

На правах рукописи



ОДИНАЕВА Насиба Бекмуродовна

**КОРРОЗИЯ СПЛАВА $Zn+0.5\%Al$
С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ**

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

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

Душанбе – 2018

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

Научные руководители: доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан
Ганиев Изатулло Наврузович

доктор химических наук, доцент
Обидов Зиёдулло Рахматович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
заместитель директора по науке и образованию
Института химии им. В.И. Никитина
АН Республики Таджикистан
Абулхаев Владимир Джалолович

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

Ведущая организация: кафедра «Общетеchnических дисциплин и
машиноведения» Таджикского государственного
педагогического университета им. С. Айни

Защита состоится 26 сентября 2018 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.КOA-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 «___» _____ 2018 года

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Норова М.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

Для повышения коэффициента полезного использования анодных протекторов и покрытий из Zn-Al сплавов при защите от коррозии необходимо дополнительное легирование более электроотрицательными металлами. Известно, что металлы подгруппы галлия, отличаясь значительной электроотрицательностью, часто используются как легирующие добавки для смещения коррозионного потенциала металла – основы в область отрицательных потенциалов. Учитывая данную особенность рассеянных редких металлов, в качестве легирующего компонента цинк-алюминиевого сплава (мас. %: 0.5 - алюминий, остальное – цинк) был выбран металл из группы галлий, индий и таллий (в пределах 0.005-1.0 мас. %).

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

Цель работы заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, индием и таллием, которые могут использоваться в качестве анодных эффективных протекторов и покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

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

- исследованы закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, индием и таллием, в среде электролита NaCl;
- изучена влияния легирующих добавок на микроструктуру и свойства сплавов;
- исследованы закономерности процессов высокотемпературного окисления исследуемых сплавов, в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- определён фазовый состав продуктов окисления сплавов и установлен их роль в механизме окисления;
- оптимизирован состав легированного элементами подгруппы галлия сплава (Zn+0.5%Al) по комплексу критерию качеств для использования их как протекторов и покрытий при анодной защите стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Методы исследования и использованная аппаратура

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

Научная новизна работы. На основе проведённых исследований потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2мВ/с установлено, что добавки элементов подгруппы галлия до 0.1 мас.% в 2-5 раза повышают коррозионную стойкость сплава Zn+0.5%Al используемый при анодной защите от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область отрицательных значений. При переходе от легированных галлием сплавов к сплавам с индием скорость коррозии сплавов уменьшается, а далее к сплавам с таллием несколько растёт, соответственно в электролите NaCl различной концентрации, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы галлия. Сравнение характеристик сплава Zn+0.5%Al, обработанного элементом из подгруппы галлия показывает, что сплавы с индием характеризуются более мелкой структурой, чем сплавы с галлием и таллием. Следовательно, среди легирующих металлов галлий и индий являются более эффективными модификаторами структуры сплава Zn+0.5%Al.

Показано, что высокотемпературное окисление сплавов систем Zn-Al-Ga(In,Tl), в твёрдом состоянии подчиняются гиперболическому закону. С ростом температуры и содержания металла из подгруппы галлия в сплаве Zn+0.5%Al скорость окисления незначительно увеличивается. Истинная скорость окисления сплавов имеет порядок $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Эффективная энергия активации процесса высокотемпературного окисления сплавов (в диапазоне изученной концентрации) при переходе от сплавов с галлием к сплавам индием увеличивается, а далее к сплавам с таллием уменьшается.

Методом рентгенофазового анализа установлен фазовый состав продуктов окисления сплава Zn+0.5%Al, содержащего элемента из подгруппы галлия, и их роль в формировании механизма процесса высокотемпературного окисления сплавов. Определено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды – ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃.

Практическая значимость работы. На основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации галлия, индия и таллия в цинк-алюминиевом сплаве Zn+0.5%Al, отличающихся коррозионной стойкостью. Сплавы могут использоваться как эффективный анодный протектор и покрытий для защиты стальных изделий, конструкций и сооружений от коррозионного разрушения.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых сплавных протекторов и покрытий, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры сплавов систем Zn-Al-Ga (In, Tl);
- закономерности изменения коррозионно-электрохимических характеристик сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, индием и таллием, в электролите NaCl различной концентрации;
- закономерности изменения кинетических и энергетических параметров процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5%Al, легированного элементами подгруппы галлия, в твёрдом состоянии, в воздушной среде;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов окисления сплава Zn+0.5%Al с металлами подгруппы галлия при высоких температурах.

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

Степень достоверности и апробация работы. Степень достоверности работы обеспечена современными методами исследований, качественным соответствием полученных результатов с имеющимися в литературе экспериментальными данными и теоретическими представлениями. Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных международных и республиканских конференциях: Международной научно-практической конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» - Таджикский национальный университет (Душанбе, 2013); Республиканской научно-практической конференции «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения» - Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни (Душанбе, 2014); VII Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования» - Таджикский технический университет им. М.С. Осими (Душанбе, 2014); Республиканской научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» - Филиал

НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе (Душанбе, 2015); Всероссийской Международной научно-практической конференции «Новые технологии – нефтегазовому региону» - Тюменский государственный нефтегазовый университет (Тюмень, 2015); Республиканской научно-практической конференции «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан» - Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Республиканской научно-практической конференции «XIII Нумановские чтения» - Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016); Международной научно-практической конференции «Научные достижения и открытия современной молодёжи» - Пенза (Пенза, 2017).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 14 работ, в том числе 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан – «Известия АН Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук», «Доклады АН Республики Таджикистан», «Вестник ТГУ им. М.С. Осими»; в 9 материалах международных и республиканских конференций и получен 1 малый патент Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 121 страницах компьютерного набора, включает 29 таблиц, 43 рисунков. Список литературы включает 112 наименований.

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

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

Анализ литературных данных показывают, что различные свойства цинк-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с некоторыми элементами периодической таблицы исследованы, так как эти сплавы находят применение как защитные покрытия стальных конструкций и изделий из них. Данные о высокотемпературной и электрохимической коррозии сплава Zn+0.5% Al с галлием, индием и таллием в литературе практически отсутствуют.

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

Вторая глава посвящена исследованию анодного поведения сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl.

В третьей главе диссертации приведены результаты исследования кинетики окисления сплава Zn+0.5% Al кислородом газовой фазы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn+0.5% Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

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

В качестве исходных материалов в работе использовались цинк марки ХЧ (гранулированный); алюминий марки А7 и легирующих элементов марок Ga-00, In-00 и Tl-00. Сплавы для исследования были получены в печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 650÷750°C. Элементный состав сплавов контролировался микрорентгеноспектральным анализом на электронном микроскопе SEM серии AIS2100 (Южная Корея). Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в электролите NaCl. Температура электролита в ячейке поддерживали постоянно 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Потенциостатическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, индием и таллием проводилось в среде 0.03, 0.3, 3%-ного электролита NaCl, в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1.

Результаты исследования показывают, что потенциал свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В), как для цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, так и для легированных элементами подгруппы галлия сплавов (на примере галлий, таблица 1), во времени смещается в положительную область, по мере выдержки в электролите NaCl различной концентрации. Зафиксировано, что формирование защитного оксидного слоя завершается к 35 минут от начала погружения образцов сплавов в электролит, и мало зависит от их химического состава (таблица 1).

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала, установившегося при погружении до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала – 1400 В (кривые II, III). Наконец, образцы поляризовали в положительном направлении (кривые IV), получив поляризационные кривые вышеуказанных сплавов (рисунок 1), далее по кривым определяли электрохимические потенциалы исследуемых сплавов.

Таблица 1 – Изменения потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, во времени, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание Ga в сплаве, мас.%	Время, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	35	40	60
0.03	-	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.005	1.070	1.068	1.067	1.065	1.062	1.061	1.061	1.061
	0.01	1.115	1.114	1.110	1.102	1.098	1.085	1.085	1.085
	0.05	1.130	1.122	1.118	1.108	1.100	1.097	1.097	1.097
	0.1	1.145	1.143	1.134	1.126	1.112	1.105	1.105	1.105
	0.5	1.062	1.060	1.054	1.050	1.047	1.045	1.045	1.045
	1.0	1.044	1.043	1.040	1.037	1.033	1.031	1.031	1.031
3.0	-	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.005	1.191	1.190	1.187	1.181	1.177	1.173	1.173	1.173
	0.01	1.197	1.196	1.194	1.190	1.190	1.188	1.188	1.188
	0.05	1.214	1.212	1.212	1.207	1.203	1.200	1.200	1.200
	0.1	1.208	1.207	1.200	1.198	1.197	1.195	1.195	1.195
	0.5	1.174	1.172	1.170	1.168	1.162	1.160	1.160	1.160
	1.0	1.168	1.167	1.161	1.157	1.151	1.145	1.145	1.145

Анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых легированных третьим компонентом сплавов, на примере сплава Zn+0.5%Al с индием показывают как активную область растворения, так и пассивное состояние, что в целом характеризуют их коррозионную стойкость в нейтральной среде (рисунок 2). Из анодных поляризационных кривых определялись электрохимические потенциалы исследованных сплавов, которые приведены в таблице 2 на примере сплавов системы Zn-Al-Ga.

Легирование сплава Zn+0.5%Al галлием в пределах изученной концентрации (0.005-1.0 мас.%) способствует смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в отрицательную область. Потенциал коррозии незначительно отличается у сплавов различного состава. Характер изменения потенциала коррозии от состава сплавов соответствует установленным значениям, то есть с ростом содержания легирующего компонента в исходном сплаве потенциал коррозии смещается в область отрицательных потенциалов (таблицы 1, 2).

По мере увеличения содержания легирующего компонента (индий) в сплаве Zn+0.5%Al потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов смещаются в отрицательную область, и данная закономерность сохраняется для всех исследованных составов сплавов, в том числе для исходного цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al. Величины потенциалов питтингообразования и свободной коррозии исследуемых сплавов по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите смещаются в более отрицательную область, особенно в среде 3%-ного NaCl (рисунки 3 и 4).

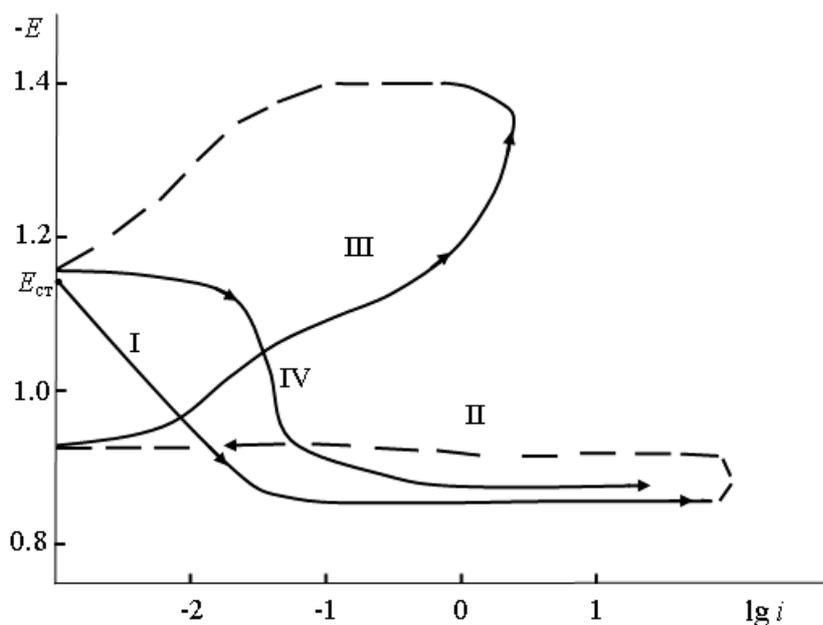


Рисунок 1 – Полная потенциодинамическая поляризационная (2мВ/с) кривая сплава Zn+0.5%Al, содержащего 0.05 мас.% галлия, в среде электролита 0.3%-ного NaCl. E – потенциал (В), i – плотности тока ($A \cdot m^{-2}$).

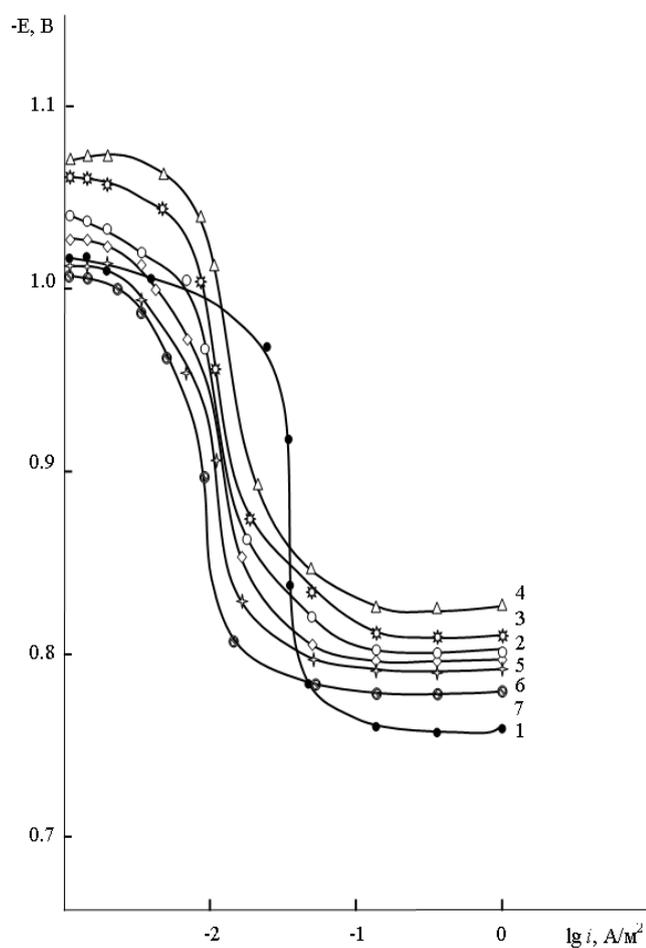


Рисунок 2 – Анодные ветви потенциодинамических (2мВ/с) поляризационных кривых сплава Zn+0.5% Al (1), содержащего индий, мас. %: 0.005 (2); 0.01 (3); 0.05 (4); 0.1 (5); 0.5 (6); 1.0 (7), в среде электролита 0.3%-ного NaCl.

Таблица 2 – Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, %	Содержание галлия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		-E _{св.кorr.}	-E _{кorr.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	<i>i</i> _{кorr.} · 10 ⁻²	K · 10 ⁻³
						A/м ²	г/м ² · ч
0.03	-	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.005	1.061	1.075	0.785	0.783	0.013	0.16
	0.01	1.085	1.091	0.795	0.785	0.008	0.10
	0.05	1.097	1.110	0.810	0.827	0.007	0.09
	0.1	1.105	1.103	0.771	0.811	0.010	0.12
	0.5	1.045	1.045	0.760	0.773	0.015	0.18
	1.0	1.031	1.048	0.753	0.760	0.017	0.21
0.3	-	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.005	1.115	1.123	0.808	0.804	0.019	0.23
	0.01	1.133	1.135	0.824	0.818	0.015	0.18
	0.05	1.145	1.155	0.830	0.837	0.011	0.13
	0.1	1.098	1.095	0.785	0.831	0.017	0.21
	0.5	1.080	1.088	0.780	0.800	0.021	0.25
	1.0	1.075	1.077	0.765	0.787	0.023	0.28
3.0	-	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.005	1.173	1.176	0.800	0.841	0.021	0.25
	0.01	1.188	1.188	0.835	0.863	0.016	0.20
	0.05	1.200	1.207	0.875	0.870	0.014	0.17
	0.1	1.195	1.203	0.870	0.887	0.018	0.22
	0.5	1.160	1.173	0.795	0.835	0.024	0.29
	1.0	1.145	1.153	0.790	0.820	0.027	0.33

Потенциалы свободной коррозии и питтингообразования исследованных сплавов по мере роста концентрации легирующей добавки (Ga, In, Tl) в сплаве (Zn+0.5%Al) смещаются в отрицательную область, а в случае с таллием наблюдается противоположная картина, то есть при легировании исходного сплава таллием (0.1-1.0 мас.%) указанные электрохимические потенциалы смещаются в положительную область значений. С ростом концентрации хлорид-иона наблюдается снижение указанных электрохимических потенциалов. При переходе от сплавов с галлием к индию и таллию потенциалы свободной коррозии и питтингообразования уменьшаются в среде электролита NaCl (таблица 3).

Из рисунка 5 видно, что при переходе от исходного сплава Zn+0.5%Al к сплавам с индием, далее с галлием и таллием наблюдается уменьшение скорости коррозии исследованных сплавов, что коррелируется со свойствами элементов подгруппы галлия. С увеличением концентрации хлорид-иона происходит некоторый рост скорости коррозии сплава Zn+0.5%Al, а также легированных сплавов (рисунок 5).

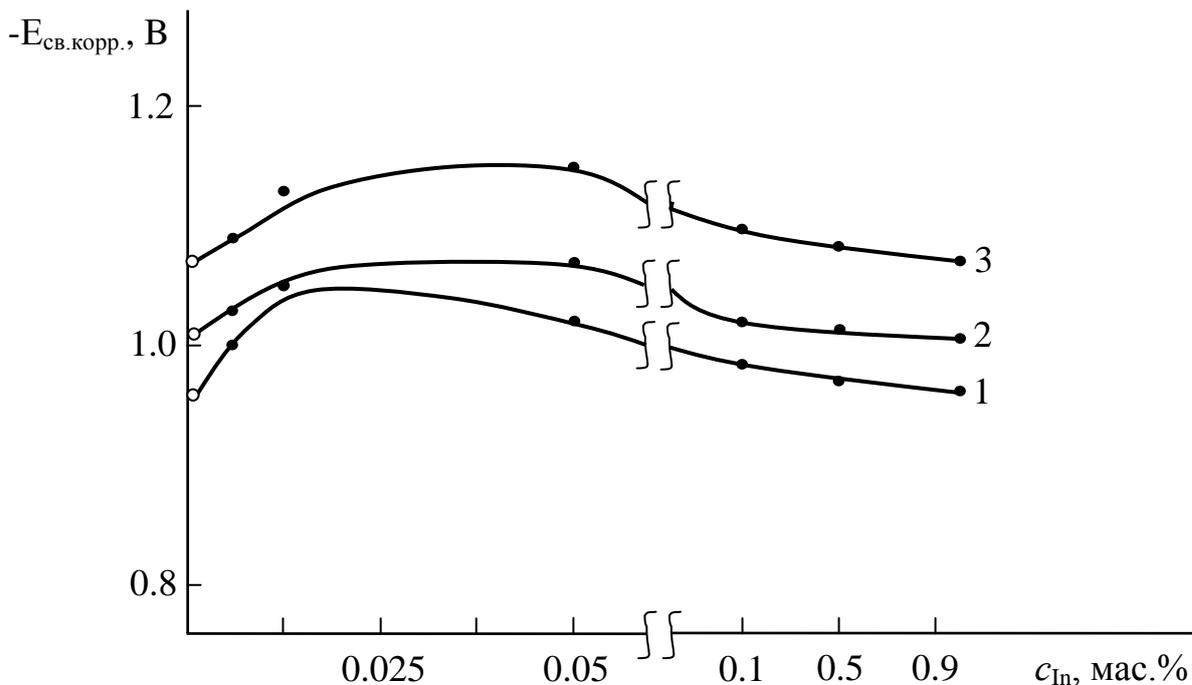


Рисунок 3 – Зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии сплава Zn+0.5%Al от концентрации индия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

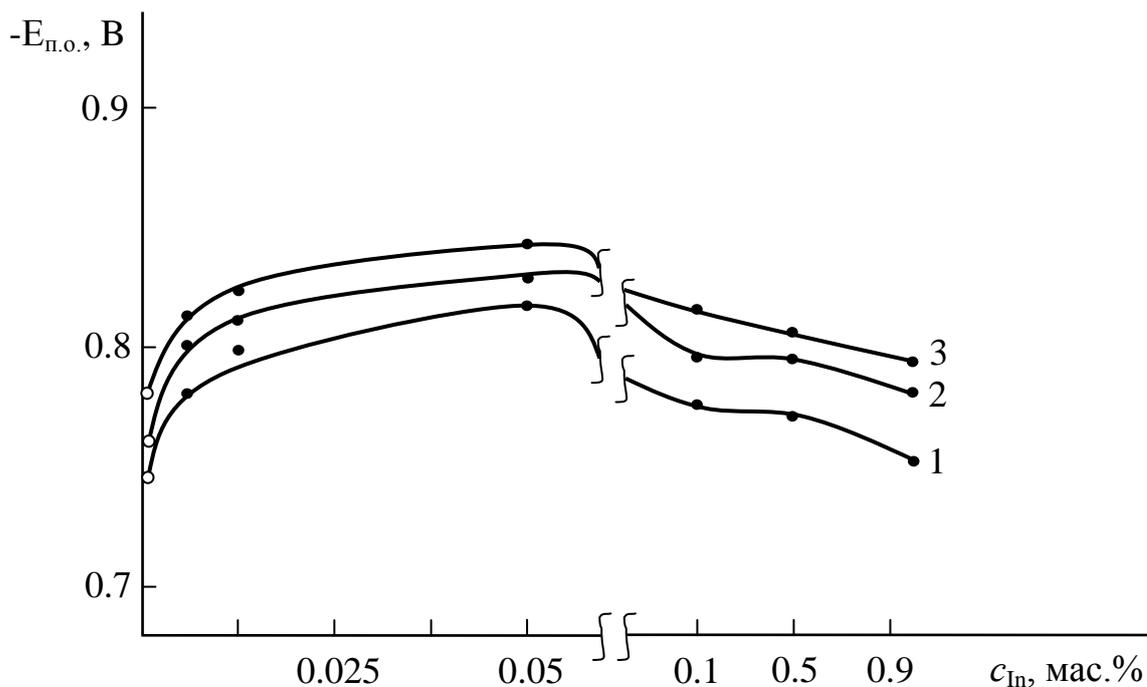


Рисунок 4 – Зависимость потенциала (х.с.э.) питтингообразования сплава Zn+0.5%Al от концентрации индия, в среде электролита 0.03 (1); 0.3 (2) и 3%-ного (3) NaCl.

Таблица 3 – Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии и питтингообразования сплава Zn+0.5% Al, легированного элементами подгруппы галлия, в среде электролита NaCl

Электролит NaCl, %	Содержание Ga в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание In в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}	Содержание Tl в сплаве, мас. %	-E _{св.кор.}	-E _{по.}
		В			В			В	
0.03	-	0.960	0.745	-	0.960	0.745	-	0.960	0.745
	0.005	1.061	0.785	0.005	1.000	0.780	0.005	0.971	0.767
	0.01	1.085	0.795	0.01	1.055	0.798	0.01	0.980	0.786
	0.05	1.097	0.810	0.05	1.020	0.817	0.05	0.993	0.803
	0.1	1.105	0.771	0.1	0.985	0.775	0.1	0.957	0.740
	0.5	1.045	0.760	0.5	0.971	0.770	0.5	0.948	0.732
	1.0	1.031	0.753	1.0	0.963	0.750	1.0	0.933	0.721
0.3	-	1.007	0.760	-	1.007	0.760	-	1.007	0.760
	0.005	1.115	0.808	0.005	1.035	0.800	0.005	1.011	0.777
	0.01	1.133	0.824	0.01	1.055	0.810	0.01	1.024	0.789
	0.05	1.145	0.830	0.05	1.073	0.828	0.05	1.041	0.793
	0.1	1.098	0.785	0.1	1.020	0.796	0.1	1.000	0.755
	0.5	1.080	0.780	0.5	1.015	0.795	0.5	0.985	0.742
	1.0	1.075	0.765	1.0	1.010	0.780	1.0	0.973	0.729
3.0	-	1.070	0.779	-	1.070	0.779	-	1.070	0.779
	0.005	1.173	0.800	0.005	1.088	0.813	0.005	1.088	0.790
	0.01	1.188	0.835	0.01	1.135	0.823	0.01	1.096	0.803
	0.05	1.200	0.875	0.05	1.148	0.843	0.05	1.106	0.816
	0.1	1.195	0.870	0.1	1.095	0.815	0.1	1.061	0.771
	0.5	1.160	0.795	0.5	1.087	0.807	0.5	1.045	0.764
	1.0	1.145	0.790	1.0	1.075	0.793	1.0	1.031	0.757

Скорость коррозии сплавов, легированных элементами подгруппы галлия в 2-5 раза меньше, чем у сплава Zn+0.5%Al. Особенно положительно влияют добавки галлия и индия в пределах изученной концентрации, то есть повышают коррозионную стойкость исходного сплава в среде NaCl. Дальнейший рост концентрации > 0.1 мас.% Tl несколько увеличивает скорость коррозии сплава Zn+0.5%Al, но по абсолютной величине он меньше, чем у исходного сплава. Такая зависимость наблюдается во всех исследованных средах (рисунок 5).

В целом, проведенные исследования показали, что добавки галлия, индия и таллия в количествах 0.005–0.1 мас.% повышают анодную устойчивость исходного сплава Zn+0.5%Al в нейтральной среде. Разработанные составы сплавов могут использоваться в качестве протекторов и покрытий при анодной защите от коррозии металлических изделий, особенно стальных конструкций и сооружений в агрессивных средах.

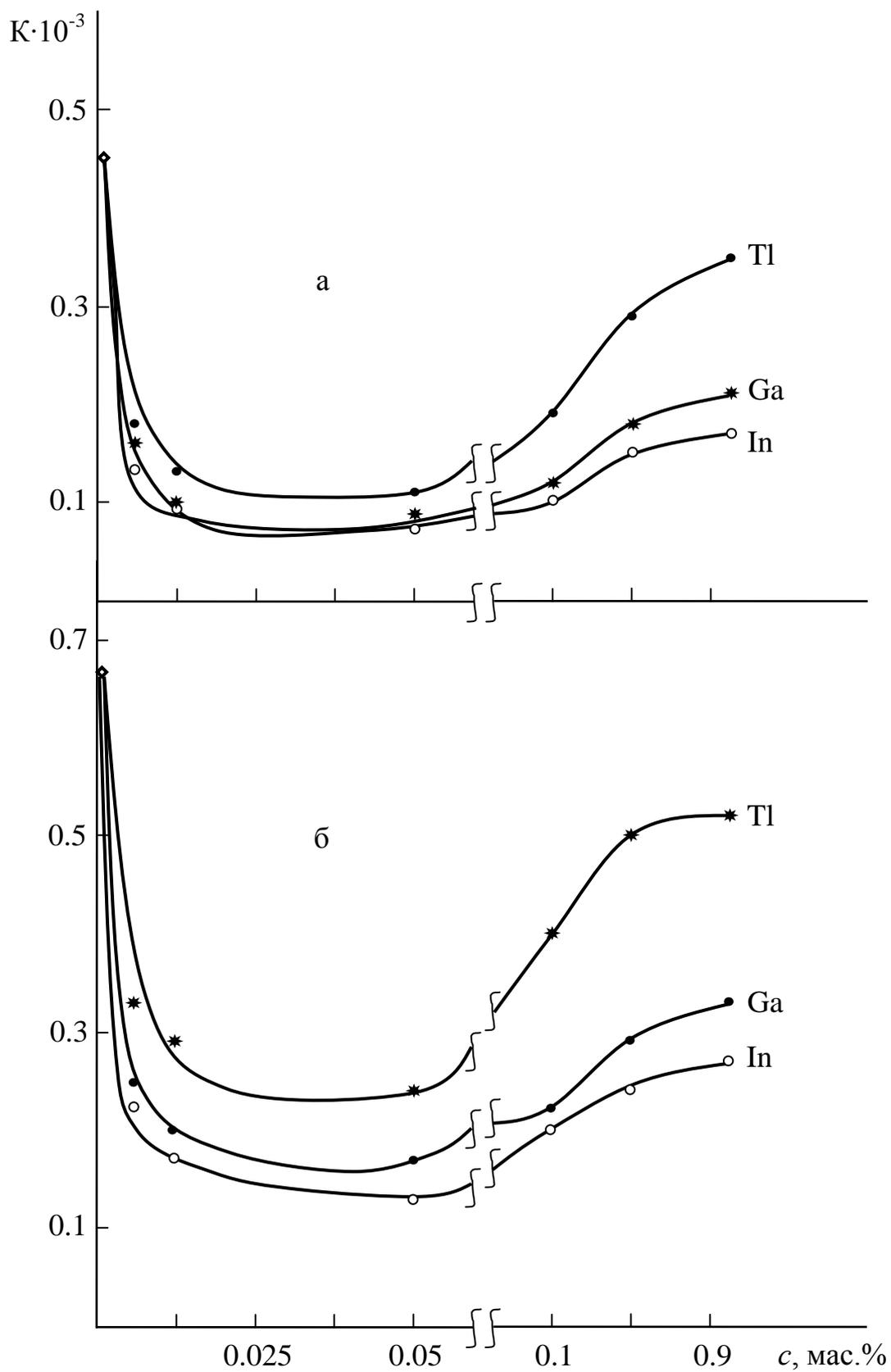


Рисунок 5 – Влияние содержания галлия, индия и таллия (c , $\text{мас.}\%$) на скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплава $\text{Zn}+0.5\% \text{ Al}$, в среде электролита 0.03 (а) и 3%-ного (б) NaCl .

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА Zn+0.5% Al, ЛЕГИРОВАННОГО ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

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

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

Приведенные на рисунке 6 квадратичные кинетические кривые процесса окисления на примере сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, показывают, что процесс окисления в начальных стадиях протекает по линейному, далее к 12-15 мин по гиперболическому закону, о чём свидетельствует формирование защитной оксидной плёнки, которая заканчивается к 15 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Направление кинетических кривых подчеркивает гиперболической характер механизма окисления исследуемых сплавов. Об этом свидетельствует непрямолинейный характер кривых в координатах $(g/s)^2-t$, а также аналитические зависимости $y = Kt^n$, где $n = 2 \div 5$ (таблица 4). Рассчитанные из кинетических кривых значения истинной скорости окисления сплава Zn+0.5%Al, легированного элементами подгруппы галлия, на примере сплавов с индием в зависимости от температуры и состава исследованных сплавов приведены в таблице 5.

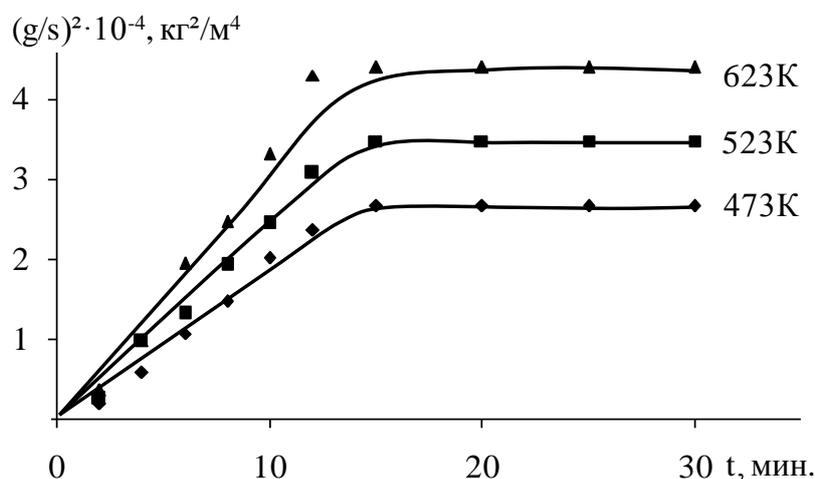


Рисунок 6 – Квадратичные кривые процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего 0.5 мас.% галлий.

Таблица 4 – Результаты обработки кинетических кривых процесса окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного элементами подгруппы галлия, в твёрдом состоянии

Содержание легирующего компонента в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициенты корреляции, R ²
-	473	$y = -1E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.009x^2 + 0.224x - 0.164$	0.997
	523	$y = -2E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.011x^2 + 0.266x - 0.185$	0.998
	623	$y = -3E - 06x^4 + 0.000x^3 - 0.013x^2 + 0.294x - 0.108$	0.996
0.5Ga	473	$y = -1E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.057x^2 - 0.065x + 0.093$	0.996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.091x^2 - 0.167x + 0.248$	0.998
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.111x^2 - 0.142x + 0.228$	0.996
0.5In	473	$y = -1E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.004x^3 + 0.058x^2 - 0.079x + 0.096$	0.996
	523	$y = -2E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.007x^3 + 0.090x^2 - 0.168x + 0.211$	0.997
	623	$y = -3E - 06x^5 + 0.000x^4 - 0.009x^3 + 0.110x^2 - 0.136x + 0.172$	0.996
0.5Tl	473	$y = -1E - 07x^5 + 0.001x^4 - 0.004x^3 + 0.041x^2 - 0.078x + 1.614$	0.986
	523	$y = -2E - 07x^5 + 0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.078x^2 - 0.156x + 2.017$	0.988
	623	$y = -3E - 07x^5 + 0.002x^4 - 0.035x^3 + 0.121x^2 - 0.134x + 2.367$	0.985

Динамику изменения истинной скорости окисления и эффективной энергии активации процесса окисления исследуемых сплавов можно наблюдать по изохроне окисления сплава Zn+0.5% Al, содержащего различной концентрации галлия, который построен при температуре 523 К, соответствующий 10 и 20 минутам процесса окисления. Кривые процесса окисления характеризуются монотонным повышением скорости окисления и снижением энергии активации при содержании легирующего компонента в исходном сплаве Zn+0.5% Al до 0.05 мас.%. Добавки галлия в целом увеличивают окисляемость исходного сплава (рисунок 7).

Таблица 5 – Кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твёрдом состоянии

Содержание индия в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Эффективная энергия активации, кДж/моль
-	473	3.30	168.4
	523	3.68	
	623	4.11	
0.01	473	3.32	156.6
	523	3.71	
	623	4.16	
0.05	473	3.34	152.0
	523	3.73	
	623	4.18	
0.1	473	3.38	144.3
	523	3.83	
	623	4.24	
0.5	473	3.40	133.7
	523	3.95	
	623	4.37	
1.0	473	3.49	128.1
	523	4.05	
	623	4.48	

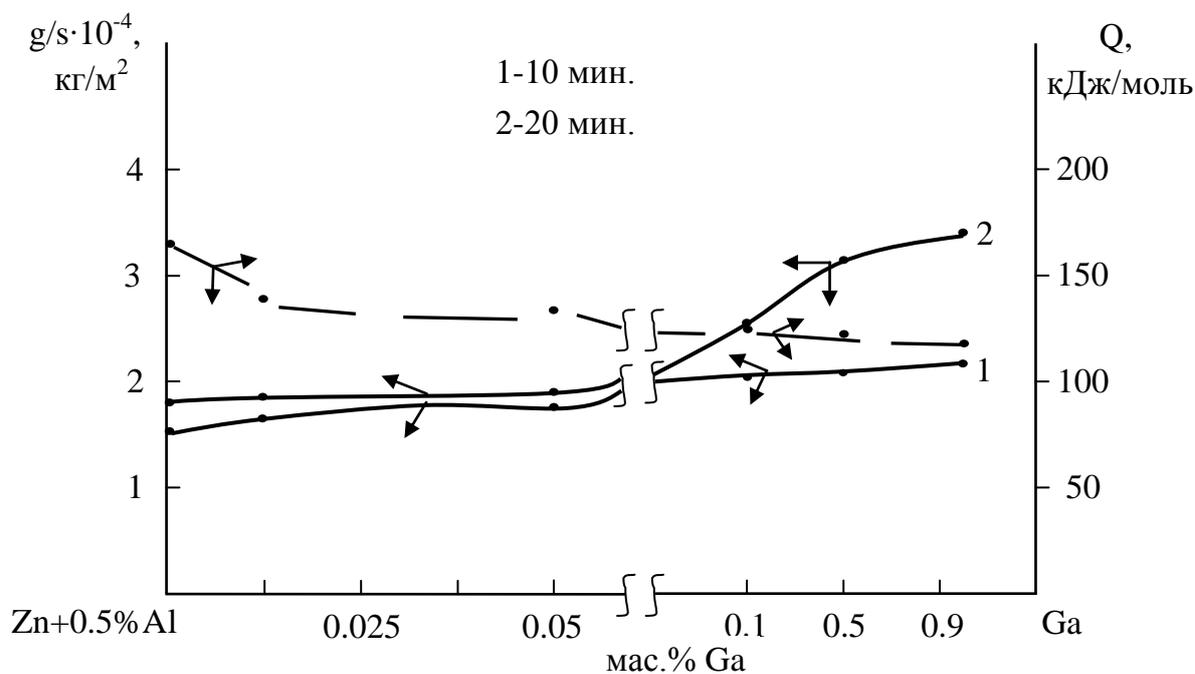


Рисунок 7 – Изохроны окисления (523К) сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием.

Для сравнительного анализа в обобщенном виде на рисунке 8 и в таблице 6 приведены результаты исследования влияния добавок галлия, индия и таллия на кинетику процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5%Al. Видно, что при переходе от сплавов легированных галлием к сплавам с индием наблюдается уменьшение истинной скорости окисления исследованных сплавов, что сопровождается ростом эффективной энергии активации процесса окисления. Далее при переходе от сплавов с индием к сплавам с таллием окисляемость сплавов несколько растёт (рисунок 8, таблица 6).

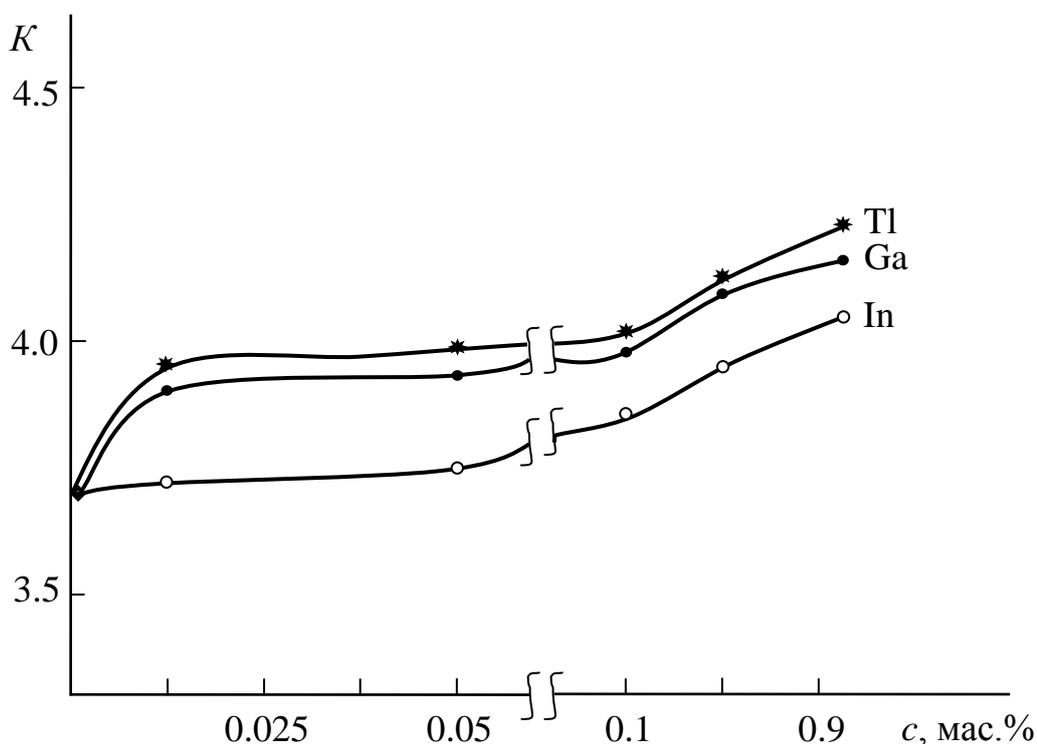


Рисунок 8 – Сравнительная зависимость изменения средней истинной скорости окисления $K \cdot 10^{-4}$ (кг·м⁻²·сек⁻¹) сплава Zn+0.5% Al от содержания элементов подгруппы галлия.

Таблица 6 – Сравнительная зависимость эффективной энергии активации процесса высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5% Al от содержания элементов подгруппы галлия

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплава Zn+0.5%Al	Эффективная энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас. %					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
473 523 623	-	168.4	-	-	-	-	-
	Ga	-	143.6	140.5	135.2	126.8	120.0
	In	-	156.6	152.0	144.3	133.7	128.1
	Tl	-	137.7	134.8	130.4	122.0	116.5

В целом, термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5% Al, легированного элементами подгруппы галлия с кислородом воздуха при температурах 473, 523 и 623 К, в твёрдом состоянии. Определены кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления сплавов. Установлено, что окисление сплавов подчиняется гиперболическому закону, а истинная скорость имеет порядок 10^{-4} . Выявлено, что при окислении исследованных сплавов образуются оксиды ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃. Показано, что добавки элементов подгруппы галлия в диапазоне концентрации 0.01-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость сплава Zn+0.5%Al и соответственно рекомендуются в качестве анодных протекторов и покрытий для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений.

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (скорости развёртки потенциала 2 мВ/с), в среде электролита NaCl различной концентрации показано, что скорость коррозии сплава Zn+0.5%Al уменьшается в 2-5 раза при легировании его галлием, индием и таллием (0.005-0.1 мас.%). Установлены закономерности изменения основных электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от концентрации легирующих компонентов и хлорид-иона.

2. Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5%Al с галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Выявлено, что сплав Zn+0.5%Al с таллием имеет минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные индием - максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления. Сплав Zn+0.5%Al с галлием занимает промежуточное положение. Определено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходного сплава.

3. Фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, содержащего элементов подгруппы галлия и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления изученных двойных и тройных сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃.

4. Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы (Ga, In, Tl), особенно индий значительно измельчают структуру сплава Zn+0.5%Al. Сплав с таллием имеет наиболее крупную структуру, чем сплавы с галлием.

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

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

*Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных
ВАК при Президенте Республики Таджикистан*

1. **Одинаева, Н.Б.** Потенциодинамическое исследование сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Р.Н. Амини // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57. – № 8. – С. 686-689.
2. **Одинаева, Н.Б.** Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета.– 2014. – № 4 (28). – С. 73-76.
3. **Одинаева, Н.Б.** Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – Таджикский технический университет им. М.С. Осими. – 2018. – № 1 (41). – С. 113-119.
4. **Одинаева, Н.Б.** Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С.
5. **Одинаева, Н.Б.** Высокотемпературное окисление сплава Zn+0.5% Al, легированного индием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, И. Латипов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017.– № 4(169). – С.

Изобретения

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

Статьи, опубликованные в материалах конференций

7. **Одинаева, Н.Б.** Влияние индия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – ТНУ. – 2013. – С. 30-32.
8. **Одинаева, Н.Б.** Коррозионно-электрохимическое поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного таллием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Достижение инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». – ТГПУ им. С. Айни. – 2014. – С. 35-36.
9. **Одинаева, Н.Б.** Влияние галлия и таллия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Матер. VII Межд. научно-

- практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ. – 2014. – С. 192-193.
10. **Одинаева, Н.Б.** Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. тез. докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки». – Филиал НИТУ «МИСиС» в г. Душанбе. – 2015. – С. 30.
 11. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, **Н.Б. Одинаева**, Ф.Р. Сафарова, М.К. Эшбоева // Сб. матер. Всеросс. междунар. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону ТюмГНГУ». – Тюмень. – 2015. – Т. 4. – С. 60-62.
 12. **Одинаева, Н.Б.** Анодное поведение сплава Zn+0.5%Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 77-79.
 13. **Одинаева, Н.Б.** Анодное поведение сплава Zn+0.5% Al, легированного галлием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 144-146.
 14. **Одинаева, Н.Б.** Анодное поведение сплава Zn+0.5%Al, легированного индием и таллием, в нейтральной среде / Н.Б. Одинаева, У.Ш. Якубов, З.Р. Обидов // Сб. статей Межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – Пенза. – 2017. – С. 30-32.
 15. **Одинаева, Н.Б.** Окисление сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э. Бердиев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Перспективы развития естественных наук». – Российско-Таджикский(Славянский) университет. – 2018. – С. 72-75.

АННОТАТСИЯ

ба диссертатсияи Одинаева Насиба Бекмуродовна «Коррозияи хӯлаи Zn+0.5%Al бо галлий, индий ва таллий», барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 05.17.03 – технологияи равандҳои электрохимиявӣ ва муҳофизат аз коррозия

Мақсади корҳои таҳқиқотӣ ин коркарди таркиби оптималии хӯлаи руҳ-алюминий Zn+0.5%Al, ки бо галлий, индий ва таллий ҷавҳаронида шудаанд, мебошад, ки ҳамчун протекторҳо ва рӯйпӯшҳои анодӣ барои баланднамоии устувории конструксияҳо, маснуот ва иншоотҳои пӯлодӣ ба коррозия истифода мешаванд.

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

Бо усули потенциостатикӣ таҳқиқот дар речаи потенциодинамикӣ (суръати тобиши потенциал 2 мВ/с), дар концентратсияҳои гуногуни электролити NaCl аниқ карда шудааст, ки суръати коррозияи хӯлаи Zn+0.5%Al ҳангоми бо галлий, индий ва таллий ҷавҳаронидан (0.005-0.1 %-и вазнӣ) 2-5 маротиба кам мегардад. Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои асосии электрохимиявӣ (потенциалҳои коррозия, питтингҳосилшавӣ ва репассиватсия) хӯлаҳо аз миқдори компонентҳои ҷавҳаронӣ ва ионҳои хлор аниқ карда шудааст.

Бо усули термогравиметрӣ таҳқиқоти кинетикаи баландҳароратии оксидшавии хӯлаи Zn+0.5%Al бо галлий, индий ва таллий, дар ҳолати саҳт ва муҳити ҳаво анҷом дода шудааст. Хусусияти гиперболии оксидшавии хӯлаҳо аниқ карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки хӯлаи Zn+0.5%Al бо таллий бузургии минималии энергияи фаъолшавӣ ва қимати суръати бештарини оксидшавиро дорад, вале хӯлае, ки бо индий ҷавҳаронида шудааст – дорои қимати максималии энергияи самараноки фаъолшавӣ ва суръати ҳақиқии камтарини оксидшавӣ аст. Хӯлаи Zn+0.5%Al бо галлий бошад ҳолати фосилавино ишғол менамояд. Муайян карда шудааст, ки компонентҳои ҷавҳаронӣ дар меъёри 0.01-0.05 %-и вазнӣ оксидшавии хӯлаи аввалияро каме зиёд менамоянд.

Таркиби фазавии маҳсулоти оксидшавии хӯлаи руҳ-алюминий Zn+0.5%Al, ки элементҳои зергурӯҳи галлийро дорад ва нақши онҳо дар раванди оксидшавӣ бо усули таҳлили рентгенофазавӣ омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки маҳсули оксидшавии хӯлаҳои дучанда ва сечандаи таҳқиқшуда аз оксидҳои ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ ва Tl₂O₃ иборат аст.

Микроструктураҳои хӯлаҳои таҳқиқшуда дар микроскопи SEM навъи AIS2100 омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки элементҳои ҷавҳаронӣ (Ga, In, Tl), махсусан индий структураи хӯлаи Zn+0.5%Al-ро намоён хурд менамояд. Хӯла бо таллий нисбат ба хӯлаҳо бо галлий структураҳои калонҳаҷм дорад. Таркиби хӯлаҳои нави ба коррозия устувори коркардшуда ҳамчун протекторҳо ва рӯйпӯшҳои анодӣ истифода гардида, бо Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ҳифз карда шудаанд.

Рисолаи диссертатсионӣ аз муқаддима, навиди адабиёт, се боб, хулосаҳо, рӯйхати адабиёт ва замимаро дар бар мегирад. Диссертатсия дар 121 саҳифаи ҳуруфчинии компютерӣ баён мегардад, ки дорои 29 ҷадвал ва 43 расм мебошад. Рӯйхати адабиётҳо аз 112 номгӯй иборат аст.

Дар натиҷаи таҳқиқотҳо 14 мақола ба нашр расидааст, аз ҷумла 5 мақола дар маҷаллаҳои тақризшавандаи тавсиянамудаи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон; дар 9 маводҳои конфронсҳои байналмилалӣ ҷумҳуриявӣ ва 1 патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ба даст оварда шудааст.

Калимаҳои калидӣ: коррозия, хӯлаи Zn+0.5%Al, ҷавҳаронӣ, галлий, индий, таллий, усулҳои потенциостатикӣ ва термогравиметрӣ, таҳлили микрорентгеноспектралӣ ва рентгенофазавӣ, хосиятҳои коррозсионӣ-электрохимиявӣ, рафтори анодӣ.

РЕЗЮМЕ

к диссертации Одинаевой Насибе Бекмуродовны «Коррозия сплава Zn+0.5%Al с галлием, индием и таллием», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности

05.17.03 – технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Цель работы заключается в разработке оптимального состава цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, легированного галлием, индием и таллием, которые используются в качестве анодных эффективных протекторов и покрытий для повышения коррозионной стойкости стальных конструкций, изделий и сооружений.

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

Потенциостатическим методом исследования в потенциодинамическом режиме (скорости развёртки потенциала 2 мВ/с), в электролите NaCl различной концентрации показано, что скорость коррозии сплава Zn+0.5%Al уменьшается в 2-5 раза при легировании его галлием, индием и таллием (0.005-0.1 мас.%). Установлены закономерности изменения основных электрохимических характеристик (потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации) сплавов от содержания легирующих компонентов и хлорид-иона.

Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn+0.5%Al с галлием, индием и таллием, в твёрдом состоянии, кислородом воздуха. Установлен гиперболический характер процесса окисления сплавов. Выявлено, что сплав Zn+0.5%Al с таллием имеет минимальные величины энергии активации и наибольшее значение скорости окисления, а сплавы, легированные индием - максимальные значения эффективной энергии активации и наименьшей истинной скоростью окисления. Сплав Zn+0.5%Al с галлием занимает промежуточное положение. Определено, что легирующие компоненты в пределах 0.01-0.05 мас.% незначительно увеличивают окисляемость исходного сплава.

Фазовый состав продуктов окисления цинк-алюминиевого сплава Zn+0.5%Al, содержащего элементов подгруппы галлия и их роль в процессе окисления определены методом рентгенофазового анализа. Показано, что продукты окисления изученных двойных и тройных сплавов состоят из оксидов ZnO, Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ и Tl₂O₃.

Микроструктуры исследованных сплавов изучены на микроскопе SEM серии AIS2100. Показано, что легирующие элементы (Ga, In, Tl), особенно индий значительно измельчают структуру сплава Zn+0.5%Al. Сплав с таллием имеет наиболее крупную структуру, чем сплавы с галлием. Составы, разработанных новых коррозионностойких сплавов в качестве анодных протекторов и покрытий, защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трёх глав, выводов, списка литературы и приложений. Работа изложена на 121 страницах компьютерного набора, включает 29 таблиц, 43 рисунков. Список литературы включает 112 наименований.

По результатам исследований опубликовано 14 работы, в том числе 5 статьи в журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан; в 9 материалах международных и республиканских конференций и получено 1 патент Республики Таджикистан на составы разработанных сплавов.

Ключевые слова: коррозия, сплав Zn+0.5%Al, легирование, галлий, индий, таллий, потенциостатический и термогравиметрический методы, микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализ, коррозионно-электрохимические свойства, анодное поведение.

SUMMARY

on Nasiba Odinaeva's dissertation "Corrosion of alloy Zn+0.5%Al with gallium, indium and thallium», wich represented for getting science degrees of candidate of chemical science on 05.17.03 – technology of electrochemical processes and protection against corrosion

The work purpose consists in working out of optimum structure zinc-aluminium of alloy Zn+0.5%Al alloyed by gallium, indium and thallium which are used as anode effective protectors and coverings for increase of corrosion firmness of steel designs, products and constructions.

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

Potentiostatical method of research in potentiodynamical a mode (speeds of development of potential 2 mv/c), in electrolit NaCl to the various environment it is established, that speed of corrosion of alloy Zn+0.5%Al decreases in 2-5 times at alloyed with gallium, indium and thallium (0.005-0.1 wt.%). Laws of change of the basic electrochemical characteristics (corrosion potentials, pitting formation and repassival) alloys from the maintenance of alloying components and chlorides-ions are established.

Kinetic high-temperature oxidation of alloy Zn+0.5%Al with gallium, indium and thallium, in a firm condition it is investigated by a method thermo gravimetrical in the air environment. Hyperbolic character of oxidation of the given alloys is established. It is shown, that alloy Zn+0.5%Al with thallium the minimum sizes of energy of activation and the greatest have speeds of oxidation, and the alloys alloyed indium - the maximum values of effective energy and the least of true speed of oxidation. Alloy Zn+0.5%Al with gallium occupy intermediate position. It is defined, that alloying components within 0.01-0.05 wt.% slightly increase oxidability of an initial alloy.

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

Microstructures of the investigated alloys are studied on microscope SEM of series AIS2100. Showed, that alloying elements (Ga, In, Tl), especially indium considerably crush structure of alloy Zn+0.5%Al. Zinc-aluminium an alloy with thallium have the largest structure, than alloys with gallium. The structures, developed new corrosion stability alloys as anode protectors and coverings are protected by the small patent of Republic Tajikistan.

The dissertation consists of introduction, the review of the literature, three heads, conclusions, the list of the literature and appendices. Work is stated on 121 pages of a computer set, includes 29 tables, 43 drawings. The literature list includes 112 names.

By results of researches 14 papers, including 5 articles in the journals recommended HAK at the President of Republic Tajikistan are published; in 9 materials of the international and republican conferences and 1 patent of Republic Tajikistan for structures of the developed alloys also are received.

Key words: corrosion, alloy Zn+0.5%Al, alloying, gallium, indium and thallium, potentiostatical and thermogravimetrical methods, electron microprobe and x-ray diffraction, corrosion-electrochemical properties, anodic behaviour.

Разрешено в печать 02.05.2018г., подписано в печать 05.05.2018г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии «Донишварон».

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

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

