Д. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{5}Al$, легированного церием / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, **З.Р. Обидов**, Д.Г. Шарипов // Международный форум «Молодежь – интеллектуальный потенциал развития страны», Душанбе, Технологический университет Таджикистана, 2015, с.43-47.
67. Амонова, А.В. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава $Zn_{55}Al$, легированного иттрием / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, **З.Р. Обидов** // Матер. респуб. конф. «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан», Душанбе, ТГПУ им. С.Айни, 2015, с.15-17.

Изобретения по теме диссертации

68. 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.
69. 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.
70. 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.
71. 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.
72. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 317, МПК С22С 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.
73. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 318, МПК С22С 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.
74. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 319, МПК С22С 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.
75. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 422, МПК С22С 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.
76. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 510, МПКG01K17/08. Установка для измерения теплоёмкости твёрдых тел / **З.Р. Обидов**; заявитель и патентообладатель: З. Низомов, Б. Гулов, Р. Саидов, З.Р. Обидов, Ф. Мирзоев, З. Аvezов, Н. Иброхимов - №1100659; заявл. 03.10.11; опубл. 12.04.12, Бюл. 72, 2012.- 3 с.
77. 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 18.12.2014 г.

ШАРҲИ МУХТАСАРА

ба диссертатсияи Обидов Зиёдулло Раҳматович «Коррозияи хӯлаҳои руҳ-алюминий насли нав», барои дарёфти дараҷаи илмӣ доктори илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 05.17.03 – технологияи равандҳои электрохимиявӣ ва муҳофизат аз коррозия

Мақсади корҳои таҳқиқотӣ ин коркарди таркиби оптималии хӯлаҳои руҳ-алюминий Zn5Al ва Zn55Al, ки бо бериллий, магний, металлҳои ишқорзаминӣ (Ca, Sr, Ba) ва нодирзаминӣ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) чавҳаронида шудаанд, мебошад, ки ба сифати рӯйпӯшҳои хӯлави анодӣ барои ҳифз намудани конструксияҳо, маснуот ва иншоотҳои пӯлодӣ аз коррозия пешниҳод мегарданд.

Ба сифати маводҳои аввалияи таҳқиқот руҳ ва магнийи металлӣ тамғаи ХЧ (гранулшакл), алюминий тамғаи А7 ва лигатураи он бо элементҳои чадвали даврӣ (%-и вазн: 2% Sc ва Be, 7% Y ва 10% Ce, Pr, Nd, Er, Ca, Sr, Ba) истифода гардидааст. Таҳқиқотҳо бо истифодаи услубҳои микроструктуравӣ, микрорентгеноспектралӣ, потенциостатикӣ, термогравиметрӣ, рентгенофазавӣ ва асбобҳои муосири микроскопи электронии SEM навъи AIS2100, потенциостат ПИ-50.1.1, дастгоҳи TGA ва ДРОН-2.0 анҷом дода шудааст.

Дар асоси таҳқиқотҳои эксперименталӣ: қонуниятҳои тағйирёбии хосиятҳои коррозсионӣ-электрохимиявӣ хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al аз миқдори МНЗ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) ва элементҳои гурӯҳи IIA чадвали даврӣ (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) дар электролитҳои HCl, NaCl ва NaOH бо консентратсияҳои гуногун, дар вобастагӣ аз pH-и муҳит аниқ карда шудааст; қонуниятҳои тағйирёбии параметрҳои кинетикӣ ва энергетикӣ раванди оксидшавии баландҳароратии хӯлаҳои руҳ-алюминий Zn5Al ва Zn55Al бо МНЗ ва Be, Mg, МИЗ дар ҳолати саҳт муайян карда шудааст; нақши элементҳои чавҳаронӣ дар ҳосилкунии таркиби фазавӣ маҳсули оксидшавии хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al, ки дар таркибашон МНЗ ва элементҳои гурӯҳи IIA чадвали даврӣ доранд, аниқ карда шуда, инчунин нақши онҳо дар механизми оксидшавӣ низ нишон дода шудааст; қонуниятҳои тағйирёбии вобастагии ҳароратии хосиятҳои гармофизикӣ ва функсияҳои термодинамикӣ хӯлаҳои дучандаи Zn5Al, Zn55Al ва сечандаи системаҳои Zn5Al-Be (Mg, МИЗ, МНЗ) ва Zn55Al-Be (Mg, МИЗ, МНЗ) аниқ карда шудааст; муодилаи навишти тағйирёбии энталпии ҳалшавии хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al, ки бо Be ва Mg чавҳаронида шудаанд, муайян карда шудааст.

Таркибҳои оптималии коркардшудаи хӯлаҳои руҳ-алюминий бо 9 патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Ҷумҳурии исломии Эрон ҳифз карда шуда, санҷишҳои таҷрибавӣ-саноатӣ онҳо ба сифати рӯйпӯшҳои хӯлави анодӣ барои ҳифзи маснуоти пӯлодӣ аз коррозия дар Шуъбаи илмӣ-таҳқиқотии Донишгоҳи озодаи ш.Маҷлисӣ Исфаҳони Ҷумҳурии исломии Эрон гузаронида шудааст. Фоидаи иқтисодӣ аз истифодаи хӯлаҳои анодӣ ба сифати рӯйпӯшҳои муҳофизатии пӯлод 8.1\$ -ро дар 1 м² сатҳи ҳифзшавандаи маснуот ташкил дод.

Дастгоҳи эксперименталии коркардшуда барои ченкунии гармиғунҷоиши ҳисмҳои саҳт (Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон № ТҶ 510) дар равандҳои таълимӣ ва илмӣ дар факултети физикаи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва Донишгоҳи техникаи Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ мавриди истифода қарор дорад.

Рисолаи диссертатсионӣ аз ҷаҳор боб иборат буда, муқаддима, боби таҳлили адабиёт, се боби маводи эксперименталӣ, хулосаҳо, рӯйхати адабиёт ва замимаҳо дар бар мегирад. Диссертатсия дар 300 саҳифаи ҳуруфчинии компютерӣ баён мегардад, ки дорои 115 ҷадвал, 162 расм ва 171 номгӯи манбаҳои адабиётӣ мебошад.

Натиҷаҳои асосии рисолаи диссертатсионӣ дар 67 интишороти илмӣ, аз ҷумла 2 монография, 29 мақола дар маҷаллаҳои тақризӣ бонуфуз, ки ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия намудааст ва дар 36 маводҳои конференсҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ нашр шудааст.

Қалимаҳои қалидӣ: коррозия, хӯлаҳои Zn5Al ва Zn55Al, чавҳаронӣ, металлҳои нодирзаминӣ ва ишқорзаминӣ, услубҳои потенциостатикӣ, микроструктуравӣ ва термогравиметрӣ, таҳлили микрорентгеноспектралӣ ва рентгенофазавӣ, речаи «хунуккунӣ», хосиятҳои коррозсионӣ-электрохимиявӣ ва физикӣ-химиявӣ, рафтори анодии хӯлаҳо.

РЕЗЮМЕ

к диссертации Обидова Зиёдулло Рахматовича «Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Цель работы заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных бериллием, магнием, щелочноземельными (Ca, Sr, Ba) и редкоземельными (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) металлами, предназначенных в качестве анодного сплавного покрытия нового поколения для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

В качестве объекта исследования использовались цинк и магниевый металлический марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатур с элементами периодической таблицы (2 мас.% Sc и Be, 7 мас.% Y и 10 мас.% Ce, Pr, Nd, Er, Ca, Sr, Ba). Исследования проводились микрорентгеноспектральным и металлографическим (электронный микроскоп SEM серии AIS2100), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1.1), термогравиметрическим (аппарат TGA), рентгенофазовым (ДРОН-2.0) методами и измерением теплоемкости в режиме «охлаждения».

На основе экспериментальных исследований: установлены закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al от содержания РЗМ (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) и элементов ПА группы периодической таблицы (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) в электролитах HCl, NaCl и NaOH различной концентрации, в зависимости от pH среды; выявлены закономерности изменения кинетических и энергетических характеристик процесса высокотемпературного окисления указанных сплавов в твердом состоянии; установлена роль легирующих элементов в формировании фазового состава продуктов окисления легированных цинк-алюминиевых сплавов, и показана их роль в механизме окисления; определены закономерности изменения температурной зависимости теплофизических характеристик и термодинамических функции данных сплавов, в интервале температур 300-650 К; получены уравнения, описывающие изменения энтальпии растворения легированных Be и Mg сплавов.

Разработанные оптимальные составы цинк-алюминиевых сплавов защищены 9 патентами Республики Таджикистан и Исламской Республики Иран и проведены их опытно-промышленные испытания в качестве анодных защитных покрытий на изделиях из стали в Научно-исследовательском отделе Открытого университета г.Маджлиси Иран. Экономический эффект от использования анодных сплавов в качестве защитных покрытий стали составляет 8.1\$ на 1 м² защищаемой поверхности.

Разработанная экспериментальная установка для измерения теплоемкости твердых тел (Малый патент Республики Таджикистан № TJ 510) используется в научных и учебных процессах на физическом факультете ТНУ и в ТГУ им. акад. М.С. Осими.

Диссертационная работа состоит из четырёх глав, включает введение, обзор литературы, три главы экспериментального материала, выводы, список литературы и приложений. Диссертация изложена на 300 страницах компьютерного набора, включая 115 таблиц, 162 рисунка и 171 наименование литературных источников.

Результаты работы отражены в 67 научных публикациях, из которых 2 монографии, 29 статей в рецензируемых, академических, переводных журналах, рекомендованных ВАК и в 36 материалах международных и республиканских конференций.

Ключевые слова: коррозия, сплавы Zn5Al и Zn55Al, легирование, редкоземельные и щелочноземельные металлы, потенциостатический, металлографический и термогравиметрический метод, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ, режим «охлаждение», коррозионно-электрохимические и физико-химические свойства, анодное поведение сплавов.

SUMMARY

on Ziyodullo Obidov's dissertation "Corrosion zinc-aluminium of alloys of new generation», wich represented for getting science degrees of doctor of chemical science on 05.17.03 – technology of electrochemical processes and protection against corrosion

The work intention consists in work performed out of optimum structure zinc-aluminium of alloys Zn5Al and Zn55Al, doped with beryllium, magnesium, alkali-earth (Ca, Sr, Ba) and rare-earth (REM) (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) of metals, intended as an anode alloys covering of new generation for protection against corrosion of steel designs, products and constructions.

As object of research zinc and magnesium metal branded ChC (granulated), aluminium of brand A7 and it ligatures with periodic table elements (2 wt.% Sc and Be, 7 wt.% Y and 10 wt.% Ce, Pr, Nd, Er, Ca, Sr, Ba). Researches were spent micro X-ray spectral and metalografic (electronic microscope SEM of series AIS2100), potentiostatycal (potentiostat PI-50.1.1), thermogravimetical (apparatus TGA), X-ray the phase (DRON-2.0) by methods and thermal capacity measurement in a "cooling" mode. Mathematical processing of experimental results spent with use of a standard package of the appendix of programs Micr. Excel and Sigma Plot.

On the basis of experimental researches: laws of change of corrosion-electrochemical characteristics of alloys Zn5Al and Zn55Al from concentrations REM (Sc, Y, Ce, Pr, Nd, Er) and elements IIA of group of a periodic table (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) in electrolytes HCl, NaCl and NaOH various concentration, depending on pH are established environments; laws of change of kinetic and power characteristics of process of high-temperature oxidation of the specified alloys in a firm condition are revealed; the role of alloying elements in formation of phase structure of products of oxidation of the specified alloys zinc-aluminium is established, and their role in the oxidation mechanism is shown; laws of change of temperature dependence thermophysical characteristics and thermodynamical functions of the given alloys in the range of temperatures 300-650 K; the equations describing changes enthalpy of dissolution doped Be and Mg of alloys are received.

The developed optimum structures Zn-Al of alloys are protected by 9 patents of Republic Tajikistan and Islamic Republic Iran and their trial tests as anode sheetings on products from a steel in research Department of Open University of Majlisi Iran are conducted. Economic benefit of use of anode alloys as steel sheetings makes 8.1\$ on 1m² a protected surface.

The developed experimental installation for measurement of a thermal capacity of firm bodies (Patent of Republic Tajikistan № TJ 510) is used in scientific and educational processes at physical faculty TNU and in TTU of named by academician M.S. Osimi.

Dissertational work consists of four heads, includes introduction, the literature review, three heads of an experimental material, conclusions, the list of the literature and appendices. The dissertation is stated on 300 pages of a computer type, including 115 tables, 162 drawings and 171 names of references.

Results of dissertation are reflected in 67 scientific publications, from which 2 monographies, 29 papers in the reviewed, academic, translation journals, recommended the HCC and in 36 materials of the international and republican conferences.

Key words: corrosion, alloys Zn5Al and Zn55Al, alloying, rare earth and alkaline earth metals, potentiostatical, metallographical and thermo gravimetical methods, electron microprobe and x-ray diffraction, cooling, corrosion-electrochemical and physicochemical properties, anodic behaviour of alloys.

Разрешено в печать 23.06.2017г.
Подписано в печать 26.06.2017г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,0. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии «Донишварон».
734063, г. Душанбе, ул. Амоналная, 3/1
Тел.: 915-14-45-45. E-mail: donishvaron@mail.ru