

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

На правах рукописи

УДК 620.197:669.017

ДЖОБИРОВ Умед Рустамович

**АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ
ЦИНКОВОГО СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО
СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

**доктора философии (PhD) – доктора по специальности
6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов**

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент

Обидов Зиёдулло Рахматович

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	7
ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ (обзор литературы)	12
1.1. Структурообразование сплавов в системах Zn-Al, Al-Zn-Sc(Y) и характеристики оксидных фаз	12
1.2. Особенности анодного поведения цинковых сплавов в различных коррозионно-активных средах	19
1.3. Особенности кинетики окисления цинковых сплавов в твёрдом и жидком состояниях	27
1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования	33
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ПРИБОРЫ И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ, МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ	36
2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов	36
2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, в коррозионно-активных средах	41
2.3. Методы исследования процесса окисления твёрдых сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления	44
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА Zn_{0.5}Al, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ, В РАЗЛИЧНЫХ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ	46
3.1. Влияние легирующих добавок скандия на анодную устойчивость цинкового сплава Zn _{0.5} Al, в кислых, нейтральных и щелочных средах электролитов HCl, NaCl и NaOH с различным значением pH	46
3.2. Влияние легирующих добавок иттрия на анодную устойчивость	

цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах электролитов HCl , $NaCl$ и $NaOH$ с различным значением pH	56
3.3. Влияние легирующих добавок эрбия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах электролитов HCl , $NaCl$ и $NaOH$ с различным значением pH	65
3.4. Обсуждение результатов	75
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ, В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ	84
4.1. Влияние легирующих добавок скандия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ к окислению, в твёрдом состоянии	84
4.2. Влияние легирующих добавок иттрия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ к окислению, в твёрдом состоянии	91
4.3. Влияние легирующих добавок эрбия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ к окислению, в твёрдом состоянии	97
4.4. Обсуждение результатов	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	111
ПРИЛОЖЕНИЕ	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одной из ряда ключевых задач, которые вытекает из производственного решения применительно к наиболее эффективным способам употребления производимых продукций из углеродистых сталей, является обоснованного максимального сокращения потерь продукций от разрушения вследствие коррозии. При интенсивной эксплуатации различных углеродистых стальных изделий в области машиностроения требуется надежная противокоррозионная защита. Уровень развития машиностроения определяет производительность труда в целом, качество продукции других отраслей промышленности, темпы развития технического прогресса.

До сегодняшнего времени основной материальной базой машиностроения служит черная металлургия, производящая стали и чугуны. Эти материалы имеют много положительных качеств и в первую очередь обеспечивают высокую конструкционную прочность деталей машин и изделий. Однако эти классические материалы имеют такие недостатки, как большая плотность, низкая коррозионная стойкость. Потери от коррозии составляют 20% годового производства изделий из стали и чугуна. По данным научных исследований, через 20-40 лет все развитые страны перестроятся на массовое использование металлических сплавов специального назначения [1-4].

Машиностроение – комплекс отраслей тяжелой промышленности, изготавливающих орудия труда, а также предметы потребления. Огромная роль принадлежит машиностроению в деле создания материально-технической базы всемирного общества. Большая роль в повышении качества, надежности и долговечности углеродистых стальных изделий машиностроительной промышленности принадлежит цинковым покрытиям, которые защищают этих изделий от коррозии [1-4].

Глубокое изучение физико-химических и коррозионных представлений

о металлах и сплавах открывает широкие возможности в разработке новых металлических материалов для современной техники, обладающих особыми свойствами. Требования к металлическим материалам становятся настолько высоки, что старый, чисто классический металловедческий подход к их изучению и созданию новых материалов не может быть использован. Поэтому в изучение металлов, сплавов и металлических соединений все больше внедряются физико-химические и механические теории, коррозионно-электрохимические и физико-химические методы исследования. Актуальность тематики исследования целесообразно требует необходимостью проведения комплексного исследования цинковых сплавов в различных коррозионно-активных средах с целью повышения их анодной устойчивости легированием редкоземельными металлами.

Степень изученности научной темы. В настоящее время таджикская и зарубежная литература обогатилась рядом ценных монографий и статей, посвященных отдельным группам легированных металлических сплавов. Изложены основы электронной теории металлов; рассмотрены модели свободных электронов и зонная теория; дается анализ свойств кристаллической и электронной структуры твердых растворов и основных типов промежуточных металлических фаз. Обоснованы сущность применения лигатуры, показаны важность и необходимость легирования, модифицирования и обработка различных видов сплавов, изучены физико-химические, коррозионно-электрохимические, механические и технологические свойства гостированных, промышленных, эвтектических, эвтектоидных или промежуточных сплавов разного назначения, имеющих ряд специфических особенностей, в свою очередь являющиеся объектом специализации отдельных производителей и исследователей.

Примером служит информация о том, что помимо воздействия активных газов сплавы, используемые в промышленных средах, особенно содержащих продукты сгорания природных топлив, испытывают определенное воздействие, связанное с образованием солевого осадка

особенно сульфатного, на поверхности металла или оксида. Глубина воздействия горячей коррозии, которая может быть катастрофической, чувствительна к ряду параметров, включая состав осадка, атмосферу, температуру и термоциклирование, эрозию, состав сплава и его микроструктуру. Если только на поверхности сплава образовался осадок, степень его влияния на коррозионную стойкость сплава будет зависеть от того, плавится или нет, этот осадок, насколько прочно он держится на поверхности сплава, в какой мере он смачивает эту поверхность. Сплавы, подверженные поверхностному разрушению при повторном нагреве, могут быть защищены либо путем регулирования состава среды с целью сведения к минимуму или устранения поверхностного разрушения либо путем нанесения сплавных покрытий для защиты изделия от воздействия среды [1].

Развитие народного хозяйства в значительной степени определяется производством металлов и сплавов. В современной технике применяются материалы с высокой прочностью, коррозионной стойкостью и т.д. На производственной практике доказано, что горячее цинкование изделий занимает второе место по объёму производству [1-4]. На сегодняшнее время стали широко применять Zn-Al покрытия [5-25]. В данном исследовании уделено внимание на разработке нового класса защитных покрытий из цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, рекомендуемых для анодной защиты углеродистых стальных конструкций и изделий от коррозии.

Связь исследования с научными программами. Диссертационная работа способствует решению четвёртой стратегической задачи по развитию химической, металлургической и машиностроительной промышленности на основе местного сырья. Результаты диссертационной работы направлены на решении отдельных задач «Национальной стратегии развития Таджикистана на период до 2030 года» и её начального этапа, включенные в «Программу среднесрочного развития Республики Таджикистан на 2016-2020 годы».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования заключается в разработке оптимального состава тройных сплавов на основе цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием, путем изучения их анодного поведения и окисления в различных коррозионно-активных средах.

Задачи исследования:

- исследование возможности повышения анодной устойчивости цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ легированием скандием, иттрием и эрбием в различных коррозионно-активных средах $NaOH$, HCl и $NaCl$ с различным значением pH ;
- изучение микроструктуры сплава $Zn_{0.5}Al$ при легировании его с редкоземельными металлами (Sc , Y , Er);
- исследование возможности повышения анодной устойчивости сплава $Zn_{0.5}Al$ легированием скандием, иттрием и эрбием к окислению в воздушной среде, в твёрдом состоянии;
- определить особенности фазового состава продуктов окисления синтезированных сплавов и установить их роль в механизме высокотемпературного анодного растворения;
- установить особенности оптимизации химического состава образцов сплавов посредством проведение исследования их различных свойств и определить возможности их применения как анодных покрытий для противокоррозионной защиты различных углеродистых стальных изделий.

Объектом исследования являлся цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры со скандием ($AlSc_2$), иттрием (AlY_7) и эрбием ($AlEr_{10}$) (по мас.%).

Предметом исследования является изучение анодного поведения и окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием, в различных коррозионно-активных средах.

Методы исследования. Исследование состава, структуры и свойства сплавов проводились микрорентгеноспектральным, потенциостатическим,

металлографическим, рентгенофазовым и термогравиметрическим методами.

Этапы исследования. Диссертационное исследование было выполнено в период 2020-2023 гг. по следующим этапам: синтез цинкового сплава Zn0.5Al с легирующими добавками скандия, иттрия и эрбия; исследование анодной устойчивости цинкового сплава, легированием скандием, иттрием и эрбием в различных коррозионно-активных средах, исследование влияния легирующих добавок (Sc, Y, Er) на анодную устойчивость цинкового сплава к окислению при высоких температурах, в воздушной среде; исследование микроструктуры и продуктов окисления легированных тройных сплавов.

Информационная база исследования. Информационной базой настоящей диссертации являются научные труды – патенты, монографии, диссертации, периодические научные журналы, материалы симпозиумов, конференций и интернет портал, посвященных цинковым и цинково-алюминиевым сплавам (глубина поиска более 30 лет).

Исследование анодного поведения и окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, в различных коррозионно-активных средах выполнено с применением следующих приборов: сканирующий электронный микроскоп SEM (AIS2100); импульсный потенциостат ПИ-50.1.1; микроскоп ERGOLUX АМС; термогравиметрические весы; прибор ДРОН-2.0.

Научная новизна исследования:

- проведены комплексные экспериментальные исследования анодной устойчивости сплавов систем Zn0.5Al-Sc(Y,Er) к воздействию разновидности коррозии в тестовых коррозионно-активных средах;
- установлены закономерности изменения микроструктуры и коррозионно-электрохимических потенциалов от состава образцов сплава;
- показаны значительные воздействия концентраций гидроксид и хлорид-ионов, присутствующих в растворах NaOH, HCl и NaCl;
- установлены особенности влияния скандия, иттрия и эрбия на анодную стойкость цинкового сплава Zn0.5Al к высокотемпературному окислению;

- определены способность легирующих элементов (Sc, Y, Er) сплава Zn0.5Al в формировании фазового состава продуктов окисления тройных сплавов;

- показаны возможности повышения анодной устойчивости сплава Zn0.5Al в 2-3 раза при легировании его с редкоземельными металлами в количествах 0.01÷0.1% Sc, Y и Er, соответственно при pH=3÷10.

Теоретические основы исследования заключается в установлении наиболее особо важные доказательные аспекты эффективного закономерного изменения структуры, анодной характеристики, стойкости к окислению и скорости коррозии сплавов систем Zn0.5Al-Sc(Y, Er).

Практическая значимость исследования заключается в разработке оптимальных составов анодных защитных цинковых сплавных покрытий с участием алюминия, скандия, иттрия и эрбия для противокоррозионной защиты углеродистых стальных конструкций, изделий и сооружений. Разработанные составы анодных цинковых сплавов защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан (№ TJ 1079, 1081).

На предприятии ООО «Нокили ТАлКо» г.Душанбе по монтажу и прокладке кабельно-проводниковой продукции внедрены новые цинково-алюминиевые сплавы, разработанные в качестве антикоррозионных покрытий для стали (с 10 января по 10 марта 2022 года). Результат составляет 9,4 доллара (12 сомон 70 дирам) за 1 м² защищаемой поверхности за счет снижения в 2-3 раза скорости коррозии стальной кабельных лотков (имеется акт внедрения).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты рентгеноспектрального микроанализа и микроструктуры легированных скандием, иттрием и эрбием цинкового сплава Zn0.5Al;
- результаты потенциостатического исследования анодного поведения легированных скандием, иттрием и эрбием цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах электролитов соляной кислоты, гидроксида и хлорида натрия различной концентрации;
- результаты термогравиметрического исследования анодной стойкости

легированных скандием, иттрием и эрбием сплава $Zn_{0.5}Al$ к высокотемпературному окислению;

- результаты рентгенофазового анализа образующих продуктов окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием.

Степень достоверности результатов. Комплексные проведённые экспериментальные исследования по изучению анодного поведения и окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного скандием, иттрием, эрбием, и установление возможности повышения их анодной устойчивости в различных коррозионно-активных средах научно-практически обоснованы и достоверны. Основные результаты диссертационных исследований обсуждались на научных конференциях и публиковались в рецензируемых журналах.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует формуле специальности 6D071000 – раздел науки и техники, занимающаяся разработкой новых материалов с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства материалов. В частности, диссертация соответствует паспорту научной специальности 6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов по пунктам 1–4, 9. Разработанные сплавы на основе $Zn_{0.5}Al$ с добавками редкоземельных элементов (Sc, Y, Er), вследствие изучения их анодного поведения и окисления в условиях экспериментальных исследований, целесообразно проявляют существенные эксплуатационные свойства, которые нужны для ускоренного развития современных областей промышленности. Разработанные новые сплавы подвергались опытно-промышленному испытанию на предмет анодных защитных покрытий углеродистой стали.

Личный вклад соискателя состоит в формулировке цели и задачи исследования, сборе и анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов и их обработке, формулировке выводов

диссертации и публикации результатов исследования.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы докладывались на: Респ. науч.-теор. конф. «Подготовка технических кадров в условиях индустриализации страны». Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни (Душанбе, 2020-2021гг.); Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2020г.); III Межд. науч.-практ. конф. «Развитие химической науки и области их применения». Таджикский национальный университет (Душанбе, 2021г.); Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы естественных наук». Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2021г.).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы 8 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК и 5 статей в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 2 малых патентов Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общая характеристика работы, четырех глав, заключение, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 130 страницах компьютерного набора, включая 37 таблицы, 43 рисунков и 122 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ (обзор литературы)

1.1. Структурообразование сплавов в системах Zn-Al, Al-Zn-Sc(Y) и характеристики оксидных фаз

Система Zn-Al. Значительное число экспериментальных исследований с использованием различных физико-химических и механических методов анализа посвящено построению диаграммы состояния системы Zn-Al [26]. В результате проведенных исследований доказано, что в указанной системе отсутствует перитектическая реакция. Авторами [27] правильно поставленными экспериментальными опытами установлено, что аномальное поведение обнаруженной кривая солидуса в системе Zn-Al принадлежат цинковым сплавам, содержащего 60÷72% цинка. Это обуславливается существованием упорядоченной структуры в указанной системе, что подтверждает устойчивости состава при переходе в жидком состоянии. Экспериментальные исследования выполнены при высокой температуре с применением различных методов металлографического (микроструктуры), теплофизического (нагревание и охлаждение) и физико-химического (дифференциалы) анализа сплавов. Кроме того, измерена величина электросопротивления и постоянное кристаллические решётки твердых растворов Zn в Al [27]. Автор в работе [26] также указал на отсутствие перитектического превращения в системе Zn-Al при температуре 716 К. Выше температуры линии ликвидуса и фазового превращения выполнены измерения удельной теплоемкости для сплавов этой системы. При этом экспериментально доказано, что сплавы, содержащие от 63.8 до 69.5% цинка, обладают более прочная межатомная связь по сравнению с другими составами Zn-Al сплавов. Построенная в работе [26] диаграмма состояния системы Zn-Al совершенно согласуется с разработанной диаграммой, приведенной в работе [28]. Также в работах [29-31] авторами экспериментально установлено, что в исследуемой системе

Zn-Al совершенно отсутствует перитектическая превращения.

Таким образом, наиболее достоверные экспериментальные результаты обобщены в работе [31]. В указанной системе Zn-Al (рисунок 1.1) при кристаллизации наблюдается две нонвариантные превращения: эвтектоидная (при 236°C) и эвтектическая (при 455°C). Растворимость Zn в твёрдом Al:

Температура, $^{\circ}\text{C}$ 77 127 177 227 275 327 340 351.2 340 443

Растворимость Zn в Al:

% (по массе).....2.5 6.2 11.5 18.0 31.6 43.5 49 61.3 69.5 70.0

% (ат.).....1.25 2.8 5.5 8.0 15.9 24.0 28.8 38.7 47.9 49.3

Цинк и алюминий имеют по одному модификацию, но не подвергаются аллотропическому превращению. Пределы в области Al+ZnAl не установлены, поскольку она настолько узкая. Однако с ростом температуры наблюдается резкое возрастание растворимости Zn в Al посредством, которого формируется непрерывные твердые растворы (ГЦК). При этом образующие фазы обладают одинаковую структуру с изменением некоторых параметров их кристаллических решёток [31].

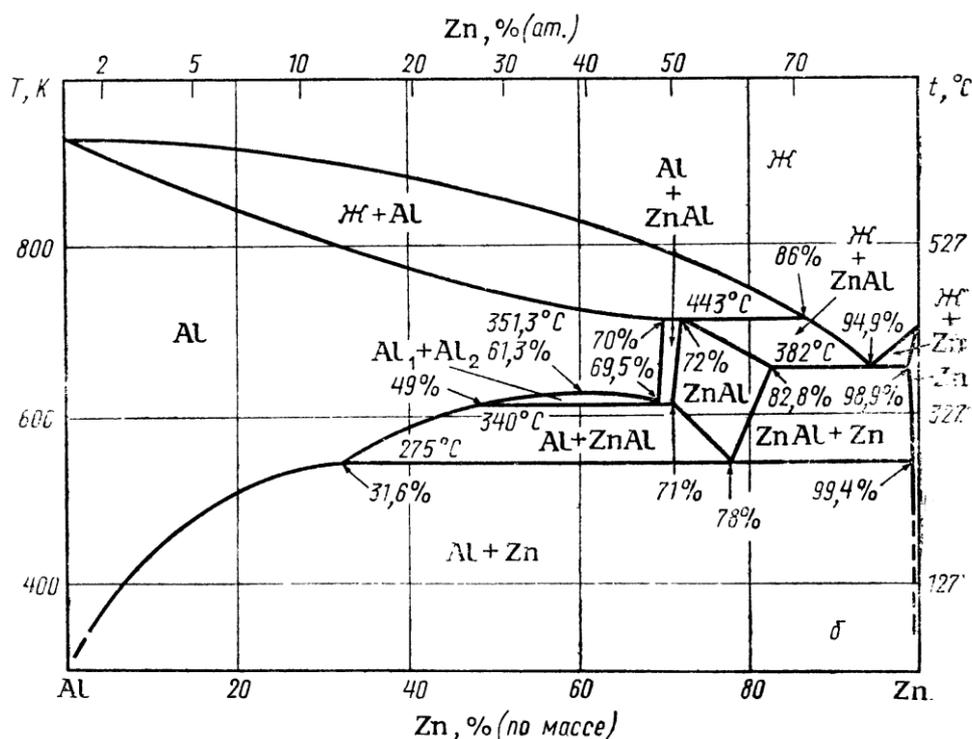


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Al-Zn [31]

Система $ZnO-Al_2O_3$. Данная система, входя в ряду сложных систем, имеет большое значение для получения ценных продуктов в металлургии [32] (таблица 1.1). В соответствии со справочником [33] на рисунке 1.2 графически изображены диаграмма фазового равновесия двухкомпонентной системы $ZnO-Al_2O_3$.

Таблица 1.1 – Кристаллические фазы в системе $ZnO-Al_2O_3$ [33]

Соединение	Плотность, $г/см^3$	Форма кристаллов	N_q	N_p	$2V_o^\circ$	Дву- пре- ломление	Оптиче- ский знак	Цвет	Спайность	Погасание
ZnO	5.53 - 5.7	Призмы гексагональные	2.02	2.00	0	0.016	+	Красный	120	Прямое
$ZnO \cdot Al_2O$	4.58	Кубическая система, октаэдры	1.80	-	-	-	-	-	(III)	-

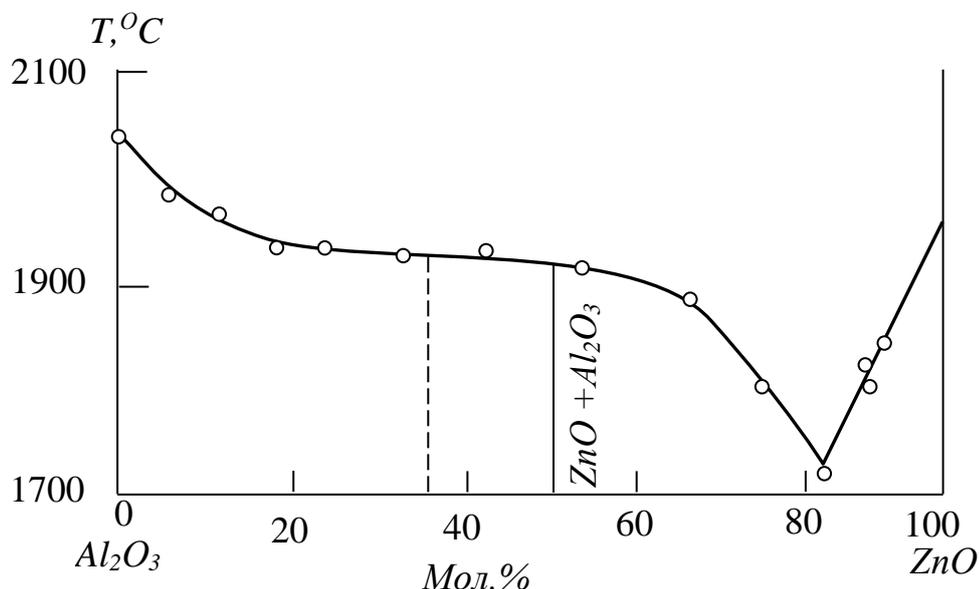


Рисунок 1.2 – Фазовые равновесия в системе $ZnO-Al_2O_3$ [33]

При распаде шпинели в интервале 750-1200°C обнаружены следующие соединения: $4ZnO \cdot 11Al_2O_3$ со структурой ГЦК (a , 5.678; c , 13.72 Å); $6ZnO \cdot 94Al_2O_3$ моноклинной сингонии (a -9.30; b -5.63; c -12.10 Å; β , 100° 49).

Кроме того, обнаружено Θ -фаза соединения типа $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZnO}>99$, имеющий моноклинную структуру (a , 5.62; b , 2.91; c , 11.78 Å; β , 104° 09) [33].

Система Al-Zn-Sc. Тройные соединения и твёрдые растворы, имеющее значительную протяженность в указанной системе не обнаружено. Между соединениями исследованных систем Zn-Sc и Al-Sc установлено некоторые двухфазные равновесия [34]. На перитектической горизонтали (при 643 К) наблюдается окончания кристаллизации всех образцов сплавов. В соединении типа Al_3Sc отмечено растворимости цинка вблизи 7 ат.%. При оптимальной комнатной температуре отмечается незначительной взаиморастворимости для двухфазных сплавов исследуемого разреза [34]. В системе Al-Zn- Al_2Sc происходит неинвариантное превращение при различных температурах характеристики [34], которые приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики неинвариантных равновесий образцов сплавов системы Al-Zn- Al_2Sc [34]

Неинвариантная точка	Равновесия	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равновесия, К
		Al	Zn	Sc	
e_1	$L = \text{Al} + \text{Zn}$	11.3	88.7	-	644
e_2	$L = \text{Zn} + \text{ScAl}_2$	6.7	90.0	3.3	663
p_1	$L + \text{Al}_2\text{Sc} = \text{ScAl}_3$	76.0	-	24.0	1603
p_2	$L + \text{Al}_3\text{Sc} = \text{Al}$	99.64	-	0.36	927
E_1	$L = \text{Al} + \text{Zn} + \text{Al}_3\text{Sc}$	10.0	88.3	1.7	640
P_1	$L + \text{Al}_2\text{Sc} = \text{Zn} + \text{Al}_3\text{Sc}$	14.0	84.0	2.0	643

Выявлено, что при повышении температуры равновесие (643 К) тройная эвтектическая система Al-Zn- Al_2Sc представляет собой четырёхфазного перитектического превращения типа $L + \text{Al}_2\text{Sc} = \text{Zn} + \text{Al}_3\text{Sc}$ (таблица 1.2) [34].

Система $Sc_2O_3-Al_2O_3$. Авторами [33] в субсолидусной части изучена система $Sc_2O_3-Al_2O_3$. В результате исследований им построены диаграммы фазового равновесия [33] (рисунок 1.3).

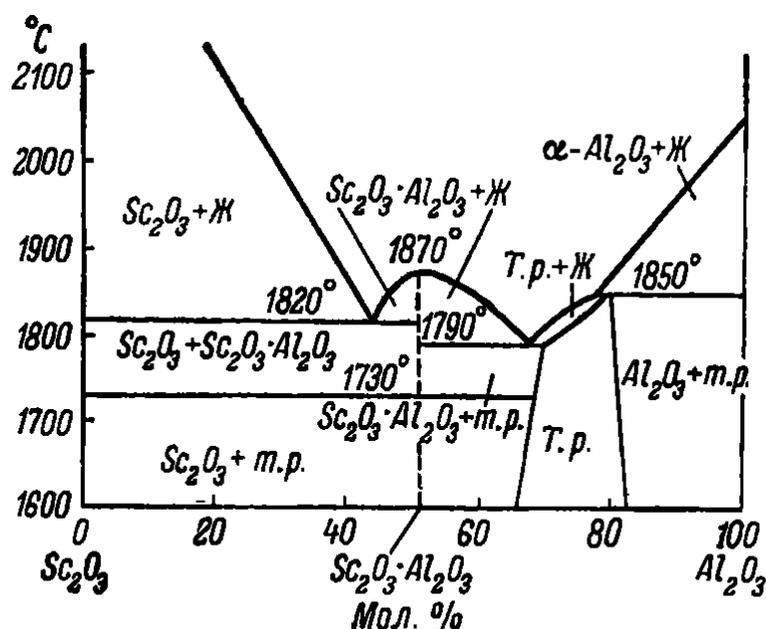


Рисунок 1.3 – Фазовые равновесия в системе $Sc_2O_3-Al_2O_3$ [33]

Перовскитовое соединение типа $ScAlO_3$ обнаружено авторами [33], которое начиная от температуры плавления $1870^{\circ}C$ до $1730^{\circ}C$ становится стабильным, диссоциирует на твёрдого раствора и соединение Sc_2O_3 . Предполагается, что твёрдый раствор существенно находится в субсолидусной части (вблизи 35÷60 мол.%) оксида алюминия. Однако его обнаружено и в примыкающей части ликвидуса (65÷80 мол.%) оксида алюминия. Эти соединения в ячейке представляют ромбоэдрическую структуру. В предположении ромбоэдрической ячейки параметры твёрдого раствора 50 мол.% Al_2O_3 $a=4.95\text{Å}$ и $a=87.4\text{Å}$; в предположении гексагональной ячейки $a=13.07\text{Å}$, $c=17.05\text{Å}$ [33].

Авторами [33] в низкотемпературной области, прилегающей к Sc_2O_3 , обнаружено твёрдые растворы кубического оксида скандия, типичные для различных оксидов с участием редкоземельного металла. Следовательно, путём кристаллизации переохлаждённого расплава им обнаружены метастабильное соединение типа $ScAlO_3$ [33].

Система Al-Zn-Y. Для алюминиево-цинковых сплавов, содержащих до и более 20 ат.% иттрия построены диаграммы фазового равновесия тройной системы Al-Zn-Y при исследованных температурах 573 и 773 К, соответственно. Отмечается, что в равновесии с алюминиевым твёрдым раствором находятся две фазы, состоящие из интерметаллида YAl_4 и твёрдого раствора цинка. Конгруэнтное плавление соединений YZn и YAl_2 находится в двухфазном равновесии [34, 35].

В исследованном тройной системе Al-Zn- Al_2Y наблюдается существование 6 критических точек, состоящие из трёхфазных и четырёхфазных равновесий эвтектического (e_1, e_2, e_3, E_1) и перитектического (p_1, P_1) типа [35]. Все установленные характеристики в системе Al-Zn- Al_2Y обобщены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Характеристики невариантных равновесий сплавов системы Al-Zn- Al_2Y [34, 35]

Нонвариантная точка	Равновесия	Концентрация компонентов, ат.%			Температура равновесия, К
		Al	Zn	Y	
e_1	$L = Zn+Al$	11.3	88.7	-	654
e_2	$L = Al+Al_3Y$	97.0	-	3.0	912
e_3	$L = Zn+Al_2Y$	92.0	5.34	2.66	653
p_1	$L+Al_2Y = Al_3Y$	76.6	-	23.4	1650
P_1	$L+Al_2Y = Zn+Al_3Y$	9.0	88.5	2.5	648
E_1	$L = Zn+Al+Al_3Y$	11.0	87.5	1.5	643

В соответствии с пятью моновариантной линии равновесий межсобой соединены все критических точек, делящие всю систему на четырёх части кристаллизации: в части $e_3P_1E_1e_2$ происходит кристаллизации цинка; кристаллизации соединение Al_2Y происходит в части $e_3P_1p_1Al_2Y$; кристаллизации Al_3Y соответствует части $p_1P_1E_1e_2$; в части $e_1E_1e_2Al$ происходит кристаллизации алюминия. Окончания процесса кристаллизации для всех составов сплавов системы Al-Zn- Al_2Y происходит при 643 К [35].

Система $Y_2O_3-Al_2O_3$. Для электротехники использование соединения $Y_2O_3-Al_2O_3$ как полупроводникового материала остаётся весьма перспективным [33]. В этой системе авторами [33] показано образование три стабильных химических соединений: $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$; $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ и $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ [33] (рисунок 1.4).

С применением высокотемпературного микроскопа исследованием показано существование соединения $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$, представляющих собой в виде две полиморфные формы. В узком диапазоне температуры $1875 \div 1835^\circ C$ соединения $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ наиболее устойчивы, а при $1875^\circ C$ происходит плавление его с распадом на жидкость и $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$. При $1835^\circ C$ происходит его разложения на следующие смеси $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ и $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ [33] (рисунок 1.4).

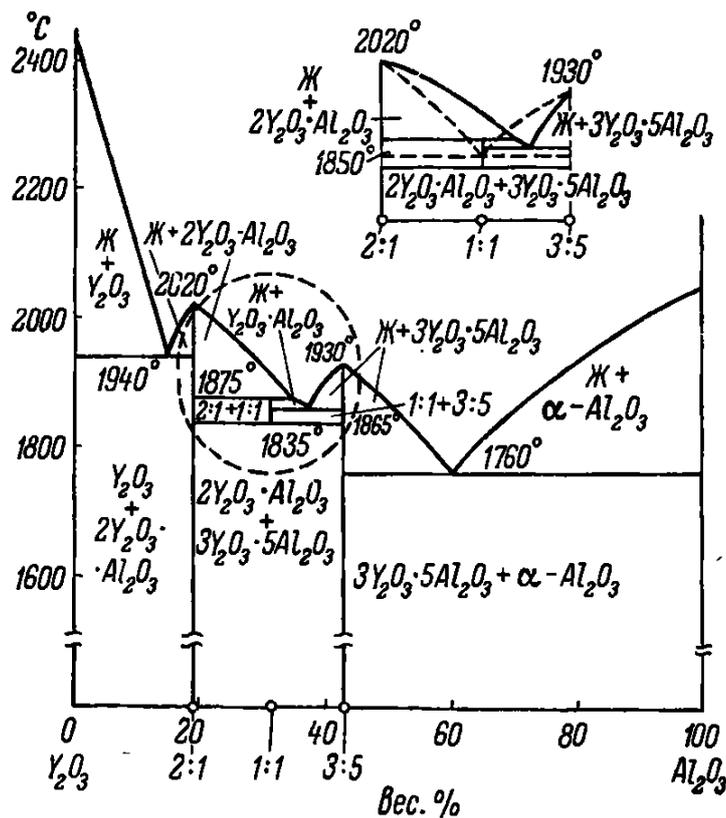


Рисунок 1.4 – Фазовые равновесия в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ [33]

Исследованием РФА вышеуказанных систем показано существование твёрдых растворов, имеющее некоторое сходство по расчётному значению между соединениями дифракционных линий [33].

1.2. Особенности анодного поведения цинковых сплавов в различных коррозионно-активных средах

Технологический процесс цинкования изделий и конструкций из углеродистых сталей до настоящего времени в производстве различных продукций не теряет своей актуальности. Однако, для продления срока службы и качества стали и металлопродукций день за днем разрабатывают и широко применяют наиболее устойчивые защитные покрытия из легированных сплавов основу которого составляет цинк. Такие легированные цинковые покрытия проявляют особые защитные свойства при взаимодействии со многими коррозионными средами, что обеспечивают надежную анодную (электрохимическую) и протекторную (катодную) защиту углеродистой стали. Легированные цинковые покрытия с подходящими металлами способствует сохранению свои уникальные свойства вследствие коррозионного процесса [1, 2].

Как известно, в производственной практике стали сэкономить дорогостоящего и дефицитного металлического цинка в производстве углеродистых стальных изделий с применением поверхностного защитного покрытия из легированных цинковых сплавов. Из запатентованных легированных цинковых составов защитных покрытий, наносимые на всю рабочей поверхности различных проволок, метизы и листы стали и других продукций отважное применение находили легированных цинковых покрытий с 5÷70% алюминием. Например, защитное покрытие типа «гальвалюм» (55Al-43.4Zn-1.6Si, мас.%) с плотностью 3.75 г/см³ занял ведущее положение [2].

В производстве продукций из углеродистых сталей с другим известным защитным покрытием типа «гальфан» (~95Zn-4.7÷5.2Al-0.02÷0.05La-0.01÷0.04Ce) с плотностью 6.61 г/см³ также уделено особое внимание. В его составе входят примесей по 0.005% свинца, олово, кадмий и сурьмы. Добавки металлов из лантановой и цериевой группы в цинковых расплавах способствуют отдельному росту смачиваемости, удаляет дефектов,

образующих на участки неоцинкованного изделия из углеродистой стали или металла при производстве высококачественных продукции с цинковым покрытием «гальфан». Качество защитного покрытия из легированных цинковых сплавов со временем ухудшается при влиянии примесей, входящими в цинковом составе, например, примеси 0.01% Sn и 0.007% Pb. При этом снижается величина коррозионностойкость Zn-покрытия [2].

Защитные покрытия, разработанного из легированного цинкового сплава «супер гальва» по своим уникальным характеристикам и составам $84\text{Zn}-15.3\text{Al}-0.5\text{Sn}-0.2\text{Si}$ превосходит перед Zn-покрытия. Поскольку обеспечивает равномерную толщину, хорошую сцепляемости и внешнего вида, наносимого как поверхностные покрытия изделий. Этого типа разработанного покрытия испытали в коррозионном среде соляного тумана. Показали высокую анодную устойчивость покрытия «супер гальва» против агрессии атмосферной коррозии. Цинковое покрытие «супер гальва» хорошо окрашивается при его нанесении на рабочей поверхности всяких изделий, также легко поддаётся пластической деформации [2].

Как показано в трудах [2, 31] в изученной системе Zn-Al присутствуют две фазы: обогащённая алюминием – α -фаза составляет основу-матрицу; низкообогащённая цинком – β -фаза показывает диспергированную эвтектоидную превращению. Объемное соотношение матрицы (4:1) существует в эвтектоидном фазе (рисунок 1.5). При нанесении легированного цинкового покрытия на стальное изделие горячим способом в его составе обнаружено интерметаллиды Al-Fe-Si-Zn [2, 31].

Микроструктура легированного цинкового покрытия типа «гальвалюм» при исследовании поверхностного покровного изделия во время ускоренного охлаждения представляет собой неравновесные состояния. При кристаллизации этого типа покрытия следует образование первичной α -фазы. В дендритном прослойке наблюдается появления кремномелкозернистой фазы. Кроме того, в этом прослейке также обогащается фазы цинка [2].

Типы доэвтектических структур формирующих внутри матрицы цинка

представляет собой эвтектическую структуру. Защитные типы гальфанового покрытия разработаны из указанных структур легированного сплава. При стимулированном охлаждении совершается подавлении зарождения частиц цинка в этом покрытие. Следовательно, вышесказанное указывает на образование тонкую структуру [2].

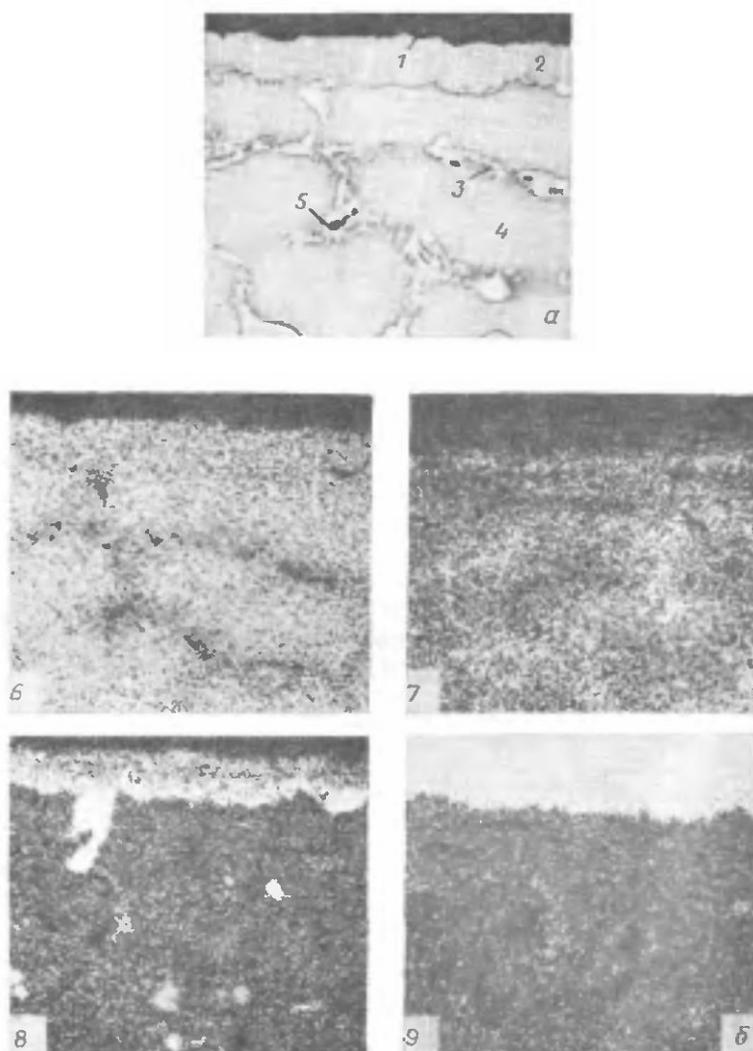


Рисунок 1.5 – Сканограммы покрытия стали, полученные из расплава 55% Al, 43.4% Zn и 1.6% Si, x600 [2]:

a – микроструктура покрытия, снятая в режиме поглощенных электронов;

б – распределение элементов по сечению покрытия;

1 – стальная основа; *2* – диффузионный слой (50Al+14Zn+25Fe+11Si);

3 – фаза, обогащенная Zn(22Al+78Zn); *4* – фаза, обогащенная Al(82Al+18Zn);

5 – *9* - кристаллы Si, Al, Zn, Si, Fe, соответственно; состав фаз, мас.% [2]

В работах [36-64] отмечено существенное влияние заданной концентрации третьего легирующего выбранного компонента на стойкость к питтинговой коррозии гальфанового покрытия из легированного цинкового сплава. Установлено, что определённая оптимальная концентрация добавляемых металлов, как бериллий, магний [36-47], ЦЗМ [48-54], РЗМ [55-64] результативно повышают анодную устойчивость легированного цинкового покрытия к разнообразной агрессии коррозии.

Обсуждение результатов коррозионных исследований сплава $Zn5Al$, содержащего по 0.1% редкоземельного металла, в различных коррозионно-активных средах [36] при сравнении установленного электрохимического потенциала подтверждает целенаправленного решения в области противокоррозионной защиты. Коррозионные факторы вследствие коррозии отрицательно воздействуют на изменение указанных потенциалов. При этом подчеркивается критерии активности коррозионной среды. Анализы данных свидетельствуют о снижении питтингостойкости цинковых сплавов с эрбием. Питтингостойкость цинковых сплавов при легировании повышается в несколько раз. В случае цинковых сплавов с празеодимом и неодимом также отмечается улучшение питтингостойкости цинкового сплава (таблица 1.4). Из вышесказанного можно выявить, что причины уменьшения питтингостойкости цинковых сплавов связано с увеличением порядкового номера добавляемого компонента из соответствующих групп редкоземельных металлов согласно месторасположению в периодической системе химических элементов. Рост активности коррозионной среды сильно сказывается на анодной устойчивости цинковых защитных покрытий к разнообразной агрессии коррозии. Отсюда, можно определить, что важнейшие критерии, определяющие устойчивость цинковых покрытий к разнообразной агрессивной коррозии является установление электрохимических потенциалов. Поскольку, различные стальные и металлопродукции подвергаются коррозии в коррозионно-активных средах [36].

Таблица 1.4 – Установленные потенциалы (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, содержащего по 0.1 мас.% редкоземельного металла, в коррозионных средах [36]

Легированный компонент сплава Zn5Al, мас.%	Среда, NaCl	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда, NaCl	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	Среда, NaOH	$-E_{\text{св.кор.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
		В			В			В	
-	0.1н (pH=1)	1.102	1.015	3% (pH=7)	1.100	0.965	0.1н (pH=12)	1.180	1.140
Sc		0.985	0.944		1.055	0.950		1.105	1.067
Y		0.990	0.953		1.060	0.955		1.113	1.085
Ce		0.995	0.964		1.071	0.962		1.120	1.093
Pr		1.005	0.970		1.084	0.970		1.130	1.100
Nd		1.008	0.998		1.090	0.987		1.138	1.106
Er		1.012	1.033		1.099	0.995		1.148	1.117
-	0.001н (pH=3)	1.027	0.950	0.03% (pH=7)	1.050	0.915	0.001н (pH=10)	1.130	1.100
Sc		0.935	0.895		1.029	0.895		1.070	1.033
Y		0.940	0.904		1.030	0.900		1.080	1.042
Ce		0.956	0.911		1.035	0.907		1.095	1.055
Pr		0.977	0.923		1.044	0.916		1.107	1.063
Nd		0.988	0.933		1.052	0.924		1.116	1.070
Er		0.996	0.940		1.062	0.936		1.123	1.080

При использовании метода потенциодинамической поляризации на определённом участке анодных кривых цинковых сплавов, содержащих редкоземельных элементов найдены их электрохимические потенциалы [36, 55-64]. Найденные коррозионно-электрохимические потенциалы ($-1.050 \div -0.915$ В) примером для сплава Zn5Al в 0.03%-ном электролите NaCl при сравнении с установленными значениями потенциалов ($-1.030 \div -0.900$ В) для легированного иттрием цинкового сплава находятся в отрицательную область (рисунок 1.6) [36].

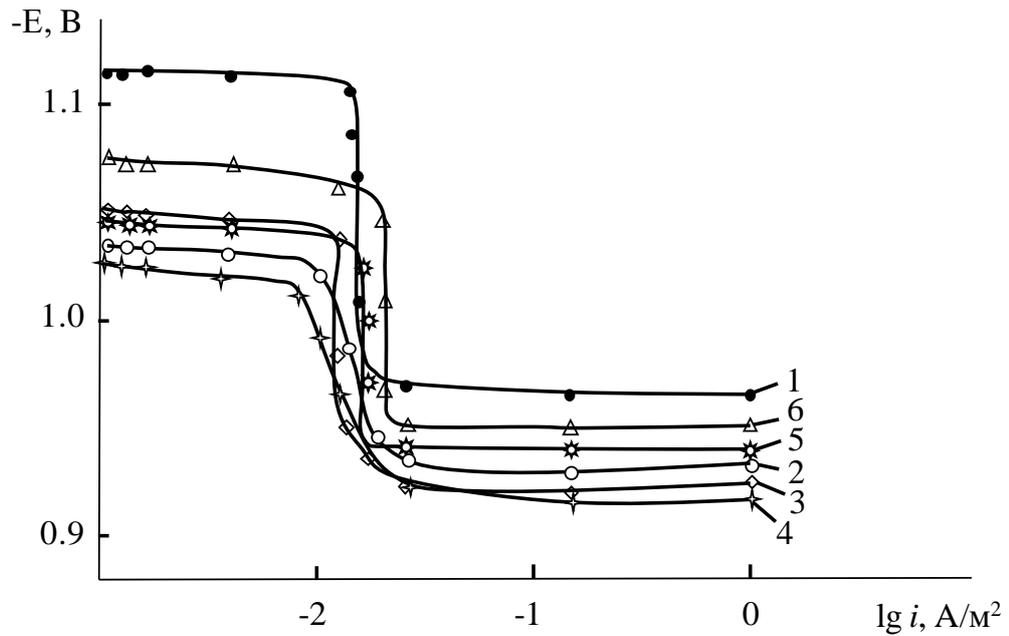


Рисунок 1.6 – Анодные кривые (2 мВ/с) цинкового сплава Zn5Al (1), содержащего иттрия, мас.‰: 0.005 (2), 0.01 (3), 0.05 (4), 0.1 (5) и 0.5 (6), в среде 3%-ного электролита NaCl [36]

В транспассивационной определённой участки катодной поляризационной кривой отмечается уменьшение скорости коррозии для сплава Zn5Al, содержащего скандия, иттрия и эрбия от влияния pH среды [36]. Значительное торможение скорости коррозии легированного цинкового сплава наблюдается при содержании в нём 0.05% Sc, Y и Er (рисунок 1.7).

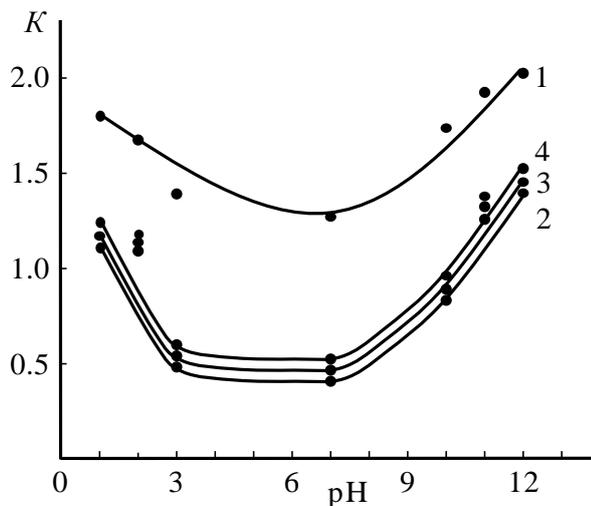


Рисунок 1.7 – Влияние pH среды на скорость коррозии цинкового сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05% скандия (2), иттрия (3) и эрбия (4) [36]

В работах [36, 65] сообщается, что при введении бериллия в тройном сплаве цинк-алюминий-магний в четверных синтезированных сплавах с участием бериллия не образуются новые фазы, то есть бериллий находится в твёрдом растворе четверных сплавов в виде β -Be. При введении бериллия в двойных цинковых сплавах не образуются сложные тройные фазы [36, 65].

В тройном сплаве Al-Zn-Mg структуры цинковых сплавов представляют α -Al+ γ -Zn, соответственно при 25⁰C. При легировании цинковых сплавов более 1% магния трёхфазной структуры сплавов превращаются в α -Al+ γ -Zn и ν . Микроструктуры легированных магнием цинковых сплавов подтверждают, что составы сплавов по фазовому превращению не выходят за пределы двухфазной участки α -Al+ γ -Zn. Легированный цинковый сплав от нелегированного цинкового сплава отличается количеством фаз γ -Zn и α -Al. Содержание γ -Zn в цинковом сплаве существенно возрастает, чем у легированного цинкового сплава [36, 65].

Результаты, приведённые в работе [36] показывают уменьшение скорости коррозии двойных цинковых сплавов при легировании относительно росту порядкового номера добавляемых компонентов из химических элементов ПА периодической системы, что коррелируется с изменениями их свойств [36].

В работах [66-82] показаны значительное смещение значений коррозионно-электрохимических потенциалов двойных цинковых сплавов в отрицательную сторону при добавлении в них металла из подгруппы галлия. При этом существенно сказывается активное воздействие ионов гидроксила и хлора на изменение потенциалов и скорости коррозии [66-82].

В 3%-ном электролите NaCl исследованы коррозионное поведение цинковых сплавов с элементами подгруппы галлия. Показано, что минимальное значение скорости коррозии принадлежит к цинковым сплавам, содержащим по 0.01÷0.05% галлий, индий и таллий. Все концентрационные добавки галлия, индия и таллия способствуют некоторому снижению скорости коррозии цинковых сплавов (рисунок 1.8) [81, 82].

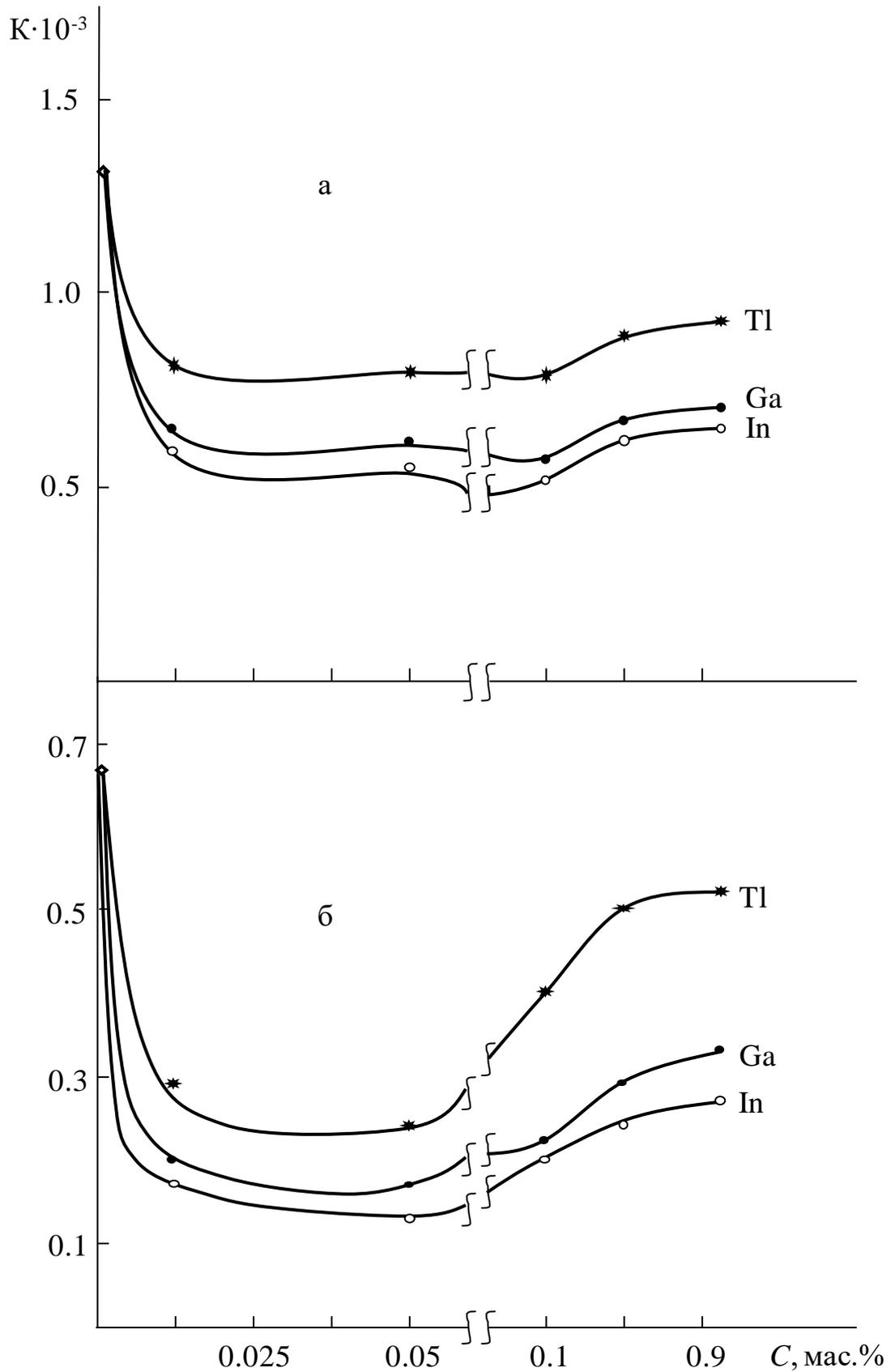


Рисунок 1.8 – Влияние добавок галлия, индия и таллия на изменение скоростей коррозии цинковых сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), в электролите 3%-ного NaCl [81, 82]

1.3. Особенности кинетики окисления цинковых сплавов в твёрдом и жидком состояниях

Результаты, приведённые в работе [83] исследованы гравиметрическим методом для жидких цинково-алюминиевых сплавов в изотермических условиях при газовой коррозии. При исследовании шаг температуры изотермической выдержки составляло 50, 210 и 260 К. В процессе газовой коррозии для цинкового сплава при затрачивании активационной энергии 65.3 кДж/моль скорость окисления показывает значение $5.83 \cdot 10^4$ мг/см², и растёт до значения $11.67 \cdot 10^4$ мг/см², соответственно при температурах 743 и 1003К [83].

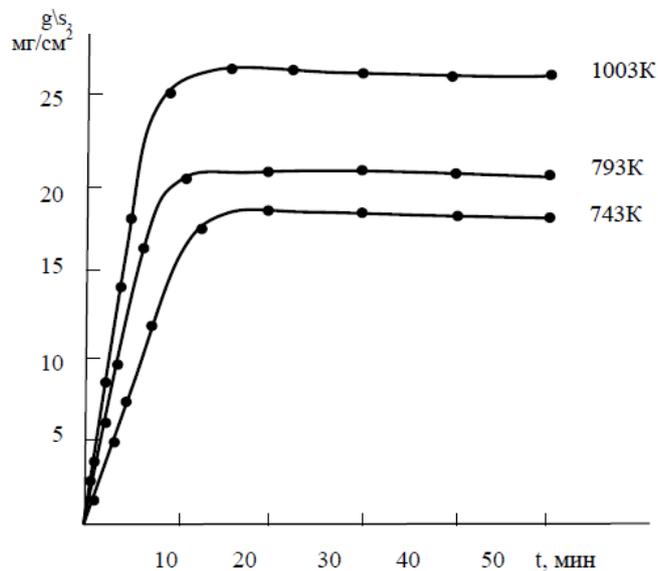


Рисунок 1.9 – Кинетические кривые скорости окисления цинка [83]

При легировании алюминиевого сплава с цинком наблюдается значительное воздействие температуры на усиление кинетики газовой коррозии, где отмечается на кривых изохронне окисления алюминиево-цинковых сплавов (рисунок 1.10). При определённой области концентрации цинка в алюминиевом расплаве наблюдается уменьшение и увеличение скорости газовой коррозии. Для жидкого алюминиевого сплава, легированного 2.5÷7.5% цинком ориентировочную температуру принято считать 1023К. Выше указанной температуры усиливается процесс газовой коррозии [84].

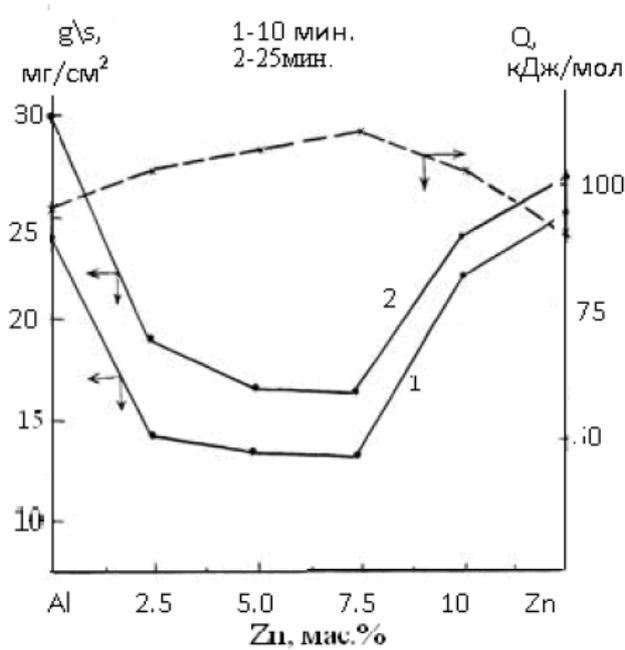


Рисунок 1.10 – Изохронны окисления Al-Zn сплавов в жидком состоянии

Результаты, приведённые в работах [85, 86] исследованы физико-химическими методами анализов РФА и ИКС. Отмечается, что при окислении образцов из алюмоцинковых расплавах сформируется следующие смеси оксидов алюминия и цинка [85, 86] (таблица 1.5).

Таблица 1.5 – Продукты окисления жидких Al-Zn сплавов по данным ИКС и РФА [85, 86]

Состав сплавов, мас.%		Частоты ИК-спектров, cm^{-1}	Фазовый состав продуктов окисления
Al	Zn		
100,0	0,0	455, 470, 525, 650, 790, 1100	$\gamma-Al_2O_3$
97,5	2,5	470, 525, 610, 650, 790, 1090, 430, 1180, 1270	$\gamma-Al_2O_3$ $Zn_4Al_{22}O_{37}$
92,5	7,5	470, 525, 610, 650, 810, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270	$\gamma-Al_2O_3$ $Zn_4Al_{22}O_{37}$
90,0	10,0	470, 525, 610, 650, 810, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270	$\gamma-Al_2O_3$ $Zn_4Al_{22}O_{37}$
0,0	100,0	420, 450, 715, 895, 980, 1380	ZnO

Рентгеноструктурный анализ сплавов Zn-Al-Sn показывает смешанные фазы α и β с белыми и черными оттенками. Покровные поверхности защитных покрытий из указанных сплавов, содержащих 27÷37% алюминий, сформируется α -фаза. Наличие алюминия в β -фазе снижалось до 3÷5%. Содержание олово в обоих фазах наблюдалось одномерно при равномерном соотношении [2].

Высококачественные характеристики, как отражательной способности и термостойкости соответствуют цинково-алюминиевым сплавам типа «гальвалюм». Защитное покрытие «гальвалюм» показывает устойчивость к окислению при температуре более 350⁰C [2] (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Изменение степени окисления активной поверхности Al и Zn-Al покрытий на стали при нагреве [2]

Вид покрытия	Температура нагрева, ⁰ C	Прирост массы покрытия, мг/см ³					
		время испытаний (ч)					
		100	250	500	1000	2000	3000
Al	538	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.15
Zn-Al	538	0.2	0.3	0.6	0.65	0.85	1.4
Al	704	0.8	1.4	2.0	1.6	3.8	5.9
Zn-Al	704	0.5	0.6	0.9	1.2	2.1	3.2

При испытании термостойкости некоторых защитных покрытий определено, что среди защитных покрытий наиболее эффективное в плане противокоррозионной защиты считается покрытие «гальвалюм», чем покрытие «гальфан» или покрытие из цинка [2].

Результаты исследования [81, 82] показывают о правильном выборе состава цинкового сплава, как базового сплава при легировании его с галлием, индием и таллием. Окисляемости легированных цинковых сплавов исследовано на воздухе. При изотермических условиях температуры наблюдалось протекание процесса окисления. Наименьшую окисляемость относится к легированным галлием цинковым сплавам. Добавки индия при

изученной концентрации (0.5, 1.0%) заметно повышают окисляемость цинкового сплава. Максимальную окисляемость цинкового сплава наблюдается при содержании в нём таллия. Для низколегированных цинковых сплавов, содержащих по 0.01÷0.1% галлий и индий, характерны низкие скорости окисления [81, 82].

В работах [36, 87-95] показаны влияние некоторых редкоземельных металлов на окисляемость Zn-Al сплавов. Примером служит установленные значения энергии активации окисления для цинкового сплава, содержащего различные концентрации редкоземельного металла. Повышенное значение энергии активации при окислении образцов сплавов характерны для легированного цинкового сплава [36].

Таблица 1.7 – Изменение энергии активации окисления цинкового сплава Zn5Al с различным содержанием редкоземельных металлов [36]

Легирующий компонент сплава Zn5Al	Энергия активации, кДж/моль					
	Добавки, мас.%					
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5
-	128	-	-	-	-	-
Sc	-	170	172	175	167	144
Y	-	144	166	168	140	137
Ce	-	166	170	173	163	143
Pr	-	150	160	162	144	139
Nd	-	147	156	159	136	134
Er	-	142	148	155	135	121

По результатам выполненного исследования кинетики окисления образцов из цинково-алюминиевого сплава с некоторыми металлами определённого выборочного состава построены, изохронны окисления при 573К, соответствующие 10-20 мин наблюдаемого процесса (рисунок 1.11а, б). Редкоземельные металлы способствуют значительному уменьшению окисляемости цинково-алюминиевого сплава (рисунок 1.11а). Бериллий,

магний и щёлочноземельные металлы проявляют активность к повышению окисляемости цинково-алюминиевого сплава (рисунок 1.11б). Это явление обуславливается различным влиянием внутренних и внешних факторов на изменение процесса окисляемости испытанных образцов сплавов [36].

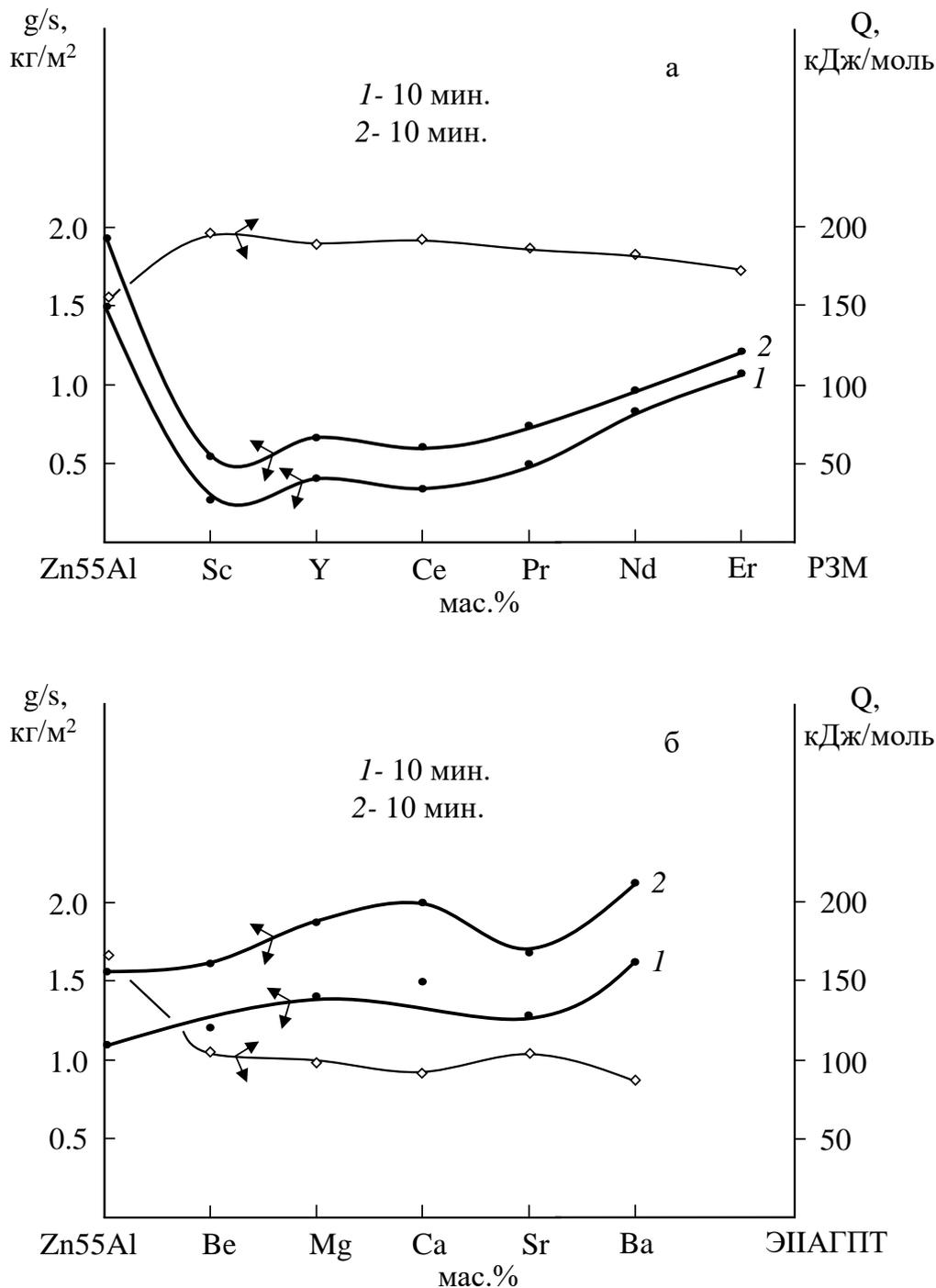


Рисунок 1.11 – Изохроны окисления (573 К) сплава Zn55Al, содержащего по 0.05 мас.% РЗМ (а) и элементов ПА группы периодической таблицы (б) от порядкового номера легирующего компонента [36]

Поведение стойкости цинкового покрытия и легированных редкими и редкоземельными металлами цинковых покрытий к морской коррозии графически изображены на рисунке 1.12 [36, 96-98].

Цинково-алюминиевые сплавы создают особо эффективные защитные покрытия, устойчивые к атмосферной коррозии, что обусловливается ускоренным способом заполнения поры за счет сформировавшихся продуктов коррозии (рисунок 1.13) [36].

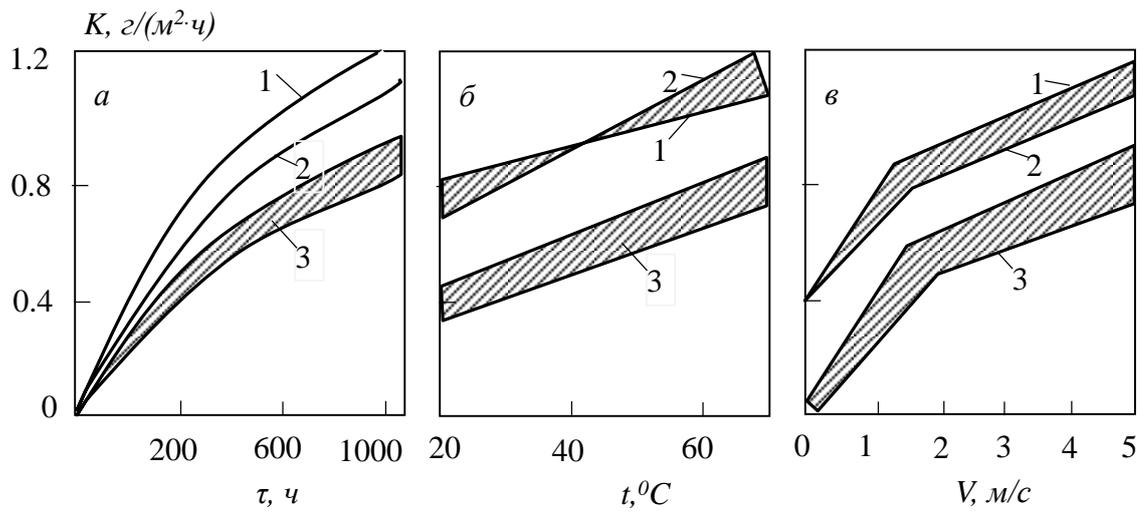


Рисунок 1.12 – Влияние длительности испытаний (а), температуры (б) и скорости потока морской воды (в) на скорость коррозии покрытия (к), полученного в расплавах: 1– Zn неотожженный; 2– Zn отожженный; 3 – Zn с редкими элементами (0.001-0.01% Те, Се, Ре и В) [36]

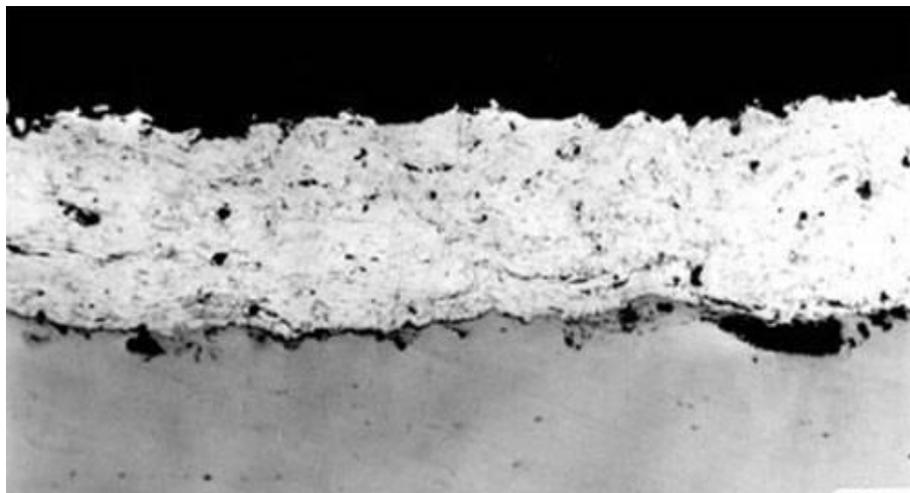


Рисунок 1.13 – Цинково-алюминиевое покрытие [36]

1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования

Как вытекает из обзора литературы, на основании собранных материалов, проведение коррозионных исследований более результативно позволяет успешно принимать решения научно-технических и практических задач. Для того, чтобы защитить при эксплуатации конструкционные или коррозионностойкие материалы необходимо сперва установить причины коррозии. Подбор таких материалов с хорошими защитными покрытиями при эксплуатации является существенным фактором. При этом необходимо изучить воздействие влияющих факторов на скорость коррозии, в различных коррозионно-активных средах.

Широко используемые защитные покрытия на основе цинковых сплавов с целью приобретения наилучшего качества, в том числе повышения коррозионной стойкости и срока службы легируются с другими подходящими металлами из групп химических элементов периодической системы. Из числа легирующих металлов, как сообщается в работах [36, 96-98] наиболее универсальное применение находили алюминий, кадмий и олова. При легировании ими защитного покрытия повышается коррозионно-электрохимические, технологические и механические свойства. При добавлении (более 0.2%) кадмия в цинковом сплаве повышается стойкость защитного покрытия к коррозии. При добавлении (менее 1%) олова в цинковом сплаве улучшается внешний вид защитного покрытия. Для получения наиболее эффективного блестящего защитного покрытия в цинковом расплаве одновременно добавляют алюминий и олова. Тройная цинковая композиция Zn-Al-Sn показывает высокую активность при анодном растворении, что позволяет такого композиционного покрытия можно применять в качестве литого протектора в хлоридсодержащих средах [36, 96-98].

Редкие и редкоземельные металлы часто добавляют в цинковом расплаве для улучшения его антикоррозионной стойкости. Показано улучшенную антикоррозионную стойкость защитных цинковых покрытий при содержании в них 0.001÷0.01% редкого или редкоземельного металла.

Например, теллур повысить пластичности защитного цинкового покрытия, а церий уменьшить угрозы растрескивания при изгибе оцинкованного изделия.

Цинково-алюминиевые сплавы образуют достаточно плотный слой вследствие продуктов коррозии, что по объёму существенно больше по сравнению с чистым металлом. Защитное покрытие из цинково-алюминиевого сплава при длительном времени в воде восполняется устойчивым слоем $ZnCO_3$ и $Zn(OH)_2$, где со временем может увеличивать антикоррозионную устойчивость защитного покрытия.

В промышленной практике широко используют гальфановые и гальвалюмовые защитные покрытия из цинково-алюминиевых сплавов, наносимых на рабочей поверхности стальной конструкции и листовой продукции, применяемых в строительной промышленности. Почти 90% из этих разработанных защитных покрытий широко расходуется на создание кровли, стеновых панелей и других различных металлоконструкций. Кроме того, углеродистые стальные полосы и стальные листы с указанным защитным покрытием пользуются в машиностроении. Защитные покрытия типы «гальфан» и «гальвалюм» также широко применяются в производстве бытовой техники, как холодильники, воздушные кондиционеры, печные оборудования, сушилки, нагревательные приборы и других различных оборудования.

Другой области применения гальфановых и гальвалюмовых защитных покрытий является автомобилестроения. Из этих защитных покрытий создаются облицовки для автобусов, кузов грузовика, детали машин, панели интерьера, вставной трубы масляного фильтра, детали стеклоочистителя, дисков колёс и других различных устройств.

Целесообразное применение защитных цинковых покрытий в машиностроении, строительстве, гальванотехнике, судостроении и автомобилестроении оправдывает актуальность тематики исследования и вызывает необходимость проведения комплексного эксперимента. В результате можно получить нужную информацию об антикоррозионной

стойкости этих защитных покрытий при взаимодействии с различными коррозионно-активными средами.

Потери различного выпускаемого продукция из углеродистых сталей или металла связано с активным влиянием коррозионной среды. Из-за того, что днём за день в производство широко выпускают различные продукции из углеродистых сталей или металла, необходимо принять соответствующие меры по способу защиты указанной продукции от коррозии, например повышение коррозионной стойкости и срока их службы. С учётом вышеизложенного, анализ обзора литературы оправдано подтверждает фактического выполнения комплексного эксперимента по изучению различных свойств Zn-Al сплавов со скандием, иттрием и эрбием.

В настоящем исследовании уделено внимание на разработке нового анодного защитного покрытия из сплава Zn0.5Al с редкоземельными металлами для противокоррозионной защиты углеродистых стальных конструкций, изделий и сооружений. При этом поставлены следующие задачи:

- изучение микроструктуры сплава Zn0.5Al при легировании его с редкоземельными металлами (Sc, Y, Er);
- исследование возможности повышения анодной устойчивости сплава Zn0.5Al, легированием скандием, иттрием и эрбием к окислению в воздушной среде, в твёрдом состоянии;
- определить особенности фазового состава продуктов окисления синтезированных сплавов и установить их роль в механизме высокотемпературного анодного растворения;
- определить особенности оптимизации химического состава образцов сплавов посредством проведение исследования их различных свойств и определить возможности их применения как анодных покрытий для противокоррозионной защиты различных углеродистых стальных изделий.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ПРИБОРЫ И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ, МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов

Двухкомпонентные или трёхкомпонентные сплавы, состоящие из смеси химических элементов имеют металлическую природу. Эти сплавы получают при плавлении всех компонентов соответствующего их состава. Из применяемых металлов, как компоненты состава сплава выбирают основу сплава. Это металл при концентрации более 50% составляющего сплава определяет свойственного характера сплава. Встречаются также некоторые сплавы, состоящие из двух и трёх основами. Концентрации основных металлов, составляющие основу сплава, в этом случае составляет около 30%. Кроме того, в составе сплава входят и легирующие компоненты. Специально вводимые в составе сплав легирующих добавок второго или третьего компонента придаёт сплаву основа необходимые уникальные свойства. Содержание легирующих добавок сплава составляет от 0.001 до 0.1% (микролегирующие) или от 0.1 до 20% (макролегирующие).

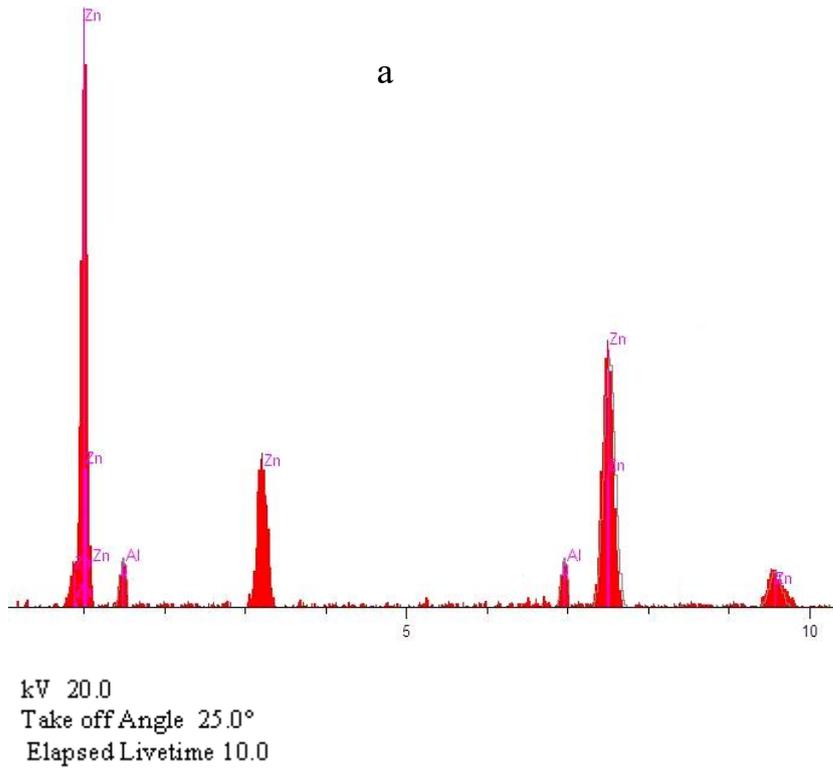
Химические (кристаллическая решётка), кристаллохимические (электроотрицательность) и размерные (атомный радиус) факторы существенно влияют на различные свойства синтезированных сплавов заданного состава. При синтезе новых многокомпонентных сплавов необходимо учесть следующие этапы: сформулировать назначенных научно-технических задач на синтезируемый сплав; выбрать основы синтезируемого сплава; выбрать концентрационной добавки легирующего металла; выбрать оптимального состава синтезируемого нового сплава. При нагревании смеси твёрдых металлов разрушается их кристаллическая решётка и получается жидкий расплав. При повышении температуры растёт, предельные коэффициенты растворимости между компонентами смеси расплава. При плавлении новых многокомпонентных сплавов необходимо учесть соблюдающие технологические параметры плавки: температура, время,

концентрация, растворимость, состав, структура, охлаждения и т.д. Соблюдение нормативных правил оптимального режима получения лигатуры эвтектического состава, легкоплавкие или тугоплавкие металлы позволяет получить оптимальный состав новых синтезируемых многокомпонентных сплавов. При этом исключаются потери используемых металлов при получении новых синтезируемых многокомпонентных сплавов. При синтезе металлических многокомпонентных сплавов также следует учитывать, воздействующие факторы внутреннего эффекта, возможно приводящего к сильному или интенсивному перегреву летучего металла, входящего в составе их расплава. Кроме того, возможно случиться испарения добавляемого металла в составе расплавленных сплавов. Поэтому, следует целесообразно получить двойные лигатуры определённого состава с учётом их температуры плавления, совместное распределение и взаиморастворимости межкомпонентов. Следовательно, возможно получить необходимые двойные лигатуры оптимального или заданного состава [36]. Отсюда следует выбирать процентного соотношения межкомпонентов состава двойных или тройных лигатур из диаграммы их состояния [31]. При этом возможно получить двойные или тройные лигатуры эвтектического состава при небольшой температуре [31].

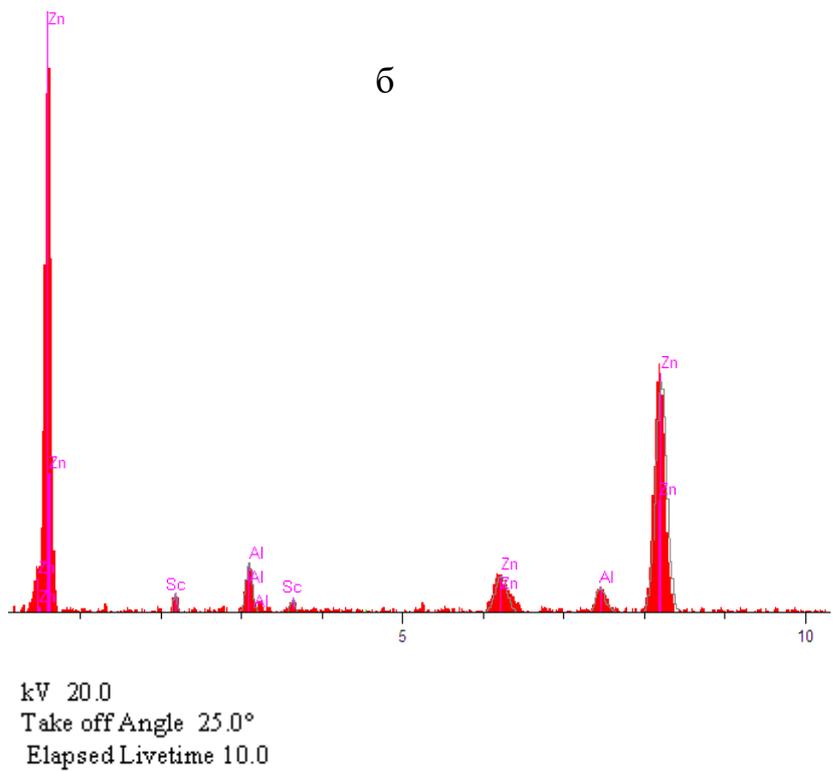
При разработке новых многокомпонентных сплавов следует учесть их компонентов состава, что возможно экономить материальные ресурсы. При этом необходимо провести соответствующие нормативные расчёты расхода щихты, что является важная задача перед синтезировании сплавов. Другая производственная задача является использование недоростоящих металлических сплавов, как защитных покрытий. Поскольку, при эксплуатации металлоизделий или различных конструкций и изделий из углеродистых сталей в различных коррозионно-активных средах их рабочую поверхность покрывается защитным металлическим покрытием. Поэтому, назначенная научно-техническая задача актуально связана с внедрением простой технологии и методов разработки защитных покрытий из новых

многокомпонентных сплавов, где в итоге получается высококачественных коррозионностойких изделий со специфическими свойствами. Для решения этой задачи широко используется цинковые сплавы, как основы защитных покрытий. Специфические и уникальные свойства цинка с последующим легированием его с активными или подходящими металлами позволяет получить коррозионностойкие защитные покрытия. К числу таких легирующих металлов, следует отнести рассеянные редкие [82], щёлочноземельные и редкоземельные [36] металлы.

В настоящем исследовании уделено внимание на разработке новых анодных защитных покрытий из цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированием скандием, иттрием и эрбием для антикоррозионной защиты различных конструкций и изделий из углеродистых сталей. Образцы сплавов, как объекты исследования получали в шахтной печи (СШОЛ) с применением металлического цинка (ХЧ), алюминия (А7) и его лигатура, содержащего скандия (2%Sc), иттрия (7%Y) и эрбия (10%Er) под слоем флюса, определённого состава NH_4Cl и $ZnCl_2$ ($0.1 \div 0.2\%$), в диапазоне температур $700 \div 850^\circ C$. Лигатуры Al-Sc, Al-Y и Al-Er предварительно получали в печи типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ. Полученные лигатуры $AlSc_2$, AlY_7 и $AlEr_{10}$ отдельно вводили в расплаве базового цинкового сплава. Химические составы образцов сплавов подвергались количественным анализом путем взвешивание их количества до и после сплавления. При отклонении навески и дозировки шихты образцов сплава ($>0.5-1\%$) плавку повторяли снова. Кроме того, способом рентгеноспектрального микроанализа [99] на микроскопе SEM (AIS2100) оценивали отдельные составы образцов из цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного по 0.1% скандием, иттрием и эрбием. Точность нахождения содержания редкоземельных металлов (Sc, Y, Er) в цинковом сплаве зафиксированно $\pm 10^{-3}$ мас.%, соответственно от измеренного значения (рисунки 2.1, 2.2).

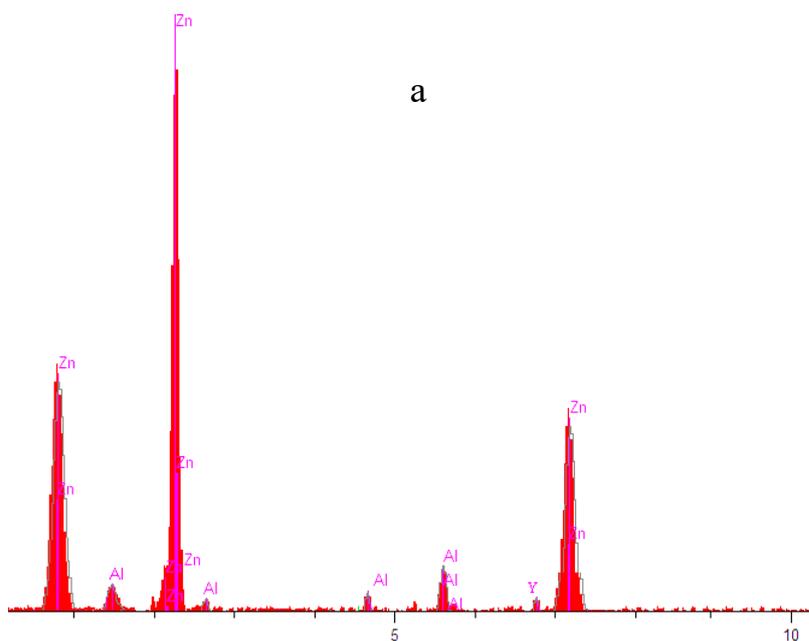


	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/	Line	Elt
	wt%	0.503	1.433	57.21	Ka	Al
	wt%	99.497	11.428	324.51	Ka	Zn
Total	wt%	100.00				



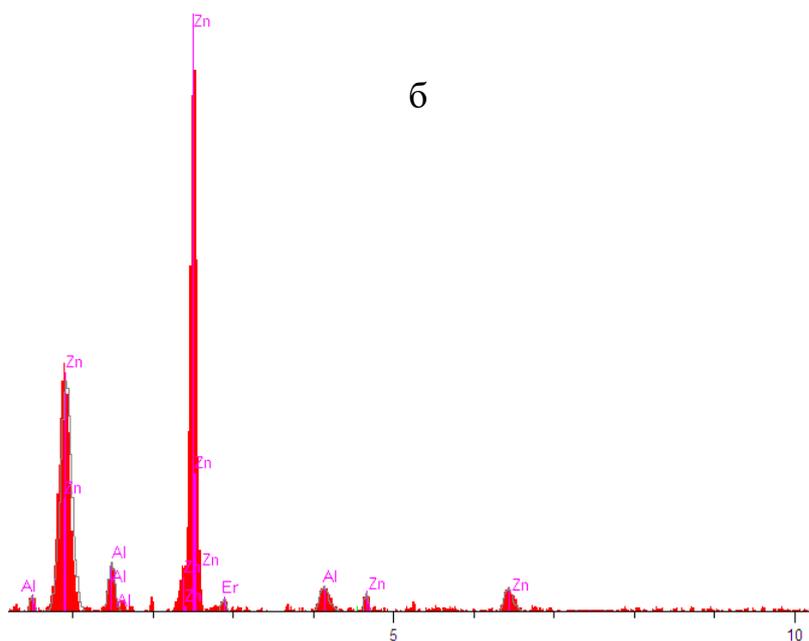
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt%	0.100	0.029	12.25	Ka	Sc
	wt%	0.500	0.326	44.37	Ka	Al
	wt%	99.400	1.640	505.45	Ka	Zn
Total	wt%	100.000				

Рисунок 2.1 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов сплава $Zn_{0.5}Al$ (а), содержащего 0.1 мас.% скандий (б)



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%	0.099	1.567	11.44	Ka	Y
	wt%	0.500	0.302	48.55	Ka	Al
	wt%	99.401	1.640	516.11	Ka	Zn
Total	wt%	100.000				



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Conc	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt
	wt%	0.091	1.986	10.12	Ka	Er
	wt%	0.502	0.624	49.40	Ka	Al
	wt%	99.407	1.753	532.77	Ka	Zn
Total	wt%	100.000				

Рисунок 2.2 – Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего по 0.1 мас.% иттрий (а) и эрбий (б)

2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, в коррозионно-активных средах

Специфические факторы, устанавливающие анодное поведение легированных двойных и тройных сплавов в коррозионно-активной среде показали возможность интенсивного использования сплавов цинка, как защитных покрытий для анодной и протекторной защиты изделий и конструкций из углеродистых сталей от коррозии. В частности, для повышения протекторной защиты или анодной устойчивости цинкового покрытия его часто легируют с различными металлами. Например, известно ряд защитных цинковых покрытий, как «левегал», «гальфан», «супергальва» и «гальвалюм». Эти виды защитных покрытий используются в различных коррозионно-активных средах, особенно в хлоридсодержащих средах [1, 2, 100-102].

Гальфановые и гальвалюмовые защитные покрытия при противокоррозионной защите устойчивы, особенно проявляют устойчивость к атмосферную коррозию. Однако, из-за высокой разности возникающих потенциалов активизируется электрохимическая гетерогенность, что продемонстрирует агрессивную коррозию на рабочей поверхности углеродистых стальных изделий. Для ликвидации такой причины коррозии авторы [5-7, 22-25] изучали физикохимию и электрохимическое поведение гальфановых и гальвалюмовых покрытий в различных средах. При добавлении третьего элемента в составе этих покрытий оценили их анодное поведение при кинетике растворения равномерной коррозии. Кроме того, отметили, что при воздействии различные виды коррозионных процессов в агрессивной среде возникает трудность и многообразность устойчивости этих покрытий. При этом заметно усложняется теоретические подходы, определяющие правильно подобрать оптимальный состав защитного покрытия. Имеются подобные данные об анодном поведении этих защитных покрытий в различных коррозионных средах [28-44].

Природа легирующих металлов и их концентрационная активность

значительно воздействует на технологические свойства Zn-Al сплавов [82, 103]. Физико-химическими и электрохимическими методами исследованы коррозионно-электрохимические свойства [22-25], скорости окисления [82], условия электроосаждения [103], анодное поведение и физикохимия сплавов [36]. Показано, что физико-химические и электрохимические свойства защитных покрытий из сплавов зависит от состава сплавов и pH среды.

С применением потенциостатического метода в режиме потенциодинамического (2 мВ/с) исследования автор [36] оценил степень протекания коррозионного процесса при различной виды коррозии для цинковых сплавов с щёлочноземельными и редкоземельными металлами. Кроме того, в работах [104-106] представлены методики исследования, определяющие поляризационные характеристики, коррозионно-электрохимические показатели, а также механизм протекания коррозионного процесса. Контролирующие факторы, воздействующие на ход реакции катодного и анодного участков поляризации, оценено в электролите NaCl. Отмечено, что коррозионные процессы главным образом протекают по различным электрохимическим механизмам [104-106].

Исследование кинетики электрохимической коррозии сплава Zn_{0.5}Al, легированного скандием, иттрием и эрбием осуществляли на потенциостате ПИ-50.1.1. В книгах [107-109] подробно описано методика исследования. Для измерения разности потенциалов коррозии исследуемого сплава применяли сравнительного и вспомогательного электродов, как хлоридсеребряный (ХСЭ) и платиновый (ВПЭ) электроды, соответственно. Для выполнения коррозионно-электрохимических исследований использовали следующие коррозионно-активные среды: 0.1; 0.01; 0.001н. HCl (pH=1; 2; 3), 0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7) и 0.001; 0.01; 0.1н. NaOH (pH=10; 11; 12), соответствующие к сильным электролитам. Объектами исследования послужили образцы сплава цилиндрической формы 8×140 мм. Каждые образцы сплава Zn_{0.5}Al, содержащего скандия, иттрия и эрбия по отдельности подвергали коррозионно-электрохимическому исследованию. Металлографическое исследование микроструктуры сплавов выполнили по методике [110].

При потенциостатических исследованиях образцы сплава сначала потенциодинамически (2 мВ/с) поляризовали в сторону положительного значения потенциала до питтингообразования (рисунок 2.3- I). Образцы вновь подвергали потенциодинамической поляризации в отрицательную сторону (рисунок 2.3- II). Затем по пересечению кривых I, II либо с изгибами кривой II находили потенциал репассивации. При катодной поляризации удалялись оксидные плёнки с поверхности образца (рисунок 2.3- III). Образцы снова подвергали потенциодинамической поляризации в положительную сторону (рисунок 2.3- IV). Анодные характеристики образцов сплава определяли с помощью анодной кривой IV. Величина плотности тока определяли с помощью тафелевского наклона (b_k) катодной кривой. Скорость коррозии рассчитали по формуле:

$$K = i_{\text{корр.}} \cdot K,$$

K – электрохимический эквивалент исследуемого сплава, 1.22 г/А·час [108].

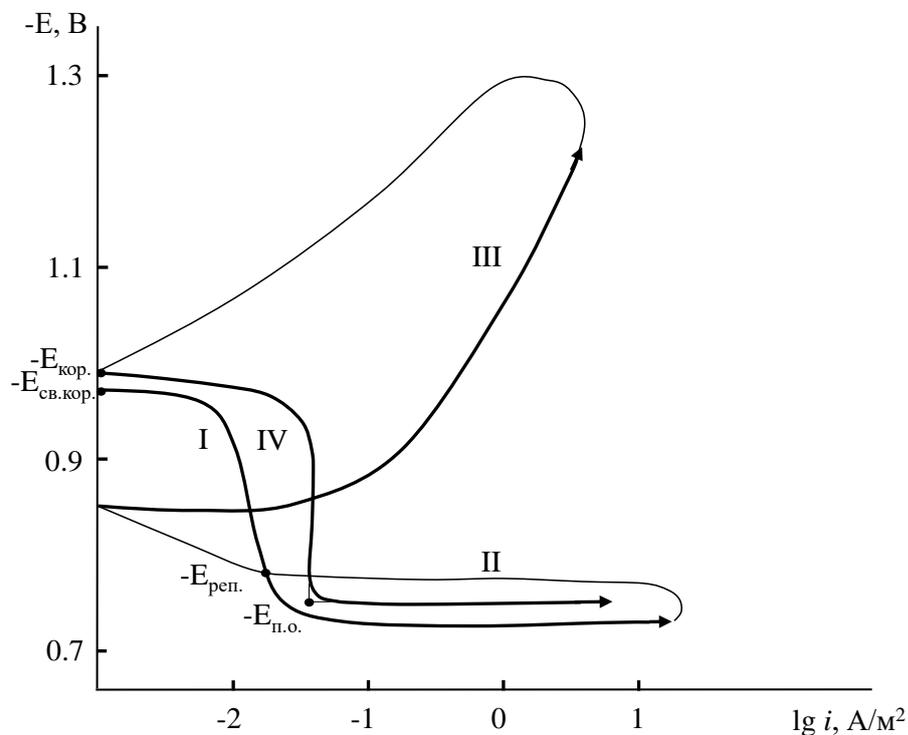


Рисунок 2.3 – Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные и катодные поляризационные кривые цинкового сплава Zn0.5Al, легированного 1.0 мас.% скандием, в среде 3%-ного электролита NaCl

2.3. Методы исследования процесса окисления твёрдых сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления

Потребность в металлических материалах, способных к длительной службе при высоких температурах, породила большой интерес к этой проблеме и дала толчок многочисленным исследованиям совместимости тугоплавких металлов. К сожалению, тугоплавкие металлы отличаются той особенностью, что они недостаточно стойки к окислению, что препятствует их длительному использованию без защиты в окислительных средах при высоких температурах. В окислительных средах металл или сплав можно защищать от окисления либо путем легирования, либо покрытиями. В любом случае задача сводится к образованию или нанесению слоя на поверхности металла или сплава, который разделяет реагирующий газ и лежащий под слоем металл или сплав и подавляет при помощи такого барьера взаимодействие между ними. В связи с этим возникла неотложная необходимость создания надежных анодных сплавных покрытий для решения проблемы защиты углеродистых стальных изделий и конструкций от окисления. Поэтому в окислительных средах при высоких температурах и условиях, что давление кислорода, будучи не очень низким, не делает адсорбцию кислорода процессом, лимитирующим скорость окисления, анодное покрытие обязано своей устойчивостью к окислению защитной оксидной плёнкой [111-113].

Цинковые сплавы очень широко используются в различных отраслях техники. Исследованию их разнообразных свойств и промышленному эксплуатации посвящено ряд научных работ [114-118]. Также существует сведения об окислении легированных цинковых сплавов на воздухе [21-24, 81, 82]. Кроме того, в работе [36] представлены результаты исследования кинетики окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al с редкоземельными металлами. Показано об эффективное влияние РЗМ на физикохимию указанных сплавов.

В данном исследовании уделено внимание на анодную устойчивость сплава Zn0.5Al, легированного скандием, иттрием и эрбием, к высокотемпературному окислению. Образцы (0.01÷1.0%) из цинковых сплавов Zn0.5Al+Sc(Y, Er) на станке электроэрозионной резки точно

отрезали равномерным размером 8×4 мм, тщательно шлифовали наждачной бумагой и обезжиривали в течение 10-15с в 10%-ном растворе NaOH. Каждые навески образца сплава взяли 1.25 гр, чтобы обеспечивало погрешность установления изменения массы $\pm 0.5\%$.

Термогравиметрическим методом исследовали анодную устойчивость легированного цинкового сплава Zn_{0.5}Al скандием, иттрием, эрбием к высокотемпературному (523, 573, 623К) окислению. Исследование кинетики окисления легированного редкоземельными металлами (Sc, Y, Er) цинкового сплава (Zn_{0.5}Al) в твёрдом состоянии проводили на установке [36, 119]. Установка состоит из печи угольного сопротивления. Изменение веса образцов сплава регистрировали по растяжению пружины при использовании катетометра КМ-8. Тигли диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000–1200⁰ С 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 образцов сплава и для получения информации о составе фаз изучали её методом рентгенофазового анализа [36, 120-122].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием медного $K\alpha$ -излучения. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата. Порошок с тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3–4 капли спирта. Каретку с образцом сплава вставляли в аппарат. Снимали дифрактограмму продуктов окисления образцов сплава от 6 до 80 градусов по показанию счетчика аппарата. Анализируя полученные данные учли относительную интенсивность линий. Расчёт рентгенограмм с применением формулы Вульфа-Брегга проводился по известной методике [36, 120-122].

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ, В РАЗЛИЧНЫХ КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

3.1. Влияние легирующих добавок скандия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах электролитов HCl , $NaCl$ и $NaOH$ с различным значением pH [9,11,14-А]

Для противокоррозионной защиты различных конструкций и изделий из углеродистых сталей часто используют защитные цинковые покрытия. Физическая картина по вопросу образования новых легированных цинковых сплавов всегда остаётся недостаточной. Материаловедческий аспект увеличения качества сплава $Zn_{0.5}Al$ (анодного защитного покрытия) путём его легирования со скандием, как вытекает из обзора литературы, остаётся не изученным. Отсюда невозможно без проведения экспериментальных исследований определить анодную устойчивость защитного покрытия из предлагаемого сплава. Для того чтобы защитить углеродистые стальные конструкции и изделия от различных видов коррозионного разрушения, прежде всего необходимо определить соответствующие причины, возникающие вследствие коррозии. Поэтому, появляющиеся разности потенциалов на поверхности различных конструкций активизирует коррозии. Для того чтобы показать общую физическую картину кинетики коррозионных процессов можно использовать электрохимическую ячейку относительно составу коррозионной среды и испытываемого сплава.

Выбор экспериментального способа для определения анодной устойчивости нами разработанных сплавов, рекомендуемых как противокоррозионных защитных покрытий, обосновывается на использовании потенциостатического метода с применением потенциодинамического режима исследования. Скорость развёртки электродного потенциала при потенциодинамической поляризации

составляла 2 мВ/с. Результаты потенциодинамического исследования анодного поведения цинковых сплавов, содержащих скандий, которые реализовано в коррозионно-активных средах сильных электролитов NaOH, HCl и NaCl с различным значением pH обобщены в таблицах 3.1-3.6 и графически представлены на рисунках 3.4, 3.5.

Таблица 3.1 – Влияние легирующих добавок скандия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Sc в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.001н. HCl	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	0.782	0.780	0.778	0.770	0.752	0.735	0.735	0.735
	0.05	0.833	0.831	0.826	0.800	0.794	0.780	0.780	0.780
	0.1	0.887	0.887	0.885	0.862	0.853	0.830	0.830	0.830
	0.5	0.945	0.944	0.940	0.937	0.914	0.885	0.885	0.885
	1.0	0.990	0.988	0.986	0.973	0.960	0.945	0.945	0.945
0.03% NaCl	0.0	0.978	0.977	0.976	0.974	0.967	0.960	0.960	0.960
	0.01	0.687	0.685	0.685	0.678	0.668	0.650	0.650	0.650
	0.05	0.724	0.723	0.719	0.705	0.700	0.695	0.695	0.695
	0.1	0.785	0.785	0.783	0.762	0.751	0.745	0.745	0.745
	0.5	0.834	0.833	0.830	0.826	0.811	0.800	0.800	0.800
	1.0	0.894	0.894	0.893	0.882	0.873	0.860	0.860	0.860
0.001н. NaOH	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	0.736	0.735	0.733	0.724	0.718	0.715	0.715	0.715
	0.05	0.791	0.790	0.790	0.783	0.770	0.760	0.760	0.760
	0.1	0.852	0.851	0.850	0.838	0.822	0.810	0.810	0.810
	0.5	0.900	0.900	0.898	0.885	0.872	0.865	0.865	0.865
	1.0	0.958	0.958	0.956	0.941	0.933	0.925	0.925	0.925

При отсутствии внешнего электрического тока в цепи электрохимической ячейки наблюдалось кинетики протекания свободной коррозии образцов из сплава Zn0.5Al с различным содержанием скандия.

Установлено, что при временной выдержки образцов сплава в коррозионно-активных средах и при легировании цинкового сплава скандием различной концентрации наблюдается сдвиг бестокового потенциала в область положительных значений. Постоянство значения установленных потенциалов по-разному находится в интервале времени 30-60 мин, соответственно в кислой (35-60 мин), нейтральной (30-60 мин) и щелочной (40-60 мин) среде (таблицы 3.1-3.3).

Таблица 3.2 – Влияние легирующих добавок скандия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Sc в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.01н. HCl	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	0.833	0.832	0.831	0.827	0.812	0.800	0.800	0.800
	0.05	0.888	0.886	0.885	0.862	0.853	0.845	0.845	0.845
	0.1	0.944	0.943	0.940	0.937	0.915	0.895	0.895	0.895
	0.5	0.991	0.991	0.984	0.973	0.962	0.950	0.950	0.950
	1.0	1.030	1.029	1.030	1.028	1.020	1.010	1.010	1.010
0.3% NaCl	0.0	1.035	1.034	1.033	1.031	1.023	1.007	1.007	1.007
	0.01	0.723	0.723	0.719	0.710	0.702	0.697	0.697	0.697
	0.05	0.784	0.783	0.783	0.762	0.750	0.742	0.742	0.742
	0.1	0.842	0.841	0.840	0.828	0.802	0.792	0.792	0.792
	0.5	0.891	0.890	0.888	0.875	0.852	0.847	0.847	0.847
	1.0	0.938	0.938	0.936	0.921	0.913	0.907	0.907	0.907
0.01н. NaOH	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	0.772	0.771	0.770	0.768	0.742	0.738	0.738	0.738
	0.05	0.816	0.815	0.815	0.801	0.792	0.783	0.783	0.783
	0.1	0.855	0.854	0.853	0.850	0.842	0.833	0.833	0.833
	0.5	0.901	0.900	0.900	0.898	0.895	0.888	0.888	0.888
	1.0	0.976	0.976	0.974	0.961	0.955	0.948	0.948	0.948

Таблица 3.3 – Влияние легирующих добавок скандия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Sc в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.1н. HCl	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	0.900	0.899	0.898	0.890	0.885	0.880	0.880	0.880
	0.05	0.959	0.958	0.957	0.942	0.930	0.925	0.925	0.925
	0.1	0.989	0.989	0.987	0.982	0.979	0.975	0.975	0.975
	0.5	1.062	1.061	1.061	1.052	1.043	1.030	1.030	1.030
	1.0	1.115	1.114	1.114	1.109	1.100	1.090	1.090	1.090
3% NaCl	0.0	1.119	1.118	1.116	1.108	1.092	1.070	1.070	1.070
	0.01	0.791	0.790	0.790	0.782	0.774	0.760	0.760	0.760
	0.05	0.836	0.834	0.833	0.824	0.815	0.805	0.805	0.805
	0.1	0.880	0.880	0.878	0.865	0.860	0.855	0.855	0.855
	0.5	0.934	0.932	0.932	0.927	0.916	0.910	0.910	0.910
	1.0	0.996	0.995	0.995	0.988	0.981	0.970	0.970	0.970
0.1н. NaOH	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	0.945	0.944	0.942	0.931	0.914	0.900	0.900	0.900
	0.05	0.983	0.983	0.982	0.969	0.952	0.945	0.945	0.945
	0.1	1.023	1.022	1.022	1.018	1.001	0.995	0.995	0.995
	0.5	1.084	1.083	1.081	1.071	1.060	1.050	1.050	1.050
	1.0	1.143	1.142	1.142	1.130	1.122	1.110	1.110	1.110

Наиболее отрицательных сдвигов бестокового потенциала коррозии наблюдается в растворах сильных электролитов 0.1н HCl и NaOH, 3% NaCl. Прирост отрицательных значений установленных потенциалов коррозии подтверждается также при повышении концентрации скандия в сплаве. Легирующие добавки скандия в целом не превышают значения потенциала

коррозии исходного сплава во всех коррозионно-активных средах. Постоянство значения свободной коррозии для всех образцов сплава (таблицы 3.1-3.3), по-видимому, связано с формированием на их поверхности продуктов коррозии, состоящих из покровных защитных плёнок.

В рамках проведённого эксперимента по анодному поведению образцов из легированного скандием цинкового сплава, потенциостатическим методом в различных коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH получены потенциодинамические (2 мВ/с) анодные поляризационные кривые. На представленном примере рисунка 3.4 наблюдается, что все образцы сплава впервые минуты коррозионного процесса активно растворяются в указанных коррозионных средах. Образцы сплавов максимально проявляют активную растворимость в коррозионных средах, особенно в кислых и щелочных растворах. Это явление происходит из-за активного воздействия хлорид и гидроксид-ионов, присутствующих в составе исследуемого раствора. Сдвиги коррозионно-электрохимических потенциалов при потенциодинамической поляризации в положительную область изменяют ход анодных кривых. Итоговая поляризация сплавов постепенно приводит к пассивации анодных участков коррозионного процесса. Общими для потенциодинамических анодных кривых являются области растворения, пассивные области и области предельного тока. Цинковый сплав Zn0.5Al, содержащий 0.01% скандий обладает минимальное значение токи коррозии ($i_{кор.}$). Критический токи анодного растворения относятся цинковому сплаву Zn0.5Al. Показанные анодные кривые (2-6), соответствующие сплавам со скандием располагаются левее кривой (1), соответствующему сплаву Zn0.5Al. Этому обстоятельству свидетельствует эффективное влияние легирующих добавок скандия, повышающих анодную устойчивость цинкового сплава к электрохимической коррозии. Малые добавки (0.01÷0.1%) скандия способствуют значительному снижению (вблизи 2-3 раза) скорости коррозии цинкового сплава (таблицы 3.4-3.6).

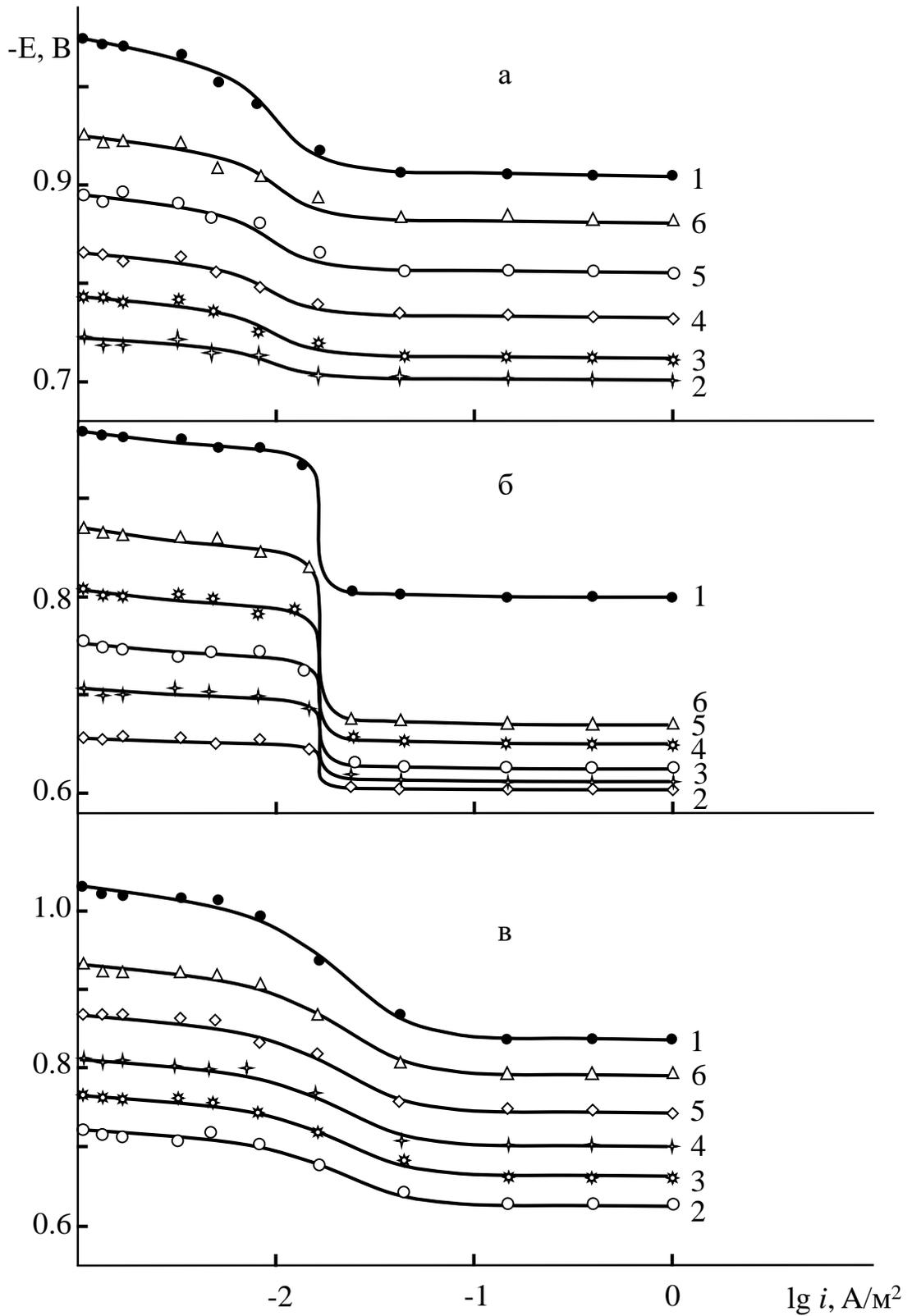


Рисунок 3.4 – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) цинкового сплава Zn_{0.5}Al (1), легированного скандием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в коррозионных средах 0.001н. HCl (а), 0.03% NaCl (б) и 0.001н. NaOH (в)

Таблица 3.4 – Влияние добавок скандия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Sc в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	K · 10 ³
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н. НСl	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	0.735	0.741	0.700	0.715	0.041	0.50
	0.05	0.780	0.786	0.727	0.738	0.043	0.52
	0.1	0.830	0.836	0.767	0.775	0.045	0.55
	0.5	0.885	0.891	0.812	0.818	0.051	0.62
	1.0	0.945	0.951	0.862	0.870	0.053	0.65
0.03% NaCl	0.0	0.960	0.968	0.800	0.809	0.037	0.45
	0.01	0.650	0.658	0.602	0.611	0.011	0.13
	0.05	0.695	0.703	0.615	0.626	0.012	0.15
	0.1	0.745	0.753	0.625	0.630	0.014	0.17
	0.5	0.800	0.808	0.658	0.664	0.019	0.23
	1.0	0.860	0.868	0.670	0.680	0.021	0.25
0.001н. NaOH	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	0.715	0.723	0.625	0.633	0.040	0.48
	0.05	0.760	0.768	0.660	0.674	0.041	0.50
	0.1	0.810	0.818	0.700	0.710	0.043	0.52
	0.5	0.865	0.873	0.745	0.758	0.049	0.60
	1.0	0.925	0.933	0.795	0.807	0.052	0.63

Все анодные характеристики, обобщённые в таблицах 3.4-3.6 сняты относительно хлоридсеребряному электроду (ХСЭ). Добавки скандия в составе цинкового сплава значительно сдвигают электрохимические потенциалы в сторону положительных значений. Такая зависимость наблюдалось в испытанных коррозионно-активных средах с различным

значением рН и концентрации кислого, нейтрального и щелочного электролитов. Повышение содержания скандия (от 0.01 до 1.0 мас.%) в цинковом сплаве Zn0.5Al нарастающим образом приводит к некоторому отрицательному сдвигу потенциалов $E_{св.кор.}$, $E_{кор.}$, $E_{п.о.}$ и $E_{реп.}$. Наиболее положительные сдвиги потенциала обладают цинковые сплавы, легированные 0.01÷0.1% скандием (таблицы 3.4-3.6).

Таблица 3.5 – Влияние добавок скандия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Sc в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{реп.}$	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/М ²	г/М ² · ч
0.01н. НСl	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	0.800	0.808	0.700	0.705	0.050	0.61
	0.05	0.845	0.853	0.711	0.720	0.051	0.62
	0.1	0.895	0.903	0.720	0.728	0.053	0.65
	0.5	0.950	0.958	0.735	0.748	0.059	0.72
	1.0	1.010	1.018	0.752	0.760	0.060	0.73
0.3% NaCl	0.0	1.007	1.016	0.860	0.866	0.050	0.61
	0.01	0.697	0.706	0.622	0.631	0.016	0.19
	0.05	0.742	0.751	0.635	0.646	0.017	0.21
	0.1	0.792	0.801	0.645	0.650	0.020	0.24
	0.5	0.847	0.856	0.667	0.673	0.026	0.32
	1.0	0.907	0.916	0.680	0.690	0.027	0.33
0.01н. NaOH	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	0.738	0.750	0.685	0.693	0.042	0.51
	0.05	0.783	0.793	0.692	0.701	0.044	0.54
	0.1	0.833	0.845	0.700	0.714	0.045	0.55
	0.5	0.888	0.898	0.715	0.722	0.056	0.68
	1.0	0.948	0.958	0.724	0.731	0.058	0.71

Таблица 3.6 – Влияние добавок скандия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Sc в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рсп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.1н. HCl	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	0.880	0.885	0.900	0.905	0.057	0.69
	0.05	0.925	0.930	0.911	0.920	0.058	0.71
	0.1	0.975	0.980	0.920	0.928	0.060	0.73
	0.5	1.030	1.035	0.935	0.948	0.067	0.82
	1.0	1.090	1.095	0.952	0.960	0.069	0.84
3% NaCl	0.0	1.070	1.086	0.900	0.904	0.055	0.67
	0.01	0.760	0.776	0.722	0.731	0.028	0.34
	0.05	0.805	0.821	0.735	0.746	0.030	0.36
	0.1	0.855	0.871	0.740	0.750	0.031	0.38
	0.5	0.910	0.926	0.747	0.763	0.041	0.50
	1.0	0.970	0.990	0.753	0.780	0.042	0.51
0.1н. NaOH	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	0.900	0.906	0.805	0.813	0.046	0.56
	0.05	0.945	0.951	0.822	0.831	0.048	0.58
	0.1	0.995	1.001	0.830	0.834	0.053	0.65
	0.5	1.050	1.056	0.845	0.852	0.061	0.74
	1.0	1.110	1.116	0.864	0.872	0.062	0.75

При сравнении полученных экспериментальных результатов, обобщённых в таблицах 3.4-3.6, можно провести оценку противокоррозионной анодной устойчивости сплавов. В частности, определения питтингостойкости ($\Delta E_{п.о.}$) исследованных сплавов при разности потенциалов $E_{св.кор.}$ и $E_{п.о.}$. Об этом подтверждает относительно рассчитанных

значений скорости коррозии легированных скандием цинковых сплавов согласно их плотностью поляризующего тока коррозии. Итак, установленные значения плотности тока электрохимической коррозии для легированного цинкового сплава с 0.01% скандием составляет $0.016 \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$, а для нелегированного цинкового сплава Zn0.5Al эта величина равняется $0.050 \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$, соответственно при наблюдении в 0.3%-ном электролите NaCl.

В различных коррозионно-активных средах соответствующему кислую, нейтральному, щелочному электролиту с различным значением pH построены графики зависимость скоростей коррозии для сплава Zn0.5Al, содержащего скандий. Показаны изменения скорости коррозии от влияния pH среды для выборочного состава сплавов. Цинковые сплавы, легированные скандием показывают наиболее анодную устойчивость во всех испытанных коррозионно-активных средах, чем цинкового сплава Zn0.5Al. Повышение анодной устойчивости сплава Zn0.5Al достигается его легированием со скандий. Наиболее анодную устойчивость легированных скандием цинковых сплавов наблюдается в диапазоне $\text{pH}=3 \div 10$ (рисунок 3.5).

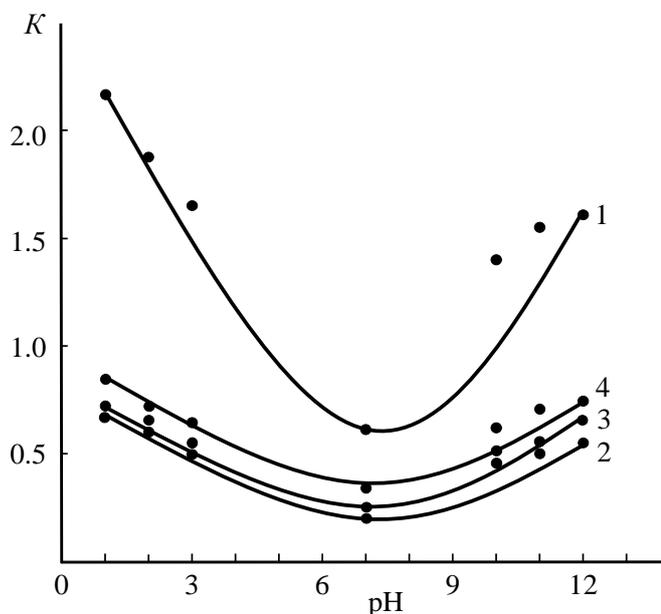


Рисунок 3.5 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3 \text{ (г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1})$ цинкового сплава Zn0.5Al (1), легированного по 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) скандием от pH среды

3.2. Влияние легирующих добавок иттрия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах электролитов HCl , $NaCl$ и $NaOH$ с различным значением pH [10,15-А]

Электрохимические методы, особенно потенциостатические методы, часто используют при исследовании коррозионных процессов. Поскольку раскрытие механизма кинетики протекания коррозионного процесса преимущественно осуществляется электрохимическим способом. Например, стационарные значения электрохимических потенциалов позволяют существенно оценить возможность разнообразного протекания коррозионного процесса, определить характер взаимодействия испытуемого сплава со средой и установить состояние корродирующего сплава. При этом изменение электрохимических потенциалов во времени, возможно, даёт сообщения о формировании и нарушении образующих защитных плёнок на поверхности металлических сплавов, о степени воздействия различных факторов на процесс электрохимической коррозии, и помочь в раскрытии механизма электрохимической коррозии.

Потенциостатическое исследование анодного поведения цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного иттрием различной концентрации осуществляли на приборе потенциостат. Скорость развертки электрохимического потенциала при потенциодинамической поляризации принимали равным единице 2 мВ/с. Исследования проводили в кислых, нейтральных и щелочных растворах электролитов с различным значением pH и концентрации электролита. Для измерения разности сплавных электродных потенциалов использовали сравнительного (хлоридсеребряный (ХСЭ)) и вспомогательного (платиновый (ВПЭ)) электродов.

Стационарные значения коррозионно-электрохимических потенциалов, установившиеся при свободной (бестоковой) коррозии исследуемых сплавов в диапазоне времени 30÷40 мин позволяет дать оценку различного взаимодействия сплавного электрода с коррозионной средой и определить механизм коррозионного процесса. Регистрация изменений разности потенциалов свободной коррозии в течение времени для всех образцов

сплава фиксировалось до 1 часа. Смещение указанного потенциала для исследуемых сплавов наблюдается в положительную область ходом их сдвигу к оси абсцисс. Введение в сплав Zn0.5Al различные добавки иттрия вызывает значительные сдвиги потенциала в положительную область. Подобное явление происходит во всех испытываемых средах (таблицы 3.7-3.9).

Таблица 3.7 – Влияние легирующих добавок иттрия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Y в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.001н. HCl	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	0.791	0.790	0.789	0.780	0.778	0.775	0.775	0.775
	0.05	0.851	0.851	0.850	0.841	0.833	0.820	0.820	0.820
	0.1	0.906	0.905	0.905	0.891	0.882	0.870	0.870	0.870
	0.5	0.961	0.961	0.959	0.948	0.934	0.925	0.925	0.925
	1.0	1.011	1.011	1.010	1.000	0.991	0.985	0.985	0.985
0.03% NaCl	0.0	0.978	0.977	0.976	0.974	0.967	0.960	0.960	0.960
	0.01	0.722	0.722	0.721	0.714	0.702	0.690	0.690	0.690
	0.05	0.769	0.768	0.767	0.755	0.741	0.735	0.735	0.735
	0.1	0.810	0.808	0.808	0.800	0.792	0.785	0.785	0.785
	0.5	0.875	0.874	0.873	0.865	0.855	0.840	0.840	0.840
	1.0	0.934	0.933	0.933	0.921	0.911	0.900	0.900	0.900
0.001н. NaOH	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	0.787	0.786	0.785	0.770	0.762	0.755	0.755	0.755
	0.05	0.837	0.836	0.835	0.822	0.811	0.800	0.800	0.800
	0.1	0.886	0.885	0.884	0.875	0.862	0.850	0.850	0.850
	0.5	0.933	0.932	0.930	0.924	0.914	0.905	0.905	0.905
	1.0	0.990	0.987	0.987	0.975	0.969	0.965	0.965	0.965

Таблица 3.8 – Влияние легирующих добавок иттрия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Y в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.01н. HCl	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	0.872	0.872	0.870	0.861	0.853	0.840	0.840	0.840
	0.05	0.906	0.905	0.904	0.900	0.893	0.885	0.885	0.885
	0.1	0.968	0.968	0.966	0.958	0.942	0.935	0.935	0.935
	0.5	1.018	1.016	1.015	1.003	0.998	0.990	0.990	0.990
	1.0	1.086	1.086	1.084	1.072	1.065	1.050	1.050	1.050
0.3% NaCl	0.0	1.035	1.034	1.033	1.031	1.023	1.007	1.007	1.007
	0.01	0.768	0.767	0.767	0.752	0.746	0.737	0.737	0.737
	0.05	0.811	0.810	0.810	0.794	0.790	0.782	0.782	0.782
	0.1	0.870	0.870	0.868	0.852	0.841	0.832	0.832	0.832
	0.5	0.902	0.901	0.901	0.892	0.892	0.887	0.887	0.887
	1.0	0.982	0.981	0.980	0.968	0.955	0.947	0.947	0.947
0.01н. NaOH	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	0.805	0.804	0.802	0.790	0.781	0.778	0.778	0.778
	0.05	0.856	0.855	0.855	0.841	0.835	0.823	0.823	0.823
	0.1	0.902	0.902	0.900	0.893	0.885	0.873	0.873	0.873
	0.5	0.956	0.954	0.953	0.940	0.931	0.928	0.928	0.928
	1.0	1.011	1.011	1.011	1.001	0.994	0.988	0.988	0.988

Зачительные сдвиги потенциала в положительную область экспериментальных значений характерны для низколегированных иттрием цинковых сплавов. По мере повышения концентрации растворов электролитов в коррозионной среде потенциал бестоковой коррозии сплавов становится отрицательным (таблицы 3.7-3.9).

Таблица 3.9 – Влияние легирующих добавок иттрия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Y в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.1н. HCl	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	0.962	0.960	0.960	0.952	0.937	0.920	0.920	0.920
	0.05	0.996	0.996	0.995	0.984	0.971	0.965	0.965	0.965
	0.1	1.051	1.050	1.048	1.031	1.022	1.015	1.015	1.015
	0.5	1.097	1.097	1.096	1.085	1.078	1.070	1.070	1.070
	1.0	1.162	1.161	1.161	1.155	1.142	1.130	1.130	1.130
3% NaCl	0.0	1.119	1.118	1.116	1.108	1.092	1.070	1.070	1.070
	0.01	0.842	0.840	0.839	0.828	0.811	0.800	0.800	0.800
	0.05	0.881	0.881	0.880	0.869	0.857	0.845	0.845	0.845
	0.1	0.926	0.925	0.923	0.916	0.900	0.895	0.895	0.895
	0.5	0.982	0.980	0.980	0.968	0.959	0.950	0.950	0.950
	1.0	1.048	1.047	1.045	1.033	1.023	1.010	1.010	1.010
0.1н. NaOH	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	0.978	0.976	0.976	0.964	0.952	0.940	0.940	0.940
	0.05	0.998	0.998	0.996	0.990	0.989	0.985	0.985	0.985
	0.1	1.078	1.076	1.075	1.062	1.049	1.035	1.035	1.035
	0.5	1.118	1.118	1.116	1.103	1.096	1.090	1.090	1.090
	1.0	1.183	1.180	1.180	1.172	1.168	1.150	1.150	1.150

При потенциодинамической (2 мВ/с) поляризации снимали анодные кривые легированного иттрием сплава Zn0.5Al, в различных средах, примером которого показаны на рисунке 3.6. При изучении анодного поведения сплавов в растворах электролитов NaOH, HCl и NaCl показано повышение анодную устойчивость сплавов Zn0.5Al+Y. Наиболее эффективные противокоррозионные устойчивые аноды считаются цинковые сплавы, легированные 0.01÷0.1% иттрием.

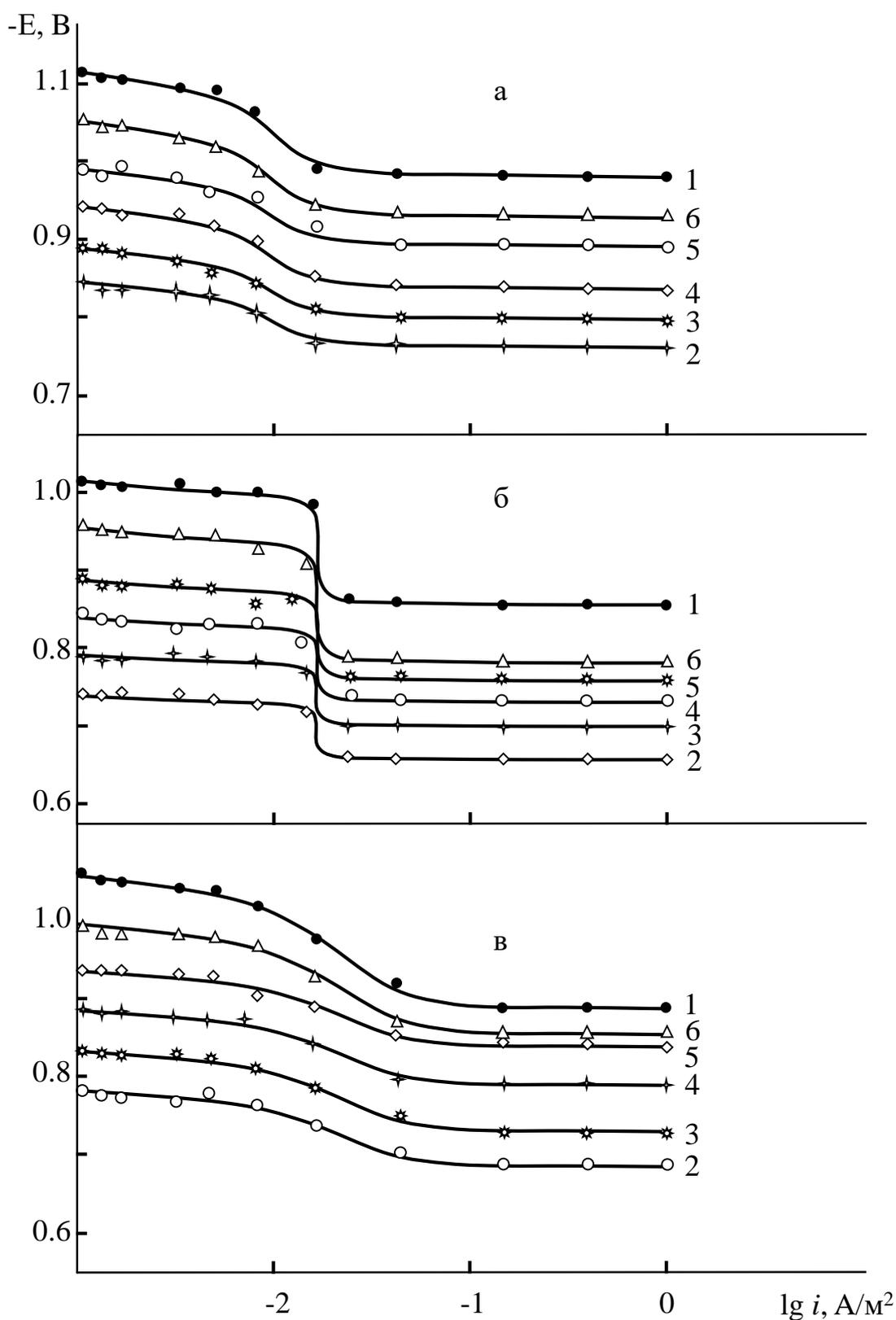


Рисунок 3.6 – Анодные кривых поляризации (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) цинкового сплава Zn_{0.5}Al (1), легированного иттрием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в коррозионных средах 0.01н. HCl (а), 0.3% NaCl (б) и 0.01н. NaOH (в)

Потенциодинамическим исследованием анодной устойчивости сплава Zn0.5Al с легирующими добавками иттрия в коррозионно-активных средах кислого, нейтрального и щелочного раствора выбранных электролитов показано положительное смещение электрохимических потенциалов (ХСЭ) в сторону положительных значений. При введении иттрия в количествах 0.01÷0.1% в сплаве Zn0.5Al отмечается значительное уменьшение скорости коррозии (таблицы 3.10-3.12).

Таблица 3.10 – Влияние добавок иттрия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Y в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001Н. НСl	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	0.775	0.781	0.730	0.735	0.056	0.68
	0.05	0.820	0.826	0.762	0.778	0.057	0.69
	0.1	0.870	0.876	0.807	0.815	0.059	0.72
	0.5	0.925	0.931	0.827	0.838	0.066	0.80
	1.0	0.985	0.991	0.830	0.837	0.068	0.83
0.03% NaCl	0.0	0.960	0.968	0.800	0.809	0.037	0.45
	0.01	0.690	0.698	0.630	0.636	0.019	0.23
	0.05	0.735	0.743	0.665	0.676	0.021	0.25
	0.1	0.785	0.793	0.680	0.691	0.022	0.27
	0.5	0.840	0.848	0.695	0.704	0.029	0.35
	1.0	0.900	0.908	0.710	0.718	0.031	0.38
0.001Н. NaOH	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	0.755	0.763	0.675	0.683	0.053	0.65
	0.05	0.800	0.808	0.700	0.704	0.055	0.67
	0.1	0.850	0.858	0.715	0.722	0.059	0.72
	0.5	0.905	0.913	0.725	0.740	0.068	0.83
	1.0	0.965	0.973	0.732	0.750	0.071	0.86

Таблица 3.11 – Влияние добавок иттрия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Y в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/М ²	г/М ² · ч
0.01н. НСl	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	0.840	0.848	0.760	0.765	0.070	0.85
	0.05	0.885	0.893	0.797	0.808	0.071	0.86
	0.1	0.935	0.943	0.837	0.845	0.074	0.90
	0.5	0.990	0.998	0.882	0.898	0.080	0.97
	1.0	1.050	1.058	0.932	0.937	0.081	0.99
0.3% NaCl	0.0	1.007	1.016	0.860	0.866	0.050	0.61
	0.01	0.737	0.746	0.660	0.670	0.026	0.32
	0.05	0.782	0.791	0.700	0.706	0.028	0.34
	0.1	0.832	0.841	0.740	0.748	0.032	0.38
	0.5	0.887	0.896	0.760	0.778	0.039	0.47
	1.0	0.947	0.956	0.785	0.794	0.041	0.50
0.01н. NaOH	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	0.778	0.788	0.690	0.697	0.064	0.78
	0.05	0.823	0.830	0.735	0.744	0.066	0.80
	0.1	0.873	0.883	0.785	0.792	0.077	0.94
	0.5	0.928	0.938	0.840	0.848	0.086	1.05
	1.0	0.988	0.998	0.865	0.870	0.088	1.07

Значительное влияние хлорид и гидроксид-ионов существенно сказывается на изменении скорости коррозии базового сплава Zn0.5Al, также для легированных иттрием цинковых сплавов, содержащих 0.5 и 1.0% иттрия. Об этом указывает некоторое повышение скорости коррозии данных сплавов в активных средах. По установленной абсолютной величине добавки иттрия в различных количествах в целом не увеличивают скорость коррозии базового сплава во всех испытанных коррозионных средах. Введение

небольшие добавки (0.01÷0.1%) иттрия в сплаве Zn0.5Al приводит к значительному сдвигу поляризующего потенциала в положительную область. Несмотря на активности коррозионной среды при использовании различных сильных электролитов повышение анодной устойчивости цинкового сплава достигается легированием его иттрием. О чём свидетельствует снижение (до 2 раз) скорости коррозии (таблицы 3.10-3.12).

Таблица 3.12 – Влияние добавок иттрия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Y в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/М ²	г/М ² · ч
0.1н. НСl	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	0.920	0.925	0.790	0.795	0.082	1.00
	0.05	0.965	0.970	0.832	0.838	0.083	1.01
	0.1	1.015	1.020	0.877	0.885	0.085	1.04
	0.5	1.070	1.075	0.927	0.938	0.091	1.11
	1.0	1.130	1.135	0.982	0.997	0.092	1.12
3% NaCl	0.0	1.070	1.086	0.900	0.904	0.055	0.67
	0.01	0.800	0.816	0.690	0.700	0.027	0.33
	0.05	0.845	0.861	0.735	0.746	0.030	0.34
	0.1	0.895	0.911	0.780	0.788	0.034	0.36
	0.5	0.950	0.966	0.810	0.814	0.044	0.54
	1.0	1.010	1.026	0.830	0.844	0.045	0.55
0.1н. NaOH	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	0.940	0.946	0.720	0.737	0.067	0.82
	0.05	0.985	0.991	0.770	0.784	0.079	0.96
	0.1	1.035	1.041	0.825	0.832	0.085	1.04
	0.5	1.090	1.096	0.885	0.898	0.090	1.10
	1.0	1.150	1.156	0.900	0.917	0.091	1.11

Коррозионно-активные среды являются сильными электролитами NaOH (pH=10; 11; 12), HCl (pH=1; 2; 3) и NaCl (pH=7) с разными концентрациями. Цинковый сплав Zn0.5Al имеет максимальное значение кинетики коррозионного процесса в кислых средах и минимальное значение в нейтральных средах. Щелочная среда занимает промежуточное положение по влиянию на кинетику коррозионного процесса базового сплава. Легирование цинкового сплава с разными концентрациями иттрия приводит к повышению анодной устойчивости сплава Zn0.5Al во всех испытанных коррозионно-активных средах. Скорость коррозии легированных иттрием цинковых сплавов относительно понижается, особенно в нейтральной среде. Аналогичное изменение скорости электрохимической коррозии легированных иттрием цинковых сплавов с некоторым отличием наблюдается в кислых и щелочных средах. Оптимальные составы цинковых сплавов при содержании иттрия (0.01÷0.1%) имеют низкие скорости коррозии, показывают возможность эффективного повышения анодной устойчивости сплава Zn0.5Al, в диапазоне pH = 3÷10 (рисунок 3.7).

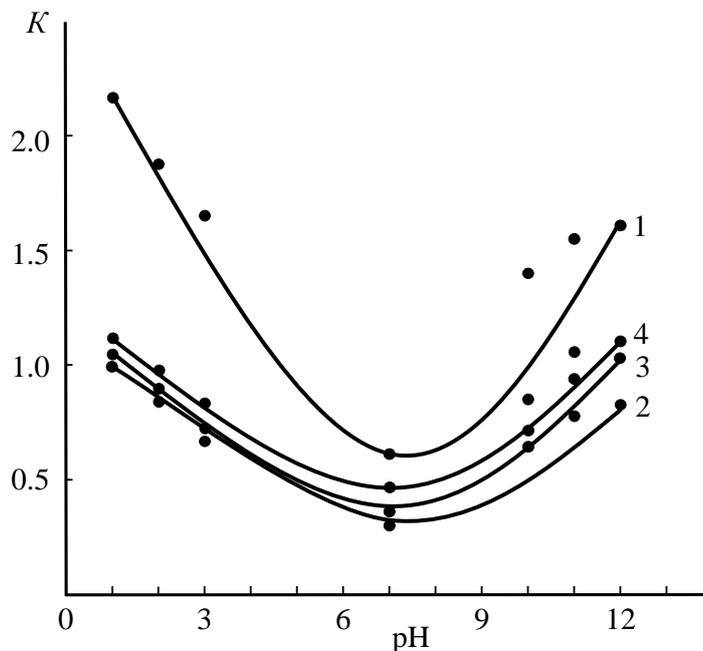


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) цинкового сплава Zn0.5Al (1), легированного по 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) иттрием от pH среды

3.3. Влияние легирующих добавок эрбия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислых, нейтральных и щелочных средах электролитов HCl , $NaCl$ и $NaOH$ с различным значением pH [1,8,12-А]

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплавов $Zn_{0.5}Al-Er$ выполняли на потенциостате ПИ-50.1. Скорость развертки электрохимического потенциала при потенциодинамической поляризации принимали равным единице 2 мВ/с. Исследования проводили в щелочной ($NaOH$), кислой (HCl) и нейтральной ($NaCl$) среде электролитов с различным значением pH и концентрации электролита. Для измерения разности сплавных электродных потенциалов использовали сравнительного (хлоридсеребряный-ХСЭ) и вспомогательного (платиновый-ВПЭ) электродов. Боковые части образцов сплава покрывали коррозионноустойчивым лаком. Результаты потенциодинамического исследования анодного поведения сплава $Zn_{0.5}Al$ с эрбием различной концентрации обобщены в таблицах 3.13-3.18.

При отсутствии внешнего тока в цепи электролитической ячейки наблюдалось кинетики протекания свободной коррозии образцов из легированного сплава $Zn_{0.5}Al$ с разными концентрациями эрбия. Со временем наблюдается характер положительных сдвигов потенциала свободной коррозии сплава. Потенциал $E_{св.кор.}$ цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного эрбием, с ростом концентрации хлорид и гидроксид-иона в испытанных электролитах смещается в область отрицательных значений. Установлено, что при временной выдержки образцов сплава в коррозионно-активных средах и при легировании цинкового сплава эрбием различной концентрации наблюдается сдвиг бестокового потенциала в область положительных значений. Постоянство значения установленных потенциалов находится в интервале времени 30-60 мин, сравнительно по-разному становится неизменной в кислой (35-60 мин), нейтральной (30-60 мин) и щелочной (40-60 мин) среде (таблицы 3.13-3.15).

Введение в цинковый сплав $Zn_{0.5}Al$ эрбия в пределах изученных

концентраций способствует некоторому сдвигу потенциалов $E_{\text{корр.}}$, $E_{\text{п.о.}}$, $E_{\text{реп.}}$ в область положительных значений. Следует отметить, что динамика изменения коррозионно-электрохимических потенциалов благоприятно влияет на изменения анодной устойчивости сплавов в целом (таблицы 3.16-3.18).

Таблица 3.13 – Влияние легирующих добавок эрбия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Er в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.001н. HCl	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	0.987	0.986	0.985	0.973	0.963	0.950	0.950	0.950
	0.05	0.995	0.993	0.993	0.981	0.974	0.960	0.960	0.960
	0.1	1.008	1.008	1.007	0.999	0.983	0.975	0.975	0.975
	0.5	1.026	1.025	1.025	1.011	1.004	0.995	0.995	0.995
	1.0	1.056	1.056	1.055	1.042	1.031	1.020	1.020	1.020
0.03% NaCl	0.0	0.978	0.977	0.976	0.974	0.967	0.960	0.960	0.960
	0.01	0.993	0.992	0.992	0.984	0.973	0.865	0.865	0.865
	0.05	0.998	0.998	0.996	0.989	0.980	0.875	0.875	0.875
	0.1	0.915	0.913	0.910	0.900	0.895	0.890	0.890	0.890
	0.5	0.935	0.934	0.933	0.925	0.914	0.910	0.910	0.910
	1.0	0.965	0.965	0.964	0.954	0.943	0.935	0.935	0.935
0.001н. NaOH	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	0.978	0.978	0.977	0.961	0.949	0.930	0.930	0.930
	0.05	0.986	0.984	0.983	0.971	0.955	0.940	0.940	0.940
	0.1	0.991	0.990	0.990	0.978	0.963	0.955	0.955	0.955
	0.5	1.001	1.000	1.000	0.993	0.982	0.975	0.975	0.975
	1.0	1.023	1.023	1.021	1.017	1.011	1.000	1.000	1.000

Таблица 3.14 – Влияние легирующих добавок эрбия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Er в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.01н. HCl	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	1.042	1.041	1.040	1.032	1.024	1.015	1.015	1.015
	0.05	1.056	1.055	1.055	1.043	1.033	1.025	1.025	1.025
	0.1	1.074	1.073	1.071	1.061	1.056	1.040	1.040	1.040
	0.5	1.094	1.094	1.092	1.083	1.074	1.060	1.060	1.060
	1.0	1.104	1.102	1.102	1.098	1.090	1.085	1.085	1.085
0.3% NaCl	0.0	1.035	1.034	1.033	1.031	1.023	1.007	1.007	1.007
	0.01	0.951	0.950	0.950	0.938	0.924	0.912	0.912	0.912
	0.05	0.965	0.963	0.962	0.952	0.937	0.922	0.922	0.922
	0.1	0.970	0.970	0.968	0.958	0.941	0.937	0.937	0.937
	0.5	0.988	0.986	0.986	0.972	0.966	0.957	0.957	0.957
	1.0	1.009	1.008	1.006	0.999	0.990	0.982	0.982	0.982
0.01н. NaOH	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	0.987	0.987	0.985	0.973	0.965	0.953	0.953	0.953
	0.05	0.995	0.993	0.993	0.985	0.974	0.963	0.963	0.963
	0.1	1.010	1.009	1.007	0.993	0.984	0.978	0.978	0.978
	0.5	1.029	1.029	1.028	1.017	1.008	0.998	0.998	0.998
	1.0	1.052	1.051	1.050	1.042	1.033	1.023	1.023	1.023

Добавление 0.5 и 1.0% эрбия в сплаве Zn0.5Al заметно повергают к сдвигу бестоковых потенциалов свободной коррозии в область отрицательных значений. Однако не превышают по своим абсолютным значениям вышеуказанного потенциала для базового сплава Zn0.5Al. Наиболее отрицательных сдвигов потенциала свободной коррозии

однозначно наблюдается в растворах 0.1н NaOH, HCl и 3% NaCl. При наблюдаемом времени (30÷60мин) выдержки каждого сплава в указанных растворах значений бестоковых потенциалов остаются неизменными. Установившиеся потенциалы свободной коррозии для низколегированных эрбием сплавов при сравнении несколько отличаются по своим абсолютными значениями (таблицы 3.13-3.15).

Таблица 3.15 – Влияние легирующих добавок эрбия на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Er в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30- 40	50	60
0.1н. HCl	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.115	1.115	1.114	1.103	1.097	1.090	1.090	1.090
	0.05	1.133	1.132	1.130	1.122	1.114	1.105	1.105	1.105
	0.1	1.158	1.158	1.156	1.143	1.135	1.120	1.120	1.120
	0.5	1.176	1.174	1.174	1.163	1.155	1.140	1.140	1.140
	1.0	1.190	1.190	1.189	1.180	1.174	1.165	1.165	1.165
3% NaCl	0.0	1.119	1.118	1.116	1.108	1.092	1.070	1.070	1.070
	0.01	0.903	0.902	0.902	0.895	0.887	0.875	0.875	0.875
	0.05	0.911	0.911	0.910	0.900	0.894	0.885	0.885	0.885
	0.1	1.036	1.035	1.035	1.023	1.016	1.000	1.000	1.000
	0.5	1.044	1.043	1.043	1.038	1.031	1.020	1.020	1.020
	1.0	1.078	1.078	1.076	1.062	1.056	1.045	1.045	1.045
0.1н. NaOH	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	1.151	1.150	1.150	1.042	1.029	1.110	1.110	1.110
	0.05	1.164	1.163	1.161	1.148	1.133	1.125	1.125	1.125
	0.1	1.172	1.170	1.170	1.158	1.150	1.140	1.140	1.140
	0.5	1.188	1.187	1.185	1.172	1.169	1.160	1.160	1.160
	1.0	1.198	1.198	1.197	1.193	1.190	1.185	1.185	1.185

Выполненные экспериментальные исследования анодного поведения легированных эрбием сплавов осуществлены потенциостатическим методом в средах сильных электролитов 0.1н NaOH, HCl и 3% NaCl. При потенциодинамической (2мВ/с) поляризации сняты анодные кривые. Из этих кривых находили анодные характеристики сплавов (таблицы 3.16-3.18). Для каждого легированного сплава эрбием в растворах сильных электролитов показано значительной активности их анодного растворения впервые минуты коррозионного процесса независимо от различного состава коррозионной среды. Положительные сдвиги электрохимических потенциалов поляризации в положительную область заметно изменяет ход поляризационных анодных кривых, особенно в кислой и нейтральной среде. Цинковые сплавы с эрбием проявляют наиболее коррозионно-электрохимической активности в более концентрированных растворах из-за превышения в них гидроксид и хлорид-ионов. Последующая поляризация в потенциодинамическом режиме подвергает к некоторому торможению кинетики растворения легированного эрбием сплава. На потенциодинамических поляризационных кривых наблюдается участки кинетики растворения, участки анодной пассивации и соответствующие участки поляризующего тока (рисунок 3.8).

Минимальные токи коррозии соответствует сплаву системы Zn0.5Al-0.01Er. Критические токи анодного растворения относятся к сплаву Zn0.5Al и сплаву, содержащему 1.0% эрбия с отрицательными значениями коррозионно-электрохимических потенциалов поляризации. Подобная зависимость аналогичным образом наблюдается во всех изученных коррозионно-активных средах. Легирующих добавок эрбия при 0.01÷1.0% способствуют уменьшению скорости коррозии сплава Zn0.5Al. В качестве эффективных противокоррозионных устойчивых анодов рекомендуются цинковые сплавы, легированные 0.01÷0.1% эрбием (таблицы 3.16-3.18).

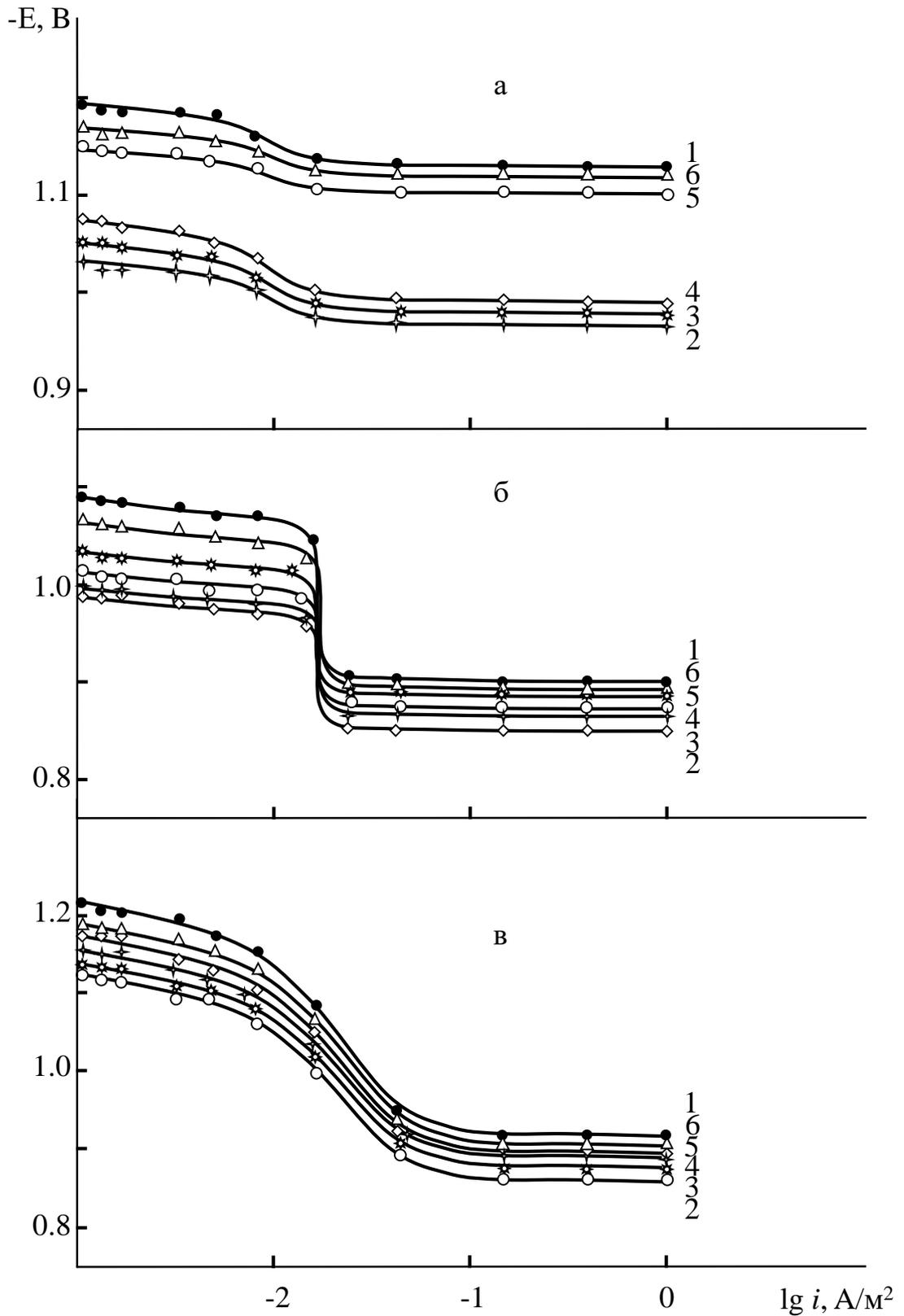


Рисунок 3.8 – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), легированного эрбием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в коррозионных средах 0.1н. HCl (а), 3% $NaCl$ (б) и 0.1н. $NaOH$ (в)

Таблица 3.16 – Влияние добавок эрбия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Er в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.001н. HCl	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	0.950	0.956	0.861	0.867	0.109	1.33
	0.05	0.960	0.966	0.870	0.878	0.114	1.39
	0.1	0.975	0.981	0.890	0.895	0.118	1.44
	0.5	0.995	1.001	0.897	0.908	0.123	1.50
	1.0	1.020	1.026	0.910	0.917	0.125	1.52
0.03% NaCl	0.0	0.960	0.968	0.800	0.809	0.037	0.45
	0.01	0.865	0.873	0.720	0.730	0.027	0.33
	0.05	0.875	0.885	0.745	0.756	0.029	0.35
	0.1	0.890	0.898	0.760	0.771	0.031	0.38
	0.5	0.910	0.918	0.785	0.790	0.034	0.41
	1.0	0.935	0.943	0.790	0.798	0.036	0.44
0.001н. NaOH	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	0.930	0.938	0.791	0.793	0.092	1.12
	0.05	0.940	0.948	0.800	0.805	0.094	1.15
	0.1	0.955	0.963	0.815	0.822	0.100	1.22
	0.5	0.975	0.983	0.830	0.838	0.109	1.33
	1.0	1.000	1.008	0.840	0.847	0.112	1.36

Наиболее положительных сдвигов потенциала наблюдается при легировании сплава Zn0.5Al с низкими концентрациями эрбия. Данная зависимость происходит во всех растворах электролитов от pH среды. Повышение концентрации эрбия в сплаве Zn0.5Al несколько сдвигают анодные характеристики в сторону отрицательных значений. Заметное

влияние эрбия (более 0.5%) наблюдается при повышении его в цинковом сплаве. Увеличение гидроксид и хлорид-иона в растворе кислого и щелочного электролитов, значительно характеризующие воздействия коррозии, заметно приводит к анодному растворению этих сплавов (таблицы 3.15-3.17).

Таблица 3.17 – Влияние добавок эрбия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Er в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/М ²	Г/М ² · ч
0.01н. НСl	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	1.015	1.023	0.900	0.907	0.126	1.54
	0.05	1.025	1.033	0.915	0.928	0.130	1.58
	0.1	1.040	1.048	0.940	0.955	0.133	1.62
	0.5	1.060	1.068	0.957	0.968	0.142	1.73
	1.0	1.085	1.093	0.970	0.987	0.143	1.74
0.3% NaCl	0.0	1.007	1.016	0.860	0.866	0.050	0.61
	0.01	0.912	0.920	0.800	0.810	0.039	0.47
	0.05	0.922	0.931	0.815	0.826	0.041	0.50
	0.1	0.937	0.946	0.830	0.835	0.044	0.54
	0.5	0.957	0.966	0.841	0.850	0.046	0.56
	1.0	0.982	0.991	0.850	0.858	0.048	0.58
0.01н. NaOH	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	0.953	0.960	0.807	0.816	0.097	1.18
	0.05	0.963	0.973	0.825	0.835	0.102	1.24
	0.1	0.978	0.988	0.842	0.855	0.108	1.32
	0.5	0.998	1.008	0.860	0.868	0.121	1.47
	1.0	1.023	1.033	0.885	0.890	0.123	1.50

Таблица 3.18 – Влияние добавок эрбия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в коррозионно-активных средах

Среда	Добавка Er в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{рсп.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м ²	г/м ² · ч
0.1н. HCl	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	1.090	1.100	0.970	0.977	0.148	1.80
	0.05	1.105	1.110	0.975	0.988	0.150	1.83
	0.1	1.120	1.125	0.983	0.991	0.153	1.86
	0.5	1.140	1.145	1.000	1.011	0.166	2.02
	1.0	1.165	1.170	1.020	1.028	0.169	2.06
3% NaCl	0.0	1.070	1.086	0.900	0.904	0.055	0.67
	0.01	0.875	0.991	0.850	0.860	0.045	0.55
	0.05	0.885	1.000	0.865	0.876	0.047	0.57
	0.1	1.000	1.016	0.873	0.875	0.049	0.60
	0.5	1.020	1.036	0.881	0.890	0.051	0.62
	1.0	1.045	1.061	0.890	0.896	0.053	0.65
0.1н. NaOH	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	1.110	1.120	0.867	0.876	0.111	1.35
	0.05	1.125	1.130	0.875	0.880	0.116	1.41
	0.1	1.140	1.145	0.882	0.894	0.119	1.45
	0.5	1.160	1.165	0.893	0.898	0.125	1.52
	1.0	1.185	1.191	0.905	0.910	0.127	1.55

Экспериментально установленные потенциалы коррозии (таблицы 3.16-3.18), определяющие питтингостойкости ($\Delta E_{п.о.}$) для подвергающихся исследованию сплавов, возможно, наглядно провести оценку их степени противокоррозионной анодной устойчивости. Например, величина скорости коррозии для легированного сплава с 0.01% эрбием составляет $0.47 \cdot 10^3$

г/м²·ч, а при сравнении со сплавом Zn0.5Al эта величина изменяется до значения $0.61 \cdot 10^3$ г/м²·ч, соответственно в исследованном 0.3%-ном электролите NaCl (таблица 3.17).

В зависимости от различного характера коррозионно-активной среды с различным значением pH построен график изменений скорости коррозии образцов из легированных эрбием цинковых сплавов. Показаны изменения скорости коррозии тройных сплавов от pH коррозионной среды. Изученные легирующие добавки эрбия несколько уменьшают скорости коррозии сплава Zn0.5Al во всех средах. Особенно, цинковые сплавы, легированные эрбием проявляют наиболее анодной устойчивости в нейтральных и агрессивных щелочных средах, чем нелегированный цинковый сплав Zn0.5Al. При этом минимальные скорости коррозии в диапазоне pH=3÷10 соответствуют низколегированным (0.01÷0.1%) эрбием цинковым сплавам (рисунок 3.9).

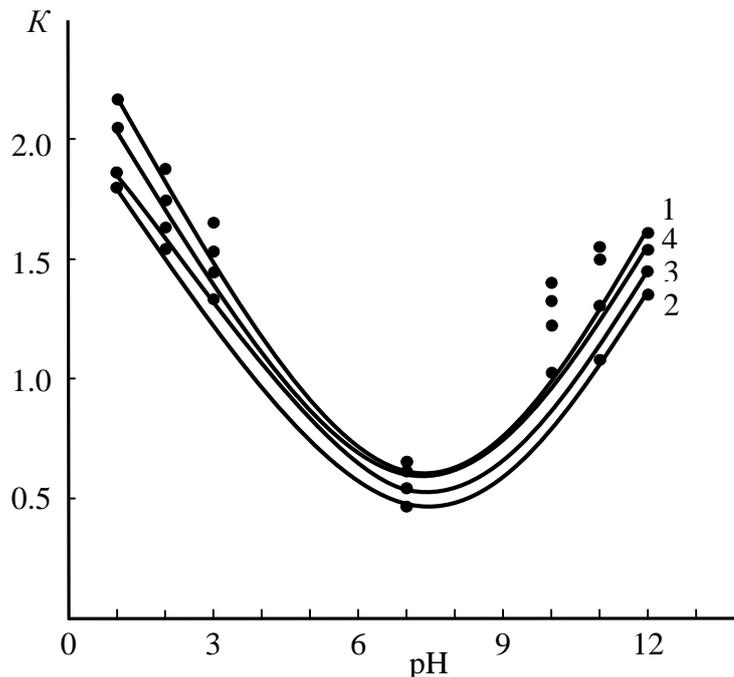


Рисунок 3.9 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) цинкового сплава Zn0.5Al (1), легированного по 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) эрбием от pH среды

3.4. Обсуждение результатов

В науке о коррозии, учение о пассивации занимает одно из центральных мест благодаря важной роли этого явления в практике. Подавляющее большинство конструкционных материалов, в частности углеродистая сталь обладает более или менее удовлетворительной коррозионной стойкостью во многих агрессивных средах вследствие своей способности переходить в пассивное состояние. Поэтому стремление познать природу самого явления, механизм и сознательно использовать их в инженерной практике стимулировало неизменный интерес исследователей к изучению пассивации [108].

Исследование легированных редкоземельными металлами (Sc, Y, Er) цинковых сплавов (Zn0.5Al) проводили в лабораторных условиях. Для выполнения потенциодинамических исследований использовали следующие коррозионно-активные среды: 0.1; 0.01; 0.001н. HCl (pH=1; 2; 3), 0.03; 0.3; 3% NaCl (pH=7) и 0.001; 0.01; 0.1н. NaOH (pH=10; 11; 12), соответствующие к сильным электролитам. Поскольку, важные особенности поведения сплавов как анодных защитных покрытий связаны с их склонностью переходит при определённых условиях в состояние пассивности и химической стойкости.

Сущность явления анодной пассивации отражается при увеличении термодинамической вероятности растворения сплава-покрытия в агрессивной среде. Скорость процесса растворения возрастает до определённого предела, затем наступает его торможение. Этому явлению наглядно демонстрируют анодные кривые, характеризующие зависимость скорости растворения сплавов Zn0.5Al-Sc(Y, Er) в вышеуказанных растворах электролитов от величины электродного потенциала (рисунки 3.4, 3.6, 3.8).

Характерный для активного состояния образцов сплава экспоненциальный рост скорости с ростом потенциала (рисунок 2.3, кривая I) наблюдается только до определенного значения последнего (рисунок 2.3, кривая IV), после чего в узком интервале потенциалов скорость уменьшается почти на 3 порядков величины (рисунок 2.3, кривые II, III), а затем принимает постоянное и очень низкое значение (рисунок 2.3, кривая IV),

эквивалентное в данном случае плотности анодного тока 10^{-2} А/м². Потенциал, при котором начинается этот спад, и соответствующую ему скорость анодного растворения принято называть критическими параметрами пассивации. Они характеризуют склонность образцов сплава в пассивное состояние, которая тем выше, чем меньше положителен потенциал и меньше критическая скорость. Возобновление роста скорости при сильном смещении потенциала принято называть перепассивации (рисунок 2.3).

Обобщённые данные, представленные в таблицах 3.19-3.21 указывают на то, что при уменьшении концентрации легирующих добавок редкоземельного металла (Sc, Y, Er) в исходном цинковом сплаве (Zn0.5Al) и гидроксид- и хлорид-иона в растворах электролитов гидроксида натрия, хлорида натрия и соляной кислоты, анодные характеристики (ХСЭ) сдвигаются в области электродных потенциалов с положительными значениями. В особенности, наиболее положительных сдвигов потенциала наблюдается в низкоконтрированных растворах. При сравнении добавляемого компонента в сплаве Zn0.5Al можно отметить уменьшение анодных характеристик сплавов по следующей схеме: скандий → иттрий → эрбий, что согласуется с закономерным изменением в пределах группы редкоземельных металлов. Такая схема расположения редкоземельных элементов (Sc, Y, Er) аналогичным образом сказывается на изменении анодной устойчивости сплава Zn0.5Al. Цинковые сплавы, легированные скандием имеют минимальное значение скорости коррозии. Повышенная скорость коррозии соответствует цинковому сплаву с эрбием. Средняя скорость коррозии относится к легированным иттрием цинковым сплавам. Цинковый сплав Zn0.5Al имеет максимальное значение скорость коррозии (таблицы 3.19-3.21).

Таблица 3.19 – Влияние легирующих добавок скандия, иттрия и эрбия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	K · 10 ³
						A/м ²	г/м ² · ч
0.001н. HCl	Zn0.5Al (1)	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	(1) + 0.01 Sc	0.735	0.741	0.700	0.715	0.041	0.50
	(1) + 0.1 Sc	0.830	0.836	0.767	0.775	0.045	0.55
	(1) + 1.0 Sc	0.945	0.951	0.862	0.870	0.053	0.65
	(1) + 0.01 Y	0.775	0.781	0.730	0.735	0.056	0.68
	(1) + 0.1 Y	0.870	0.876	0.807	0.815	0.059	0.72
	(1) + 1.0 Y	0.985	0.991	0.830	0.837	0.068	0.83
	(1) + 0.01 Er	0.950	0.956	0.861	0.867	0.109	1.33
	(1) + 0.1 Er	0.975	0.981	0.890	0.895	0.118	1.44
0.03% NaCl	Zn0.5Al (2)	0.960	0.968	0.800	0.809	0.037	0.45
	(2) + 0.01 Sc	0.650	0.658	0.602	0.611	0.011	0.13
	(2) + 0.1 Sc	0.745	0.753	0.625	0.630	0.014	0.17
	(2) + 1.0 Sc	0.860	0.868	0.670	0.680	0.021	0.25
	(2) + 0.01 Y	0.690	0.698	0.630	0.636	0.019	0.23
	(2) + 0.1 Y	0.785	0.793	0.680	0.691	0.022	0.27
	(2) + 1.0 Y	0.900	0.908	0.710	0.718	0.031	0.38
	(2) + 0.01 Er	0.865	0.873	0.720	0.730	0.027	0.33
	(2) + 0.1 Er	0.890	0.898	0.760	0.771	0.031	0.38
0.001н. NaOH	Zn0.5Al (3)	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	(3) + 0.01 Sc	0.715	0.723	0.625	0.633	0.040	0.48
	(3) + 0.1 Sc	0.810	0.818	0.700	0.710	0.043	0.52
	(3) + 1.0 Sc	0.925	0.933	0.795	0.807	0.052	0.63
	(3) + 0.01 Y	0.755	0.763	0.675	0.683	0.053	0.65
	(3) + 0.1 Y	0.850	0.858	0.715	0.722	0.059	0.72
	(3) + 1.0 Y	0.965	0.973	0.732	0.750	0.071	0.86
	(3) + 0.01 Er	0.930	0.938	0.791	0.793	0.092	1.12
	(3) + 0.1 Er	0.955	0.963	0.815	0.822	0.100	1.22
(3) + 1.0 Er	1.000	1.008	0.840	0.847	0.112	1.36	

Таблица 3.20 – Влияние легирующих добавок скандия, иттрия и эрбия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	K · 10 ³
						A/м ²	г/м ² · ч
0.01н. HCl	Zn0.5Al (1)	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	(1) + 0.01 Sc	0.800	0.808	0.700	0.705	0.050	0.61
	(1) + 0.1 Sc	0.895	0.903	0.720	0.728	0.053	0.65
	(1) + 1.0 Sc	1.010	1.018	0.752	0.760	0.060	0.73
	(1) + 0.01 Y	0.840	0.848	0.760	0.765	0.070	0.85
	(1) + 0.1 Y	0.935	0.943	0.837	0.845	0.074	0.90
	(1) + 1.0 Y	1.050	1.058	0.932	0.937	0.081	0.99
	(1) + 0.01 Er	1.015	1.023	0.900	0.907	0.126	1.54
	(1) + 0.1 Er	1.040	1.048	0.940	0.955	0.133	1.62
(1) + 1.0 Er	1.085	1.093	0.970	0.987	0.143	1.74	
0.3% NaCl	Zn0.5Al (2)	1.007	1.016	0.860	0.866	0.050	0.61
	(2) + 0.01 Sc	0.697	0.706	0.622	0.631	0.016	0.19
	(2) + 0.1 Sc	0.792	0.801	0.645	0.650	0.020	0.24
	(2) + 1.0 Sc	0.907	0.916	0.680	0.690	0.027	0.33
	(2) + 0.01 Y	0.737	0.746	0.660	0.670	0.026	0.32
	(2) + 0.1 Y	0.832	0.841	0.740	0.748	0.032	0.38
	(2) + 1.0 Y	0.947	0.956	0.785	0.794	0.041	0.50
	(2) + 0.01 Er	0.912	0.920	0.800	0.810	0.039	0.47
	(2) + 0.1 Er	0.937	0.946	0.830	0.835	0.044	0.54
(2) + 1.0 Er	0.982	0.991	0.850	0.858	0.048	0.58	
0.01н. NaOH	Zn0.5Al (3)	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	(3) + 0.01 Sc	0.738	0.750	0.685	0.693	0.042	0.51
	(3) + 0.1 Sc	0.833	0.845	0.700	0.714	0.045	0.55
	(3) + 1.0 Sc	0.948	0.958	0.724	0.731	0.058	0.71
	(3) + 0.01 Y	0.778	0.788	0.690	0.697	0.064	0.78
	(3) + 0.1 Y	0.873	0.883	0.785	0.792	0.077	0.94
	(3) + 1.0 Y	0.988	0.998	0.865	0.870	0.088	1.07
	(3) + 0.01 Er	0.953	0.960	0.807	0.816	0.097	1.18
	(3) + 0.1 Er	0.978	0.988	0.842	0.855	0.108	1.32
(3) + 1.0 Er	1.023	1.033	0.885	0.890	0.123	1.50	

Таблица 3.21 – Влияние легирующих добавок скандия, иттрия и эрбия на анодные характеристики (ХСЭ) цинкового сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

Среда	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		-E _{св.кор.}	-E _{кор.}	-E _{п.о.}	-E _{р.п.}	$i_{кор.} \cdot 10^2$	K · 10 ³
						A/M ²	г/M ² · ч
0.1н. HCl	Zn0.5Al (1)	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	(1) + 0.01 Sc	0.880	0.885	0.900	0.905	0.057	0.69
	(1) + 0.1 Sc	0.975	0.980	0.920	0.928	0.060	0.73
	(1) + 1.0 Sc	1.090	1.095	0.952	0.960	0.069	0.84
	(1) + 0.01 Y	0.920	0.925	0.790	0.795	0.082	1.00
	(1) + 0.1 Y	1.015	1.020	0.877	0.885	0.085	1.04
	(1) + 1.0 Y	1.130	1.135	0.982	0.997	0.092	1.12
	(1) + 0.01 Er	1.090	1.100	0.970	0.977	0.148	1.80
	(1) + 0.1 Er	1.120	1.125	0.983	0.991	0.153	1.86
3% NaCl	Zn0.5Al (2)	1.070	1.086	0.900	0.904	0.055	0.67
	(2) + 0.01 Sc	0.760	0.776	0.722	0.731	0.028	0.33
	(2) + 0.1 Sc	0.855	0.871	0.740	0.750	0.031	0.36
	(2) + 1.0 Sc	0.970	0.990	0.753	0.780	0.042	0.51
	(2) + 0.01 Y	0.800	0.816	0.690	0.700	0.027	0.34
	(2) + 0.1 Y	0.895	0.911	0.780	0.788	0.034	0.38
	(2) + 1.0 Y	1.010	1.026	0.830	0.844	0.045	0.55
	(2) + 0.01 Er	0.875	0.991	0.850	0.860	0.045	0.55
	(2) + 0.1 Er	1.000	1.016	0.873	0.875	0.049	0.60
0.1н. NaOH	Zn0.5Al (3)	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	(3) + 0.01 Sc	0.900	0.906	0.805	0.813	0.046	0.56
	(3) + 0.1 Sc	0.995	1.001	0.830	0.834	0.053	0.65
	(3) + 1.0 Sc	1.110	1.116	0.864	0.872	0.062	0.75
	(3) + 0.01 Y	0.940	0.946	0.720	0.737	0.067	0.82
	(3) + 0.1 Y	1.035	1.041	0.825	0.832	0.085	1.04
	(3) + 1.0 Y	1.150	1.156	0.900	0.917	0.091	1.11
	(3) + 0.01 Er	1.110	1.120	0.867	0.876	0.111	1.35
	(3) + 0.1 Er	1.140	1.145	0.882	0.894	0.119	1.45
(3) + 1.0 Er	1.185	1.191	0.905	0.910	0.127	1.55	

В работе [36] сообщается о действии добавок редкоземельных металлов (Sc, Y, Er) на скорости коррозии сплавов Zn5Al, Zn55Al в различных средах. Для сравнительного анализа полученных результатов исследований с имеющимися данными в работе [36], примером в таблице 3.22 обобщены результаты, измеренными значениями скоростей коррозии сопоставленных сплавов, в 3%-ном электролите NaCl. Промежуточный сплав Zn55Al имеет минимальное значение скорости коррозии. Максимальная величина скорости коррозии относится к эвтектическому цинковому сплаву Zn5Al. Эвтектоидный сплав Zn0.5Al по значению скорости коррозии занимает среднее положение. Добавки редкоземельного металла в указанных концентрациях способствуют значительному снижению скорости коррозии промежуточного (Zn55Al), эвтектического (Zn5Al) и эвтектоидного (Zn0.5Al) сплава (таблица 3.22).

Таблица 3.22 – Влияние легирующих добавок скандия, иттрия и эрбия на скорость электрохимической коррозии сплавов Zn0.5Al, Zn5Al [36] и Zn55Al [36], в 3%-ном среде NaCl

Сплав	Скорость коррозии сплавов $K \cdot 10^3$ (г/м ² ·ч)						
	Добавки легирующего компонента, мас.%						
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Zn0.5Al (1)	0.67	-	-	-	-	-	-
(1) – Sc	-	-	0.33	0.34	0.36	0.50	0.51
(1) – Y	-	-	0.34	0.36	0.38	0.54	0.55
(1) – Er	-	-	0.55	0.57	0.60	0.62	0.65
Zn5Al (2)	1.33	-	-	-	-	-	-
(2) – Sc	-	0.51	0.48	0.47	0.63	0.79	-
(2) – Y	-	0.57	0.55	0.51	0.65	0.84	-
(2) – Er	-	0.64	0.60	0.58	0.78	0.90	-
Zn55Al (3)	0.27	-	-	-	-	-	-
(3) – Sc	-	0.15	0.10	0.09	0.16	0.18	-
(3) – Y	-	0.15	0.13	0.11	0.17	0.18	-
(3) – Er	-	0.18	0.16	0.14	0.21	0.22	-

Теория, претендующая на вскрытие коррозионных процессов, протекающих на пассивном сплаве, должна позволить количественно оценить: соотношение компонентов сплава и кислорода на поверхности пассивного сплава; количество продуктов коррозии в пассивирующем слое; зависимость количества образующего продукта от потенциала; валентность переходящих в исследуемых раствор ионов; зависимость скорости анодного процесса в пассивном состоянии от pH среды.

При коррозии в нейтральных средах в активном состоянии хлорид-ион даже в значительной концентрации практически не влияет на скорость общей коррозии, интенсифицируя локальные виды коррозии. В кислых и щелочных средах присутствие хлорид и гидроксид-ионов в среде в ряде случаев снижает скорость коррозионного процесса (рисунок 3.10).

Сравнительные экспериментальные результаты по влиянию скандия, иттрия и эрбия на изменение скорость коррозии от pH среды подтверждают, что по вышеуказанной схеме от скандия к иттрию и эрбию наблюдается повышение скорости коррозии, что практически согласуется ростом с порядковым номером редкоземельного металла (рисунок 3.10). Среди редкоземельных металлов более эффективные легирующие компоненты сплава $Zn_{0.5}Al$ являются скандий и иттрий (рисунки 3.5, 3.7, 3.9, 3.10). Такая сравнительная зависимость закономерно отражается при сопоставлении скорости коррозии и снимки микроструктуры для легированных редкоземельными металлами цинковых сплавов (рисунки 3.10, 3.11).

Металлографическим исследованием выборочно изучали микроструктуры некоторых образцов из синтезированных сплавов. Фотографии микроструктуры ($\times 500$) легированных редкоземельными металлами цинковых сплавов снимали на микроскопе ERGOLUX AMC. Примером на рисунке 3.11 представлены микроструктуры сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного по 0.01% скандием, иттрием и эрбием. Показано, что добавки редкоземельных металлов, особенно скандий и иттрий оказывают эффективное модифицирующее влияние на литую структуру базового сплава $Zn_{0.5}Al$ (рисунок 3.11).

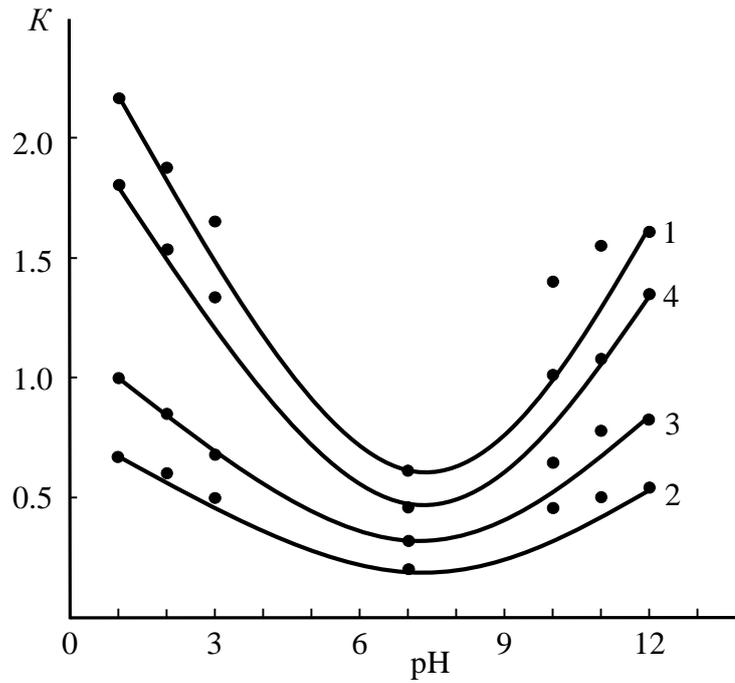


Рисунок 3.10 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) цинкового сплава Zn0.5Al (1), легированного по 0.01 мас.% скандием (2), иттрием (3) и эрбием (4) от pH среды

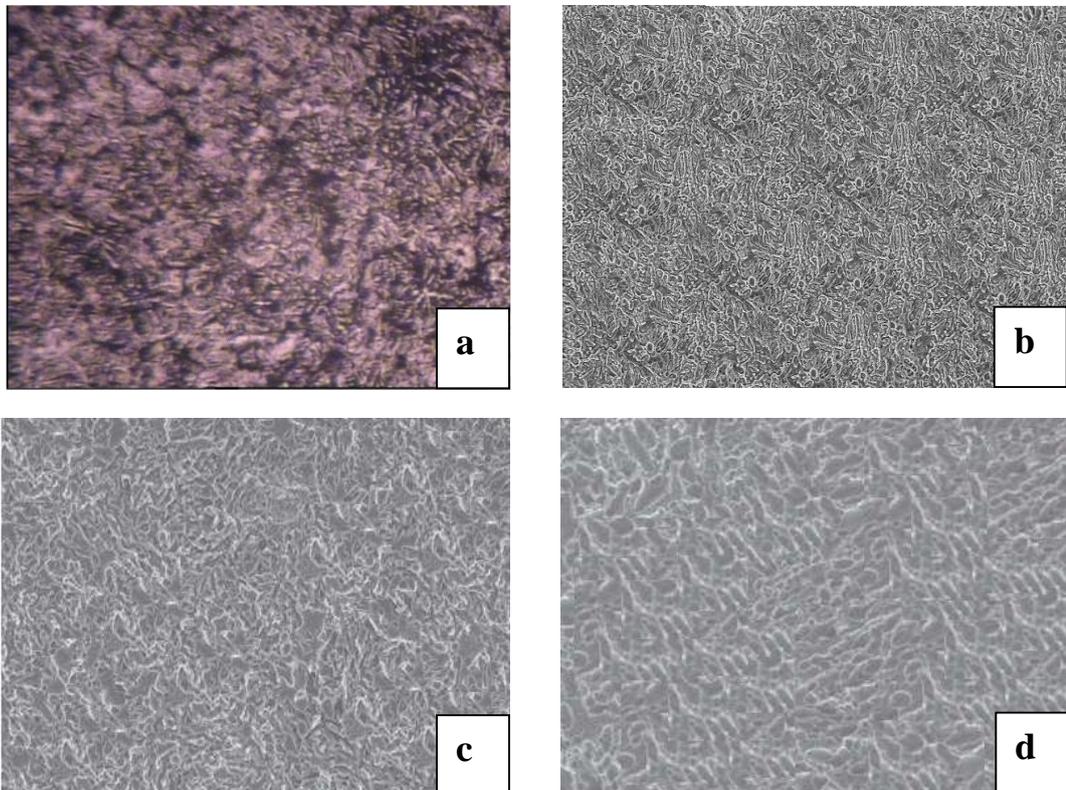


Рисунок 3.11 – Микроструктуры ($\times 500$) цинкового сплава Zn0.5Al (a), легированного по 0.01 мас.% скандием (b), иттрием (c) и эрбием (d)

Таким образом, при коррозионных исследованиях и в практике коррозионной защиты приходится проводить большое число измерений электродного потенциала необратимо корродирующих сплавных электродов. При увеличении потенциала скорость анодного процесса не растет безгранично по экспоненциальной зависимости. При достижении определенной величины потенциала скорость анодного процесса будет определяться интенсивностью отвода атомов сплава от поверхности диффузией. В коррозионной защите важную роль играют твердые продукты коррозии, способные образовать на поверхности образцов исследуемого сплава плотный защитный слой.

В целом, показанные в данной главе результаты потенциостатического исследования анодной устойчивости сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного скандием, иттрием и эрбием осуществлены при потенциодинамической поляризации (2 мВ/с) в различных коррозионно-активных средах. Определено, что при легировании цинкового сплава скандием, иттрием и эрбием наблюдается наиболее положительных сдвигов потенциала с положительными значениями. Этому обстоятельству подтверждает существенное торможение анодного растворения и образующих продукты коррозии, способные образовать на их поверхности плотный защитный оксидный слой. Установлено, что легирование цинкового сплава по 0.01÷0.1% скандием, иттрием и эрбием приводят к ещё большему снижению скорости коррозии. При легировании цинкового сплава скандием, иттрием и эрбием (0.01÷0.1%) показано возможность повышения анодную устойчивость сплава $Zn_{0.5}Al$ до 3 раза, соответственно в диапазоне $pH=3\div 10$. Разработанные составы легированных редкоземельными металлами цинковых сплавов рекомендуются в качестве анодного противокоррозионного защитного покрытия углеродистых стальных изделий и конструкций.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКОВОГО СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЭРБИЕМ, В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ

4.1. Влияние легирующих добавок скандия на анодную устойчивость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ к окислению, в твёрдом состоянии

Термогравиметрическим исследованием при изотермических условиях во времени представлено результаты влияния скандия на окисляемость цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$. Продолжительность время выдержки образцов сплава к окислению составляло 1 час. На кинетических кривых показано временной отрезки до 30 мин. Так, как после 30 мин не изменяется скорость окисления. Наблюдается пропорциональное повышение скорости окисления образцов сплава с увеличением концентрации скандия. При этом не повышается окисляемость сплава $Zn_{0.5}Al$. Добавки до 0.1% скандия значительно снижает скорость окисления базового сплава. При наблюдении окислительного процесса показано интенсивное протекание окисления впервые 10-12 мин. Линейные виды кинетических кривых характерно всем легированным скандием сплавам (рисунки 4.1, 4.2). По-видимому, на поверхности сплавов $Zn_{0.5}Al-Sc$ формируется тонкие оксидные плёнки. Это свидетельствует о не способности тонких плёнок проявить защитные свойства на первоначальных стадиях окисления. Выдержки исследуемых образцов сплава после 30 мин процесса окисления, по-видимому, показывает образование толстых оксидных плёнок. Так, как затормаживается скорость окисления и становится постоянным при различных температурах. Причины торможения кинетики окисления являются образующие продукты окисления сплавов, как $ZnAl_2O_4$ и $Sc_2O_3 \cdot Al_2O_3$.

Квадратичные кривые окисления легированного скандием сплава показали линейный закон роста тонких плёнок. Это наблюдается впервые 20 мин процесса окисления от различных температур. Дальнейшее протекания окисления изменяет ход кривых и стабилизируется (рисунок 4.3). Кривые

окисления подчиняются гиперболическому закону согласно уравнению $y=Kt^n$. Полиномы кривых окисления показали гиперболический механизм процесса с изменением степени n разные для каждого состава сплава (рисунок 4.3, таблица 4.1).

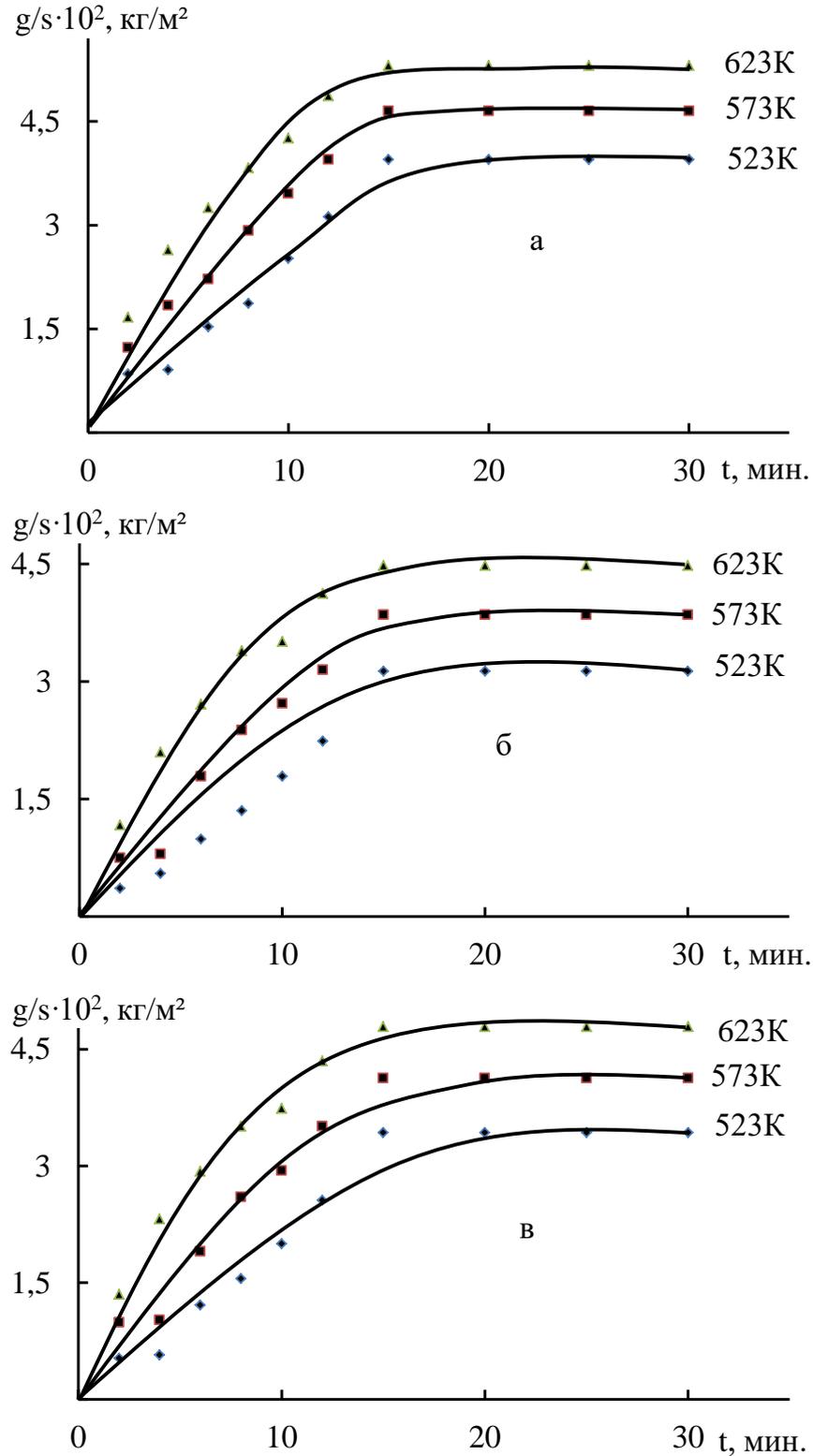


Рисунок 4.1 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al (а), легированного скандием, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

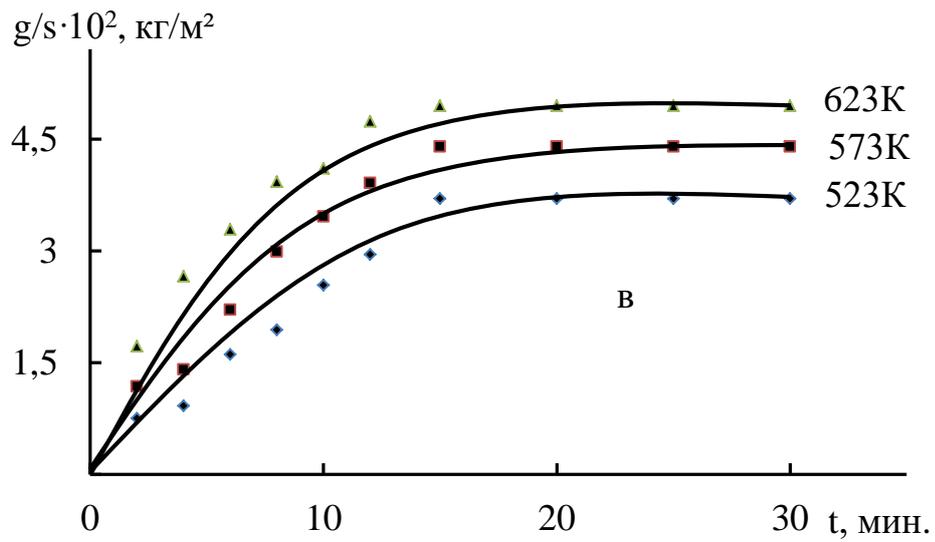
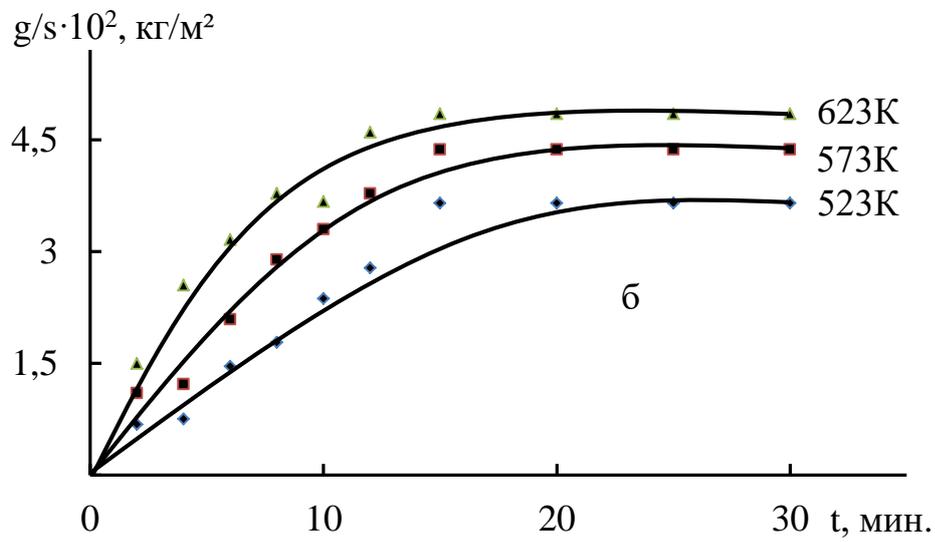
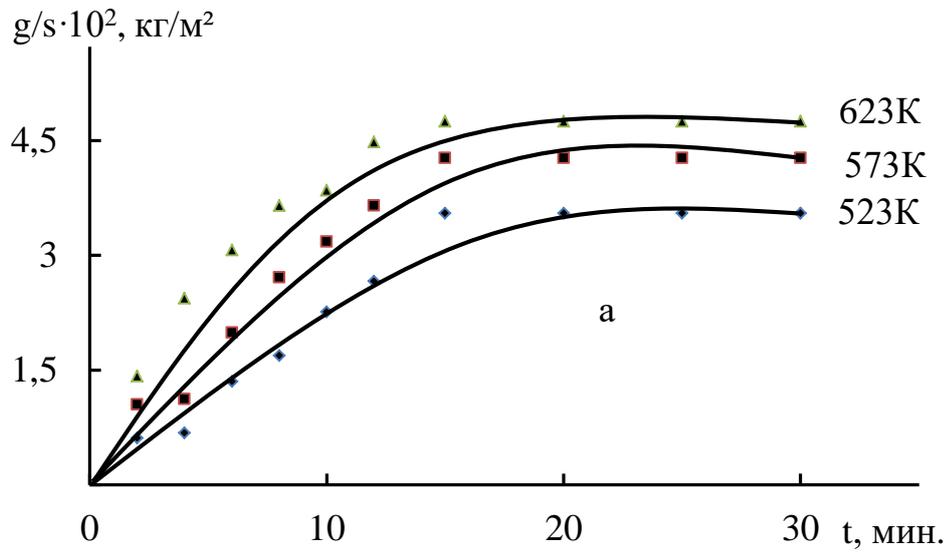


Рисунок 4.2 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного скандием, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

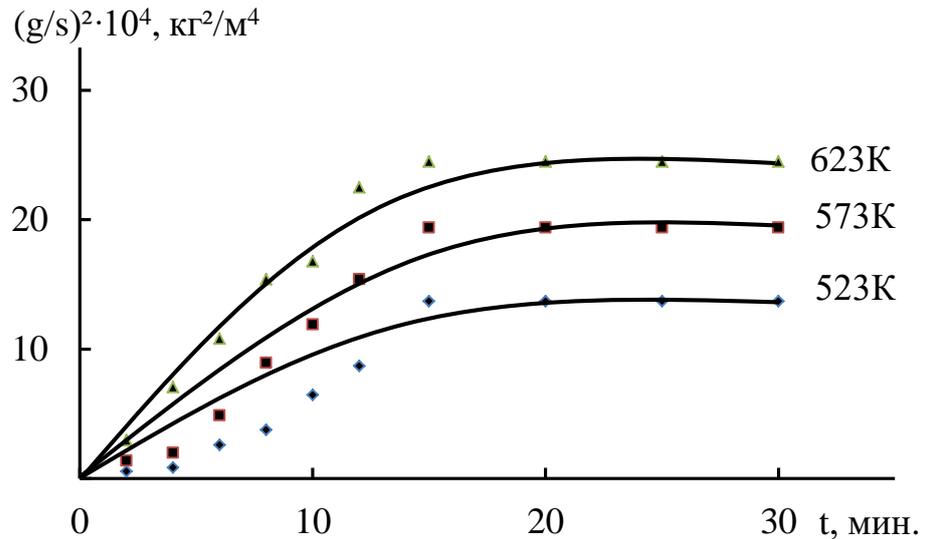


Рисунок 4.3 – Квадратичные кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 1.0 мас.% скандием

Таблица 4.1 – Уравнения математической обработки кинетических кривых окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 1.0 мас.% скандием

Добавка Sc в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Величина достоверности аппроксимации, R ²
0.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.010x^3 + 0.230x^2 - 0.238x$	0.995
	573	$y = -0.001x^4 - 0.014x^3 + 0.264x^2 - 0.681x$	0.992
	623	$y = -0.001x^4 - 0.017x^3 + 0.298x^2 - 0.894x$	0.990

При легировании базового сплава Zn_{0.5}Al скандием показано существенное понижение кинетики окисления. Добавки более 0.5% скандия по сравнению с низкой его концентрации имеют несколько повышенное значение скорости окисления. Минимальное значение скорости окисления принадлежат к цинковому сплаву, легированному 0.01% Sc (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Кинетические характеристики процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного скандием

Добавка Sc в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	2.10	188.4
	573	2.39	
	623	2.54	
0.05	523	2.19	185.9
	573	2.50	
	623	2.65	
0.1	523	2.40	182.0
	573	2.69	
	623	2.85	
0.5	523	2.61	179.8
	573	2.85	
	623	2.98	
1.0	523	2.88	177.5
	573	3.00	
	623	3.14	

Кривые зависимости $\lg K$ от $1/T$ (2-6) по сравнению с кривой (1) располагаются левее. Это подтверждает повышение энергии активации цинкового сплава при легировании его со скандием. Следовательно, кривые свидетельствуют о значительном снижении скорости окисления. Окисляемость цинковых сплавов, легированных скандием (0.01÷0.1%) по сравнению с цинковым сплавом, легированным скандием (0.5, 1%) и сплава Zn0.5Al результативно уменьшается. Такое изменение скорости окисления можно увидеть при сравнении логарифмических кривых 1, 2-4 и 5, 6 (рисунок 4.4).

При понижении скорости окисления всех образцов легированных скандием цинковых сплавов наблюдается повышение величины энергии активации окисления. Следовательно, наиболее эффективные концентрации скандия в цинковом сплаве находится в диапазоне $0.01 \div 0.1\%$, поскольку существенно понижается скорость окисления (рисунок 4.5).

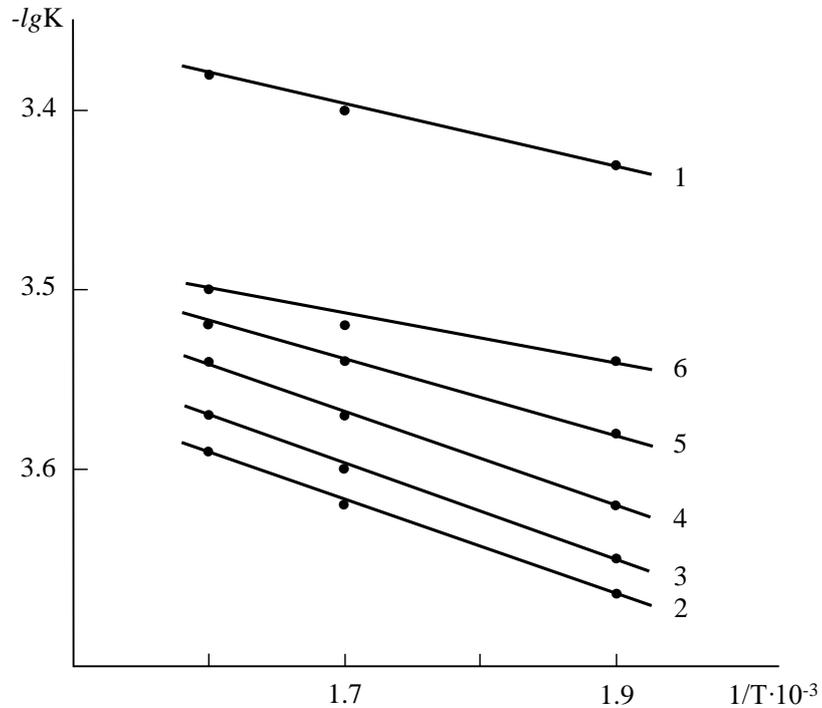


Рисунок 4.4 – Зависимость $-lgK$ от $1/T$ для цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), легированного скандием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

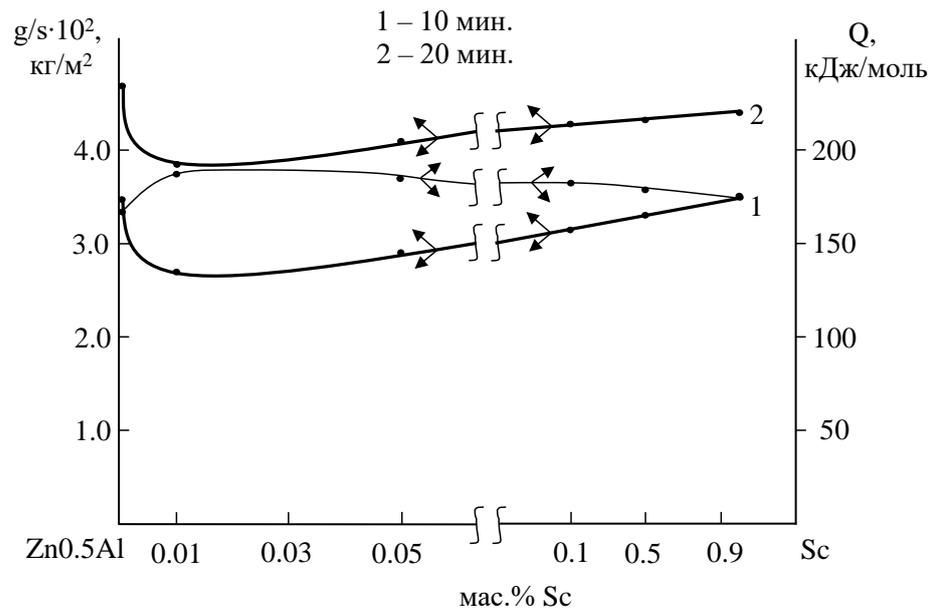


Рисунок 4.5 – Изохронны окисления (573 К) цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного скандием

Свойственной особенностью легированного сплава скандием в количествах 0.01÷0.1% при температурах экспериментов характеризуется тот факт, что при окислении образуются защитные плёнки находящихся в твёрдом состоянии. Этому доказательству объясняет подтверждающий факт снижения константы скорости окисления низколегированных скандием сплавов. Скорость окисления существенно ниже, по сравнению с других образцов сплава. Базовый сплав Zn0.5Al и сплавы, легированные скандием (0.5, 1.0%) имеют повышенное значение скорости окисления в данной системе (таблица 4.2).

Проведением рентгенофазовым анализом продуктов окисления на штрихрентгенограмме легированного цинкового сплава с 0.1% скандием показано формирование следующих защитных оксидных плёнок ZnO, Al₂O₃, Sc₂O₃ и ZnAl₂O₄ (рисунок 4.6).

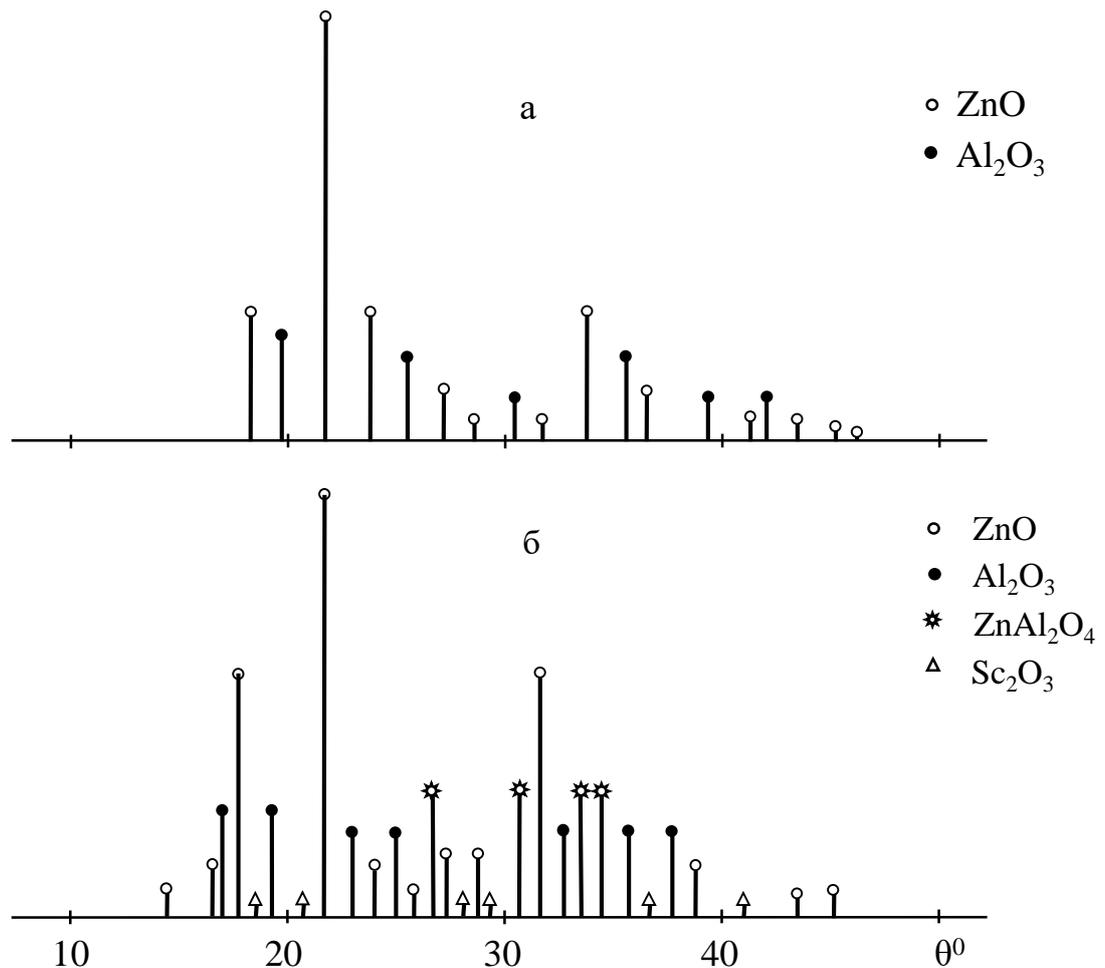


Рисунок 4.6 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава Zn0.5Al (а), легированного 0.1 мас.% скандием (б)

4.2. Влияние легирующих добавок иттрия на анодную устойчивость цинкового сплава Zn0.5Al к окислению, в твёрдом состоянии [2,5,7,13-А]

Результаты выполненного экспериментального исследования влияние добавок иттрия на анодную устойчивость твердого сплава Zn0.5Al к высокотемпературному окислению показаны на рисунках 4.7, 4.8. Кинетических и энергетических параметров протекания окисления обобщены в таблице 4.3. Полученные данные при математической обработке квадратичных кривых $(g/s)^2 - t$ протекания окисления показаны на примере сплавов, легированных иттрием. Согласно уравнению $y=Kt^n$ выявлены закономерности роста защитной плёнки, характеризующие гиперболический механизм окисления сплавов (рисунок 4.9, таблица 4.4).

Кривые окислительного процесса базового сплава Zn0.5Al имеют степенной характер (рисунок 4.8а). Впервые 15 мин наблюдается интенсивное протекание окисления сплавов. Затем замедляется кинетика окисления при образовании оксидной плёнки. Свойственной особенностью кривых окисления указывает на высоту степенного уровня. Легирование цинкового сплава иттрием значительно подавляет торможению кинетики окисления. Цинковым сплавам, легированным низким концентрациям иттрия характерны минимальной высотой (g/s) (рисунки 4.7б,в и 4.8а). Возрастание роста оксидной плёнки показывает значительное образование толщины плёнки. Для кинетических кривых, относящихся к цинковому сплаву, легированному по 0.5-1.0% иттрием (рисунок 4.8б,в), характерны формирования тонких плёнок. Затем возрастает толщины плёнки, где проявляют защитные свойства. Перенос реагирующих продуктов на поверхностном слое при окислении определяется с наименьшими концентрационными вакансиями. Кривые окисления (рисунок 4.8в) соответствуют легированным сплавам с 1.0% иттрием. Для этого сплава начальный участок заметно растянут. С повышением концентрации иттрия (0.5÷1.0%) в цинковом сплаве незначительно возрастает процесс окисления во всех изученных температурах (рисунок 4.8б,в).

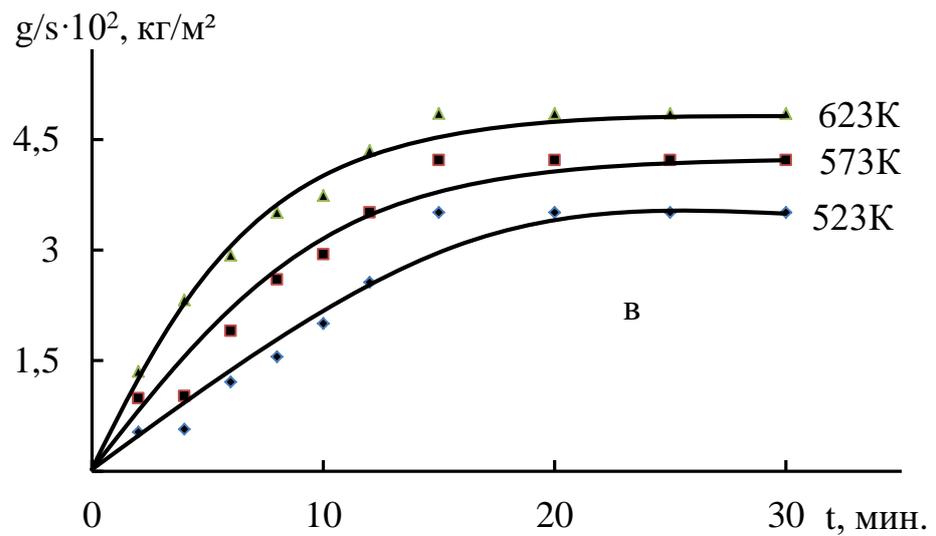
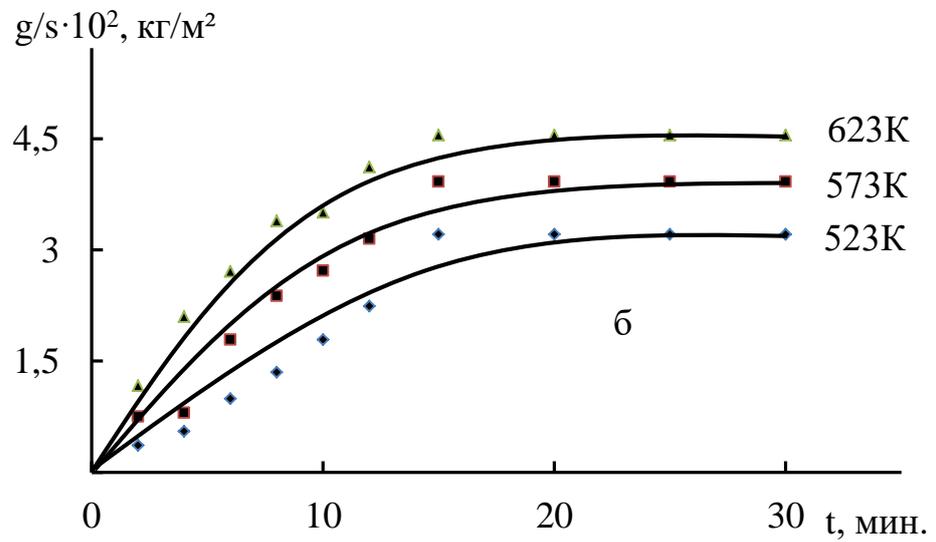
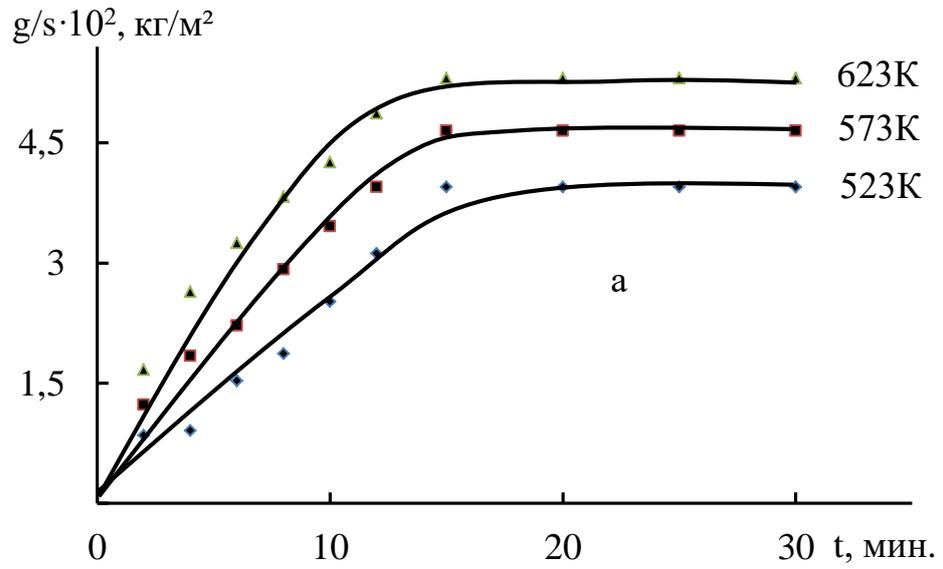


Рисунок 4.7 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn0.5Al (а), легированного иттрием, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

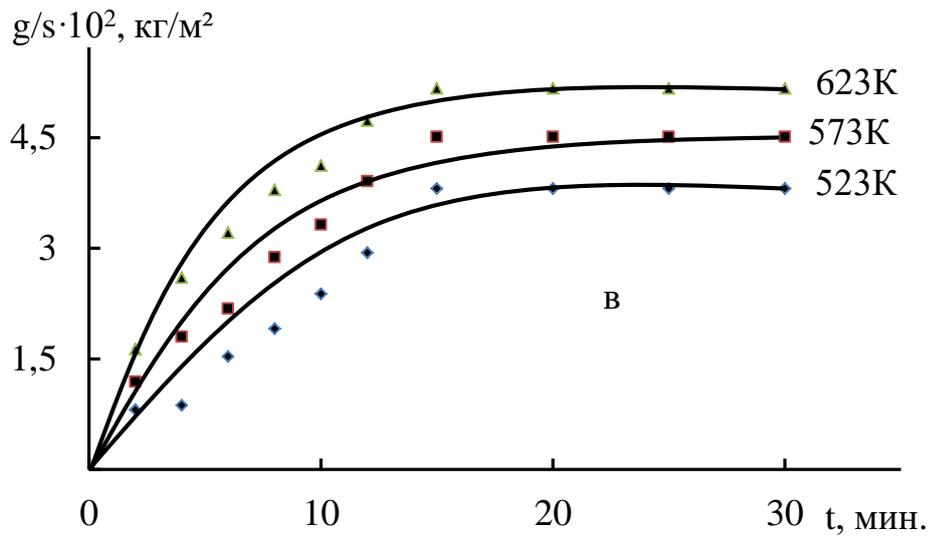
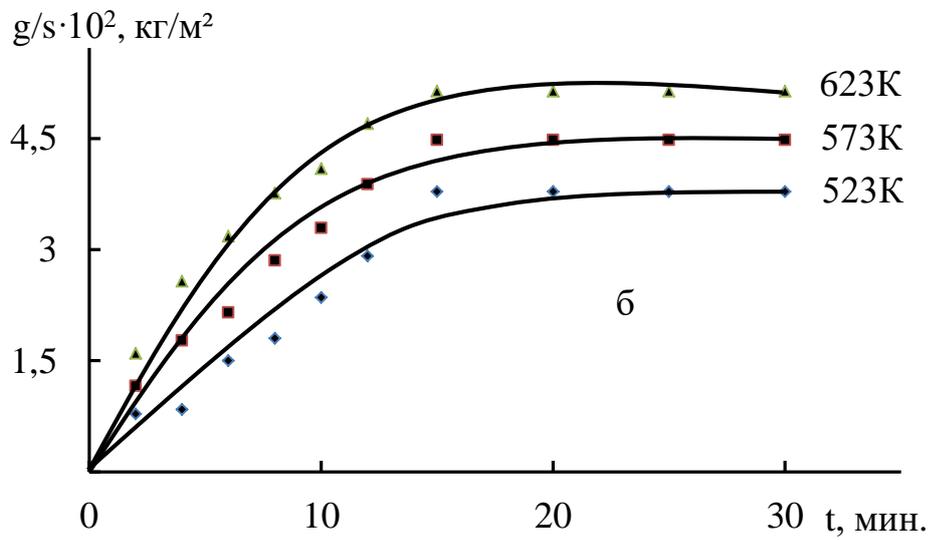
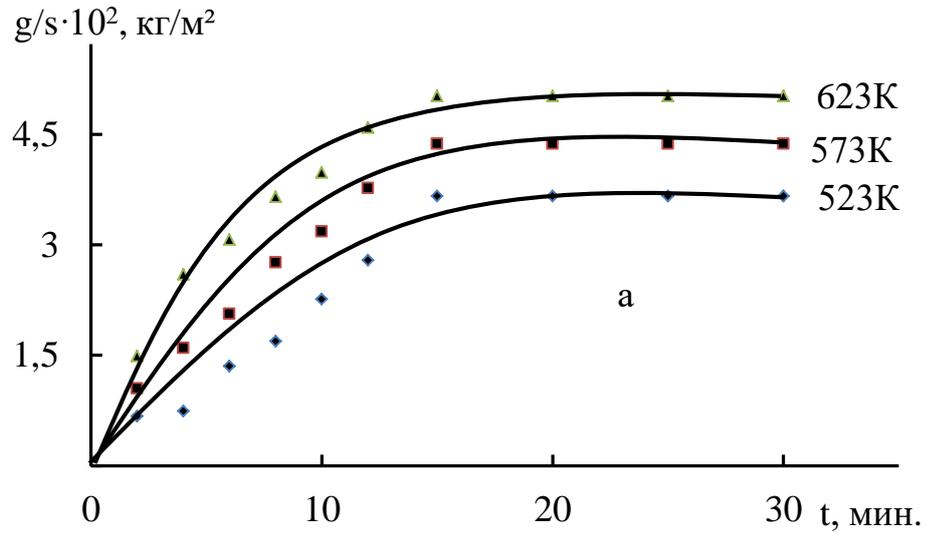


Рисунок 4.8 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного иттрием, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

Таблица 4.3 – Кинетические характеристики процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного иттрием

Добавка Y в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	2.32	184.5
	573	2.61	
	623	2.76	
0.05	523	2.41	181.0
	573	2.72	
	623	2.87	
0.1	523	2.62	178.2
	573	2.91	
	623	3.00	
0.5	523	2.96	173.5
	573	3.19	
	623	3.34	
1.0	523	3.16	170.1
	573	3.41	
	623	3.66	

При повышении температуры скорость окисления для образцов сплава возрастает. Величина энергии активации окисления, вычисленная для легированного сплава с иттрием (0.5, 1.0%) указывает на уменьшении энергетические затраты. Возрастание концентрации иттрия в сплаве несколько снижает его окисляемость (таблица 4.3).

Ход квадратичных кривых окисления абсолютно изменяется согласно уравнению $y=Kt^n$. В полиномы кривых окисления наблюдается изменение n до 4 (таблица 4.4). Для этого сплава почти отсутствует высота уровня первоначальной участки образования плёнки, характеризующие усиленной скорости окисления. В этом случае направлении кривых подчеркивает гиперболический механизм окисления образцов сплава (рисунок 4.9).

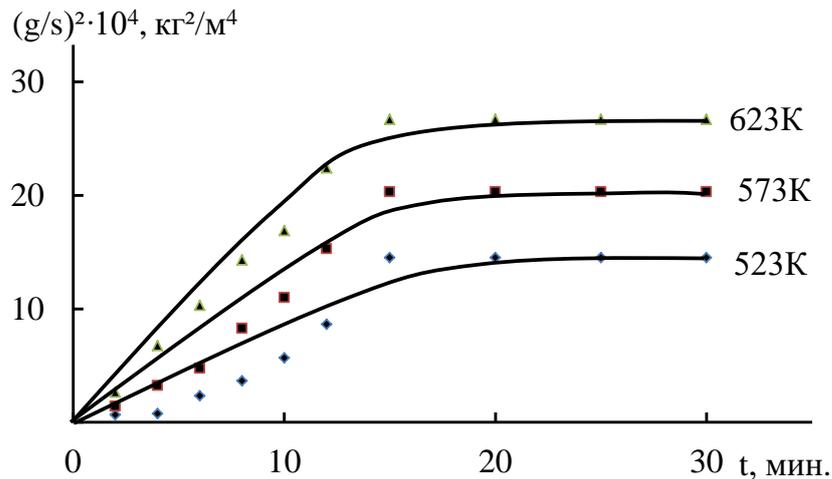


Рисунок 4.9 – Квадратичные кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 1.0 мас.% иттрием

Таблица 4.4 – Уравнения математической обработки кривых процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 1.0 мас.% иттрием

Добавка Y в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Величина достоверности аппроксимации, R^2
0.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.020x^3 + 0.352x^2 - 0.322x$	0.994
	573	$y = -0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.363x^2 - 0.751x$	0.990
	623	$y = -0.001x^4 - 0.023x^3 + 0.374x^2 - 0.960x$	0.991

Цинковые сплавы, легированные с $0.01 \div 0.1\%$ иттрием существенно снижают окисляемость базового цинкового сплава, что соответственно видно из кривых (2-4) и кривой (1) (рисунок 4.10).

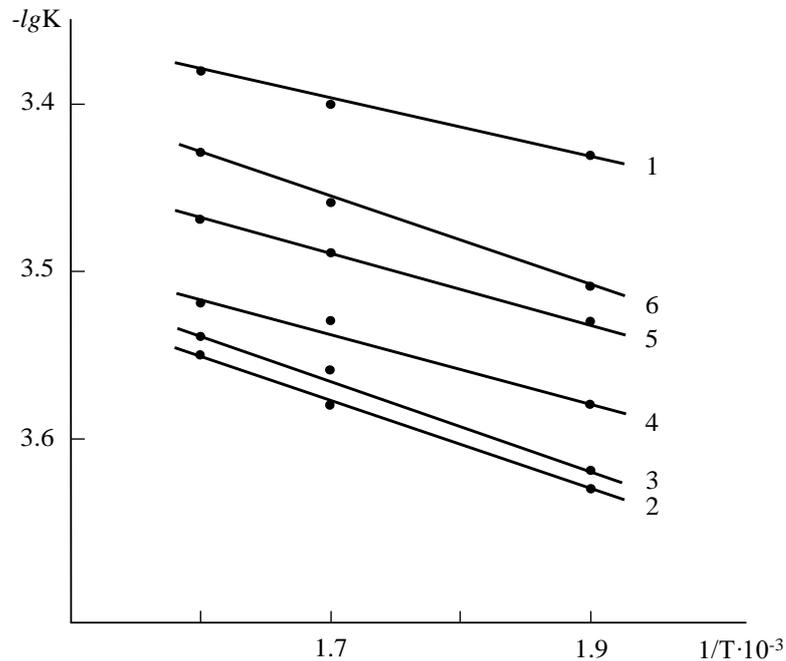


Рисунок 4.10 – Зависимость $-lgK$ от $1/T$ для цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), легированного иттрием, мас.‰: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

Результаты выполненного исследования показывают, что влияние третьего компонента в образовании продуктов окисления зависит от активности применяемого металла. Иттрий относится к активным металлам, что способен образовать на поверхности образцов исследуемого сплава плотный защитный слой. При окислении указанного сплава образуются защитные плёнки ZnO , Al_2O_3 и Y_2O_3 (рисунок 4.12).

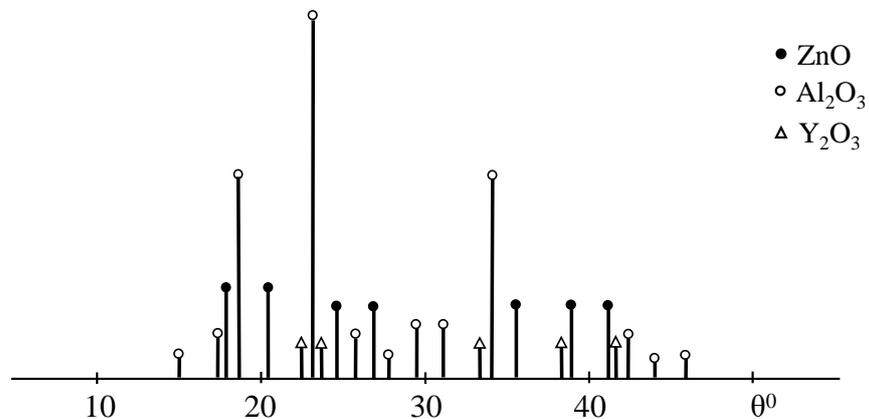


Рисунок 4.11 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ (а), легированного 0.1 мас.‰ иттрием (б)

4.3. Влияние легирующих добавок эрбия на анодную устойчивость цинкового сплава Zn0.5Al к окислению, в твёрдом состоянии [3,4,6-А]

Термогравиметрическое исследование окисляемости сплавов Zn0.5Al-Er выполняли при 623, 523, 573К. Продолжительность времени наблюдения кинетики окисления составляла 1 часа. Из-за того, что кинетические кривые окисления от 15 мин до 1 часа приобретают неизменный вид, на кривых лишь показаны ход протекания процесса до 30 мин. Взаимодействие легированного сплава Zn0.5Al эрбием с кислородом воздуха при указанных температурах мало отличается от окисляемости базового сплава. Кинетика окисления сплава, содержащего 0.01% эрбий, несколько повышается с температурой. Установленные значения энергии активации окисления для этой композиции сплава, составляет 164.7 кДж/моль. С ростом концентрации эрбия в сплаве, особенно при содержании его более 0.1% эта величина заметно изменяется. Заметное исключение составляет цинковый сплав, содержащий по 0.5-1.0% эрбий. Скорость окисления этих сплавов значительно выше по сравнению с другими сплавами. В начальном отрезке кривых во времени (10-12 мин) случается интенсивное приращение веса. Линейная зависимость сохраняется в течение 12-15 мин, далее по мере образования оксидной плёнки характер окислительного процесса переходит в гиперболический. Формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30 мин (рисунки 4.12, 4.13).

Легирующие цинкового сплава эрбием (в диапазоне 0.01÷1.0%) способствуют некоторому росту истинной кинетики окисления. Окисляемость базового сплава Zn0.5Al пропорционально снижается с возрастанием в нём содержания эрбия. Рост температуры сопровождается повышению окисляемости всех изученных сплавов. Добавки более 0.5% эрбия нецелесообразно, поскольку приводит к ещё большему росту скорости окисления. Эффективная энергия активации кинетики окисления цинковых сплавов с эрбием изменяется к уменьшению (таблица 4.5).

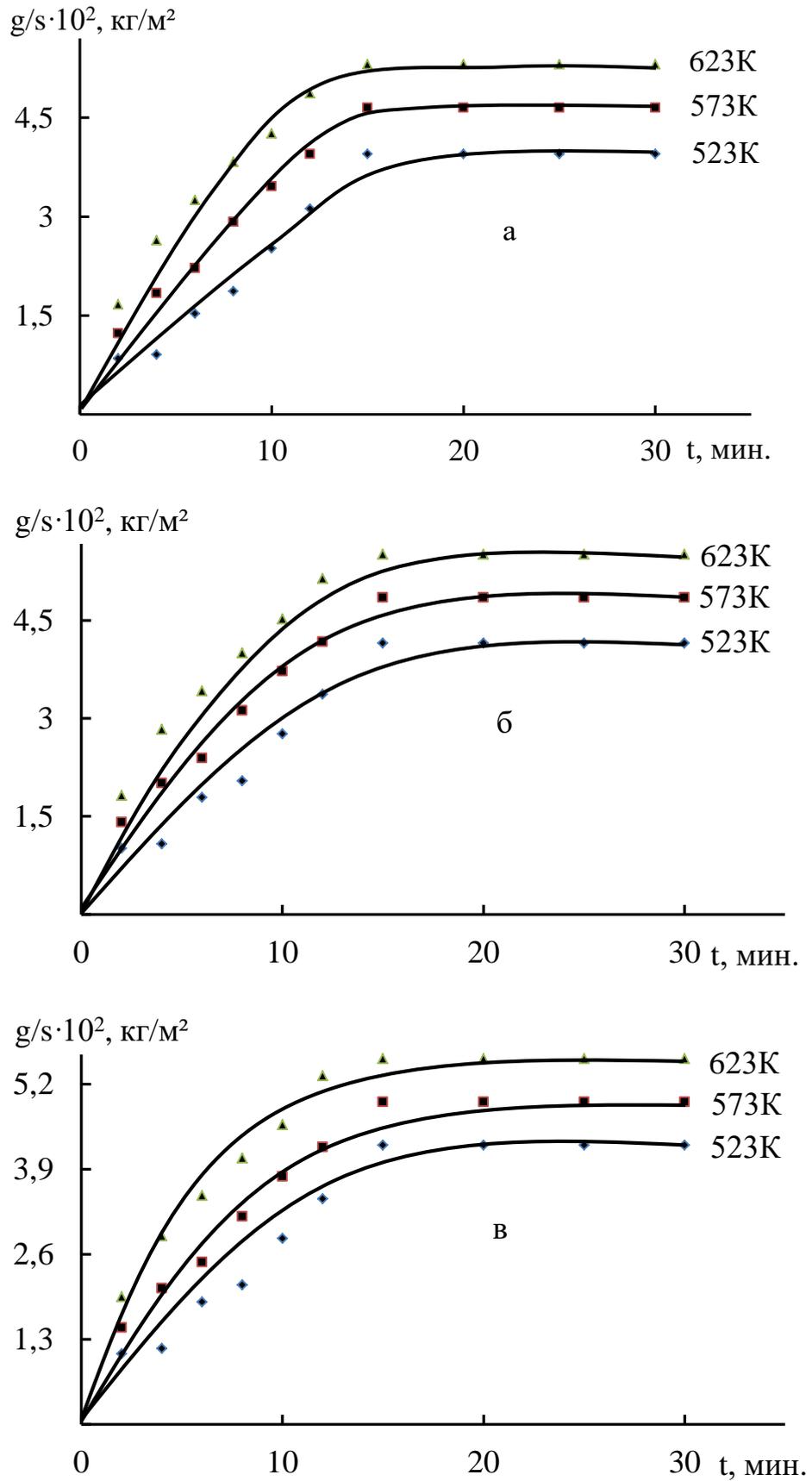


Рисунок 4.12 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al (а), легированного эрбием, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

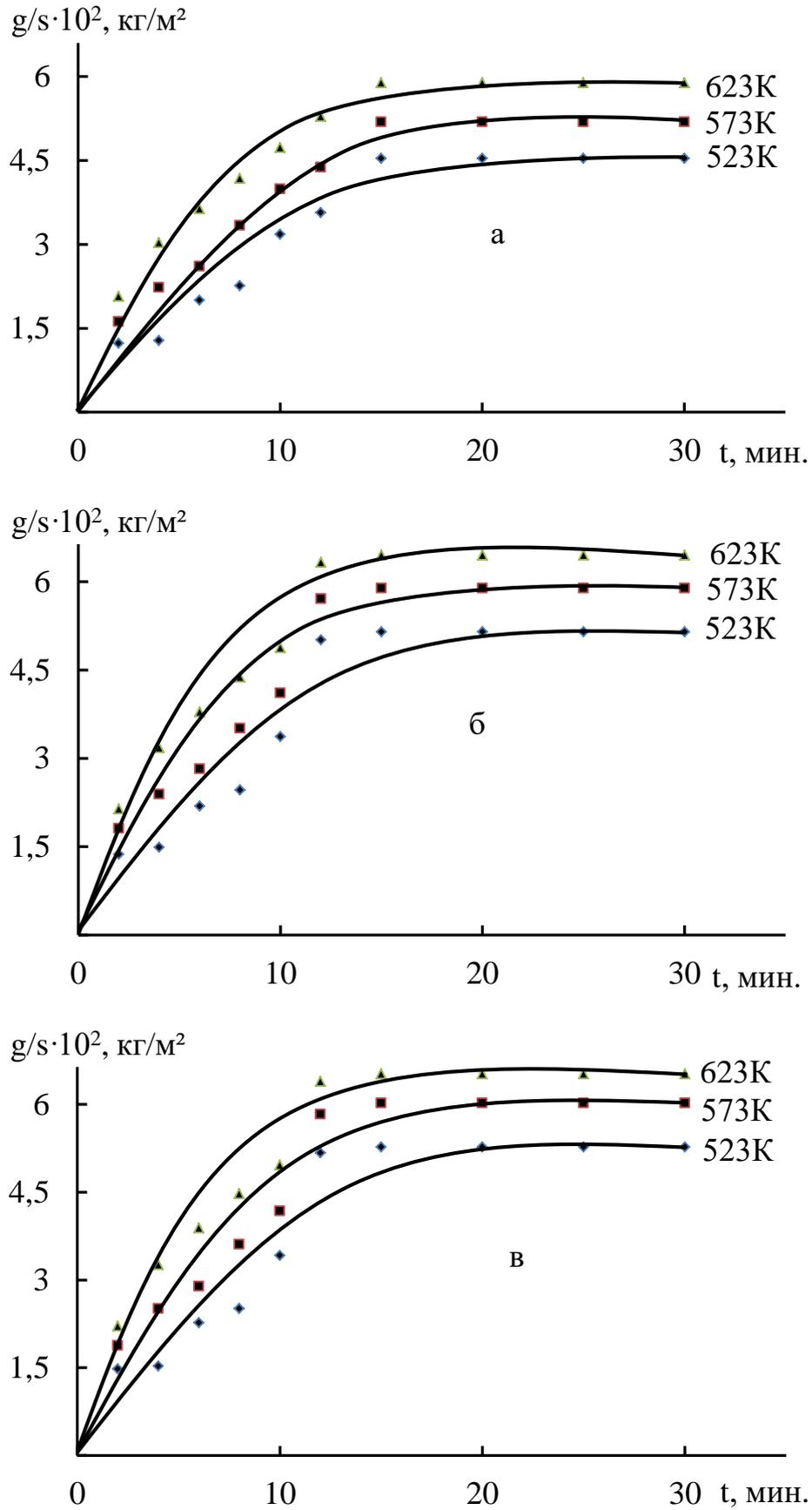


Рисунок 4.13 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного эрбием, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

Таблица 4.5 – Кинетические характеристики процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного эрбием

Добавка Er в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	3.75	164.7
	573	4.06	
	623	4.21	
0.05	523	3.83	159.5
	573	4.14	
	623	4.39	
0.1	523	3.98	156.0
	573	4.25	
	623	4.46	
0.5	523	4.18	151.3
	573	4.61	
	623	5.02	
1.0	523	4.29	144.8
	573	4.78	
	623	5.13	

Квадратичные кривые $(\text{g/s})^2-t$ окисления в зависимости от изменения привеса образцов сплава показаны на примере сплава, содержащего 1.0% эрбий. Кривые в указанных координатах не совсем укладываются на прямолинейности. Направлении кривых окисления подчеркивает гиперболический механизм, отвечающие уравнению $y=Kt^n$ (рисунок 4.14). Результаты математической обработки кривых на примере показанных составов сплавов показывают степенное изменение n до 4 (таблица 4.6). Квадратичные кривые окисления других сплавов несколько отличаются по своему характеру, хотя подчеркивают гиперболической зависимости (таблица 4.5).

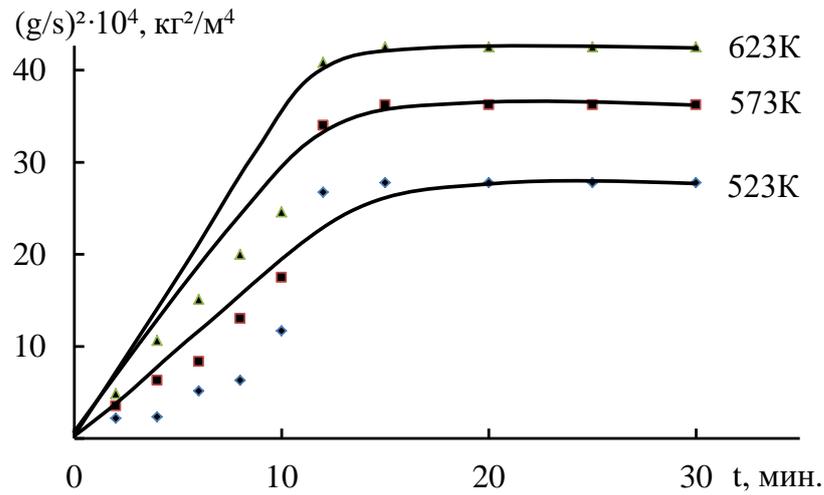


Рисунок 4.14 – Квадратичные кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 1.0 мас.% эрбием

Таблица 4.6 – Уравнения математической обработки кривых процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного эрбием

Добавка Er в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Величина достоверности аппроксимации, R ²
0.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.025x^3 + 0.278x^2 - 0.433x$	0.996
	573	$y = -0.001x^4 - 0.029x^3 + 0.346x^2 - 0.642x$	0.993
	623	$y = -0.001x^4 - 0.034x^3 + 0.362x^2 - 0.955x$	0.989

Среднее значение по кинетику окисления при сравнении всех состав сплава ориентировочно принадлежат легированному цинковому сплаву с 0.1% эрбием (рисунок 4.13а). Легированные цинковые сплавы с 0.5 и 1.0% эрбием по сравнению с низколегированными сплавами (0.01÷0.1% Er) обладают наибольшим значением истинной кинетики окисления и наименьшей величиной энергии активации (рисунок 4.15). Об этом свидетельствует исследования образующих оксидов при рентгенофазовом

анализе. Лимитирующий этап в окислительном процессе подтверждает явление диффузии кислорода через оксидную пленку. Степень участия эрбия в цинковом сплаве в формировании защитной оксидной плёнки отражается при окислении легированных эрбием цинковых сплавов.

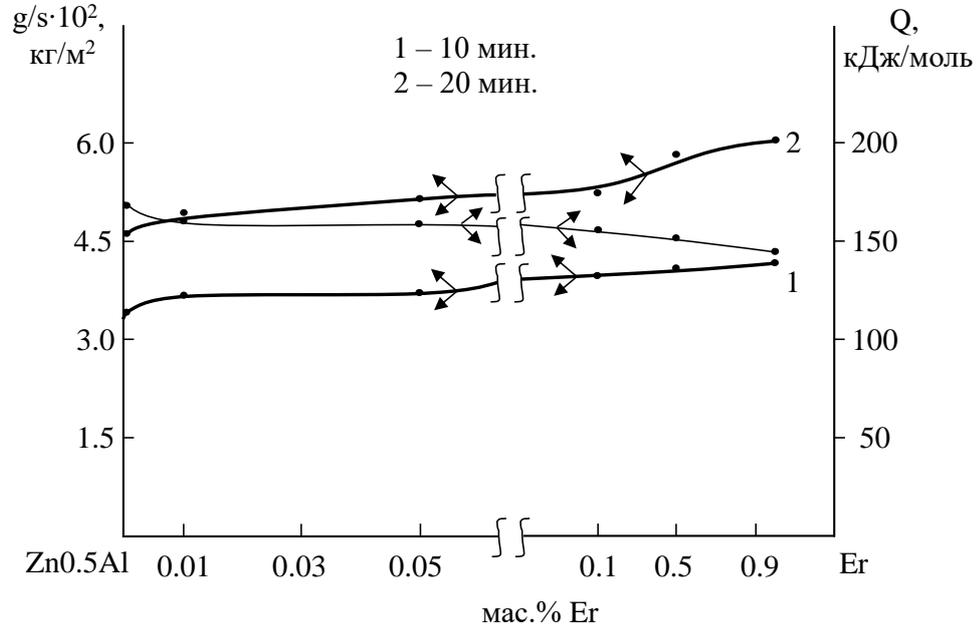


Рисунок 4.15 – Изохроны окисления (573 К) сплавов $Zn_{0.5}Al+Er$

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления на примере сплава с эрбием показал, что при окислении образуются защитные оксиды, которые показаны на его штрихрентгенограммы (рисунок 4.16).

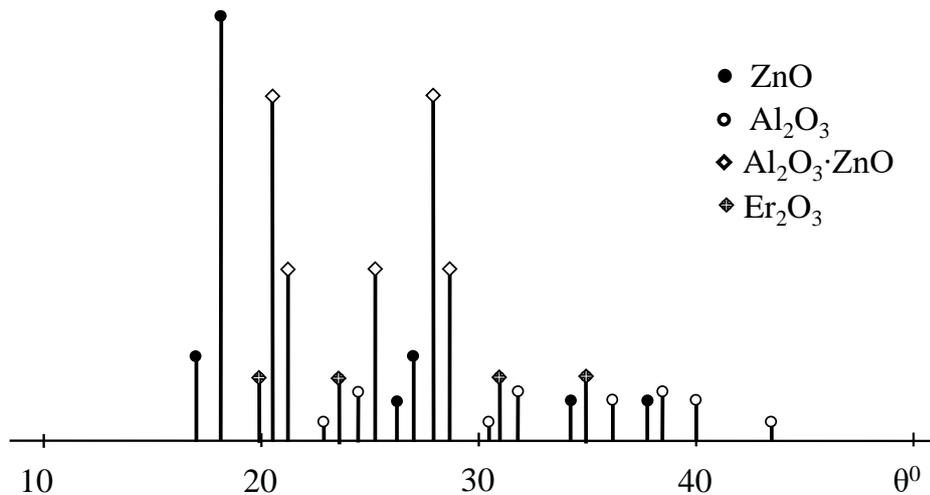


Рисунок 4.16 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного 0.1 мас.% эрбием

4.4. Обсуждение результатов

Перспективы противокоррозионной защиты углеродистых стальных изделий и конструкций путём только легирования металлов весьма незначительны, вследствие чего исследования ведутся и в направлении легирования и в направлении создания анодного покрытия из металлических сплавов, образующих надежные защитные оксидные плёнки. При этом вопросы высокотемпературного окисления металлических сплавов и интерметаллических соединений, особенно способы повышения их сопротивления окислению являются наиболее важные аспекты высокотемпературного окисления.

В настоящем исследовании (результаты подробно описаны в параграфах 4.1-4.3) изучены вопросы повышения анодной устойчивости цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированием скандием, иттрием и эрбием к окислению при высоких температурах в воздушной среде. Для эвтектоидного сплава $Zn_{0.5}Al$ по сравнению с легированными его сплавов, содержащих скандия и иттрия отмечено повышенная скорости окисления. Легирующие добавки (Sc, Y) цинкового сплава в пределах изученной концентрации способствуют существенному уменьшению окисляемости эвтектоидного цинкового сплава. Скорость окисления эвтектоидного сплава несколько растёт при добавлении в нём $0.01 \div 0.1\%$ эрбия. С последующим повышением концентрации эрбия (0.5, 1.0%) характер окисления становится более сложным, что сказывается на нецелесообразности его применения при указанных количествах. Для всех образцов сплава с повышением температуры скорость окисления возрастает на начальных участках кинетических кривых. Возрастает и исходная толщина плёнки, при которой начинается интенсивное замедление процесса окисления. При более низких температурах это замедление происходит интенсивнее. Несколько иная температурная зависимость имеет место для легированных редкоземельными металлами цинковых сплавов ($0.01 \div 0.1\%$ Sc, Y, Er). Здесь более низким температурам соответствует слабо выраженный начальный период

окисления. Энергии активации, вычисленные для начального периода окисления легированных редкоземельными металлами цинковых сплавов, составляют повышенных значений. При анализе полученных данных следует отметить, что в перечисленной выше последовательности указанных редкоземельных металлов повышаются их атомный и ионный радиусы; соответственно понижаются ионизационные потенциалы и теплота образования защитных плёнок оксидов. При этом скорость окисления изученных сплавов уменьшается от скандия к эрбию, то есть присутствует прямая связь между кинетическими кривыми окисления в рассматриваемых системах и последовательностью изменения физико-химических свойств редкоземельных металлов, входящих в рассматриваемые системы (рисунки 4.1-4.16, таблицы 4.1-4.6).

Для выявления законы роста оксидных плёнок образующих на поверхности исследуемых сплавов примером на рисунке 4.17 показаны квадратичные кинетические кривые одного сплава. Кривые подчиняются уравнению $y=Kt^n$, в котором n меняется от 2 до 4 (таблица 4.7). Аналогичная зависимость наблюдалось и для других составов сплавов с некоторыми изменениями в абсолютных значениях. Результаты подтверждают, что окисления подчиняется формально-кинетическому закону – гиперболе.

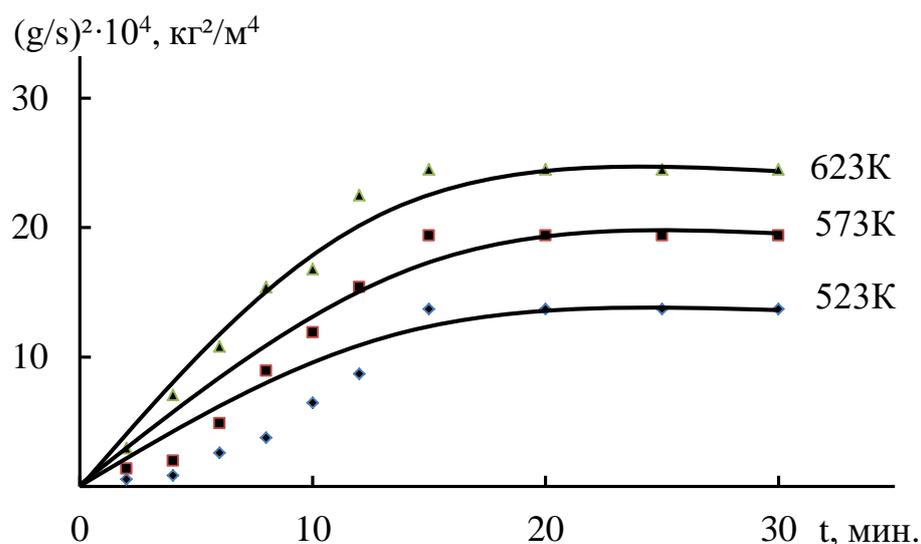


Рисунок 4.17 – Квадратичные кривые процесса окисления цинкового сплава Zn_{0.5}Al, легированного 1.0 мас.% скандием

Таблица 4.7 – Уравнения математической обработки кинетических кривых процесса окисления цинкового сплава Zn0.5Al, легированного по 1.0 мас.% скандием, иттрием и эрбием, в твёрдом состоянии

Добавка легирующего компонента в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции, R
-	523	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0 Sc	523	$y = -0.001x^4 - 0.010x^3 + 0.230x^2 - 0.238x$	0.995
	573	$y = -0.001x^4 - 0.014x^3 + 0.264x^2 - 0.681x$	0.992
	623	$y = -0.001x^4 - 0.017x^3 + 0.298x^2 - 0.894x$	0.990
1.0 Y	523	$y = -0.001x^4 - 0.020x^3 + 0.352x^2 - 0.322x$	0.994
	573	$y = -0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.363x^2 - 0.751x$	0.990
	623	$y = -0.001x^4 - 0.023x^3 + 0.374x^2 - 0.960x$	0.991
1.0 Er	523	$y = -0.001x^4 - 0.025x^3 + 0.278x^2 - 0.433x$	0.996
	573	$y = -0.001x^4 - 0.029x^3 + 0.346x^2 - 0.642x$	0.993
	623	$y = -0.001x^4 - 0.034x^3 + 0.362x^2 - 0.955x$	0.989

Для сравнения результатов примером на рисунке 4.18 изображены графики изменения кинетики окисления исследуемых сплавов, при температуре 523К. Редкоземельные металлы в пределах группы закономерно воздействуют на кинетику окисляемости базового цинкового сплава Zn0.5Al. От скандия к иттрию и эрбию наблюдается повышение кинетики окисляемости базового сплава. Минимальную скорость окисления принадлежит к цинковому сплаву со скандием. Среднее положение соответствует цинковому сплаву с иттрием. Цинковый сплав с эрбием имеет максимальное значение окисляемости.

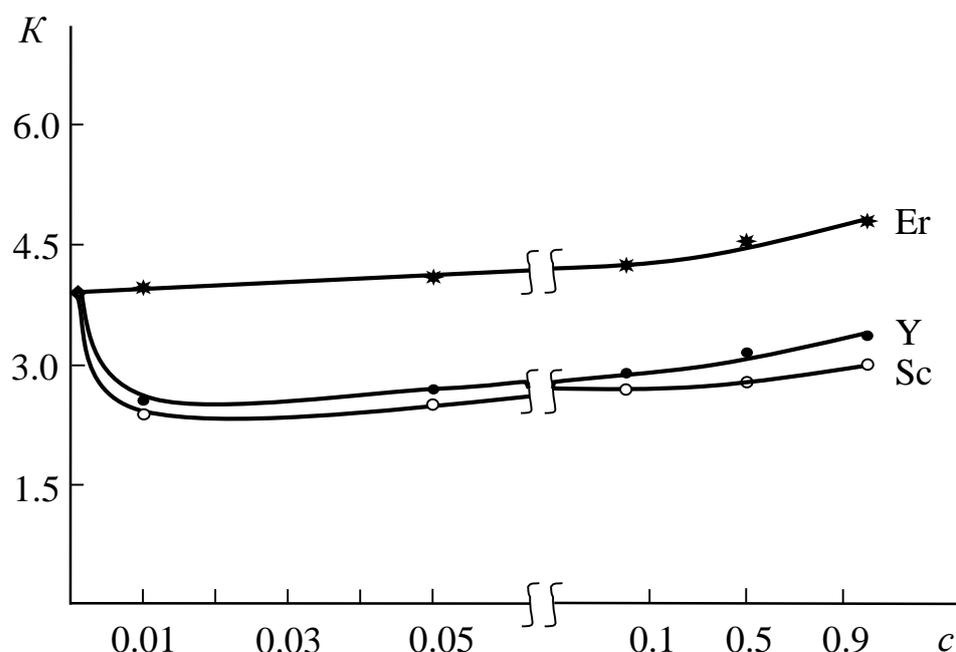


Рисунок 4.18 – Сравнительный график изменения скорости окисления ($K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) цинкового сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ от содержания скандия, иттрия и эрбия при температуре 523 К

При сравнительном анализе экспериментально установленные значения энергии активации окисления сплавов $\text{Zn}_{0.5}\text{Al} + \text{Sc}(\text{Y}, \text{Er})$ с полученными данными, представленными в работе [36] следует отметить, что:

- легированные эвтектоидные ($\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$) и промежуточные (Zn_{55}Al) цинковые сплавы с редкоземельными металлами обладают повышенное значение энергии активации по сравнению с эвтектическим сплавом Zn_5Al , содержащего редкоземельного металла (таблица 4.8);
- с повышением концентрации легирующих добавок редкоземельного металла в базовом сплаве происходит как понижения, так и увеличения энергии активации окисления образцов сплава (таблица 4.8);
- скандий и иттрий в изученных количествах способствуют повышению эффективной энергии активации окисления для базовых сплавов, а добавки эрбия при различном содержании в базовых Zn-Al сплавов разнообразно действуют на изменении энергии активации окисления (таблица 4.8).

Таблица 4.8 – Сравнение изменения энергии активации процесса окисления сплавов Zn0.5Al, Zn5Al [36] и Zn55Al [36] от содержания скандия, иттрия и эрбия

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплавов	Энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
523 573 623	Zn0.5Al (1)	168.4	-	-	-	-	-
	(1) – Sc	-	188.4	185.9	182.0	179.8	177.5
	(1) – Y	-	184.5	181.0	178.2	173.5	170.1
	(1) – Er	-	164.7	159.5	156.0	151.3	144.8
523 573 623	Zn5Al (2)	128.4	-	-	-	-	-
	(2) – Sc	-	172.1	175.6	167.6	144.6	-
	(2) – Y	-	166.0	168.5	139.8	137.7	-
	(2) – Er	-	148.0	155.3	135.2	120.7	-
523 573 623	Zn55Al (3)	154.4	-	-	-	-	-
	(3) – Sc	-	186.3	194.4	182.8	174.4	-
	(3) – Y	-	185.3	191.5	174.4	165.6	-
	(3) – Er	-	170.0	172.8	158.2	155.9	-

Таким образом, окисление твёрдых металлических сплавов сопровождается ростом оксидной плёнки, образующейся на их поверхности. Этого следовало ожидать по суммарной скорости окисления слагающих из ряда этапов, различных по своей природе. Этот процесс обусловлен миграцией ионов кислорода и металлического сплава в противоположных направлениях к поверхностям раздела фаз: металл – оксид и оксид – газовая фаза. В этом случае, при окислении легированного цинкового сплава Zn0.5Al с 0.01% редкоземельными металлами наблюдается образование следующих продуктов, состоящих из ZnO, Al₂O₃, Sc₂O₃, Y₂O₃, Er₂O₃ и смеси упорядоченной шпинели ZnAl₂O₄, Sc₂O₃·Al₂O₃, Y₂O₃·Al₂O₃ и Al₂O₃·Er₂O₃ (рисунок 4.19).

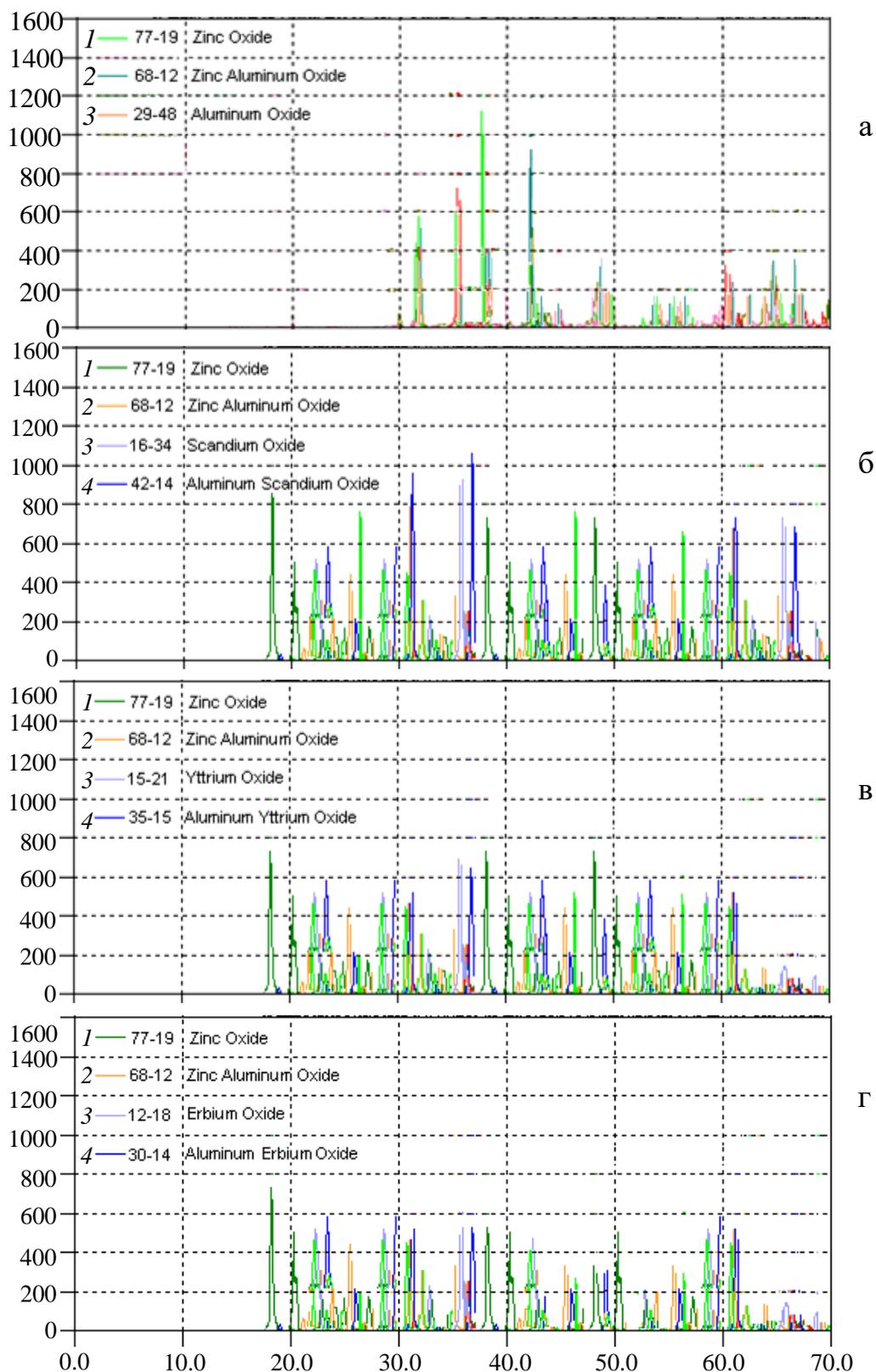


Рисунок 4.19 – Дифрактограммы продуктов окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ (а), содержащего по 0.01% скандий (б), иттрий (в) и эрбий (г):

1 – ZnO ; 2 – $ZnAl_2O_4$; 3 – Al_2O_3 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Er_2O_3 ;

4 – $Al_2O_3 \cdot Sc_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Y_2O_3$, $Al_2O_3 \cdot Er_2O_3$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Потенциостатическим методом исследовано влияние легирующих добавок скандия, иттрия и эрбия на анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH. Выявлено, что скандий и иттрий более эффективно повышают анодную устойчивость сплава Zn0.5Al, чем эрбий [1-А, 8-А, 11-А, 12-А, 14-А, 15-А].

2. При потенциодинамической (2 мВ/с) поляризации показано, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации сплава Zn0.5Al, легированного редкоземельными металлами (Sc, Y, Er) сдвигаются в область положительных значений от рН коррозионно-активной среды [1-А, 8-А, 9-А].

3. Установлено, что легирующих добавок скандия, иттрия и эрбия (по 0.01÷0.1 мас.%) в 2-3 раза уменьшают скорость коррозии сплава Zn0.5Al. Разработанные составы новых анодных сплавов защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан (№ TJ 1079, 1081) [9-А, 10-А].

4. Термогравиметрическим методом установлено, что добавки по 0.01÷0.1% скандия и иттрия при температурах 523, 573 и 623 К значительно понижают окисляемость сплава Zn0.5Al, а добавки по 0.01÷1.0% эрбия несколько повышают его склонность к окислению. Показано гиперболической зависимости окисления сплавов [2-А, 3-А, 4-А, 5-А, 6-А, 7-А, 13-А].

5. Выявлено, что с возрастанием порядкового номера вводимого элемента в цинковом сплаве (Zn0.5Al) из группы редкоземельных металлов (Sc, Y, Er) наблюдается незначительное снижение энергии активации процесса окисления [3-А, 5-А, 7-А, 13-А].

6. Методом рентгенофазового анализа идентифицирован фазовый состав оксидных плёнок, образующихся на поверхности исследованных сплавов при их окислении. Установлено формирование защитных пленок ZnO, Al₂O₃, Sc₂O₃, Y₂O₃, Er₂O₃ и смеси упорядоченной шпинели ZnAl₂O₄,

$\text{Sc}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ [2-А, 4-А, 6-А].

7. Методом металлографического анализа показано модифицирующее действие скандия, иттрия и эрбия на микроструктуру цинкового сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$. Определено, что скандий и иттрий более эффективно измельчают литую структуру сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, чем эрбий [4-А, 9-А, 10-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- результаты выполненного экспериментального исследования рекомендуются для специалистов в области материаловедения и защита от коррозии, гальванотехнике, металлургии, а также материаловедов и производителей, занимающихся проблемами защиты углеродистых стальных изделий и конструкций от коррозионного разрушения;
- разработанные новые сплавы $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ со скандием, иттрием и эрбием рекомендуются как анодных защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости и увеличения срока службы углеродистых стальных конструкций и изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

- [1]. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
- [2]. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
- [3]. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков. – М.: Цветметинформация, 1977. – 51 с.
- [4]. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл. – М.: Металлургия, 1971. – 494 с.
- [5]. Проскуркин, Е.В. Новые виды защитных покрытий из цинка и его сплавов с алюминием / Е.В. Проскуркин, Н.А. Каряка. – М.: И-Т Черметинформация, 1990. – 36 с.
- [6]. Lin, K.L. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the bath-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 1. Zn and 5% Al-Zn coatings / K.L. Lin, C.F. Yang, J.T. Lee // Corrosion. – 1991. – V. 47. – N 4. – P. 9-13.
- [7]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 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.
- [8]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 309, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амине, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000422; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.
- [9]. Amini, R.N. Galfan I and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys / R.N. Amini, M.B. Irani, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Oriental Journal of Chemistry.– 2014.– Vol. 30.– No. 3.– P. 969-973.

[10]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 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.

[11]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 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.

[12]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 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.

[13]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 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.

[14]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 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.

[15]. Патент Исламской Республики Иран № IR 27467. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев / Приоритет изобретения от 18.12.2014г.

[16]. Тенденции развития производства листовой стали с цинк-алюминиевыми покрытиями. Обзор. – М.: Информсталь. – Выпуск 1 (358), 1991. – 43 с.

[17]. Lin, K.L. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the bach-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 2. 55% Al-Zn coatings / K.L. Lin, C.F. Yang, J.T. Lee // Corrosion. – 1991. – V. 47. – N 4. – P. 17-30.

[18]. Проскуркин, Е.В. Новые цинк-алюминиевые покрытия / Е.В. Проскуркин, Л.М. Каряка // Информ. ВИНТИ. М.: ВИНТИ (1991).

[19]. Андреев, Ю.Я. Динамика коррозионного разрушения горячего алюмоцинкового покрытия типа «гальвалюм» на стальных трубах в горячей водопроводной воде / Ю.Я. Андреев, Я.Н. Липкин, С.В. Самаричев // Труды 3-го Международного симпозиума по алюмоцинковым покрытиям. – 1991.

[20]. Амини, Р.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с бериллием и магнием: монография / Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Берлин: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 178 с.

[21]. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Берлин: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 156 с.

[22]. Амонова, А.В. Физико-химические свойства цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, иттрием и эрбием: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Амонова Азиза Валиевна. – Душанбе, 2016. – 156 с.

[23]. Алиханова, С.Дж. Коррозия сплавов Zn5Al и Zn55Al с церием, празеодимом и неодимом: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Алиханова Сурайё Джамшедовна. – Душанбе, 2017. – 135 с.

[24]. Рахимов, Ф.А. Влияния молибдена на коррозионно-электрохимическое свойства сплава Zn5Al, в нейтральной среде / Ф.А. Рахимов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Т.М. Умарова, В.Д. Абулхаев // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017. – № 3 (168). – С. 70-75.

[25]. Поздеева, Н.А. Изучение коррозионно-электрохимического поведения алюминия, легированного цинком и оловом для использования в качестве протектора стали: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.14 / Поздеева Наталья Александровна. – Москва, 2000. – 128 с.

[26]. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / Н.П. Лякишев; в 3т. – М.: Машиностроение, 1996. – 1т. – 992 с.

[27]. Кубашевский, О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа / О. Кубашевский; пер. с англ.– под общ. ред. Л.А. Петровой.– М.: Металлургия, 1985.– 184 с.

[28]. Элиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Элиот; в 2т.– М.: Металлургия, 1970.– 2т.– 472 с.

[29]. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк.– М.: Металлургия, 1973.– 760 с.

[30]. Хансен, М. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко; в 2т.– М.: Металлургиздат, 1962.– 1,2т.– 1188 с.

[31]. Мондольфо, Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов: Пер. с англ. / Л.Ф. Мондольфо. – М.: Металлургия, 1979. – 604 с.

[32]. Лакерник, М.М. Металлургия цинка и кадмия / М.М. Лакерник, Г.Н. Пахомова.– М.: Металлургия, 1969.– 488 с.

[33]. Торопов, Н.П. Диаграмма состояния силикатных систем: справочник / Н.П. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева.– Л.: Наука, 1969.– 337 с.

[34]. Ганиев, И.Н. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами: монография / И.Н. Ганиев, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев.– Душанбе: Маориф, 2004.– 190 с.

[35]. Ганиев, И.Н. Система Al-Zn-Al₂Y / И.Н. Ганиев, А.З. Икромов, Х.М. Назаров // Доклады АН Республики Таджикистан, 1994.– Т.37.– № 7-8.– С. 28-32.

[36]. Обидов, З.Р. Коррозия цинк-алюминиевых сплавов нового поколения: дисс. ... докт. хим. наук: 05.17.03 / Обидов Зиёдулло Рахматович. – Душанбе, 2017. – 300 с.

[37]. 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.

[38]. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn₅Al, легированного

бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука». – Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан. – 2011. – С. 376-379.

[39]. Ганиев, И.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – Караганда. Казахстан. – 2011. – С. 168-171.

[40]. Обидов, З.Р. Анодные сплавы для защиты от коррозии стальных конструкций / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, Н.И. Ганиева // Сб. мат. IV Межд. науч.-практ. конф. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». – Днепропетровск. Украина. – 2011. – С. 171-177.

[41]. Ganiev, I.N. Electrochemical properties of intermetallic Zn-55Al with additives beryllium / I.N. Ganiev, R. Amini, Z.R. Obidov // Mater. Intern. Conf. on «Euromat-2011». – Montpellier. France. – 2011. – P. 823.

[42]. 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.

[43]. Amini, R.N. Anodic behavior of Zn-Al-Be alloys in the NaCl solution and the influence of Be on structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 127-131.

[44]. 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. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2009. – № 4 (137). – С. 78-82.

[45]. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного

магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2010. – С. 138-140.

[46]. Amini, R.N. Electrochemical properties of Zn55Al intermetallic with additives magnesium / R.N. Amini, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Mat. 17th Intern. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements. – Annecy. France. – 2010. – P. 78.

[47]. 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.

[48]. Amini, R.N. Potentiodynamical research of Zn-Al-Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure / R.N. Amini, Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, R.B. Mohamad // Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology. – 2012. – Vol. 2. – No. 2. – P. 110-114.

[49]. 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.

[50]. 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.

[51]. 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.

[52]. 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. Отд. физ.-мат., хим., геол. и

техн. наук. – 2009. – № 1(134). – С. 55-58.

[53]. 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.

[54]. Obidov, Z.R. Anodic behavior of Zn5Al and Zn55Al alloys alloyed with calcium in NaCl solutions / Z.R. Obidov, I.N. Ganiev, D.N. Aliev, N.I. Ganieva // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83. – No. 6. – P. 1015-1018.

[55]. Обидов, З.Р. Потенциодинамическое исследование цинк-алюминиевых сплавов, легированных скандием, в среде электролита NaCl / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Мат. VI Межд. науч.-практ. конф. «Нумановские чтения». Институт химии Республики Таджикистан.– 2009.– С. 150-152.

[56]. 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.

[57]. 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.

[58]. 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.

[59]. 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.

[60]. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного церием, в среде электролита // С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и

др. // Известия АН Республики Таджикистан.– 2010.– № 3(140).– С. 96-100.

[61]. 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 // Материалы Международной науч.- практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения.– Караганда. Казахстан. – 2011.– С. 178-180.

[62]. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Известия вузов. Цветная металлургия.– 2013.– № 2.– С. 247-254.

[63]. Обидов, З.Р. Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Ф.Р. Сафарова // Сб. мат. Всеросс. между. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону».– ТюмГНГУ.– 2015.– Т. 3.– С. 65-68.

[64]. Алиханова, С.Д. Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы: монография / С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Изд. дом: LAP LAMBERT Academic Publishing. – 2014. – 100 с.

[65]. Бочвар, Н.Р. Диаграммы состояния систем на основе алюминия и магния: справочник / Н.Р.Бочвар, Э.С.Каданер и др.– М.: Наука, 1977.– 228 с.

[66]. 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.

[67]. 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.

[68]. 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 АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 144-146.

[69]. 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». – ТГУ. – 2014. – С. 192-193.

[70]. 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.

[71]. 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.

[72]. 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». – Ч. 1. – Пенза. – 2017. – С. 30-32.

[73]. 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.

[74]. 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.

[75]. 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.

[76]. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава $Zn5Al$, легированного галлием / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев // Сб. матер. межд. науч.-практ. конф. «Энергосбережение и инновационные технологии в топливно-энергетическом комплексе». – Тюмень. – Т. 2. – 2016. – С. 226-228.

[77]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава $Zn5Al$, легированного галлием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Политехнический вестник. Серия: инженерные исследования. – ТГУ. – 2016. – Т. 1. – № 1 (33). – С. 21-25.

[78]. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава $Zn5Al$, легированного индием / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посв. 70-летию образования Института химии. – 2016. – С. 158-160.

[79]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава $Zn5Al$, легированного индием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов, Д.Б. Бободжонов, В.Д. Абулхаев, И.Н. Ганиев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2017. – Т. 60. – № 1-2. – С. 86-89.

[80]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава $Zn5Al$, легированного таллием, в среде электролита $NaCl$ / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, З.Р. Обидов // Сб. статей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – в 2-х частях. – Ч.1. – Пенза. – 2017. –

С. 249-251.

[81]. Одинаева, Н.Б. Коррозия сплава $Zn+0.5\% Al$ с галлием, индием и таллием: дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Одинаева Насиба Бекмуродовна. – Душанбе, 2018. – 121 с.

[82]. Сафарова, Ф.Р. Влияние элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение сплавов Zn_5Al и $Zn_{0.5}Al$: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Сафарова Фарзона Раджабалиевна. – Душанбе, 2019. – 146 с.

[83]. Эшов, Б.Б. Окисления сплавов системы алюминий-цинк / Б.Б. Эшов, Н.И. Ганиева, Ф.У. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2002. – Т. XIV. – № 11-12. – С. 50-55.

[84]. Эшов, Б.Б. Взаимодействие жидких металлов подгруппы галлия с кислородом газовой фазы / Б.Б. Эшов, И.Н. Ганиев // Тез. докл. Межд. науч.-практ. конф. «Научно-техническое нововведение и вопросы охраны окружающей среды». – Душанбе-Худжанд. – 1996. – С. 51-52.

[85]. Эшов, Б.Б. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия алюминиевых сплавов с цинком, кадмием, галлием и индием: автореф. дис... канд. хим. наук: 02.00.04 / Эшов Бахтиёр Бадалович. – Душанбе, 1998. – 25 с.

[86]. Ганиев, И.Н. Окисление двойных сплавов алюминия с некоторыми элементами второй группы периодической системы Д.И. Менделеева / И.Н. Ганиев, Л.Т. Джураева, Б.Б. Эшов // Известия РАН. Мет. – 1995. – № 2. – С. 38-42.

[87]. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 4. – С. 717-719.

[88]. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава Zn_5Al , легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан». – Душанбе, 2012. – С. 8-9.

[89]. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов Zn_5Al и $Zn_{55}Al$,

легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2012. – № 3 (48). – С. 92-97.

[90]. 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.

[91]. Алиханова, С.Д. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава Zn55Al / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Сб. мат. Межд. научно-практ. конф. посвящ. 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн З. Рази. Институт химии АН Республики Таджикистан.– Душанбе, 2015.– С. 64-66.

[92]. 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.

[93]. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного магнием, кислородом газовой фазы /Р.Н.Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 133-135.

[94]. Обидов, З.Р. Анодное поведение и окисление сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных барием / З.Р. Обидов // Известия СПбГТИ (ТУ). – 2015. – № 31 (57). – С. 51-54.

[95]. 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.

[96]. Дасоян, М.А. Технология электрохимических покрытий / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова.– Л.: Машиностроение, 1989.– 391 с.

[97]. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев.– М.: Химия, 1979.– 51 с.

[98]. Мальцев, М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов / М.В. Мальцев.– М.: Металлургия, 1970.– 364 с.

[99]. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; в 2 кн.– пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

[100]. Слэндер, С.Д. Коррозионная стойкость цинка / С.Д. Слэндер, У.К. Бойд; пер. с англ. – под. ред. Е.В. Проскуркина. – М.: Металлургия, 1976. – 200 с.

[101]. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С. Постников. – М.: Металлургия, 1976. – 301 с.

[102]. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Волков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 640 с.

[103]. Атрашкова, В.В. Осаждение цинк-молибденовых покрытий / В.В. Атрашкова, В.К. Атрашков, А.А. Герасименко // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – № 3. – С. 67–71.

[104]. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыксин; под ред. акад. Я.М. Колотыркина. – Л.: Химия, 1972. – 240 с.

[105]. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревин; под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

[106]. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

[107]. Обидов, З.Р. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Берлин: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. – 288 с.

[108]. Колотыркин, Я.М. Металл и коррозия / Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1985. – 88 с.

[109]. Ганиев, И.Н. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы: монография / И.Н. Ганиев, Т.М. Умарова, З.Р. Обидов. – Берлин: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2011. – 208 с.

[110]. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и

контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.

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

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

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

[114]. Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V., Valiev R.Z., Kogtenkova O.A., Baretzky B. // *Mat. Lett.* 2012. Vol. 84. P. 63–65.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>

[115]. Uesugi T., Takigawa Y., Kawasaki M., Higashi K. // *Lett. on mat.* 2015. N 5 (3). P. 269–275. <http://www.lettersonmaterials.com>

[116]. Maniram S.G., Satender D., Manoj Sh., Upadhyay N.C. // *IOSR Jour. of Mech. and Civil Eng.* 2013. Vol. 10. Issue 2. P. 39–42.
<http://www.iosrjournals.org>

[117]. Tuck C.D.S., Whitehead M.E., & Smallman R.E. // *Corr. Sci.* 1981. N 21(5). P. 333–352. doi:10.1016/0010-938x(81)90071-8

[118]. Baca R., Juárez G., Solache H., Andraca J., Martinez J., Garcia O., Kryshab T. and Peña-Sierra R. // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng.* 2010. (8) 012043. doi:10.1088/1757-899X/8/1/012043

[119]. Обидов, З.Р. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами: монография / З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев. – Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. – 334 с.

[120]. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд., 1986. – 200 с.

[121]. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1979. – 863 с.

[122]. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский и др. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

[1-А]. **Джобиров У.Р.** Анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного эрбием, в кислой среде / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Доклады НАН Таджикистана. – 2021. – Т. 64. – № 7-8. – С. 456-459.

[2-А]. **Джобиров У.Р.** Кинетика окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного иттрием / У.Р. Джобиров // Вестник Таджикского государственного педагогического университета. Серия естественных наук. – 2021. – № 3-4(11-12). – С. 322-326.

[3-А]. **Джобиров У.Р.** Окисление цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного эрбием, в твёрдом состоянии / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2021. – № 4 (185). – С. 66-71.

[4-А]. Hamroqul F. Effect of Neodymium and Erbium on the Kinetics Oxidation of $Zn_{0.5}Al$ Zinc Alloy, in Solid State / F. Hamroqul, **U.R. Jobirov**, Z.R. Obidov // Journal of Siberian Federal University. Engineering and Technologies. *Web of Science*. – 2022. – V. 15. – No. 5. – P. 561-568.

[5-А]. **Джобиров У.Р.** Кинетика окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного иттрием и празеодимом / У.Р. Джобиров, Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Узбекский химический журнал. *EBSCO*. – 2022. – № 3. – С. 9-14.

[6-А]. Хамрокул Ф. Кинетика окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного неодимом и эрбием / Ф. Хамрокул, **У.Р. Джобиров**, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник СПГУТД. Серия 1. Естественные и технические науки. – 2022. – № 3. – С. 126-130.

[7-А]. **Джобиров У.Р.** Повышение анодной устойчивости цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ к окислению легированием иттрием / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, П.Р. Иброхимов, З.Р. Обидов // UNIVERSUM – технические науки. *Crossref, Ulrichsweb*. – 2022. – № 3-1 (96). – С. 57-59.

[8-А]. **Джобиров У.Р.** Влияние добавок эрбия на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в щелочной среде / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат.,

хим., геол. и техн. наук. – 2022. – № 1 (186). – С. 93-97.

[9-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1079. Цинк-алюминиевый сплав / **У.Р. Джобиров**; заявитель и патентообладатель: У.Р. Джобиров, Фирузи Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов / № 2001388; заявл. 20.01.20, опубл. 15.04.20, бюл. 159, 2020. – 3 с.

[10-А]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 1081. Цинк-алюминиевый сплав / **У.Р. Джобиров**; заявитель и патентообладатель: У.Р. Джобиров, О.Н. Назаров, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов / № 2001388; заявл. 20.01.20, опубл. 15.04.20, бюл. 159, 2020. – 3 с.

[11-А]. **Джобиров У.Р.** Влияние скандия на анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислой среде / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Подготовка технических кадров в условиях индустриализации страны». Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни. – Душанбе. – 2020. – С. 13-14.

[12-А]. **Джобиров У.Р.** Анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного эрбием, в щелочной среде / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Амонова А.В. // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2020. – С. 109-110.

[13-А]. **Джобиров У.Р.** Окисление сплава $Zn_{0.5}Al$ с иттрием / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. III Межд. науч.-практ. конф. «Развитие химической науки и области их применения». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2021. – С. 74-78.

[14-А]. **Джобиров У.Р.** Анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного скандием, в щелочной среде / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы естественных наук». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2021. – С. 21-23.

[15-А]. **Джобиров У.Р.** Влияние иттрия на анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислой среде / У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Роль естественных, точных и математических наук в подготовке современных научных кадров, инженеров и преподавателей». Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни. – Душанбе. – 2021. – С. 206-207.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТИ
ШАҲОДАТНОМА		
Шаҳрваид	Ҷобиров У.Р.	
муаллифи ихтирои	<i>Хулаи руҳ-алюминий</i>	
Ба ихтироъ нахустипатенти	№ Т.Ҷ. 1079	лода шудааст.
Дорадан нахустипатент	Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Фирӯзи Ҳамроқул, Ғаниев И.Н., Раҳимов Ф.А., Олимов Н.С., Ширинов М.Ҷ, Обидов З.Р.	
Аввалияти ихтироъ	20.01.2020	
Таърихи рузи пешниҳоди ариза	20.01.2020	
Аризаи №	2001387	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	16 апрели с. 2020 ба қайд гирифта шуд	
Нахустипатент этибор дорад аз	20 январи	с. 2020 то 20 январи 2030 с.
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку тиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конулгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР		М. Исмоилзода

<p>ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН</p>		<p>ИДОРАИ ПАТЕНТӢ</p>
<h2 style="text-align: center;">ШАҲОДАТНОМА</h2>		
<p>Шахрванд</p>	<p>Ҷобиров У.Р.</p>	
<p>муаллифи ихтирои</p>	<p><i>Хулаи рух-алюминий</i></p>	
<p>Ба ихтироъ нахустпатенти</p>	<p>№ Т.Ҷ 1081</p>	<p>дода шудааст.</p>
<p>Дорандаи нахустпатент</p>	<p>Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни</p>	
<p>Сарзамин</p>	<p>Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>	
<p>Ҳаммуаллиф(он)</p>	<p>Назаров О.Н., Ҳақимов И.Б., Фирӯзи Ҳамрокул, Обидов З.Р., Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Амонова А.В., Ҷайлоев Ҷ.Х., Ширинов М.Ч., Раҳимов Ф.А.</p>	
<p>Аввалияти ихтироъ</p>	<p>20.01.2020</p>	
<p>Таърихи рузи пешниҳоди ариза</p>	<p>20.01.2020</p>	
<p>Аризаи №</p>	<p>2001388</p>	
<p>Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон</p>	<p>16 апрели с. 2020 ба қайд гирифта шуд</p>	
<p>Нахустпатент</p>	<p>этибор дорад аз 20 январи с. 2020 то 20 январи 2030 с.</p>	
<p style="text-align: center;">Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳукуку тиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуңгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад</p>		
<p>ДИРЕКТОР</p>		<p>М. Исмоилзода</p>

«Согласовано»

Директор Института технологии
и инновационного менеджмента
в городе Куляб



А.Н. Шоев
_____ 2022г.

«Утверждаю»

Главный инженер
ООО «Нокили ТАЛКО»
Кенджаев Х.Х.



_____ 2022г.

АКТ

**опытно-промышленного испытания «Цинк-алюминиевый сплав»
на основе патентов № TJ 1081 от 20.01.2020г. и № TJ 1116 от 10.04.2020г.**

Мы, нижеподписавшимся комиссия в составе: начальника технического отдела ООО «Нокили ТАЛКО» Олимова Ф.Х. с одной стороны и д.х.н., профессора Обидова З.Р. и старшего преподавателя Института технологии и инновационного менеджмента в городе Куляб Хакимова И.Б., докторантов (PhD) Института химии им. В.И. Никитина НАНТ Джобирова У.Р., Фирузи Хамрокул и Сироджидинова М.Э. составили настоящий акт о том, что в период январь-март месяцев 2022г. проводили испытания изобретённых новых цинк-алюминиевых сплавов в качестве защитных покрытий стали от коррозии на предмет их пригодности как оцинкованно-алюминизированный сталь для изготовления кабельных лотков различного типа, используемого для монтажа и прокладки кабельно-проводниковой продукции.

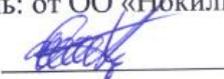
По результатам испытаний было установлено, что равномерное покрытие стальной кабельных лотков с плотным слоем цинк-алюминиевого сплава защищает кабельные лотки различного типа от коррозии и увеличивает продолжительность их срока службы до 10 лет по сравнению с оцинкованной стали. Преимуществом оцинкованно-алюминизированной стали как кабельного лотка является хорошая антикоррозионная защита, свето- и жароотражаемость, а также визуальная и влагоустойчивость и через

многие годы. Для экологического класса С1-С3 гарантия 20 лет, а для экологического класса С4 гарантия 10 лет.

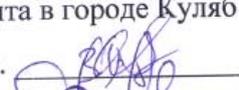
Разработанные изделия, выполненные из оцинкованно-алюминизированной стали применяются для прокладки кабельных линий в зданиях жилого, коммерческого и промышленного назначения, что обеспечивает изделиям антикоррозионную стойкость, длительный срок эксплуатации и высокие прочностные характеристики всей кабельной трассы.

При расчёте технико-экономических показателей выявлено, что экономический эффект от использования данных изобретений в качестве защитных покрытий на стальных изделиях из кабельных лотков различного типа составляет 9.4\$ (12 сомони 70 дирам) на 1м² защищаемой поверхности.

Представитель: от ОО «Нокили ТАЛКО»

Олимов Ф.Х. 

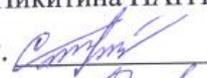
Представители: от Института
технологии и инновационного
менеджмента в городе Куляб

Обидов З.Р. 

Хакимов И.Б. 

от Института химии имени

В.И. Никитина НАНТ

Джобиров У.Р. 

Фирузи Хамрокул 

Сироджидинов М.Э. 

Заверю
Назальник
Шокиров 

