

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

На правах рукописи

УДК 620.197:669.017

ФИРУЗИ ХАМРОКУЛ

**АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ
СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО
ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора философии (PhD) – доктор 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. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ Zn-Al СПЛАВОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ (обзор литературы) | 12 |
| 1.1. Структурообразование сплавов в системах Zn-Al, Al-Zn-Ce (Pr, Nd) и характеристики оксидных фаз | 12 |
| 1.2. Анодное поведение легированных Zn-Al сплавов в различных средах | 21 |
| 1.3. Окисление легированных Zn-Al сплавов в твердом и жидком состояниях | 27 |
| 1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования | 32 |
| ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ПРИБОРЫ И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ, МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ | 35 |
| 2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов | 35 |
| 2.2. Методы исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов | 39 |
| 2.3. Методы исследования кинетики окисления твердых сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления | 42 |
| ГЛАВА 3. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn_{0.5}Al, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ, В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ | 45 |
| 3.1. Анодное поведение сплава Zn _{0.5} Al, легированного церием, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH | 45 |
| 3.2. Анодное поведение сплава Zn _{0.5} Al, легированного празеодимом, в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH | 54 |
| 3.3. Анодное поведение сплава Zn _{0.5} Al, легированного неодимом, | |

| | |
|--|------------|
| в коррозионно-активных средах HCl, NaCl и NaOH | 63 |
| 3.4. Обсуждение результатов | 72 |
| ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn_{0.5}Al, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ | 79 |
| 4.1. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn _{0.5} Al, легированного церием | 79 |
| 4.2. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn _{0.5} Al, легированного празеодимом | 86 |
| 4.3. Кинетика высокотемпературного окисления сплава Zn _{0.5} Al, легированного неодимом | 92 |
| 4.4. Обсуждение результатов | 98 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 103 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ | 105 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ | 121 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Современное машиностроение, авиакосмическая техника, электроника и вычислительная техника, радиотехника и атомная энергетика требуют создания все более совершенных материалов, обладающих широким диапазоном специальных эксплуатационных свойств. Среди этих материалов ведущую роль играют неорганические материалы различного класса – металлические, оксидные, композиционные и различного функционального назначения. Особенно интенсивно развивается металловедение в последние десятилетия.

Вопросы защиты от коррозии конструкций, сооружений и изделий из углеродистых сталей и чугунов являются ключевыми в современном материаловедении и имеют огромное значение для металлургической, машиностроительной, приборостроительной, химической и строительной промышленности.

Для интенсификации и совершенствования технологических процессов, осуществления новых технологических схем на основе последних достижений науки и техники, создания новых конструкций высокопроизводительных машин и аппаратов требуется разнообразный ассортимент химически стойких, жаропрочных и жаростойких материалов [1-4]. Эти материалы должны обладать высокой механической прочностью и пригодных для работы в широком диапазоне давлений и температур в условиях воздействия разнообразных агрессивных коррозионных сред.

В современной технике широко используются высокотемпературные материалы, которые отличаются большим сопротивлением к окислению, прочностью при растяжении и т.д. Эти и другие требования должны учитываться при металловедческих и металлургических исследованиях сплавных защитных покрытий. В то время как созданные жаропрочные и жаростойкие сплавы не имеют большого сопротивления к окислению, но обладают другие важные технологические характеристики [1-4].

Степень изученности научной темы. В настоящее время таджикская и зарубежная литература обогатилась рядом ценных монографий и статей, посвященных отдельным группам легированных металлических сплавов. Рассмотрены атомная и электронная структура металлов и фаз металлических сплавов, феноменология и атомные механизмы фазовых превращений, а также теории диффузии и роль атомной структуры, дефектов решетки и микроструктуры в явлениях диффузии. Приведен в основном оригинальный экспериментальный и теоретический материал о коррозионном взаимодействии конструкционных сплавов с коррозионными средами. Описана кинетика их взаимодействия. Изложены основные принципы легирования сплавов в целях снижения их скорости растворения в коррозионно-активных средах. Особое внимание уделено закономерностям возникновения кристаллических структур и микроструктур. В числе рассматриваемых фаз находятся металлические соединения с замечательными физико-химическими, теплофизическими, механическими, коррозионно-электрохимическими и технологическими свойствами. Основная часть работы посвящена коррозионному поведению металлических материалов в различных коррозионно-активных средах. Для каждой коррозионной среды дается характеристика коррозионного поведения материалов и область их применения. Довольно широкий охват коррозионных сред, металлических сплавов, условий их эксплуатации и областей применения в сочетании с изложением основных закономерностей коррозионных процессов позволит специалистам сделать правильный выбор сплава как защитного покрытия при создании новой техники.

Современная техника предъявляет возрастающие требования к качеству и свойствам металлических сплавов, а также надежности изготавливаемых из них механизмов. Непрерывно создаются новые композиции сплавов, разрабатываются новые и совершенствуются существующие технологические режимы, обеспечивающие получение заданных свойств. Эти сплавы должны обладать высоким сопротивлением

окислению и защищать вышеуказанных изделий от коррозии. На сегодняшнее время стали широко применять Zn-Al сплавов в качестве защитных покрытий углеродистой стали [5-25].

Идеальных конструкционных или сверхматериалов нет, поэтому основной задачей исследователей является проведение лабораторных испытаний для нахождения перспективных материалов, а затем исследований их коррозионной стойкости в экспериментальных условиях для определения количественных изменений перечисленных свойств этих материалов во времени. Полученные в результате проведения очень трудоемких испытаний и исследований количественные данные позволяют отобрать из перспективных материалов лучшие, свойства которых обеспечивают работоспособность деталей и изделий в различных условиях. Такая работа значительно снижает технический риск применения рекомендованных материалов в эксплуатируемых целях, хотя и не устраняет его полностью. Только в результате опыта промышленной эксплуатации можно полностью определить надежность разработанных материалов.

В данном исследовании уделено внимание, чтобы разработать новые коррозионностойкие анодные сплавы цинка с алюминием и редкоземельными металлами цериевой подгруппы как защитным покрытием изделий и конструкций из углеродистых сталей. Для этого необходимо проведения комплексного исследования анодного поведения и окисления сплавов в коррозионно-активных средах.

Связь исследования с научными программами. Диссертационная работа способствует решению четвертой 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 изучении анодного поведения и окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом и разработке оптимального состава сплавов как анодных защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости углеродистых стальных конструкций, изделий и сооружений.

Задачи исследования:

- изучение химического состава, микроструктуры и анодного поведения сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом;
- исследование анодного поведения сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом в кислой, нейтральной и щелочной средах при различных значениях pH;
- изучение кинетики окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием церия, празеодима и неодима, в твёрдом состоянии;
- изучение фазового состава продуктов высокотемпературного окисления сплавов и их роли в механизме анодного окисления;
- изучение особенности оптимизация состава сплава посредством исследования его различные свойства;
- определение области применения разработанных новых сплавов как защитных покрытий в противокоррозионной практике.

Объектом исследования являлся гранулированный цинк (Ц0, х.ч.), алюминий (А7, тех.ч.), церий (Це ЭО, х.ч.), празеодим (ПрМ-1, х.ч.), неодим (НМ1, х.ч.) и лигатуры алюминия с церием (AlCe10), празеодимом (AlPr10) и неодимом (AlNd10) (по мас.%).

Предметом исследования является изучение влияния элементов подгруппы церия на анодное поведение и окисление сплава $Zn_{0.5}Al$ в различных агрессивных 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 сплава $Zn_{0.5}Al$ с церием, празеодимом и неодимом различной концентрации; исследование анодного поведения легированных тройных сплавов в различных коррозионно-активных средах; изучение влияния добавок церия, празеодима и неодима на кинетику окисления сплава $Zn_{0.5}Al$; исследование микроструктуры и продуктов коррозии при высокотемпературном окислении тройных сплавов систем $Zn_{0.5}Al-Ce(Pr, Nd)$.

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 25 лет).

Изучение влияния церия, празеодима и неодима на анодное поведение и окисление сплава $Zn_{0.5}Al$ выполнено с использованием оборудования SEM (AIS2100); импульсного потенциостата ПИ-50.1.1; микроскопа LEITS ERGOLUX AMC; термогравиметрические весы; прибора ДРОН-2.0.

Научная новизна исследований:

- установлено закономерности в изменении коррозионных и электрохимических характеристиках сплавов систем $Zn_{0.5}Al-Ce$, $Zn_{0.5}Al-Pr$ и $Zn_{0.5}Al-Nd$ в коррозионно-активных средах;
- показано смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации указанных сплавов в положительную область значений;
- определено влияние легирующих добавок (Ce, Pr, Nd) на микроструктуру и анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$;
- установлено закономерности в изменении кинетических и энергетических характеристиках окисляемости твердых сплавов систем $Zn_{0.5}Al-Ce$, $Zn_{0.5}Al-Pr$ и $Zn_{0.5}Al-Nd$ в атмосфере воздуха;
- определено фазовые составляющие продуктов высокотемпературного

окисления сплавов и их роли в механизме анодного окисления;

- показано повышение анодной устойчивости сплава $Zn_{0.5}Al$ легированием церием, празеодимом и неодимом в агрессивных средах.

Теоретические основы исследования заключается в установлении наиболее особо важные доказательные теоретические аспекты и закономерности изменения структуры, анодных характеристик, кинетических и энергетических параметров, анодной стойкости к высокотемпературному окислению и скорости коррозии сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием элементов подгруппы церия.

Практическая значимость исследования:

- синтезированы новых тройных сплавов $Zn_{0.5}Al-Ce$, $Zn_{0.5}Al-Pr$ и $Zn_{0.5}Al-Nd$, содержащих различные добавки редкоземельного металла;
- установлены оптимальные концентрации (по 0.01?0.1 мас.%) элементов подгруппы церия в сплаве $Zn_{0.5}Al$, отличающиеся высокой коррозионной стойкостью;
- оптимальные составы новых синтезированных сплавов защищены 2 малыми патентами Республики Таджикистан (№ TJ 1079, 1081);
- равномерное покрытие стальной кабельных лотков с плотным слоем легированных $Zn-Al$ сплавов приняты для внедрения на предприятии ООО «Нокили ТАлКо» г.Душанбе. Экономический эффект от использования защитного покрытия составляет 27 долларов США на 1 м^2 защищаемой поверхности изделий.

Положения, выносимые на защиту:

- опытные результаты микроструктурного и рентгеноспектрального анализов сплавов систем $Zn_{0.5}Al-Ce(Pr, Nd)$;
- экспериментальные результаты исследования анодного поведения тройных сплавов $Zn_{0.5}Al-Ce$, $Zn_{0.5}Al-Pr$ и $Zn_{0.5}Al-Nd$ в коррозионно-активных средах HCl , $NaCl$ и $NaOH$;
- экспериментальные результаты исследования кинетики окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом;

- опытные результаты физико-химического анализа продуктов окисления легированных тройных сплавов.

Степень достоверности результатов. Комплексные проведенные экспериментальные исследования по изучению анодного поведения и окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ с церием, празеодимом и неодимом и установление возможности повышения их анодной устойчивости в коррозионно-активных средах обоснованы и достоверны. Результаты исследований обсуждались на научных конференциях и публиковались в ведущих 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, 2, 3, 4 и 9. Разработанные сплавы на основе $Zn_{0.5}Al$ с добавками элементов подгруппы церия, вследствие изучения их анодного поведения и окисления в условиях экспериментальных исследований, целесообразно проявляют существенные эксплуатационные свойства при опытно-промышленном испытании на предмет анодных защитных покрытий стальных изделий.

Личный вклад соискателя состоит в формулировке цели и задачи исследования, сборе и анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов по изучению различных свойств сплавов цинка с алюминием и элементов подгруппы церия 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 (РТСУ) (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». РТСУ (Душанбе, 2021г.).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы 8 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК и 5 статей в материалах международных и республиканских конференций. Получено 2 малых патента Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общая характеристика работы, четырех глав, заключение, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 124 страницах компьютерного набора, включая 37 таблицы, 41 рисунков и 122 библиографических наименований.

ГЛАВА 1. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ Zn-Al СПЛАВОВ И ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

(обзор литературы)

1.1. Структурообразование сплавов в системах Zn-Al, Al-Zn-Ce(Pr, Nd) и характеристики оксидных фаз

Система Zn-Al. Диаграмме состояния этой системы посвящено большое число исследований, осуществленных методами физико-химического эксперимента. Выполнение этих работ обусловлены не только высокой технической ценностью различных составов сплавов, построенных на основании системы Zn-Al, но и необыкновенным ходом кривой солидуса этой системы в области сплавов с содержанием цинка 60–72%. Это необыкновенный ход кривой приписывался наличию в системе перитектической реакции [26]. Однако исследованиями последних лет доказано об отсутствие в системе Zn-Al перитектической реакции. Эти исследования выполнены способами микроскопического анализа, дифференциальной записи кривых охлаждения и нагревания, измерения электросопротивления и неизменной кристаллической решетки исследуемого сплава при разных температурах [27-31].

При внедрении цинка в твердом растворе алюминия наблюдается сжимаемости его кристаллической решетки. Так, при внедрении 1% цинка в алюминиевом твердом растворе снижается его кристаллической решетки от $6.05 \cdot 10^4$ до $6.80 \cdot 10^4$ кХ. Со временем цинк вызывает более значительное снижение постоянной решетки алюминия, характеризующих изменение параметров решетки образцов различного состава сплавов [27, 31].

В изученной системе Zn-Al показано эвтектоидное и эвтектическое превращение (рис. 1.1). Температурная зависимость растворимости Zn в Al (%):

| | | | | | | | | | | |
|-----------------|------|-----|------|------|------|------|------|-------|------|------|
| Температура, °С | 77 | 127 | 177 | 227 | 275 | 327 | 340 | 351.2 | 340 | 443 |
| % (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 |

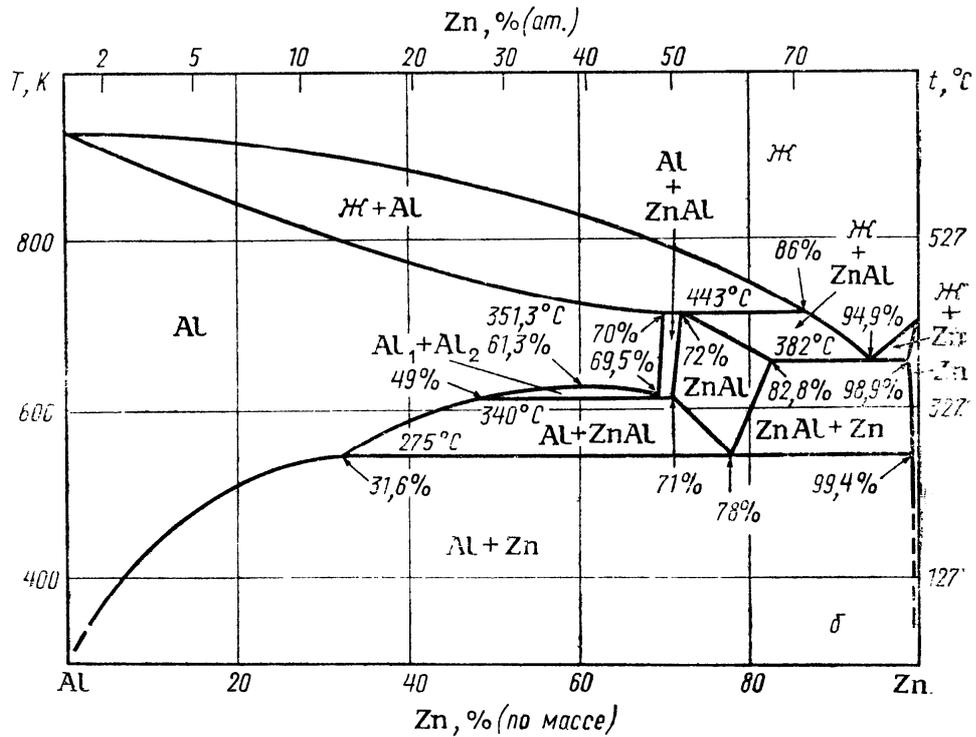


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы Al-Zn [31]

При построении этой диаграммы исследователем учтены также результаты их работы по дополнительной проверке положения линии солидуса методом микроскопического анализа и границ существования различных фаз (методами термического, микроскопического и рентгеновского анализов и методом измерения электросопротивления) [31].

Из диаграммы состояния следует, что алюминий и цинк обладают взаимной растворимостью в твёрдом состоянии, существенной для сплавов, богатых алюминием, и крайне ограниченной для сплавов, богатых цинком. Максимальное содержание цинка в алюминиевом твердом растворе (β -фазе) отвечает эвтектической температуре (381°) и составляет 82.8%. С понижением температуры растворимость цинка в алюминии резко уменьшается и при 200° составляет 12.4%, при 125° – 5.6%, а при 20° – не более 2%. Такой характер изменения растворимости цинка в алюминии с температурой подтвердили измерения микротвердости сплавов, закаленных при различных температурах. В этих исследованиях растворимость цинка в алюминии при 200° была определена равной 12%, а при 20° – 2% [31].

Система $ZnO-Al_2O_3$. Шпинель $ZnAl_2O_4$ занимает особое место в производстве различных изделий и является ценный продукт в металлургии [32]. Данные о кристаллохимии и фазового равновесия подтверждают об образование простых и сложных оксидов в зависимости от состава и температуры (табл. 1.1, рис. 1.2) [33].

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 | Оптический знак | Цвет | Спайность | Погасание |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|-------|-------|--------------|------------------|-----------------|---------|-----------|-----------|
| ZnO | 5.53 - 5.7 | Призмы гексагональные | 2.02 | 2.00 | 0 | 0.016 | + | Красный | 120 | Прямое |
| $ZnO \cdot Al_2O_3$ | 4.58 | Кубическая система, октаэдры | 1.80 | - | - | - | - | - | (III) | - |

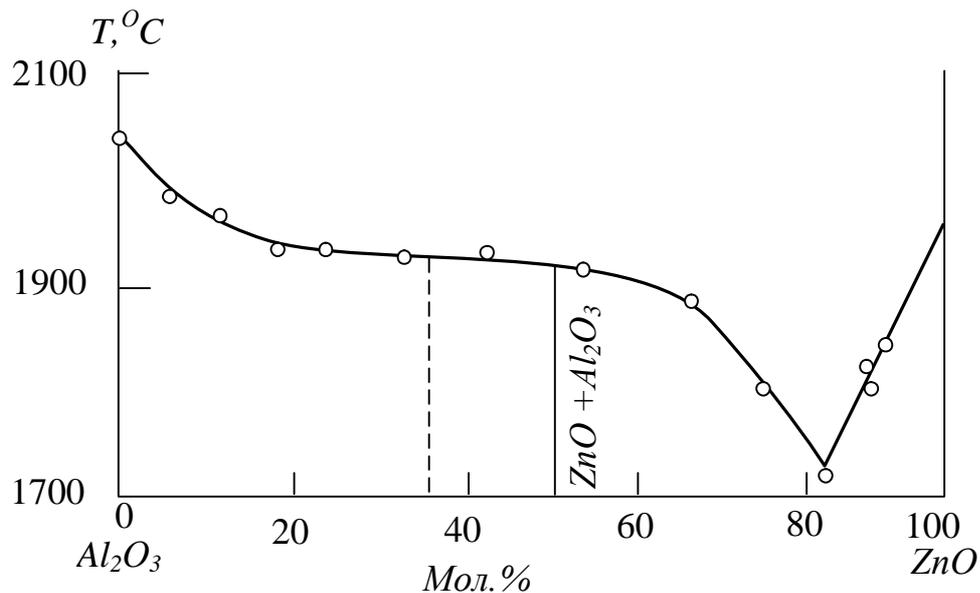


Рисунок 1.2 – Фазовые равновесия в системе $ZnO-Al_2O_3$ [33]

При температуре испытания со временем в диапазоне 750?1200°C шпинель распадается на $4ZnO \cdot 11Al_2O_3$ (структура – ГЦК), $6ZnO \cdot 94Al_2O_3$ (моноклинная структура), $Al_2O_3:ZnO >99$ (моноклинная сингония) [33].

Система Al-Zn-Ce. В этой системе образуется соединение Al_2Zn_2Ce , имеющее структуру аналогичную структуре соединения $CeGa_2Al_2$. Рентгенограмма фазы проиндцирована, фаза обладает тетрагональной решеткой. В равновесии будут находиться алюминий, цинк, двойные интерметаллиды и соединение Al_2Zn_2Ce [34].

График поверхности ликвидуса тройной системы Al-Zn- Al_2Ce построен по результатам физико-химических и дифференциально-термических исследований. Исследованы фазовые равновесия и политермические сечения в тройной системе Al-Zn- Al_2Ce . Тройная система триангулируется на вторичные системы (табл. 1.2) [34].

Соединение Al- Al_2Zn_2Ce -Zn ограничено тремя двойными системами. Эти системы характеризуются простыми эвтектическими типами. Линии моновариантных превращений e и E отвечают ими соответствующими эвтектическими равновесиями. Нонвариантные равновесия в тройной системе обобщены в табл. 1.2 [34].

Таблица 1.2 – Характеристики нонвариантных равновесий сплавов системы Al-Zn- Al_2Ce [34]

| Нонвариантная точка | Равновесия | Концентрация компонентов, ат.% | | | Температура равновесия, К |
|---------------------|---|--------------------------------|------|------|---------------------------|
| | | Al | Zn | Ce | |
| e_1 | $L = Zn + Al$ | 11.3 | 88.7 | - | 654 |
| e_2 | $L = Al_{11}Ce_3 + Al$ | 97.5 | - | 2.5 | 910 |
| e_3 | $L = Al_2Zn_2Ce + Al$ | 77.5 | 15.5 | 7.0 | 663 |
| e_4 | $L = Al_2Zn_2Ce + Al_2Ce$ | 41.0 | 38.3 | 20.7 | 648 |
| e_5 | $L = Zn + Al_2Zn_2Ce$ | 1.5 | 97.7 | 0.8 | 648 |
| E_1 | $L = Al_2Zn_2Ce + Al_{11}Ce_3 + Al$ | 74.0 | 16.0 | 10.0 | 653 |
| E_3 | $L = Zn + Al_2Zn_2Ce + Al$ | 12.8 | 86.0 | 1.2 | 633 |
| p_1 | $L = Zn + Al_2Zn_2Ce + Al$ | 12.8 | 86.0 | 1.2 | 633 |
| P_1 | $L + Al_2Ce = Al_{11}Ce_3 + Al_2Zn_2Ce$ | 67.5 | 20.0 | 12.5 | 683 |

Система $Ce_2O_3-Al_2O_3$. Фазовые равновесия в этой системе показывает о существовании двух соединений $CeAlO_3$ и $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$ (рис. 1.3) [33].

В работе [33] сообщается об устойчивости алюминаты церия в восстановительной атмосфере. CeO_2 химически не взаимодействует с Al_2O_3 . Однако при прокаливании их смесей выше 1600° получается $Ce_2O_3 \cdot 11Al_2O_3$.

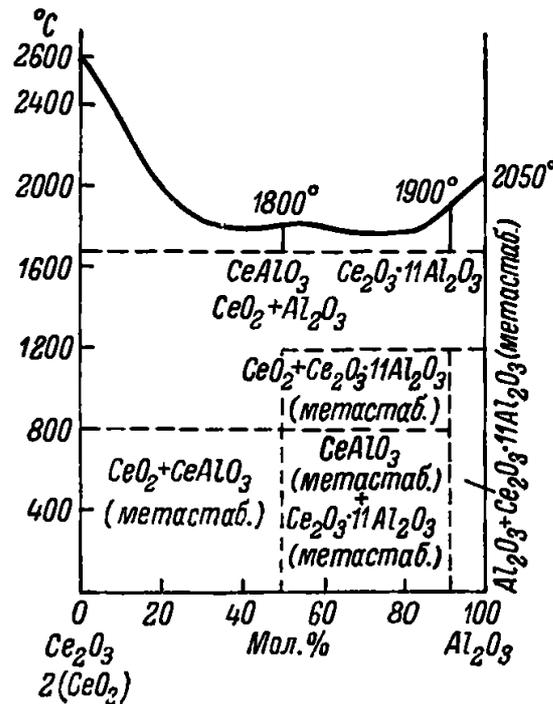


Рисунок 1.3 – Фазовые равновесия в системе $Ce_2O_3-Al_2O_3$ в атмосфере воздуха [33]

Соединение Al_4Ce имеет структуру типа Al_4Ba , с объемноцентрированной тетрагональной решеткой, постоянные которой равны: $a = 4.365$ и $c = 10.096$ кХ. Соединение Al_2Ce обладает структуру типа $MgCu_2$ с кубической гранецентрированной решеткой. Постоянная кристаллической решетки этого соединения равна 8.04 кХ [33].

Вследствие весьма ограниченной растворимости церия в твердом алюминии в структуре сплавов даже с небольшим содержанием церия присутствуют включения твердого и хрупкого соединения Al_4Ce . Этим и обусловлено повышение предела прочности при растяжении, твердости, сопротивления ползучести и предела усталости, а также стойкости при их легировании третьим и четверным элементом [33].

Система Al-Zn-Pr. В этой системе образуется фаза Al_2Zn_2Pr , имеющая структуру аналогичную структуре фазы $CeGa_2Al_2$. Рентгенограмма фазы проиндцирована физико-химическими анализами. Структура представляет собой тетрагональную решетку. В тройной системе Al-Zn-Pr обнаружен ряд квазибинарных разрезов, например $Al_2Zn_2Pr-Al_2Pr$ и т.д. (табл. 1.3) [34, 35].

Система Al- Al_2Zn_2Pr - Al_2Pr обладает две трехфазные эвтектики e_4 и e_5 , одна трехфазная перитектика p_1 , одна четырехфазная эвтектика P_1 и одна четырехфазная эвтектика E_1 . Температуры эксперимента при равновесии соединений устанавливались от 643 до 1513⁰. Содержания компонентов (ат.%) в тройном сплаве составляет различной концентрации. Фазовые равновесия в инвариантных точках различные (табл. 1.3) [34].

Таблица 1.3 – Характеристики инвариантных равновесий сплавов системы Al-Zn- Al_2Pr [34]

| Инвариантная точка | Равновесия | Концентрация компонентов, ат.% | | | Температура равновесия, К |
|--------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|---------------------------|
| | | Al | Zn | Pr | |
| e_1 | $L = Zn+Al$ | 11.3 | 88.7 | - | 654 |
| e_2 | $L = Al+Al_4Pr$ | 97.5 | - | 2.5 | 927 |
| e_3 | $L = Zn+Al_2Zn_2Pr$ | 2.4 | 96.4 | 1.2 | 643 |
| e_4 | $L = Al_2Zn_2Pr+Al$ | 74.6 | 17.0 | 8.4 | 673 |
| e_5 | $L = Al_2Zn_2Pr+Al_2Pr$ | 41.5 | 38.0 | 20.5 | 698 |
| p_1 | $L + Al_2Pr = Al_4Pr$ | 81.0 | - | 19.0 | 1513 |
| P_1 | $L+Al_2Pr = Al_4Pr+PrAl_2Zn_2$ | 63.0 | 24.0 | 14.0 | 668 |
| E_1 | $L = Al_2Zn_2Pr+Al_2Pr+Al$ | 72.5 | 17.5 | 10.0 | 648 |
| E_2 | $L = Zn+Al_2Zn_2Pr+Al$ | 9.7 | 89.0 | 1.3 | 633 |

Система $Pr_2O_3-Al_2O_3$. График фазовых соотношений в этой системе схематически построен при условии, что исходным материалом был соответствующий соосажденный гель (рис. 1.4) [33].

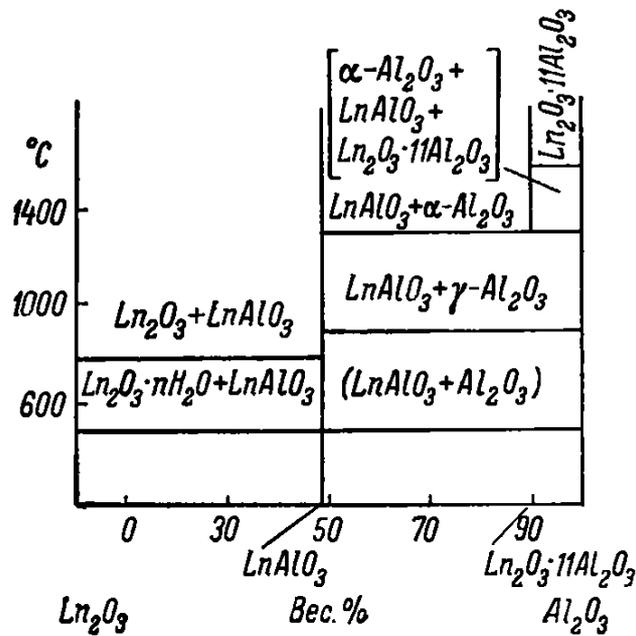


Рисунок 1.4 – Фазовые соотношения в системах $\text{La}_2\text{O}_3(\text{Pr}_2\text{O}_3, \text{Nd}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$, при изучении твердофазовых реакций [33]

В этой системе найдены две соединения $\text{Pr}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, PrAlO_3 . Показано наличие твердых растворов между PrO_2 и PrO_3 , получаемых действием Al_2O_3 на смесь окислов празеодима ($\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$) или PrO_2 при 550° . В общей формуле этих твердых растворов x изменяется от 0 до 0.33, замещение происходит по схеме $3\text{Pr}^{3+} = 2\text{Pr}^{4+} + \text{Me}^+$. Соединение MePrO_2 , так же как и твердый раствор, имеет структуру типа $a\text{-NaFeO}_2$. В этом случае вполне вероятно образование непрерывной серии твердых растворов, например между KPrO_2 и K_2PO_3 [33].

Система Al-Zn-Nd. График фазового равновесия в тройной системе Al-Zn-Nd построен в концентрационном диапазоне при различных температурах. В этой системе существует соединение $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Nd}$, имеющее структуру аналогичную структуре фазы CeGa_2Al_2 . Рентгенограмма структуры проиндцирована рентгенофазовыми анализами. Структура представляет собой тетрагональную решетку. В равновесии с тройным химическим соединением $\text{Al}_2\text{Zn}_2\text{Nd}$ будут находиться двойные системы Al-Zn и Zn-Nd. Нонвариантные равновесия в изученной тройной системе охарактеризованы в табл. 1.4 [34].

Таблица 1.4 – Характеристики неинвариантных равновесий сплавов системы Al-Zn-Al₂Nd [34]

| Неинвариантная точка | Равновесия | Концентрация компонентов, ат. % | | | Температура равновесия, К |
|----------------------|--|---------------------------------|------|------|---------------------------|
| | | Al | Zn | Nd | |
| e ₁ | L = Zn+Al | 11.3 | 88.7 | - | 654 |
| e ₂ | L = Al+Al ₄ Nd | 94.0 | - | 6.0 | 910 |
| e ₃ | L = Zn+Al ₂ Zn ₂ Nd | 3.2 | 95.2 | 1.6 | 633 |
| e ₄ | L = Al ₂ Zn ₂ Nd+Al | 72.5 | 18.5 | 9.0 | 673 |
| e ₅ | L = Al ₂ Zn ₂ Nd+Al ₂ Nd | 41.7 | 37.0 | 21.3 | 693 |
| p ₁ | L+Al ₂ Nd = Al ₄ Nd | 81.0 | - | 19.0 | 1510 |
| P ₁ | L+Al ₂ Nd=Al ₄ Nd+Al ₂ Zn ₂ Nd | 60.6 | 25.4 | 14.0 | 683 |
| E ₁ | L = Al ₂ Zn ₂ Nd+Al ₂ Nd+Al | 70.0 | 19.0 | 11.0 | 643 |
| E ₂ | L = Zn+Al ₂ Zn ₂ Nd+Al | 9.0 | 89.5 | 1.5 | 623 |

Трехфазная эвтектическая точка e₁, лежащая на линии e₁E₂ моновариантного равновесия, в которой пересекается линии E₂ четырехфазного равновесия, заканчивается в точке кристаллизации сплавов при постоянной температуре. Линия пересечения областей системы характеризует моновариантное равновесие двух фаз e₁E₂e₄E₁e₂Al, e₁E₂e₃Zn и интерметаллида e₃E₂e₄E₁P₁e₅NdAl₂Zn₂ (табл. 1.4) [34].

Система Nd₂O₃-Al₂O₃. Может иметь значение в радиокерамической и полупроводниковой технике. В этой системе обнаружено два химических соединения: Nd₂O₃·Al₂O₃ и Nd₂O₃·11Al₂O₃ (рис. 1.5).

Инвариантные точки обобщены в табл. 1.5. Процесс образования Nd₂O₃·11Al₂O₃ является ступенчатым: в качестве промежуточной фазы образуется Nd₂O₃·11Al₂O₃. Оксиды шпинели Nd₂O₃·11Al₂O₃ образуются при 1600-1650° [33].

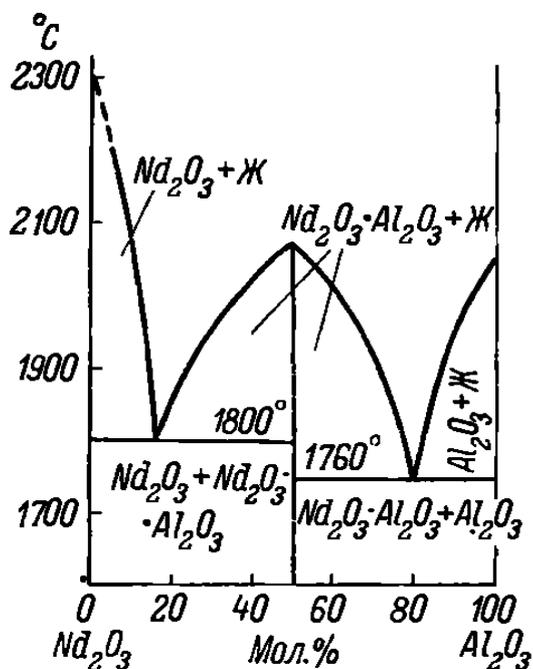


Рисунок 1.5 – Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]

Таблица 1.5 – Инвариантные точки в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ [33]

| Точка | Фазы | Процесс | Состав, мол.% | | Температура, $^{\circ}\text{C}$ |
|-------|--|---------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| | | | Nd_2O_3 | Al_2O_3 | |
| 1 | $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 +$ жидкость | эвтектика | 85 | 15 | 1860 |
| 2 | $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 +$ жидкость | конгруэнтное плавление | 50 | 50 | 2070 |
| 3 | $\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 +$ жидкость | эвтектика | 20 | 80 | 1750 |

Показано, что высокотемпературная модификация неодима кристаллизуется в объемноцентрированной кубической модификации, а $\beta\text{-Nd}$ образует сплошные серии твердых растворов [33].

Таким образом, почти все чистые редкоземельные металлы при высоких температурах претерпевают в твердом состоянии аллотропические превращения: $\alpha\text{-La} \rightarrow \beta\text{-La} \rightarrow \gamma\text{-La}$ и обратное $\beta \rightarrow \alpha$ [33].

1.2. Анодное поведение легированных Zn-Al сплавов в различных средах

Цинковые покрытия растворяется как в сильноокислых, так и в сильнощелочных растворах электролитов. В средней области значений рН ZnO или Zn(OH)₂ трудно растворимы и образуют защитные покровные слои. Как известно, в агрессивных растворах со средними значениями рН цинкового покрытия обладает очень высокой коррозионной стойкостью, чем обусловлено его широкое применение для изготовления покрытий на железе и сталях. Область рН с высокой устойчивостью оказывается существенно шире и фактически образующийся защитный слой состоит обычно не из чистого окисла цинка, а из основных карбонатов и других подобных солей. В отличие от железа, никеля и хрома коррозионная защита обеспечивается не электропроводящей пассивной окисной пленкой, а соевым защитным слоем, который является изолятором. В сохранившихся сквозных порах происходит активная коррозия цинка, причем можно предположить, что активная кислотная коррозия чистого цинка протекает относительно медленно вследствие очень высокого перенапряжения водорода. В щелочных растворах для цинкового покрытия характерна поляризационная кривая, типичная для пассивирующего металлического покрытия, однако плотность тока в пассивном состоянии настолько велика, что говорить о пассивности на практике не приходится [36].

Наряду с применением промышленных цинковых покрытий на сегодняшнем времени интенсивно разрабатывают легированные покрытия с участием третьего элемента, как кобальт, никель и др., которые по противокоррозионным, технологическим и эксплуатационным свойствам значительно превосходят цинковые покрытия [1, 2].

При анодном растворении легированных цинковых сплавов сначала растворяется электроотрицательный элемент. В обоих случаях, при контакте анодов с электролитом, на поверхности электроположительного металлоизделия выделяется электроотрицательный элемент [1, 2].

На практике коррозия, вызванная неравномерной аэрацией, в основном поражает углеродистые стальные конструкции, работающие в различных растворах электролитов. Особенно отчетливо она проявляется на конструкциях и сооружениях, частично погруженных в раствор или частично залитых им, при отсутствии перемешивания, перетока и т.п. (например, емкостная аппаратура, водяные затворы газгольдеров, цистерны и т.д.). При этом коррозии всегда подвергаются в первую очередь участки, несколько удаленные от ватерлинии, а часть поверхности, непосредственно прилегающая к ватерлинии (т.е. в местах наибольшего доступа кислорода), совершенно не затрагивается коррозией [1-4]. Например, коррозия стального бака, не полностью залитого водой, вначале будет протекать на наиболее удаленных от поверхности воды участках, а затем постепенно развивается коррозия в различных зонах. У самой ватерлинии остается участок, не затронутый коррозией. Именно поэтому в подобных конструкциях наиболее уязвимыми местами являются дно и зона у дна – здесь раньше всего наблюдается течь.

В производственной практике доказано, что горячецинковые покрытия занимают второе место по объёму производства. Поэтому от правильного выбора материалов для изготовления изделий, машин и аппаратов, применения эффективных методов защиты от коррозии, правильного монтажа и умелой эксплуатации оборудования существенно зависят производительность труда и качество продукции отраслевых заводов [1-4].

Ввиду различия свойств материалов и большого разнообразия агрессивных сред в производствах выбор материала для изготовления изделий и конструкций и метода защиты оборудования и изделия от коррозии может быть правильно сделан только при знании причин коррозии, свойств материалов и их поведения в различных агрессивных средах. Так, приходится иметь дело с коррозией металлических сплавов в хлоридсодержащих электролитах, когда коррозионный процесс обусловлен действием хлорид-ионов, то есть с электрохимической коррозией [1-4].

В мировой практике все большее распространение получают процессы цинкования различных деталей, особенно стальных изделий в легированном расплаве цинка. Следовательно, введение в расплав цинка легирующих элементов – ответственная операция. Выбор способа легирования обусловлен конкретными условиями производства. Обычно легирование проводят двумя способами: введением в расплав цинка легирующих добавок в виде соответствующих металлов или предварительно приготовленных лигатур на основе цинка или алюминия. Более удобен первый способ, так как не требует приготовления специальных лигатур. Однако введение в расплав цинка металлов в виде слитков или листов связано с дополнительными операциями и требует длительного времени для их растворения. Возможно прямое введение металлического магния в расплав цинка, в связи с достаточно большой скоростью его растворения. Например, чушка металлического магния массой 7–9 кг растворяется в расплаве цинка за 15–20 мин [1, 2].

При потенциостатических или потенциодинамических исследованиях картина существенно усложняется вследствие образования первичного пористого слоя $Zn(OH)_2$. В зависимости от условий опыта этот слой либо остается и после пассивации в результате образования плотного слоя ZnO , либо он исчезает и тогда глазом видна черная пассивная пленка [36].

Изучению анодного поведения легированного вторым и третьим компонентом цинкового сплава в коррозионных средах посвящены многочисленные исследования [37-64]. Показано сравнение полученных результатов на различные свойства сплавов в различных коррозионных средах. Введение добавок бериллия [38-43], магния [44-48], кальция [49-51], стронция [52, 53], бария [53, 54], скандия [55, 56], иттрия [57, 58], эрбия [59], церия [60-62], празеодима [60, 63] и неодима [60, 64] в составе Zn-Al сплавов способствует увеличению их коррозионной стойкости. Примером могут служить сравнительные данные потенциалов коррозии и питтингообразования легированного цинкового сплава в агрессивных средах. Установленные потенциалы смещаются в положительную сторону (табл. 1.4)

Таблица 1.4 – Изменение потенциалов свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава Zn5Al, легированного редкоземельными металлами (по 0.1% РЗМ), в различных средах [37]

| Легированный компонент сплава Zn5Al, мас. % | Среда, HCl | $-E_{\text{св.кор.}}$ | $-E_{\text{п.о.}}$ | 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 |

Литейные Zn-Al, Zn-Al-Cu – сплавы деформируются при небольших нагрузках в результате кавитационных явлений. В их структуре появляются глубокие трещины, что сопровождается коррозией по границам зерен твердого раствора. Коррозия литейных цинковых сплавов в растворах солей идет по границам зерен [36].

Цинковые сплавы, легированные свинцом, кадмием, оловом, висмутом и таллием, в водяном паре подвержены межкристаллитной коррозии. Проточная вода при температуре 50⁰С вызывает межкристаллитную

коррозию сплавов ZnAl1, ZnAl4Cu1, ZnAl10 и ZnCu4. Цинковые сплавы с участием Zn высокой чистоты не корродируют в водопроводной воде [36].

В качестве анодов использовались цинк и никель, ток к которым подводился отдельно так, чтобы растворение каждого из них соответствовало скорости их коррозии в слабокислом электролите. Хотя аноды были очень хорошего качества, плохое распределение сплава по составу приводило к преждевременным коррозионным поражениям в областях низкой плотности тока. При этом содержание никеля в сплаве существенно превышало 15%. Эти богатые никелем покрытия по сравнению с цинковым покрытием теряют анодный по отношению к стали потенциал и чрезмерно трудны для пассивации. В итоге, коррозионная стойкость покрытия резко снижалась и технология покрытия сплавом цинк-никель в кислом электролите не приобрела широкого распространения [65].

Элементы подгруппы церия активно участвуют в формировании структуры цинкового сплава, что отчетливо сказывается, влияем во всех исследованных средах. Скорость коррозии образцов легированного сплава снижается приблизительно в 3 раза. Наиболее активные рН среды наблюдается в щелочном электролите NaOH по сравнению с кислым электролитом HCl (рис. 1.6) [37].

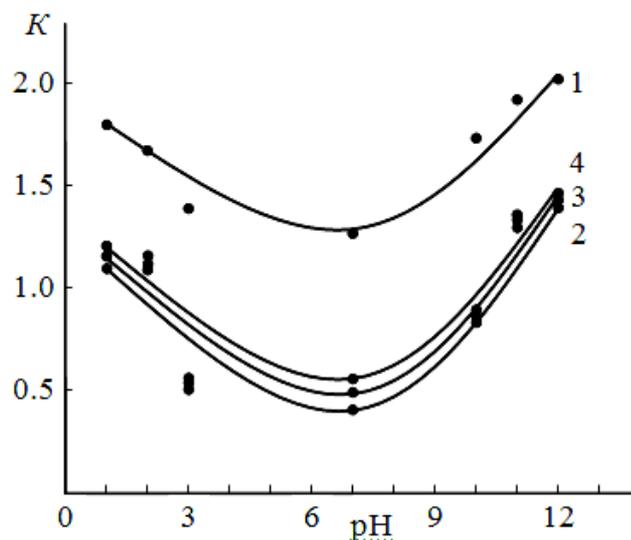


Рисунок 1.6 – Влияние рН среды на скорость коррозии сплава Zn5Al (1), содержащего по 0.05% церия (2), празеодима (3) и неодима (4) [37]

Изучены коррозионные поведения легированных цинковых сплавов в хлоридсодержащих средах. Показано влияние металлов галлиевой подгруппы на анодные свойства Zn-Al сплавов [66-80]. Антикоррозионное влияние галлия [66-71], индия [72-76] и таллия [77-80] свидетельствует о снижении скорости коррозии цинковых сплавов (рис. 1.7) [81, 82].

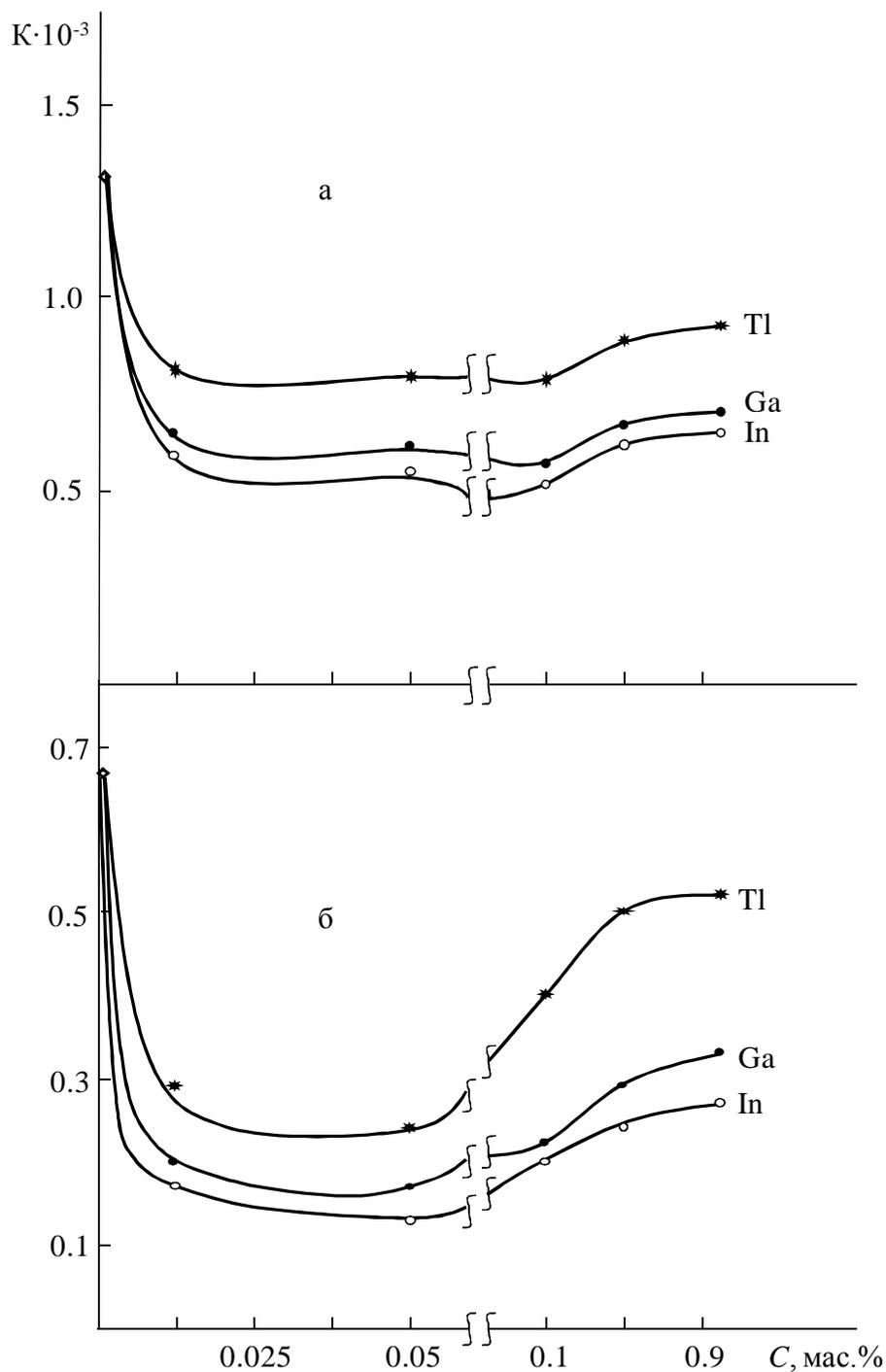


Рисунок 1.7 – Влияние элементов подгруппы галлия на изменение скоростей коррозии цинковых сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), в электролите 3%-ного NaCl [81, 82]

1.3. Окисление легированных Zn-Al сплавов в твердом и жидком состояниях

Окислению металлического расплава предшествует растворение в нем кислорода. Хотя для завершения этого процесса требуется малое время, необходимо знать растворимость кислорода в расплавленных сплавах. С большинством расплавов кислород образует растворы внедрения, о чем свидетельствуют, в частности, относительно высокие коэффициенты диффузии. Радиус атома кислорода значительно меньше радиусов атомов многих расплавов. Следовательно, требуется незначительная перестановка для того, чтобы кислород вошел в жидкий металл – расплав как замещенный атом в октаэдрическую или тетраэдрическую полость с соответствующим координационным числом. Лимитирующие этапы процесса происходит в границе раздела металл–оксид во времени перехода ионов кислорода и металла. Смачиванные и адгезионные свойства в данной системе ухудшаются с ростом жидкого расплава и уменьшается связь между атомами расплава и кислорода в окисле [83].

По данным [83], при окислении цинка в атмосфере кислорода при 200-400° на поверхности образуется окись цинка ZnO в виде ориентированных игольчатых кристаллов. Исследователями удалось отделить пленки ZnO от образцов (приготовленных шлифованием) испарением металла и показать, что такие пленки имеют явно аморфное строение [83].

Обстоятельное исследование течения процесса окисления жидкого цинка во времени предприняли ряд исследователей. Гебхардт и Коуп исследовали окисление жидкого цинка, причем первый из них пользовался цинком разной степени чистоты, а второй работал только с очень чистым цинком. В температурном интервале от 225 до 375°С цинк окисляется по логарифмической зависимости, а в интервале от 375°С до температуры плавления или в жидком состоянии его окисление подчиняется параболической закономерности. Если взять металл очень низкой чистоты, то наблюдаются некоторые отклонения. Логарифмическое окисление имеет,

вероятно, в своей основе действие электрических полей, как в механизме Мотта – Хауфе – Илшнера, а параболическое окисление при температурах выше 400°C обусловлено действием механизма Вагнера, предполагающего расположение ионов цинка по междоузлиям, что совместимо с влиянием примесей или легирующих элементов, и зависимостью проводимости ZnO от давления. Но, как обнаружили Моор и Ли, в температурном интервале 375-400°C скорость окисления повышается в зависимости от давления кислорода иначе, чем это вытекает из механизма Вагнера. Как отмечают Энгелл и Хауффе, пленки, образовывавшиеся в этих опытах, все еще оставались сравнительно тонкими (100–1200 Å) и в этих условиях преобладающей движущей силой диффузии были электрические поля [83].

Окисление жидких алюминиево-цинковых сплавов исследовали в интервале 470-730°C. По результатам эксперимента, при температуре 723К, построены изохроны окисления жидких сплавов, соответствующие 10 и 25 мин наблюдаемого процесса. В малолегированных сплавах вторым компонентом наблюдается снижение скорости окисления при газовой коррозии. Легирование в пределах 2.5-7.5% Zn можно считать эффективными (рис. 1.8) [84].

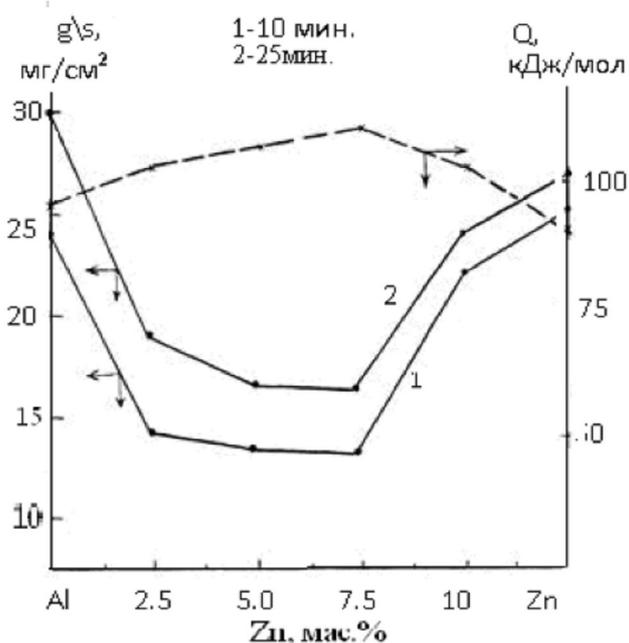


Рисунок 1.8 – Изохроны окисления Al-Zn сплавов в жидком состоянии

Как отмечают Энгелл и Хауффе, образование тонких пленок связано с движущей силой диффузии электрического поля, а не концентрационные градиенты. По их выкладкам, для данного переходного периода получилось, что константы параболической скорости должны быть пропорциональны логарифму давления кислорода, а этот вывод согласуется с наблюдениями Мора и Ли. И хотя существуют некоторые доводы в пользу обратной картины, механизм окисления цинка можно считать установленным. Предположение Мора и Ли об обратимости поглощения O_2 в виде атомов на поверхности ZnO было опровергнуто Уинтером, показавшим, что при 370-440°C на растущих окисных пленках не протекает реакция. Для Zn чистотой 99.995% константы его параболической скорости окисления таковы [83]:

при 400°C (твердый цинк) $k_{\text{п}} = 2.3 \cdot 10^{-13} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{сек}$;

при 430°C (жидкий цинк) $k_{\text{п}} = 1.9 \cdot 10^{-11} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{сек}$.

Все значения для цинка меньшей степени чистоты бывают гораздо меньше, как это и следовало ожидать из теории окисления [83].

В работах [85, 86] исследованы окисления жидких сплавов, а продукты окисления обобщены в табл. 1.5.

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

| Состав сплавов, мас.% | | Частоты ИК-спектров, см^{-1} | Фазовый состав продуктов окисления |
|--------------------------|-------|--|--|
| Al | Zn | | |
| 100.0 | 0.0 | 455, 470, 525, 650, 790, 1100 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ |
| 97.5 | 2.5 | 470, 525, 610, 650, 790, 1090, 430, 1180, 1270 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ |
| 92.5 | 7.5 | 470, 525, 610, 650, 810, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ |
| 90.0 | 10.0 | 470, 525, 610, 650, 810, 1090, 430, 570, 1050, 1180, 1270 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ |
| 0.0 | 100.0 | 420, 450, 715, 895, 980, 1380 | ZnO |

Окись цинка обладает структурой вюрцита, в которой металл и кислород находятся в тетраэдрической координации. При контакте с жидким металлом цинк входит в междуузлия в виде однозарядных катионов. Коэффициент диффузии цинка в ZnO при температурах 700-1370⁰C на воздухе описывается $D_{Zn} = 1.3 \exp(-73700/RT)$, хотя были получены и несколько другие параметры. Что же касается диффузии кислорода в ZnO, то описывается $D_O = 1.05 \cdot 10^3 \exp(-94500/RT)$ для интервала 1170-1400⁰C [83].

Сравнение результатов степенного изменения окисления алюминия и его сплава с цинком показано во времени. Цинково-алюминиевые сплавы в твердом состоянии показывают стойкость к газовой коррозии (табл. 1.6).

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

| Вид сплава-покрытия | Температура нагрева, ⁰ C | Прирост массы сплава-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 |

Параболическая зависимость окисления цинка была получена термогравиметрическим методом. В частности, в интервале 600-700⁰C установлено $K = 0.34 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $Q = 35100 \text{ кал/моль}$. При более низких температурах (430-475⁰C) кинетические кривые ближе к параболы зависимости. Для 430⁰C $K_p = 1.9 \cdot 10^{-11} \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$. Отмечается существенное влияние микропримесей на кинетику окисления цинка. Так, небольшие добавки лития, магния, тория, сурьмы, марганца повышают скорость окисления, в то время как малые добавки кремния, меди, кадмия, железа и олова не влияют на нее [83].

Скорости окисления твердых цинковых сплавов, содержащих таллия значительно выше, чем для других изучаемых образцов, содержащих галлия и индия. Температурная зависимость скорости окисления сплавов, содержащих 1.0 и 0.5% Ga, In, Tl проявляется гораздо более четко, а величина привеса, отнесенная к единице площади, на порядок меньше, чем в первом образце. Минимальной скоростью окисления в этих системах обладают цинковые сплавы, содержащие по 0.01 и 0.05% галлия, индия и таллия. С повышением концентрации элемента из подгруппы галлия в цинковом сплаве величина K несколько возрастает и практически не зависит от температуры. С другой стороны, добавление таллия (более 0.5%) к цинковым сплавам приводит к повышению константы K [81, 82].

Результаты экспериментальных исследований окисления твердых сплавов систем Zn5Al-PЗМ, Zn55Al-PЗМ в твердом состоянии подробно описаны в [37, 87-95]. В интервале температур 250-350⁰С цинк-алюминиевые сплавы, содержащие редкоземельного металла подчиняются закону окисления – гиперболе [37]. Для примера вычисленная энергия активации окисления изменяется в диапазоне 128?175 кДж/моля. Показано тенденция к повышению скорости окисления по мере увеличения концентрации редкоземельного металла в цинковом сплаве (табл. 1.7).

Таблица 1.7 – Изменение энергии активации окисления цинкового сплава Zn5Al от содержания редкоземельных металлов [37]

| 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 |

1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования

Цинковые сплавы как анодного покрытия достаточно широко применяют для защиты от коррозии углеродистых стальных и чугунных изделий, эксплуатирующихся в различных климатических условиях и средах. Это прежде всего различные атмосферы, водные, подземные, морские и химические среды, почвы и др. [16, 18, 65, 96-98].

Процесс нанесения покрытия из цинкового сплава на полосовую сталь разработан фирмой «Бетлехем стил корп.» (США), которая производит листовую сталь с Zn-Al покрытием «гальвалюм». В ряде стран этот вид продукции выпускают под названием «цинкалюм» (Австралия) и «алюцинк» (Швеция), в других странах – «цинкалит», «алюгальва» и «цалютит» [2].

Некоторые работы по созданию покрытия «гальфан» выполнены Международной организацией по исследованию цинка и свинца (ILZRO), Нью-Йорк, США, совместно с Исследовательским центром по металлургии (CRM), Льеж, Франция. Содержание других примесей, как свинца, кадмия и олова в составе покрытия, как правило, не превысит для них по 0.005% [2].

Атмосферная коррозия цинково-алюминиевые покрытия - «гальвалюм» стадийно развивается на поверхности. Первоначально растворяется большей частью покрытия, обогащенного цинком. Затем происходит пассивная коррозия гальвалюмого покрытия, похоже коррозию алюминиевого покрытия [37].

При быстром охлаждении, во времени непрерывного нанесения гальвалюмого покрытия, микроструктура покрытия представляет собой неравновесного состояния. Сначала кристаллизуется α -фаза со структурой типа дендрита, обогащенного цинком. Затем в микроструктуре покрытия наблюдается снижение размера зерна. Объемное соотношение матрицы к фазе эвтектоидной структуры составляет 4:1 [2].

Основы гальвалюмого покрытия составляют цинк и алюминий. Добавка в расплав 1.5-2.0% (по массе) кремния уменьшает температуру плавки, замедляет формирования слоя интерметаллида и усиливает процесс

диффузию железа, цинка и алюминия. Добавки олова, натрия, кадмия, свинца являются сопутствующими и необязательными. Поскольку, к обычным наблюдениям такого рода в практике коррозионных испытаний относится также преимущественное образование коррозионных язв на острых ребрах торцовых поверхностей и т.п. Это также обычное явление, сопровождающее процессы возникновения питтинговой коррозии. Далее, важным на практике случаем является коррозия оцинкованного железного листа, полностью погруженного в вертикальном положении в неперемешиваемый хлоридный раствор. Как следствие, локальные поражения ржавчиной возникают на уже запассивировавшейся нижней части поверхности [2, 37].

Добавление элементов из группы церия и лантана в расплав гальфанового покрытия Zn-Al приводит к росту смачиваемости, интенсивно исключает формирование дефекта на разных изделиях. Отмечается, что содержание примесей 0.01% олова и 0.07% свинца в цинковом расплаве ухудшает качество цинкового покрытия. Добавление сурьмы, кремния и магния в расплаве приводит к незначительному повышению защитных свойств цинково-алюминиевые покрытия. Добавки кадмия и свинца незначительно воздействуют на качество и внешний вид цинково-алюминиевого покрытия. Содержание олова изменяет внешний вид, а натрий – усиливает смачиваемость углеродистой стали расплавом [2, 37].

Углеродистые стальные и чугунные изделия (например, листы, трубы, проволока) с цинково-алюминиевым покрытием «гальфан» имеют широкие применения в различных областях. Благодаря коррозионностойкости и уникальными свойствами покрытие «гальфан» может быть широко использован в строительстве, автомобильной промышленности; он является коррозионностойким материалом в плане анодной, протекторной и катодной защиты изделий из стали и чугуна [2, 37].

Таким образом, в литературном обзоре при тщательном анализе выявляется, что без проведения комплексного экспериментального исследования, в частности коррозионного исследования металлических

цинковых сплавов в агрессивных средах, не всегда возможно конкретно рекомендовать их в качестве защитных покрытий углеродистых стальных или чугуновых изделий от коррозии. При этом широкое применение цинковых и цинково-алюминиевых покрытий для защиты углеродистой стали и чугуна от коррозии, прежде всего, обуславливается тем, что на цинке в коррозионной среде образуются защитные пленки из продуктов коррозии. Следовательно, состав этих пленок зависит главным образом от типа покрытия (его состава) и от состава коррозионной среды. При этом легирование цинкового сплава церием, празеодимом и неодимом придает сплавам большей коррозионной стойкостью.

Для проведения исследования пристальное внимание было уделено разработке новых анодных сплавов $Zn_{0.5}Al$ с элементами цериевой подгруппы. Задачи исследования:

- изучение химического состава, микроструктуры и анодного поведения сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом;
- исследование анодного поведения сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом в кислой, нейтральной и щелочной средах при различных значениях pH;
- изучение кинетики окисления цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с различным содержанием церия, празеодима и неодима, в твёрдом состоянии;
- изучение фазового состава продуктов высокотемпературного окисления сплавов и их роли в механизме анодного окисления;
- изучение особенности оптимизация состава сплава посредством исследования его различные свойства;
- определение области применения легированных цинковых сплавов как защитных покрытий в противокоррозионной практике.

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

2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов

Синтезирование новых сплавов вызвало коренной перестройки технологической способы плавки, применения плавильных оборудований и формовочных материалов, а также новые способы изготовления форм изделий. Массовый характер употребления способствовал разработке новейших принципов организации механизированного и автоматизированного металлургического производства в процессе изготовления различных стержней, заливки форм и обработки отливок.

Современность снабжения высокого качества изделия и литых заготовок повергла к глубоким изучениям свойств жидких расплавов. Можно перечислить ряд процессов взаимодействия жидкого расплава с примесями, газами, шлаками, огнеупорными материалами и флюсами. Процессы рафинирования расплава от всяких газов. Процессы кристаллизация расплава при низких и высоких скоростях охлаждения. Процессы заполнения форм расплава при литье. Процессы затвердевания сплавов с различными явлениями – линейной и объемной усадкой, что вызывает изменения различной структуры.

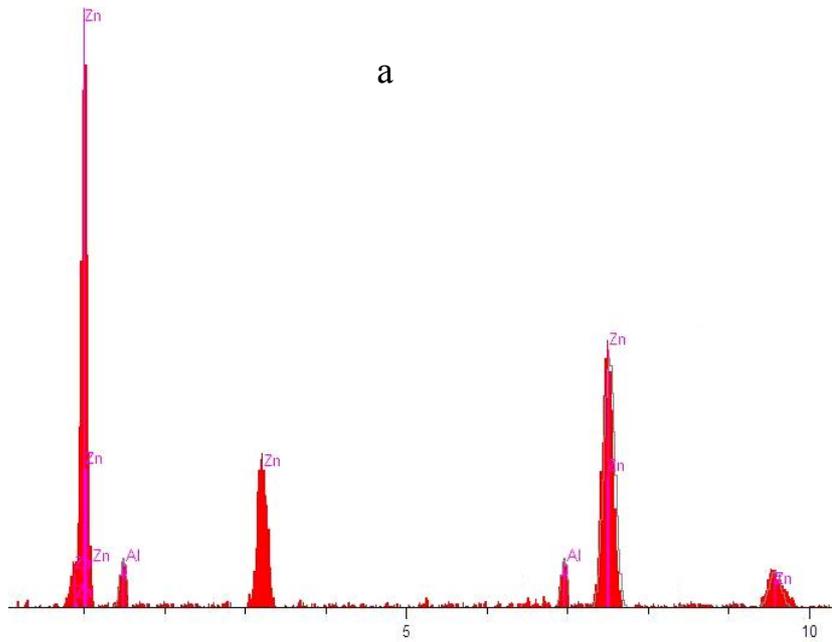
Техническими решениями, принимаемыми в планируемом синтезе сплавов, должен обеспечиваться выпуск отливок в соответствии с ГОСТами и по заданным техническим условиям с соответствующей организацией контроля качества продукции.

Металлические сплавы состоят из нескольких компонентов. Компоненты – это элементы, которые вводят в состав сплава с целью повышения его свойств. Основным компонентом или основой сплава принято считать элемент, содержание которого превышает 50%. Кроме основы сплава, в его состав входят легирующие компоненты, специально вводимые для придания тех или иных свойств, и различные примеси,

которые обычно являются нежелательными (вредными) или допустимыми. По внешним признакам (цвету, плотности и др.) и по основным физико-химическим свойствам сплавы схожи с основным металлом. Однако имеются и исключения. Некоторые сплавы по цвету, внешнему виду и свойствам могут быть похожими не на основу сплава, а воспринимать характерные признаки основных легирующих компонентов.

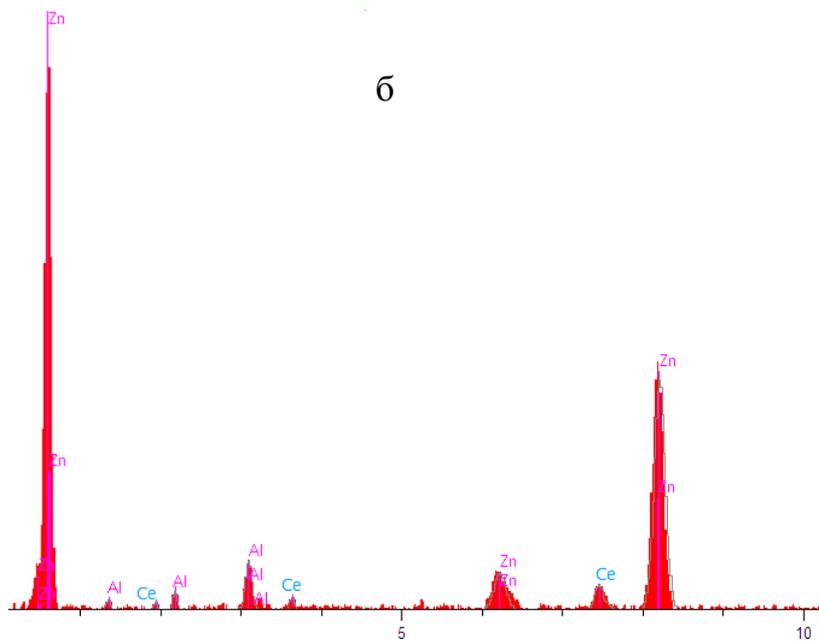
Лигатуры целесообразно применять и при введении летучих компонентов и химически активных элементов, которые в чистом виде при температуре расплава находятся в газообразном состоянии. Лигатуры используют также при введении химически активных добавок, которые на воздухе в свободном виде могут взаимодействовать с различными газами. Лигатуры широко используют и в тех случаях, когда чистый элемент-добавка слишком дорог или его вообще не получают, производство же сплавов-лигатур уже освоено, они доступны и достаточно дешевы. Наконец, лигатуры важно применять при необходимости введения в сплав очень малых добавок.

Исходными материалами в этом исследовании являлись цветные металлы следующих марок: гранулированный цинк – ХЧ (ГОСТ 24231-80), алюминий – А7 (ГОСТ 11069-2001), церий – Це ЭО (ТУ 48295-83), празеодим – ПрМ-1 (ТУ 4840215-72), неодим – НМ1 (ТУ 4840205-72). Лигатуры систем Al-Ce(Pr, Nd, 10 мас.%) предварительно получали в печи типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ. После разогрева печи СШОЛ расплавляли цинк и алюминий, затем вводили лигатуру. В температурном интервале 750–850°C расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Для взвешивания шихтовые материалы применяли весы АРВ-200. Их химический состав оценивали рентгеноспектральным микроанализом [99] на электронном микроскопе SEM (AIS2100). Точность установления содержания РЗМ цериевой подгруппы (Ce, Pr, Nd) в цинковом сплаве составляет $\pm 10^{-3}\%$ (рис. 2.1, 2.2). Металлографическим исследованием [100] получали изображения их микроструктуры на микроскопе ERGOLUX АМС.



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

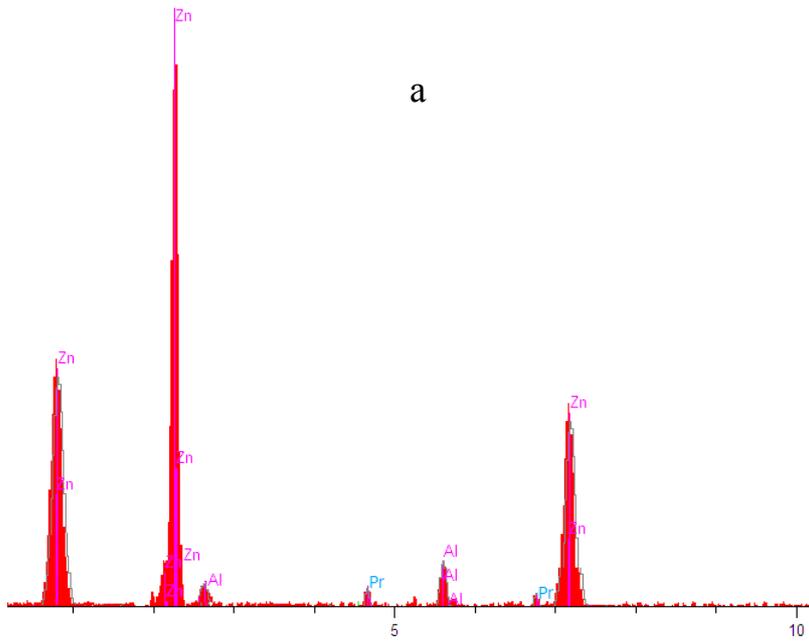
| | Units | Conc | Error-2sig | Intensity (c/s) | Line | Elt |
|-------|-------|---------|------------|-----------------|------|-----|
| | wt% | 0.503 | 1.433 | 57.21 | Ka | Al |
| | wt% | 99.497 | 11.428 | 324.51 | Ka | Zn |
| Total | wt% | 100.000 | | | | |



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

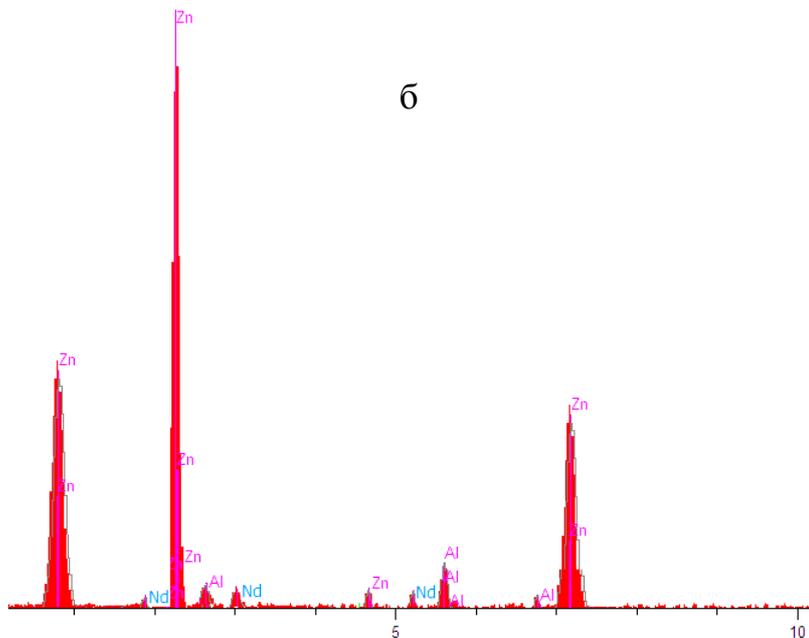
| | Units | Conc | Error-2sig | Intensity (c/s) | Line | Elt |
|-------|-------|---------|------------|-----------------|------|-----|
| | wt% | 0.500 | 0.002 | 18.83 | Ka | Ce |
| | wt% | 0.502 | 0.007 | 19.87 | Ka | Al |
| | wt% | 98.998 | 1.803 | 270.12 | Ka | Zn |
| Total | wt% | 100.000 | | | | |

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



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

| | Units | | | | |
|-------|---------|-------|------------|-----------------|------|
| | wt% | Conc | Error-2sig | Intensity (c/s) | Line |
| | 0.498 | 0.002 | 21.83 | Ka | Pr |
| | 0.501 | 0.007 | 18.57 | Ka | Al |
| | 99.001 | 1.605 | 275.68 | Ka | Zn |
| Total | wt% | | | | |
| | 100.000 | | | | |



kV 20.0
Take off Angle 25.0°
Elapsed Livetime 10.0

| | Units | | | | |
|-------|---------|-------|------------|-----------------|------|
| | wt% | Conc | Error-2sig | Intensity (c/s) | Line |
| | 0.500 | 0.001 | 20.12 | Ka | Nd |
| | 0.504 | 0.008 | 23.12 | Ka | Al |
| | 98.996 | 1.725 | 261.34 | Ka | Zn |
| Total | wt% | | | | |
| | 100.000 | | | | |

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

2.2. Методики исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов

Современное оборудование и приборов химических производств и металлургических предприятий эксплуатируется в различных условиях. При этом контролируются технологических параметров, как температура, состав, давления, объем, расход и т.п. Так, в случае атмосферостойких сталей процесс ржавления протекает в течение нескольких лет, пока образуется защитный слой, который исключает необходимость нанесения защитных покрытий. Отсюда, понятие «короткое время» в зависимости от обстоятельств может меняться в очень широких пределах. Напротив, коррозия стальных деталей в бытовых водах становится недопустимой уже тогда, когда она приводит к окрашиванию воды ржавчиной. В случае стальной арматуры в бетоне всякое ржавление является вредным, так как оно приводит к нарушению защитной пассивной пленки. Весьма разнообразны также требования к долговечности антикоррозионной защиты после её осуществления в практике. Требования к долговечности различных изделий практически сколь угодно долговременной: в порядке 100 лет для моста из напряженного бетона, многих десятилетий для санитарно-технического оборудования зданий и т.д. [101-104].

Из огромного числа примеров длительной антикоррозионной защиты, обеспечиваемой плотными и толстыми (по сравнению с обычной пассивной пленкой) покровными слоями продуктов коррозии, можно вкратце рассмотреть случай стальных трубопроводов для водоснабжения. Свежая вода обычно содержит кислород и мало растворенных солей, она примерно нейтральна, так что начинается обычная кислородная коррозия, однако при благоприятных условиях образуется защитный слой из ржавчины. Далее, в достаточно толстых слоях ржавчины на поверхности железа может возникать также магнетит, который находится в термодинамическом равновесии с металлическим железом. В общем, имеются многочисленные варианты возможных реакций, которые существенно усложняют механизм коррозионного процесса после длительного периода ржавления [101-104].

Коррозионную стойкость металлов и сплавов оценивают на основании качественных и количественных определений изменения металла или сплава в данных условиях за определенный промежуток времени. Качественные методы определения не дают полной характеристики стойкости сплава, а потому являются лишь вспомогательными [101, 105-107].

Из количественных методов определения коррозионной стойкости наибольшее применение в производственных условиях нашли электрохимический метод и метод, основанный на сравнении коррозионно-электрохимических свойств ускоренными лабораторными коррозионными испытаниями. Поэтому, для определения коррозионной стойкости сплавных изделий в производственных условиях чаще всего ограничиваются ускоренными лабораторными коррозионными испытаниями [101, 105-107].

К электрохимическим методам оценки коррозии относится измерение потенциала сплава в процессе коррозии. При определении коррозионной стойкости необходимо учитывать все факторы, влияющие на скорость и характер коррозии сплавов в производственных условиях. Кроме того, для получения сравнительных коррозионных характеристик испытания различных образцов сплава должны проводиться в одних и тех же условиях, а результаты испытаний должны выражаться в одних и тех же величинах.

Коррозионные испытания анодного поведения цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ с церием, празеодимом и неодимом различной концентрации реализовывали с помощью прибора потенциостат ПИ-50.1.1. В работах [108-110] подробно описано методика исследования. Для измерения потенциала образцов сплава в процессе коррозии применяли сравнительного (хлоридсеребряный, хсэ) и вспомогательного (Pt, платиновый) электродов. В качестве коррозионно-активных сред использовали 0.1н (pH=1), 0.01н (pH=2), 0.001н (pH=3) HCl; 0.03%, 0.3%, 3.0% (pH=7) NaCl и 0.001н (pH=10), 0.01н (pH=11), 0.1н (pH=12) NaOH. Объектом исследования послужили образцы цилиндрической формы размером 8×140 мм. Каждые образцы легированных цинковых сплавов с различным содержанием церия, празеодима и неодима по отдельности подвергли коррозионно-

электрохимическому испытанию. Боковые части образцов сплава покрывали коррозионностойким лаком.

При потенциостатических исследованиях образцы сплава сначала потенциодинамически (2 мВ/с) поляризовали в сторону положительного значения потенциала до питтингообразования (рис. 2.3- I). Образцы вновь подвергали потенциодинамической поляризации в отрицательную сторону (рис. 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 (рис. 2.3- III). Образцы снова подвергали потенциодинамической поляризации в положительную сторону (рис. 2.3- IV). Анодные характеристики образцов сплава определяли с помощью кривой IV. Значения плотности тока определяли с помощью тафельского 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 [109].

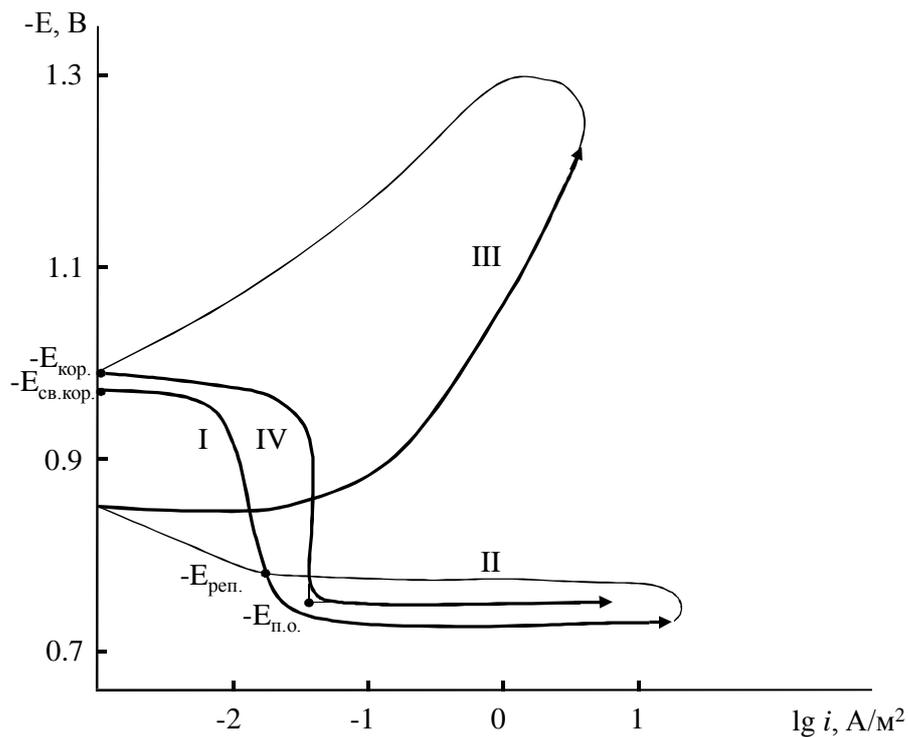


Рисунок 2.3 – Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные и катодные поляризационные кривые сплава Zn0.5Al, содержащего 0.05 мас.% церия, в среде 0.1 н электролита NaOH

2.3. Методики исследования окисление твердых сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления

Большинство металлов или металлических сплавов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрывается окисной пленкой. Механизм образования пленки на металле заключается в том, что в начальный момент действия какого-либо реагента на металле образуется слой продуктов коррозии в виде тончайшей пленки. Если бы эта пленка была совершенно непроницаема для коррозионного реагента, то она предохраняла бы металл от коррозии и никаких изменений в ее толщине не происходило бы. В действительности же до определенной толщины пленка проницаема для коррозионного агента, который диффундирует через нее к поверхности металла, причем установлено, что в данном случае имеет место двухсторонняя диффузия: реагента через пленку к металлу и металла через пленку во внешнюю среду. Увеличение толщины или рост пленки происходит с самоторможением, так как чем большей толщины достигает пленка, тем меньше скорость диффузии через нее. Эти положения, конечно, относятся только к защитным пленкам, которые остаются на металле, а не растворяются в коррозионной среде и не отслаиваются от поверхности металла [111-113].

Многие факторы представленных в отношении кинетики окисления чистых металлов немаловажно играют роль в процессе окисления сплавов. Основные причины, которые отличают окисляемости сплава от металла в зависимости о сложности протекания процесса [111]:

- металлы в многокомпонентных сплавах имеют разным сходством к кислороду, где отражается в разнообразных свободных энергиях при образовании оксидов;
- вполне возможно образование простых и сложных оксидов (шпинелей);
- между образующими оксидами может существовать назначенная степень растворимости, как в жидком, так и в твердом состоянии;
- неодинаковые металлические ионы имеют различные подвижности в пленке оксидных фазах;
- различные металлы должны обладать не одинаковыми коэффициентами

диффузии в данном случае.

На стали и чугуне при газовой коррозии образуется пленка продуктов коррозии, строение которой довольно сложно, так как она состоит из нескольких слоев. Считают, что защитное действие оказывает слой, непосредственно прилегающий к изделию [113]. Поэтому скорости высокотемпературной окисления (газовой коррозии) легированных цинковых сплавов зависят от концентрации компонента, состава среды, температуры и характера образующихся продуктов.

Исследованию различных комплексных свойств легированных цинковых сплавов посвящено многих работ [5, 6, 25, 114-118]. Также имеются данные о кинетике окисления цинковых сплавов с рассеянными редкими [81, 82] и редкоземельными металлами [119]. В результате вышеуказанных исследований показано области применения сплавов.

Термогравиметрическим методом исследовали окисления образцов твердых сплавов систем $Zn_{0.5}Al-Ce$ (Pr, Nd) в температурном интервале 523-623K. 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 (рис. 2.4). Методика исследования подробно описано в работах [83, 119].

Рентгенофазовым анализом исследовали продукты окисления сплавов на приборе ДРОН-2.0 с использованием $CuK\alpha$ -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. Дифрактограммы образцов снимали от 6 до 80 градусов по показанию счетчика аппарата. Анализируя полученные данные учли относительную интенсивность линий. Расчёт рентгенограмм проводился по известной методике [120-122].

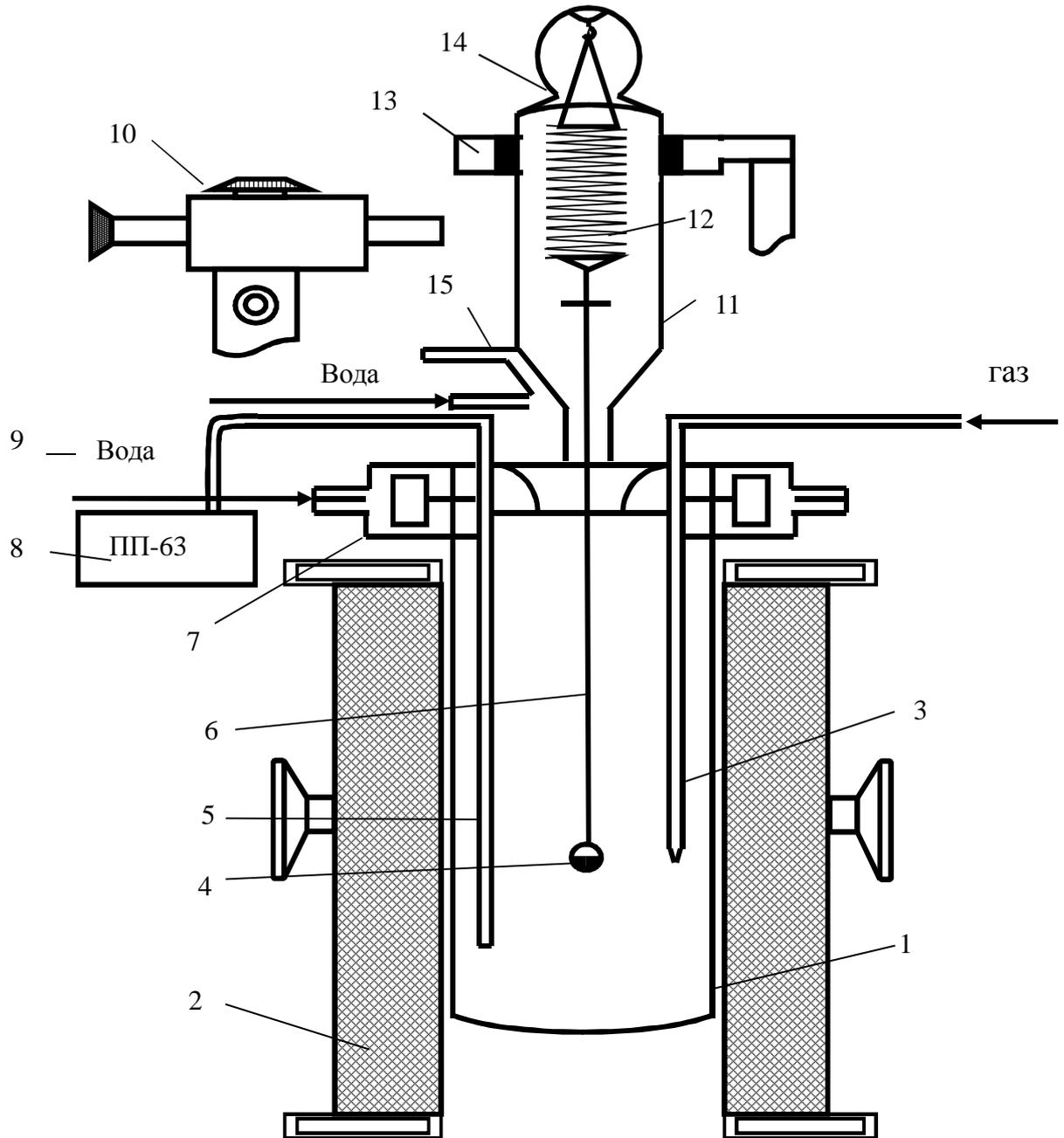


Рисунок 2.4 – Схема установки для изучения окисления сплавов:
 1-печь Таммана; 2-чехол из оксида алюминия; 3-газопроводящая трубка;
 4-тигель; 5-термопара; 6-платиновая нить; 7-водоохлаждаемая крышка;
 8-потенциометр; 9-вода; 10-катетометр; 11-чехол из молибденового стекла;
 12-пружина из молибденовой проволоки; 13- подставка; 14-крышка;
 15-трон и холодильник.

ГЛАВА 3. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn0.5Al, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ, В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

3.1. Анодное поведение сплава Zn0.5Al, легированного церием, коррозионно-активных средах [8-10,13-А,]

В данном случае исследования временной зависимости свободной коррозии сплава от изменения его потенциала и других факторов способ подготовки сплавного электрода в большинстве случаев не должен заметно влиять на результаты измерений ввиду достаточного обновления растворяющейся поверхности к моменту стабилизации коррозионного процесса. Однако в этом случае исходное состояние исследуемого электрода-сплава может повлиять на время до стабилизации процесса и на состояние образцов сплава, в котором установится потенциал коррозии до начала поляризации.

В табл. 3.1-3.3 показано изменение во времени потенциала свободной коррозии цинковых сплавов, легированных церием в коррозионно-активных средах. Данная величина зафиксирована в приборе потенциостат без наложения тока в электролитической ячейке, заполненной кислотами, нейтральными и щелочными электролитами. Бестоковый же потенциал $E_{\text{св.кор.}}$ для всех образцов сплава сдвигается в положительную область в течение всего времени опыта. При сравнении результатов по отношению к потенциалопределяющим видам можно отметить, что в начальный период (до 1 мин) сдвиг происходит относительно медленно, а в дальнейшем (до 30 мин) скорость смещения значительно увеличивается. Отсюда можно выделить по два наблюдаемого участка во времени, причем переход от одного потенциала к другому происходит практически одновременно.

Стабилизация коррозионного процесса происходит при выдержке образцов сплава в нейтральной среде – после 30, кислой среде – 35 и щелочной среде – 40 мин. Затем в течение всего опыта наблюдаемого до 1

часа установленные потенциалы во всех исследованных средах становятся стабильными (табл. 3.1-3.3). Это область потенциалов показывает пассивное состояние всех образцов сплава, сохраняющегося до какого-либо потенциала нарушения пассивации (например, до потенциала перепассивации).

Добавки церия в различных количествах способствуют значительному смещению исследуемого потенциала исходного цинкового сплава в положительную сторону. Так как наступление пассивного состояния связано с резким торможением анодного процесса, то в этом случае свободная коррозия данных сплавов протекает с анодным контролем (табл. 3.1-3.3).

Таблица 3.1 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) сплава Zn0.5Al с церием, во времени выдержки в коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Се в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.001н. HCl | - | 1.066 | 1.064 | 1.065 | 1.049 | 1.046 | 1.045 | 1.045 | 1.045 |
| | 0.01 | 0.790 | 0.789 | 0.788 | 0.778 | 0.776 | 0.755 | 0.755 | 0.755 |
| | 0.05 | 0.849 | 0.849 | 0.848 | 0.839 | 0.831 | 0.800 | 0.800 | 0.800 |
| | 0.1 | 0.905 | 0.904 | 0.904 | 0.890 | 0.880 | 0.850 | 0.850 | 0.850 |
| | 0.5 | 0.960 | 0.959 | 0.957 | 0.946 | 0.932 | 0.905 | 0.905 | 0.905 |
| | 1.0 | 1.010 | 1.010 | 1.009 | 0.998 | 0.990 | 0.965 | 0.965 | 0.965 |
| 0.03% NaCl | - | 0.978 | 0.977 | 0.976 | 0.974 | 0.967 | 0.960 | 0.960 | 0.960 |
| | 0.01 | 0.820 | 0.818 | 0.817 | 0.813 | 0.803 | 0.785 | 0.785 | 0.785 |
| | 0.05 | 0.838 | 0.837 | 0.835 | 0.831 | 0.823 | 0.807 | 0.807 | 0.807 |
| | 0.1 | 0.892 | 0.892 | 0.891 | 0.890 | 0.844 | 0.829 | 0.829 | 0.829 |
| | 0.5 | 0.883 | 0.880 | 0.878 | 0.872 | 0.863 | 0.847 | 0.847 | 0.847 |
| | 1.0 | 0.892 | 0.891 | 0.890 | 0.884 | 0.879 | 0.851 | 0.851 | 0.851 |
| 0.001н. NaOH | - | 1.032 | 1.032 | 1.031 | 1.029 | 1.026 | 1.025 | 1.025 | 1.025 |
| | 0.01 | 0.786 | 0.785 | 0.784 | 0.769 | 0.760 | 0.735 | 0.735 | 0.735 |
| | 0.05 | 0.836 | 0.835 | 0.834 | 0.820 | 0.810 | 0.780 | 0.780 | 0.780 |
| | 0.1 | 0.884 | 0.883 | 0.882 | 0.874 | 0.860 | 0.830 | 0.830 | 0.830 |
| | 0.5 | 0.932 | 0.931 | 0.928 | 0.923 | 0.913 | 0.885 | 0.885 | 0.885 |
| | 1.0 | 0.988 | 0.985 | 0.986 | 0.974 | 0.968 | 0.945 | 0.945 | 0.945 |

Таблица 3.2 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn0.5Al, легированного церием, во времени выдержки в различных средах

| Среда | Добавки Се в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.01н. HCl | - | 1.123 | 1.122 | 1.117 | 1.115 | 1.111 | 1.110 | 1.110 | 1.110 |
| | 0.01 | 0.871 | 0.871 | 0.869 | 0.860 | 0.852 | 0.820 | 0.820 | 0.820 |
| | 0.05 | 0.905 | 0.904 | 0.903 | 0.899 | 0.892 | 0.865 | 0.865 | 0.865 |
| | 0.1 | 0.967 | 0.967 | 0.965 | 0.957 | 0.941 | 0.904 | 0.904 | 0.904 |
| | 0.5 | 1.017 | 1.015 | 1.014 | 1.002 | 0.997 | 0.920 | 0.920 | 0.920 |
| | 1.0 | 1.085 | 1.085 | 1.083 | 1.071 | 1.064 | 0.944 | 0.944 | 0.944 |
| 0.3% NaCl | - | 1.035 | 1.034 | 1.033 | 1.031 | 1.023 | 1.007 | 1.007 | 1.007 |
| | 0.01 | 0.830 | 0.828 | 0.826 | 0.821 | 0.813 | 0.736 | 0.736 | 0.736 |
| | 0.05 | 0.863 | 0.863 | 0.862 | 0.859 | 0.847 | 0.780 | 0.780 | 0.780 |
| | 0.1 | 0.867 | 0.866 | 0.864 | 0.862 | 0.856 | 0.827 | 0.827 | 0.827 |
| | 0.5 | 0.898 | 0.897 | 0.896 | 0.892 | 0.882 | 0.860 | 0.860 | 0.860 |
| | 1.0 | 0.924 | 0.923 | 0.923 | 0.911 | 0.902 | 0.941 | 0.941 | 0.941 |
| 0.01н. NaOH | - | 1.056 | 1.055 | 1.050 | 1.050 | 1.049 | 1.048 | 1.048 | 1.048 |
| | 0.01 | 0.804 | 0.803 | 0.801 | 0.789 | 0.780 | 0.758 | 0.758 | 0.758 |
| | 0.05 | 0.855 | 0.854 | 0.854 | 0.840 | 0.834 | 0.803 | 0.803 | 0.803 |
| | 0.1 | 0.901 | 0.901 | 0.899 | 0.892 | 0.884 | 0.853 | 0.853 | 0.853 |
| | 0.5 | 0.955 | 0.953 | 0.952 | 0.939 | 0.930 | 0.908 | 0.908 | 0.908 |
| | 1.0 | 1.010 | 1.010 | 1.010 | 1.000 | 0.993 | 0.986 | 0.986 | 0.986 |

Анодная поляризация легированных церием сплавов в различных средах облегчает их переход в пассивное состояние. Это связано с резким замедлением анодного процесса при падении плотности тока и смещении коррозионно-электрохимических потенциалов в область положительных значений для легированного исходного сплава Zn0.5Al церием (рис. 3.4).

Таблица 3.3 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn0.5Al, легированного церием, во времени выдержки в различных средах

| Среда | Добавки Ce в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.1н. HCl | - | 1.211 | 1.210 | 1.209 | 1.201 | 1.191 | 1.190 | 1.190 | 1.190 |
| | 0.01 | 0.961 | 0.959 | 0.959 | 0.951 | 0.931 | 0.900 | 0.900 | 0.900 |
| | 0.05 | 0.995 | 0.995 | 0.994 | 0.983 | 0.970 | 0.925 | 0.925 | 0.925 |
| | 0.1 | 1.000 | 0.998 | 0.997 | 0.970 | 0.955 | 0.935 | 0.935 | 0.935 |
| | 0.5 | 1.016 | 1.016 | 1.015 | 0.985 | 0.977 | 0.950 | 0.950 | 0.950 |
| | 1.0 | 1.036 | 1.035 | 1.034 | 1.021 | 1.011 | 0.980 | 0.980 | 0.980 |
| 3% NaCl | - | 1.119 | 1.118 | 1.116 | 1.108 | 1.092 | 1.070 | 1.070 | 1.070 |
| | 0.01 | 0.856 | 0.855 | 0.853 | 0.842 | 0.836 | 0.813 | 0.813 | 0.813 |
| | 0.05 | 0.880 | 0.880 | 0.880 | 0.872 | 0.869 | 0.843 | 0.843 | 0.843 |
| | 0.1 | 0.891 | 0.891 | 0.891 | 0.883 | 0.878 | 0.857 | 0.857 | 0.857 |
| | 0.5 | 0.934 | 0.934 | 0.933 | 0.926 | 0.912 | 0.891 | 0.891 | 0.891 |
| | 1.0 | 0.947 | 0.946 | 0.945 | 0.940 | 0.936 | 0.908 | 0.908 | 0.908 |
| 0.1н. NaOH | - | 1.216 | 1.215 | 1.213 | 1.213 | 1.211 | 1.210 | 1.210 | 1.210 |
| | 0.01 | 0.977 | 0.975 | 0.975 | 0.963 | 0.951 | 0.920 | 0.920 | 0.920 |
| | 0.05 | 0.997 | 0.997 | 0.995 | 0.989 | 0.988 | 0.932 | 0.932 | 0.932 |
| | 0.1 | 0.999 | 0.998 | 0.997 | 0.980 | 0.968 | 0.959 | 0.959 | 0.959 |
| | 0.5 | 1.017 | 1.017 | 1.015 | 0.995 | 0.982 | 0.970 | 0.970 | 0.970 |
| | 1.0 | 1.022 | 1.021 | 1.019 | 1.010 | 0.993 | 0.983 | 0.983 | 0.983 |

Анодное поведение сплава Zn0.5Al с церием изучали с помощью снятия поляризационных потенциодинамических (2 мВ/с) кривых потенциостатическим методом. Анодные кривые (2-6) по сравнению с кривой (1) сплава Zn0.5Al располагаются ниже, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости легированных церием сплавов (рис. 3.1).

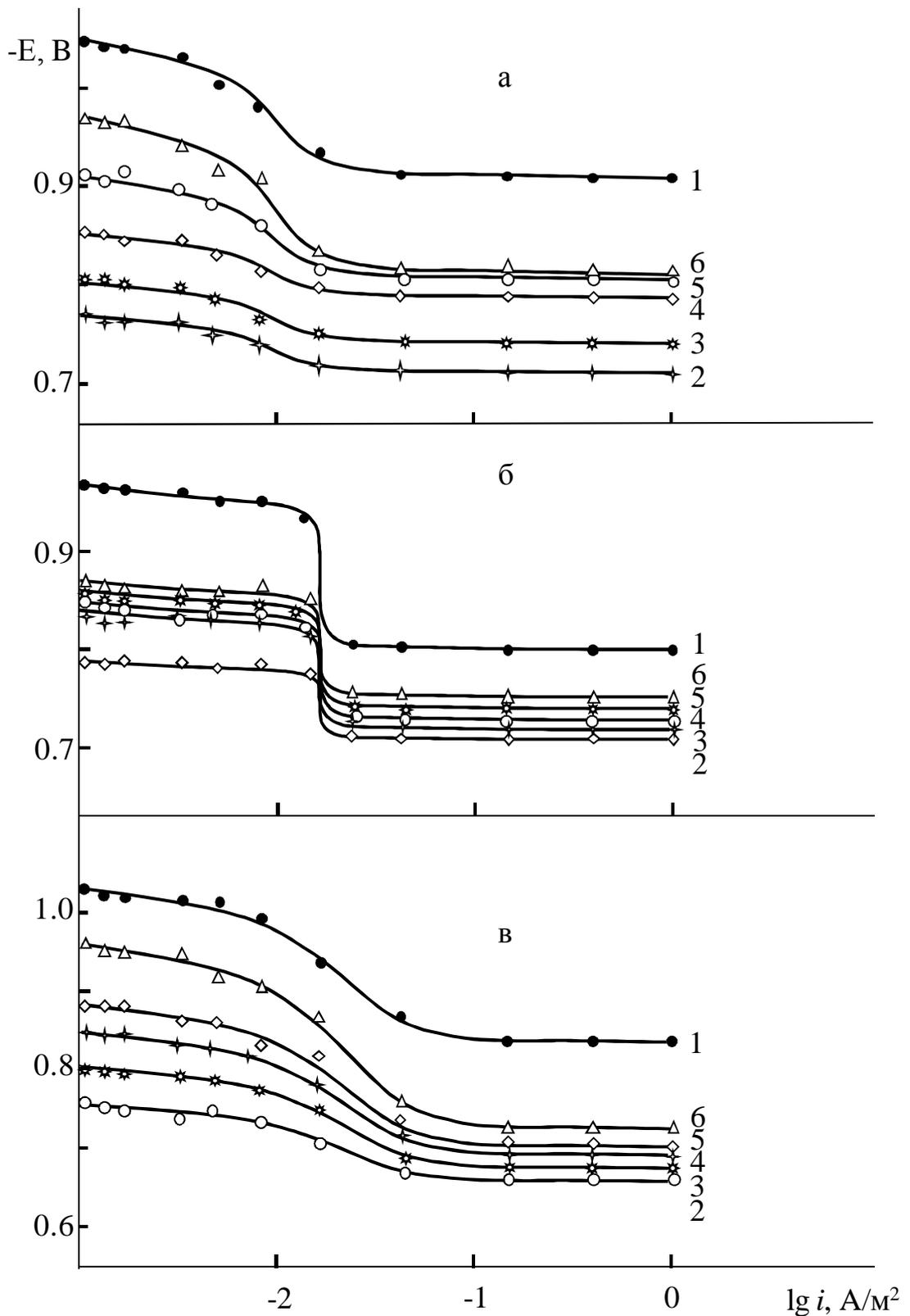


Рисунок 3.1 – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), содержащего церия, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в коррозионно-активных средах 0.001н. HCl (а), 0.03% NaCl (б) и 0.001н. NaOH (в)

Анодные характеристики сплава Zn0.5Al, легированного церием, представлены по отношению к хлоридсеребряному электроду сравнения. Легирование исходного сплава церием приводит к значительному сдвигу электрохимических характеристик в положительную область. Наиболее положителен в коррозионном отношении сдвиг электрохимических потенциалов цинковых сплавов, содержащих 0.01-0.1% церием, во всех исследованных коррозионно-активных средах (табл. 3.4-3.6).

Таблица 3.4 – Анодные характеристики сплава Zn0.5Al, легированного церием, в коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Ce в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | 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 | - | 1.045 | 1.051 | 0.912 | 0.921 | 0.136 | 1.65 |
| | 0.01 | 0.755 | 0.771 | 0.710 | 0.715 | 0.048 | 0.58 |
| | 0.05 | 0.800 | 0.806 | 0.742 | 0.758 | 0.050 | 0.61 |
| | 0.1 | 0.850 | 0.856 | 0.787 | 0.795 | 0.051 | 0.62 |
| | 0.5 | 0.905 | 0.911 | 0.807 | 0.818 | 0.055 | 0.67 |
| | 1.0 | 0.965 | 0.971 | 0.810 | 0.827 | 0.058 | 0.71 |
| 0.03% NaCl | - | 0.960 | 0.968 | 0.800 | 0.809 | 0.037 | 0.45 |
| | 0.01 | 0.785 | 0.793 | 0.712 | 0.723 | 0.020 | 0.24 |
| | 0.05 | 0.807 | 0.841 | 0.722 | 0.732 | 0.022 | 0.26 |
| | 0.1 | 0.829 | 0.855 | 0.730 | 0.748 | 0.023 | 0.28 |
| | 0.5 | 0.847 | 0.862 | 0.740 | 0.757 | 0.031 | 0.37 |
| | 1.0 | 0.851 | 0.871 | 0.755 | 0.761 | 0.032 | 0.39 |
| 0.001н. NaOH | - | 1.025 | 1.033 | 0.845 | 0.853 | 0.116 | 1.41 |
| | 0.01 | 0.735 | 0.743 | 0.655 | 0.663 | 0.049 | 0.60 |
| | 0.05 | 0.780 | 0.800 | 0.680 | 0.691 | 0.052 | 0.63 |
| | 0.1 | 0.830 | 0.840 | 0.695 | 0.712 | 0.054 | 0.66 |
| | 0.5 | 0.885 | 0.890 | 0.705 | 0.720 | 0.056 | 0.68 |
| | 1.0 | 0.945 | 0.953 | 0.720 | 0.730 | 0.059 | 0.72 |

Таблица 3.5 – Анодные характеристики сплава Zn0.5Al, легированного церием, в различных коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Ce в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | Скорость коррозии | |
|----------------|--------------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|
| | | -E _{св.кор.} | -E _{кор.} | -E _{п.о.} | -E _{реп.} | $i_{кор.} \cdot 10^2$ | $K \cdot 10^3$ |
| | | | | | | A/м ² | г/м ² · ч |
| 0.01н. НСl | - | 1.110 | 1.118 | 0.980 | 0.995 | 0.154 | 1.87 |
| | 0.01 | 0.820 | 0.848 | 0.740 | 0.745 | 0.060 | 0.73 |
| | 0.05 | 0.865 | 0.893 | 0.777 | 0.788 | 0.061 | 0.74 |
| | 0.1 | 0.904 | 0.912 | 0.817 | 0.825 | 0.064 | 0.78 |
| | 0.5 | 0.920 | 0.938 | 0.836 | 0.843 | 0.070 | 0.85 |
| | 1.0 | 0.944 | 0.950 | 0.855 | 0.862 | 0.071 | 0.86 |
| 0.3% NaCl | - | 1.007 | 1.016 | 0.860 | 0.866 | 0.050 | 0.61 |
| | 0.01 | 0.736 | 0.850 | 0.671 | 0.690 | 0.021 | 0.25 |
| | 0.05 | 0.780 | 0.800 | 0.707 | 0.746 | 0.023 | 0.28 |
| | 0.1 | 0.827 | 0.838 | 0.720 | 0.755 | 0.026 | 0.32 |
| | 0.5 | 0.860 | 0.880 | 0.748 | 0.759 | 0.031 | 0.38 |
| | 1.0 | 0.941 | 0.959 | 0.754 | 0.761 | 0.033 | 0.40 |
| 0.01н. NaOH | - | 1.048 | 1.058 | 0.892 | 0.900 | 0.127 | 1.55 |
| | 0.01 | 0.778 | 0.788 | 0.690 | 0.697 | 0.062 | 0.75 |
| | 0.05 | 0.823 | 0.830 | 0.735 | 0.744 | 0.063 | 0.77 |
| | 0.1 | 0.873 | 0.883 | 0.785 | 0.792 | 0.065 | 0.79 |
| | 0.5 | 0.928 | 0.938 | 0.840 | 0.848 | 0.072 | 0.88 |
| | 1.0 | 0.988 | 0.998 | 0.865 | 0.870 | 0.073 | 0.89 |

Коррозионная стойкость низколегированных церием сплавов существенно отличается от стойкости исходного сплава Zn0.5Al и несколько отличается от стойкости сплава, содержащего 1.0% церия в различных средах. Однако эффект в значительной степени зависит не столько от свойств и количества легирующего элемента, сколько от характера и природы агрессивной среды (табл. 3.4-3.6).

Таблица 3.6 – Анодные характеристики сплава Zn0.5Al, легированного церием, в коррозионно-активных агрессивных средах

| Среда | Добавки Ce в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | 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. HCl | - | 1.190 | 1.195 | 1.030 | 1.036 | 0.178 | 2.17 |
| | 0.01 | 0.900 | 0.905 | 0.790 | 0.775 | 0.072 | 0.88 |
| | 0.05 | 0.925 | 0.930 | 0.812 | 0.818 | 0.073 | 0.89 |
| | 0.1 | 0.935 | 0.945 | 0.857 | 0.865 | 0.075 | 0.91 |
| | 0.5 | 0.950 | 0.961 | 0.907 | 0.918 | 0.078 | 0.95 |
| | 1.0 | 0.980 | 0.985 | 0.925 | 0.938 | 0.081 | 0.99 |
| 3% NaCl | - | 1.070 | 1.086 | 0.900 | 0.904 | 0.055 | 0.67 |
| | 0.01 | 0.813 | 0.820 | 0.700 | 0.712 | 0.024 | 0.29 |
| | 0.05 | 0.843 | 0.855 | 0.721 | 0.758 | 0.025 | 0.30 |
| | 0.1 | 0.857 | 0.902 | 0.744 | 0.763 | 0.027 | 0.33 |
| | 0.5 | 0.891 | 0.913 | 0.763 | 0.780 | 0.034 | 0.41 |
| | 1.0 | 0.908 | 0.924 | 0.771 | 0.789 | 0.036 | 0.44 |
| 0.1н. NaOH | - | 1.210 | 1.216 | 0.920 | 0.936 | 0.133 | 1.62 |
| | 0.01 | 0.920 | 0.926 | 0.735 | 0.748 | 0.066 | 0.80 |
| | 0.05 | 0.932 | 0.940 | 0.740 | 0.739 | 0.075 | 0.91 |
| | 0.1 | 0.959 | 0.968 | 0.749 | 0.767 | 0.076 | 0.93 |
| | 0.5 | 0.970 | 0.990 | 0.752 | 0.780 | 0.079 | 0.96 |
| | 1.0 | 0.983 | 0.992 | 0.775 | 0.795 | 0.082 | 1.00 |

При пониженной концентрации электролита в присутствие хлорид- и гидроксид-ионов это способствует пассивированию компонента состава сплава и повышает коррозионную стойкость сплавов, которые относятся к легированным церием сплавам. При этом повышение коррозионной стойкости исходного цинкового сплава Zn0.5Al достигается легированием

его небольшими количествами церия до 1.0 мас.%. При коррозии в различных слабо- и сильноагрессивных средах (HCl, NaCl, NaOH) легированные цинковые сплавы церием имеют существенных преимуществ по коррозионной стойкости перед исходным цинковым сплавом Zn0.5Al. Даже добавка 1% церия уменьшает скорость коррозии цинкового сплава всего в 2 раза (рис. 3.2).

Наибольшее увеличение коррозионной стойкости низколегированных церием сплавов наблюдается при исследовании их в слабоагрессивных средах. Низколегированные церием цинковые сплавы, обладая преимуществами в коррозионно-активных средах и особенно в коррозионностойких свойствах перед цинковым сплавом Zn0.5Al, мало отличаются от высоколегированных церием цинковых сплавов по коррозионной стойкости. Минимальная скорость коррозии при различных значениях pH среды (в диапазоне 3-10) соответствует низколегированным церием сплавам (рис. 3.2).

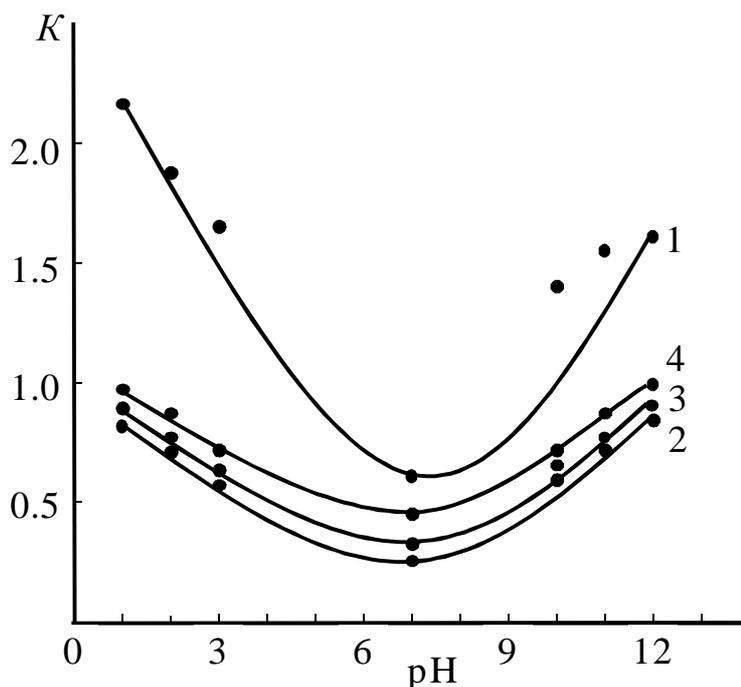


Рисунок 3.2 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ ($\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$) сплава Zn0.5Al (1), содержащего по 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 (4) мас.% церия от pH среды

3.2. Анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного празеодимом, в коррозионно-активных средах HCl , $NaCl$ и $NaOH$ [1,7-А]

Наиболее сложные в теоретическом отношении вопросы коррозии сплавов проявляются, однако, в меньшей степени при рассмотрении металлов, которые, подобно чугунам, содержат посторонние включения труднорастворимых веществ. Для теории коррозии более важна равномерная, селективная или неравномерная коррозия гомогенного сплава, состоящего из различных по коррозионной стойкости компонентов. Причем интересен не столько случай высоких концентраций всех основных компонентов. При этом ради простоты чаще всего исследуют бинарные гомогенные твердые растворы, состоящие преимущественно из компонентов А и В. В случае сложности коррозионного процесса исследуют тройные, четверные или многокомпонентные сплавы. В обоих случаях стандартные электродные потенциалы, которых сильно и незначительно отличаются друг от друга.

Электрохимический механизм коррозии сплавов проявляется в зависимости от их скорости и электродного потенциала. В случае коррозии металлического сплава в коррозионной среде электролитов преобладающими считаются их замедляющие явления, которые устанавливают итоговую скорость электрохимической коррозии при анодной и катодной поляризации.

Исследование свободной коррозии сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного празеодимом, проводили в различных коррозионно-активных средах без наложения тока в цепи электрохимической ячейке. При этом изменения потенциала $E_{св.кор.}$ исследовали до 1 часа. По мере смещения исследуемого потенциала в положительную сторону скорость анодного растворения образцов сплавов увеличивается. По достижении постоянного значения исследуемого потенциала при выдержке образцов сплава в различных средах, в интервале времени 30-40 мин, скорость анодного растворения начинает падать, достигая минимального своего значения при стационарном потенциале. С введением в цинковый сплав $Zn_{0.5}Al$ празеодима потенциал свободной коррозии сдвигается в положительную сторону (табл. 3.7-3.9).

Таблица 3.7 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn0.5Al, легированного празеодимом, во времени выдержки в коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Pr в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.001н. HCl | - | 1.066 | 1.064 | 1.058 | 1.049 | 1.046 | 1.045 | 1.045 | 1.045 |
| | 0.01 | 0.876 | 0.874 | 0.874 | 0.868 | 0.864 | 0.852 | 0.852 | 0.852 |
| | 0.05 | 0.913 | 0.910 | 0.908 | 0.904 | 0.901 | 0.883 | 0.883 | 0.883 |
| | 0.1 | 0.917 | 0.916 | 0.915 | 0.913 | 0.910 | 0.897 | 0.897 | 0.897 |
| | 0.5 | 0.950 | 0.950 | 0.945 | 0.942 | 0.940 | 0.929 | 0.929 | 0.929 |
| | 1.0 | 1.010 | 1.009 | 1.009 | 1.008 | 0.993 | 0.985 | 0.985 | 0.985 |
| 0.03% NaCl | - | 0.978 | 0.977 | 0.976 | 0.974 | 0.967 | 0.960 | 0.960 | 0.960 |
| | 0.01 | 0.842 | 0.842 | 0.841 | 0.834 | 0.822 | 0.790 | 0.790 | 0.790 |
| | 0.05 | 0.859 | 0.858 | 0.857 | 0.845 | 0.831 | 0.817 | 0.817 | 0.817 |
| | 0.1 | 0.860 | 0.859 | 0.858 | 0.850 | 0.842 | 0.837 | 0.837 | 0.837 |
| | 0.5 | 0.885 | 0.884 | 0.883 | 0.880 | 0.875 | 0.858 | 0.858 | 0.858 |
| | 1.0 | 0.905 | 0.904 | 0.903 | 0.898 | 0.884 | 0.860 | 0.860 | 0.860 |
| 0.001н. NaOH | - | 1.032 | 1.032 | 1.031 | 1.029 | 1.026 | 1.025 | 1.025 | 1.025 |
| | 0.01 | 0.827 | 0.826 | 0.825 | 0.820 | 0.812 | 0.795 | 0.795 | 0.795 |
| | 0.05 | 0.867 | 0.866 | 0.865 | 0.852 | 0.841 | 0.840 | 0.840 | 0.840 |
| | 0.1 | 0.906 | 0.905 | 0.904 | 0.898 | 0.892 | 0.890 | 0.890 | 0.890 |
| | 0.5 | 0.963 | 0.962 | 0.960 | 0.954 | 0.949 | 0.945 | 0.945 | 0.945 |
| | 1.0 | 1.040 | 1.038 | 1.037 | 1.025 | 1.009 | 1.005 | 1.005 | 1.005 |

Значительные сдвиги испытываемого потенциала в положительную область можно наблюдать при легировании сплава Zn0.5Al празеодимом в количествах 0.01 и 0.05%. При переходе от слабоагрессивных сред к сильноагрессивным средам, установившийся при этом $E_{\text{св.кор.}}$ для всех образцов сплавов становится несколько отрицательным (табл. 3.7-3.9).

Таблица 3.8 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn0.5Al, легированного празеодимом, во времени выдержки в различных коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Pr в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.01н. HCl | - | 1.123 | 1.122 | 1.117 | 1.115 | 1.111 | 1.110 | 1.110 | 1.110 |
| | 0.01 | 0.922 | 0.920 | 0.919 | 0.913 | 0.907 | 0.905 | 0.905 | 0.905 |
| | 0.05 | 0.956 | 0.955 | 0.954 | 0.942 | 0.939 | 0.927 | 0.927 | 0.927 |
| | 0.1 | 0.974 | 0.974 | 0.972 | 0.963 | 0.958 | 0.949 | 0.949 | 0.949 |
| | 0.5 | 0.976 | 0.973 | 0.972 | 0.970 | 0.966 | 0.957 | 0.957 | 0.957 |
| | 1.0 | 1.001 | 0.999 | 0.998 | 0.994 | 0.985 | 0.974 | 0.974 | 0.974 |
| 0.3% NaCl | - | 1.035 | 1.034 | 1.033 | 1.031 | 1.023 | 1.007 | 1.007 | 1.007 |
| | 0.01 | 0.773 | 0.772 | 0.770 | 0.766 | 0.744 | 0.742 | 0.742 | 0.742 |
| | 0.05 | 0.809 | 0.808 | 0.807 | 0.815 | 0.801 | 0.787 | 0.787 | 0.787 |
| | 0.1 | 0.850 | 0.849 | 0.848 | 0.840 | 0.834 | 0.837 | 0.837 | 0.837 |
| | 0.5 | 0.915 | 0.914 | 0.913 | 0.910 | 0.905 | 0.870 | 0.870 | 0.870 |
| | 1.0 | 0.994 | 0.993 | 0.993 | 0.988 | 0.984 | 0.952 | 0.952 | 0.952 |
| 0.01н. NaOH | - | 1.056 | 1.055 | 1.050 | 1.050 | 1.049 | 1.048 | 1.048 | 1.048 |
| | 0.01 | 0.827 | 0.826 | 0.825 | 0.820 | 0.812 | 0.817 | 0.817 | 0.817 |
| | 0.05 | 0.887 | 0.886 | 0.885 | 0.872 | 0.868 | 0.862 | 0.862 | 0.862 |
| | 0.1 | 0.926 | 0.925 | 0.924 | 0.918 | 0.917 | 0.912 | 0.912 | 0.912 |
| | 0.5 | 0.983 | 0.982 | 0.980 | 0.974 | 0.969 | 0.967 | 0.967 | 0.967 |
| | 1.0 | 1.040 | 1.038 | 1.037 | 1.025 | 1.009 | 1.022 | 1.022 | 1.022 |

Поляризационные анодные кривые отражают изменение скорости электродных процессов в зависимости от величины коррозионно-электрохимического потенциала. Они показывают, что вследствие затрудненности отдельных стадий коррозионно-электрохимический процесс может идти с какой-либо определенной скоростью только при соответствующем сдвиге коррозионно-электрохимического потенциала от стационарного (равновесного) значения (рис. 3.6, табл. 3.10-3.12).

Таблица 3.9 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn0.5Al, легированного празеодимом, во времени выдержки в коррозионно-активных агрессивных средах

| Среда | Добавки Pr в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.1н. HCl | - | 1.211 | 1.210 | 1.209 | 1.201 | 1.191 | 1.190 | 1.190 | 1.190 |
| | 0.01 | 0.986 | 0.986 | 0.984 | 0.971 | 0.962 | 0.942 | 0.942 | 0.942 |
| | 0.05 | 0.992 | 0.991 | 0.988 | 0.983 | 0.976 | 0.957 | 0.957 | 0.957 |
| | 0.1 | 1.001 | 1.000 | 0.992 | 0.991 | 0.987 | 0.965 | 0.965 | 0.965 |
| | 0.5 | 1.025 | 1.024 | 1.013 | 1.007 | 1.000 | 0.980 | 0.980 | 0.980 |
| | 1.0 | 1.027 | 1.025 | 1.023 | 1.018 | 1.010 | 0.995 | 0.995 | 0.995 |
| 3% NaCl | - | 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 | 0.822 | 0.822 | 0.822 |
| | 0.05 | 0.881 | 0.881 | 0.880 | 0.869 | 0.857 | 0.867 | 0.867 | 0.867 |
| | 0.1 | 0.926 | 0.925 | 0.923 | 0.916 | 0.900 | 0.917 | 0.917 | 0.917 |
| | 0.5 | 0.982 | 0.980 | 0.980 | 0.968 | 0.959 | 0.972 | 0.972 | 0.972 |
| | 1.0 | 1.048 | 1.047 | 1.045 | 1.033 | 1.023 | 1.032 | 1.032 | 1.032 |
| 0.1н. NaOH | - | 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 | 0.952 | 0.952 | 0.952 |
| | 0.05 | 1.028 | 1.027 | 1.026 | 1.020 | 1.014 | 0.960 | 0.960 | 0.960 |
| | 0.1 | 1.048 | 1.046 | 1.045 | 1.032 | 1.029 | 0.970 | 0.970 | 0.970 |
| | 0.5 | 1.058 | 1.058 | 1.057 | 1.043 | 1.026 | 0.990 | 0.990 | 0.990 |
| | 1.0 | 1.083 | 1.080 | 1.080 | 1.062 | 1.038 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |

Анодные поляризационные кривые легированных празеодимом цинковых сплавов сняты потенциодинамическим режимом (2 мВ/с) в растворах HCl, NaCl, NaOH. Для легированных празеодимом сплавов характерна одна особенность, поляризационные кривые (2-6) показывают наиболее положительных значений электродного потенциала, чем кривой (1) сплава Zn0.5Al (рис. 3.3).

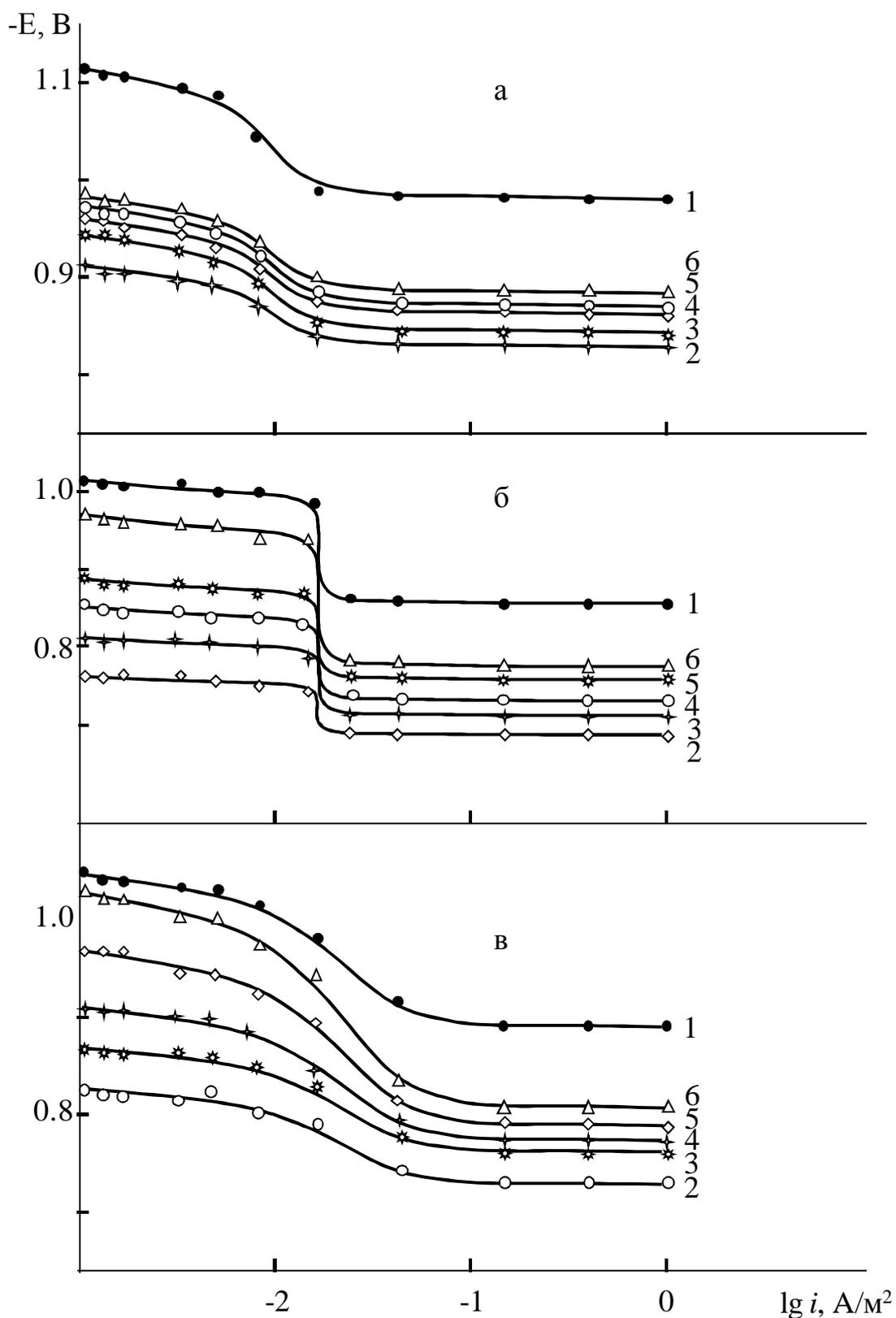


Рисунок 3.3 – Анодные кривых поляризации (скорость развёртки потенциала 2 мВ/с) сплава Zn_{0.5}Al (1), содержащего празеодима, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в коррозионно-активных средах 0.01н. HCl (а), 0.3% NaCl (б) и 0.01н. NaOH (в)

Микролегированные (0.01-0.1%) празеодимом сплавы по величине скорости коррозии обладают большей коррозионной стойкостью, чем макролегированные (0.5, 1.0% Pr) сплавы и нелегированного цинкового сплава Zn0.5Al, не только в среде NaCl различной концентрации, но и в других средах при различных концентрациях HCl и NaOH (табл. 3.10-3.12).

Таблица 3.10 – Влияние добавок празеодима на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Pr в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | Скорость коррозии | |
|-----------------|--------------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|
| | | -E _{св.кор.} | -E _{кор.} | -E _{п.о.} | -E _{реп.} | $i_{кор.} \cdot 10^2$ | $K \cdot 10^3$ |
| | | | | | | A/m ² | г/м ² · ч |
| 0.001н. HCl | - | 1.045 | 1.051 | 0.912 | 0.921 | 0.136 | 1.65 |
| | 0.01 | 0.852 | 0.873 | 0.788 | 0.793 | 0.080 | 0.97 |
| | 0.05 | 0.883 | 0.901 | 0.795 | 0.802 | 0.083 | 1.01 |
| | 0.1 | 0.897 | 0.915 | 0.802 | 0.813 | 0.084 | 1.02 |
| | 0.5 | 0.929 | 0.930 | 0.818 | 0.823 | 0.092 | 1.12 |
| | 1.0 | 0.985 | 0.990 | 0.820 | 0.830 | 0.096 | 1.17 |
| 0.03% NaCl | - | 0.960 | 0.968 | 0.800 | 0.809 | 0.037 | 0.45 |
| | 0.01 | 0.790 | 0.805 | 0.721 | 0.736 | 0.021 | 0.25 |
| | 0.05 | 0.817 | 0.851 | 0.733 | 0.746 | 0.022 | 0.27 |
| | 0.1 | 0.837 | 0.863 | 0.741 | 0.751 | 0.024 | 0.29 |
| | 0.5 | 0.858 | 0.870 | 0.759 | 0.766 | 0.033 | 0.40 |
| | 1.0 | 0.860 | 0.885 | 0.768 | 0.778 | 0.035 | 0.42 |
| 0.001н. NaOH | - | 1.025 | 1.033 | 0.845 | 0.853 | 0.116 | 1.41 |
| | 0.01 | 0.795 | 0.804 | 0.715 | 0.723 | 0.063 | 0.77 |
| | 0.05 | 0.840 | 0.848 | 0.740 | 0.744 | 0.065 | 0.79 |
| | 0.1 | 0.890 | 0.898 | 0.755 | 0.762 | 0.069 | 0.84 |
| | 0.5 | 0.945 | 0.953 | 0.765 | 0.780 | 0.078 | 0.95 |
| | 1.0 | 1.005 | 1.013 | 0.772 | 0.790 | 0.081 | 0.99 |

Таблица 3.11 – Влияние добавок празеодима на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в различных коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Pr в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | 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 | - | 1.110 | 1.118 | 0.980 | 0.995 | 0.154 | 1.87 |
| | 0.01 | 0.905 | 0.913 | 0.835 | 0.838 | 0.083 | 1.01 |
| | 0.05 | 0.927 | 0.945 | 0.845 | 0.851 | 0.095 | 1.16 |
| | 0.1 | 0.949 | 0.963 | 0.861 | 0.871 | 0.101 | 1.23 |
| | 0.5 | 0.957 | 0.974 | 0.872 | 0.884 | 0.109 | 1.33 |
| | 1.0 | 0.974 | 0.981 | 0.886 | 0.877 | 0.113 | 1.38 |
| 0.3% NaCl | - | 1.007 | 1.016 | 0.860 | 0.866 | 0.050 | 0.61 |
| | 0.01 | 0.742 | 0.762 | 0.682 | 0.696 | 0.023 | 0.28 |
| | 0.05 | 0.787 | 0.810 | 0.717 | 0.726 | 0.025 | 0.30 |
| | 0.1 | 0.837 | 0.853 | 0.732 | 0.741 | 0.027 | 0.33 |
| | 0.5 | 0.870 | 0.892 | 0.758 | 0.764 | 0.036 | 0.44 |
| | 1.0 | 0.952 | 0.970 | 0.774 | 0.788 | 0.038 | 0.46 |
| 0.01н. NaOH | - | 1.048 | 1.058 | 0.892 | 0.900 | 0.127 | 1.55 |
| | 0.01 | 0.817 | 0.826 | 0.737 | 0.753 | 0.064 | 0.78 |
| | 0.05 | 0.862 | 0.870 | 0.762 | 0.784 | 0.066 | 0.80 |
| | 0.1 | 0.912 | 0.910 | 0.797 | 0.812 | 0.071 | 0.86 |
| | 0.5 | 0.967 | 0.975 | 0.787 | 0.807 | 0.080 | 0.97 |
| | 1.0 | 1.022 | 1.035 | 0.894 | 0.906 | 0.082 | 1.00 |

Коррозионная активность исследуемой среды в зависимости от содержания гидроксид- и хлорид-ионов в электролитах НСl (0.1н), NaCl (3%) и NaOH (0.1н), соответственно значительно влияет на изменение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации испытуемых сплавов (табл. 3.10-3.12).

Таблица 3.12 – Влияние добавок празеодима на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных агрессивных средах

| Среда | Добавки Pr в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | 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. HCl | - | 1.190 | 1.195 | 1.030 | 1.036 | 0.178 | 2.17 |
| | 0.01 | 0.942 | 0.951 | 0.888 | 0.898 | 0.104 | 1.27 |
| | 0.05 | 0.957 | 0.962 | 0.902 | 0.909 | 0.106 | 1.29 |
| | 0.1 | 0.965 | 0.970 | 0.915 | 0.926 | 0.112 | 1.36 |
| | 0.5 | 0.980 | 0.990 | 0.931 | 0.945 | 0.120 | 1.46 |
| | 1.0 | 0.995 | 1.000 | 0.946 | 0.959 | 0.123 | 1.50 |
| 3% NaCl | - | 1.070 | 1.086 | 0.900 | 0.904 | 0.055 | 0.67 |
| | 0.01 | 0.822 | 0.844 | 0.704 | 0.722 | 0.028 | 0.34 |
| | 0.05 | 0.867 | 0.889 | 0.739 | 0.766 | 0.030 | 0.36 |
| | 0.1 | 0.917 | 0.939 | 0.754 | 0.771 | 0.033 | 0.40 |
| | 0.5 | 0.972 | 0.994 | 0.779 | 0.794 | 0.038 | 0.46 |
| | 1.0 | 1.032 | 1.052 | 0.784 | 0.800 | 0.040 | 0.48 |
| 0.1н. NaOH | - | 1.210 | 1.216 | 0.920 | 0.936 | 0.133 | 1.62 |
| | 0.01 | 0.952 | 0.984 | 0.900 | 0.911 | 0.076 | 0.92 |
| | 0.05 | 0.960 | 0.995 | 0.914 | 0.926 | 0.077 | 0.93 |
| | 0.1 | 0.970 | 1.001 | 0.940 | 0.952 | 0.079 | 0.96 |
| | 0.5 | 0.990 | 1.024 | 0.965 | 0.978 | 0.084 | 1.02 |
| | 1.0 | 1.000 | 1.050 | 0.990 | 1.002 | 0.087 | 1.06 |

При более высоких концентрациях электролитов наблюдается повышение активности хлорид- и гидроксид-ионов с ростом концентрации, что сказывается на смещении исследуемых потенциалов коррозии сплавов в противоположном направлении. При этом хлорид- и гидроксид-ионы сильнее влияют на скорость коррозии сплава Zn0.5Al с празеодимом (табл. 3.10-3.12).

Влияние коррозионной-активности среды, содержащие в своем составе гидроксид- и хлорид-ионов, на скорость электрохимической коррозии испытуемых сплавов хорошо выявляется из сопоставления данных по скорости коррозии. Хлорид- и гидроксид-ионы активизируют анодный процесс растворения исследованных сплавов, особенно в кислых и щелочных средах. Интересно отметить, что на кривых изменения скорости коррозии сплавов в зависимости от pH среды отчетливо наблюдаются эффекты воздействия легирующих добавок празеодима на снижение скорости коррозии базового сплава Zn0.5Al. Причину высокой устойчивости легированных празеодимом сплавов к коррозии можно связывать со способностью образующихся продуктов коррозии сильно тормозящий коррозионный процесс в испытуемых условиях pH среды. Наиболее эффект проявления скорость коррозии отражается при легировании базового сплава празеодимом в количествах от 0.01 до 0.1%, соответственно в слабоагрессивных коррозионных средах (рис. 3.4).

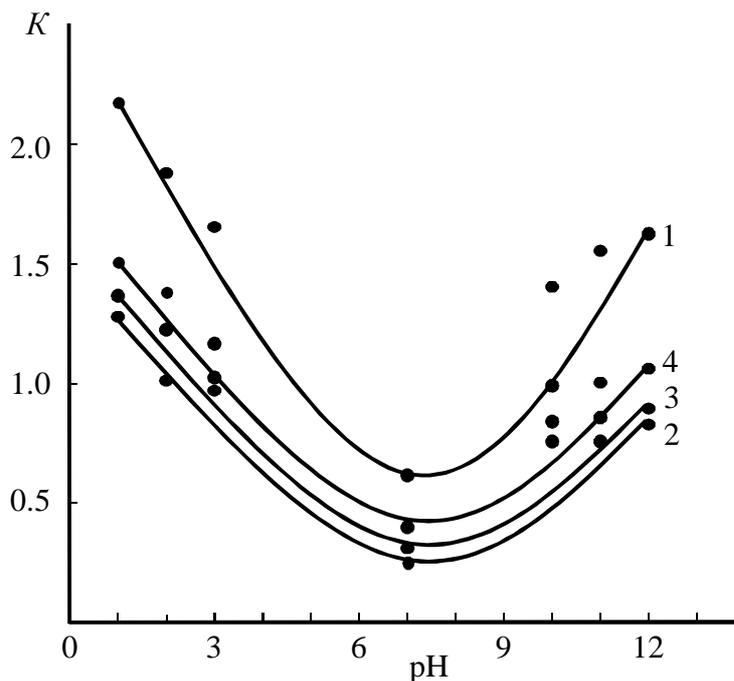


Рисунок 3.4 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) сплава Zn0.5Al (1), содержащего по 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 (4) мас.% празеодима от pH среды

3.3. Анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного неодимом, в коррозионно-активных средах HCl , $NaCl$ и $NaOH$ [2,6,14-А]

В соответствии с закономерностями электрохимической кинетики смещение коррозионно-электрохимических потенциалов в положительную сторону должно приводить к увеличению скорости анодного растворения металлического сплава. Однако для многих металлических сплавов, в данном случае цинковых сплавов, при достижении некоторого критического значения электродного потенциала скорость анодного растворения начинает резко падать, уменьшаясь на несколько порядков. Очевидно, что снижение скорости коррозионного разрушения металлической поверхности связано с возникновением большой затрудненности анодного процесса растворения сплава. При этом состояние пассивности приводит к повышенной коррозионной стойкости исследуемого сплава, вызванное торможением анодного процесса и сохраняется большая термодинамическая возможность коррозии.

Изменения потенциала $E_{св.кор.}$ (свободной коррозии) сплава $Zn_{0.5}Al$ с неодимом исследовали до 1 часа в различных коррозионно-активных средах. Эта величина зафиксирована в приборе потенциостат без наложения тока в электрохимической ячейке, заполненной кислыми, нейтральными и щелочными электролитами. Потенциал $E_{св.кор.}$ для всех образцов сплава сдвигается в положительную область в течение всего времени опыта. При сравнении результатов по отношению к потенциалопределяющим значениям можно отметить, что в начальный период (до 1 мин) сдвиг происходит относительно медленно, а в дальнейшем (до 30 мин) скорость смещения несколько увеличивается. Стабилизация коррозионного процесса происходит при выдержке образцов сплава в нейтральной среде – после 30, кислой среде – 35 и щелочной среде – 40 мин (табл. 3.13-3.15). Это область потенциалов показывает пассивное состояние всех образцов сплава, сохраняющегося до какого-либо потенциала нарушения пассивации (например, до потенциала перепассивации).

Таблица 3.13 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, легированного неодимом, во времени выдержки в коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Nd в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|-----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.001н. HCl | - | 1.066 | 1.064 | 1.058 | 1.049 | 1.046 | 1.045 | 1.045 | 1.045 |
| | 0.01 | 0.906 | 0.904 | 0.904 | 0.898 | 0.884 | 0.872 | 0.872 | 0.872 |
| | 0.05 | 0.913 | 0.910 | 0.908 | 0.904 | 0.901 | 0.883 | 0.883 | 0.883 |
| | 0.1 | 0.927 | 0.926 | 0.925 | 0.923 | 0.920 | 0.917 | 0.917 | 0.917 |
| | 0.5 | 0.950 | 0.950 | 0.945 | 0.942 | 0.940 | 0.929 | 0.929 | 0.929 |
| | 1.0 | 1.014 | 1.013 | 1.011 | 1.008 | 1.003 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| 0.03% NaCl | - | 0.978 | 0.977 | 0.976 | 0.974 | 0.967 | 0.960 | 0.960 | 0.960 |
| | 0.01 | 0.832 | 0.832 | 0.831 | 0.824 | 0.810 | 0.802 | 0.802 | 0.802 |
| | 0.05 | 0.860 | 0.859 | 0.856 | 0.845 | 0.840 | 0.830 | 0.830 | 0.830 |
| | 0.1 | 0.885 | 0.884 | 0.883 | 0.878 | 0.870 | 0.860 | 0.860 | 0.860 |
| | 0.5 | 0.955 | 0.954 | 0.953 | 0.940 | 0.935 | 0.925 | 0.925 | 0.925 |
| | 1.0 | 0.984 | 0.983 | 0.983 | 0.981 | 0.979 | 0.954 | 0.954 | 0.954 |
| 0.001н. NaOH | - | 1.032 | 1.032 | 1.031 | 1.029 | 1.026 | 1.025 | 1.025 | 1.025 |
| | 0.01 | 0.886 | 0.884 | 0.884 | 0.878 | 0.874 | 0.803 | 0.803 | 0.803 |
| | 0.05 | 0.923 | 0.920 | 0.918 | 0.914 | 0.911 | 0.862 | 0.862 | 0.862 |
| | 0.1 | 0.927 | 0.926 | 0.925 | 0.923 | 0.920 | 0.907 | 0.907 | 0.907 |
| | 0.5 | 0.996 | 0.996 | 0.995 | 0.992 | 0.980 | 0.969 | 0.969 | 0.969 |
| | 1.0 | 1.044 | 1.043 | 1.042 | 1.038 | 1.023 | 1.015 | 1.015 | 1.015 |

Добавки неодима (0.01-1.0%) способствуют некоторому сдвигу потенциала $E_{\text{св.кор.}}$ исходного сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ в положительную сторону. Поскольку наступление пассивного состояния связано с резким торможением анодного процесса, поэтому самопроизвольная коррозия легированных неодимом сплавов протекает с анодным контролем (табл. 3.13-3.15).

Таблица 3.14 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава Zn0.5Al, легированного неодимом, во времени выдержки в коррозионно-активных различных средах

| Среда | Добавки Nd в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|----------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.01н. HCl | - | 1.123 | 1.122 | 1.117 | 1.115 | 1.111 | 1.110 | 1.110 | 1.110 |
| | 0.01 | 0.932 | 0.930 | 0.929 | 0.923 | 0.917 | 0.911 | 0.911 | 0.911 |
| | 0.05 | 0.956 | 0.955 | 0.954 | 0.948 | 0.940 | 0.938 | 0.938 | 0.938 |
| | 0.1 | 0.974 | 0.974 | 0.972 | 0.963 | 0.960 | 0.957 | 0.957 | 0.957 |
| | 0.5 | 0.986 | 0.983 | 0.982 | 0.978 | 0.971 | 0.969 | 0.969 | 0.969 |
| | 1.0 | 1.001 | 0.999 | 0.998 | 0.994 | 0.985 | 0.982 | 0.982 | 0.982 |
| 0.3% NaCl | - | 1.035 | 1.034 | 1.033 | 1.031 | 1.023 | 1.007 | 1.007 | 1.007 |
| | 0.01 | 0.823 | 0.822 | 0.820 | 0.808 | 0.790 | 0.783 | 0.783 | 0.783 |
| | 0.05 | 0.859 | 0.858 | 0.857 | 0.850 | 0.844 | 0.839 | 0.839 | 0.839 |
| | 0.1 | 0.900 | 0.899 | 0.898 | 0.890 | 0.887 | 0.880 | 0.880 | 0.880 |
| | 0.5 | 0.935 | 0.934 | 0.933 | 0.930 | 0.925 | 0.915 | 0.915 | 0.915 |
| | 1.0 | 1.024 | 1.023 | 1.022 | 1.011 | 1.022 | 0.994 | 0.994 | 0.994 |
| 0.01н. NaOH | - | 1.056 | 1.055 | 1.050 | 1.050 | 1.049 | 1.048 | 1.048 | 1.048 |
| | 0.01 | 0.932 | 0.930 | 0.929 | 0.923 | 0.917 | 0.915 | 0.915 | 0.915 |
| | 0.05 | 0.966 | 0.965 | 0.964 | 0.952 | 0.949 | 0.937 | 0.937 | 0.937 |
| | 0.1 | 0.984 | 0.984 | 0.982 | 0.973 | 0.968 | 0.959 | 0.959 | 0.959 |
| | 0.5 | 0.986 | 0.983 | 0.982 | 0.980 | 0.976 | 0.967 | 0.967 | 0.967 |
| | 1.0 | 1.071 | 1.070 | 1.068 | 1.056 | 1.050 | 1.044 | 1.044 | 1.044 |

Образование на легированном неодимом цинковом сплаве фазовых составляющих защитных оксидных пленках сопутствует резким замедлением анодного процесса. Также зависит от падения тока коррозии и сдвига электрохимического потенциала в область положительных значений для легированного сплава Zn0.5Al неодимом (рис. 2.8).

Таблица 3.15 – Изменения потенциала свободной коррозии ($-E_{\text{св.кор.}}$, В) сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$, легированного неодимом, во времени выдержки в коррозионно-активных агрессивных средах

| Среда | Добавки Nd в сплаве, мас. % | Время выдержки сплава, минут | | | | | | | |
|---------------|-----------------------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|
| | | 1/3 | 2/3 | 1 | 5 | 15 | 30- 40 | 50 | 60 |
| 0.1н. HCl | - | 1.211 | 1.210 | 1.209 | 1.201 | 1.191 | 1.190 | 1.190 | 1.190 |
| | 0.01 | 0.987 | 0.986 | 0.984 | 0.971 | 0.962 | 0.953 | 0.953 | 0.953 |
| | 0.05 | 0.992 | 0.991 | 0.988 | 0.983 | 0.976 | 0.967 | 0.967 | 0.967 |
| | 0.1 | 1.001 | 1.000 | 0.998 | 0.991 | 0.987 | 0.975 | 0.975 | 0.975 |
| | 0.5 | 1.025 | 1.024 | 1.013 | 1.007 | 1.000 | 0.990 | 0.990 | 0.990 |
| | 1.0 | 1.027 | 1.025 | 1.023 | 1.018 | 1.010 | 1.008 | 1.008 | 1.008 |
| 3% NaCl | - | 1.119 | 1.118 | 1.116 | 1.108 | 1.092 | 1.070 | 1.070 | 1.070 |
| | 0.01 | 0.882 | 0.880 | 0.879 | 0.878 | 0.871 | 0.864 | 0.864 | 0.864 |
| | 0.05 | 0.931 | 0.931 | 0.930 | 0.929 | 0.917 | 0.909 | 0.909 | 0.909 |
| | 0.1 | 0.986 | 0.985 | 0.983 | 0.976 | 0.970 | 0.959 | 0.959 | 0.959 |
| | 0.5 | 1.022 | 1.021 | 1.020 | 1.018 | 1.016 | 1.014 | 1.014 | 1.014 |
| | 1.0 | 1.088 | 1.087 | 1.085 | 1.073 | 1.067 | 1.063 | 1.063 | 1.063 |
| 0.1н. NaOH | - | 1.216 | 1.215 | 1.213 | 1.213 | 1.211 | 1.210 | 1.210 | 1.210 |
| | 0.01 | 0.997 | 1.996 | 0.994 | 0.981 | 0.972 | 0.963 | 0.963 | 0.963 |
| | 0.05 | 1.002 | 1.001 | 0.991 | 0.993 | 0.986 | 0.977 | 0.977 | 0.977 |
| | 0.1 | 1.012 | 1.010 | 1.002 | 1.001 | 0.997 | 0.985 | 0.985 | 0.985 |
| | 0.5 | 1.025 | 1.024 | 1.023 | 1.017 | 1.010 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| | 1.0 | 1.037 | 1.035 | 1.033 | 1.028 | 1.020 | 1.018 | 1.018 | 1.018 |

Анодная поляризация сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ с неодимом в различных средах может облегчать переход образцов сплавов в пассивное состояние. При изменении коррозионно-электрохимического потенциала в положительную сторону легированный неодимом сплав последовательно проходить через активное, активно-пассивное и пассивное состояния (рис. 3.5).

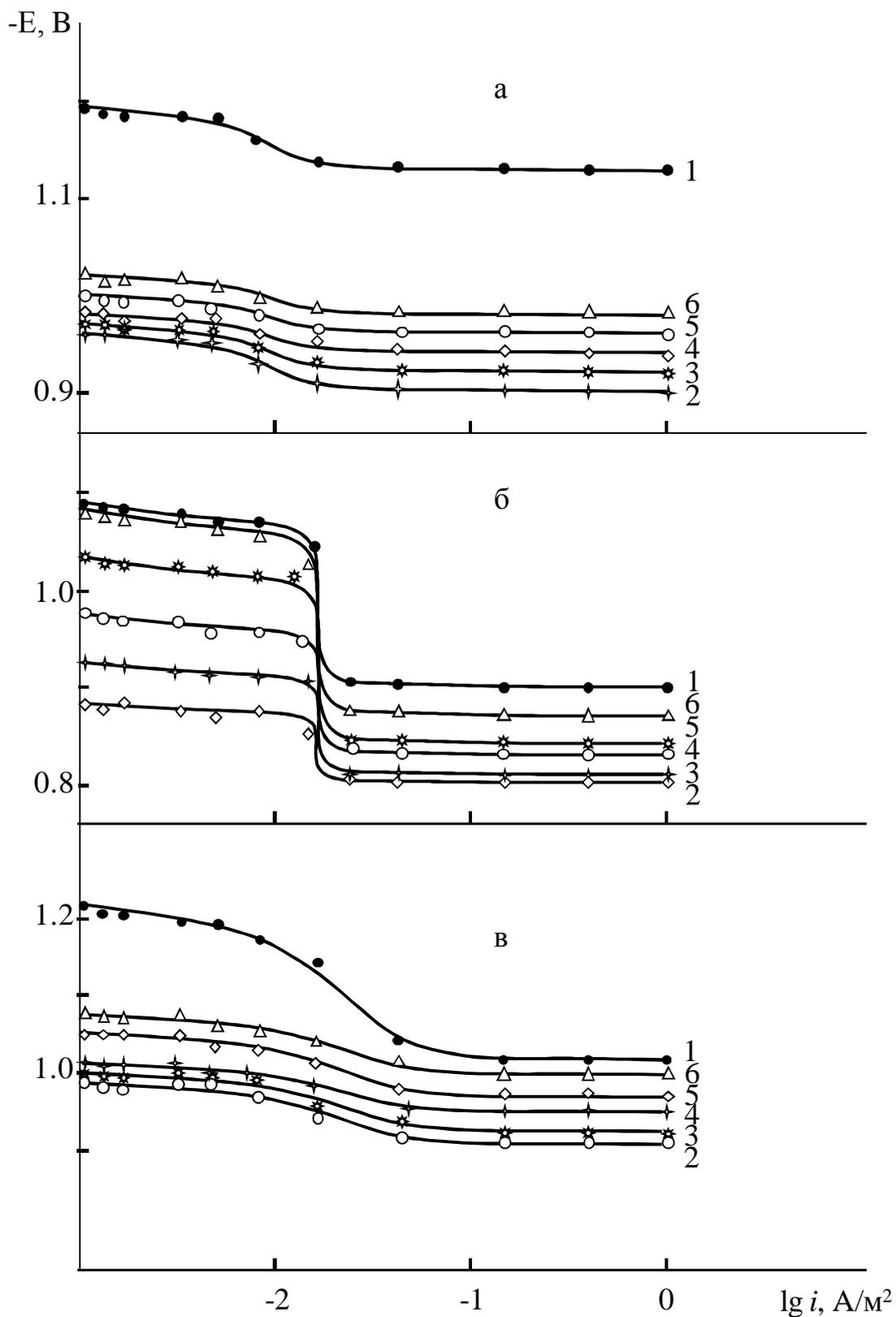


Рисунок 3.5 – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), содержащего неодима, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в коррозионно-активных средах 0.1н. HCl (а), 3% $NaCl$ (б) и 0.1н. $NaOH$ (в)

Легирование исходного сплава Zn0.5Al неодимом приводит к значительному сдвигу электрохимических характеристик в положительную область. Наиболее положителен в коррозионном отношении сдвиг электрохимических потенциалов цинковых сплавов, содержащих 0.01-0.1% неодимом, во всех коррозионно-активных средах (табл. 3.16-3.18).

Таблица 3.16 – Влияние добавок неодима на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Nd в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | Скорость коррозии | |
|-----------------|--------------------------------------|--|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|
| | | -E _{св.кор.} | -E _{кор.} | -E _{п.о.} | -E _{реп.} | $i_{кор.} \cdot 10^2$ | $K \cdot 10^3$ |
| | | | | | | A/м ² | г/м ² · ч |
| 0.001н. HCl | - | 1.045 | 1.051 | 0.912 | 0.921 | 0.136 | 1.65 |
| | 0.01 | 0.872 | 0.884 | 0.808 | 0.814 | 0.090 | 1.10 |
| | 0.05 | 0.883 | 0.901 | 0.815 | 0.820 | 0.097 | 1.18 |
| | 0.1 | 0.917 | 0.925 | 0.822 | 0.833 | 0.100 | 1.22 |
| | 0.5 | 0.929 | 0.930 | 0.828 | 0.841 | 0.109 | 1.33 |
| | 1.0 | 1.000 | 1.005 | 0.845 | 0.864 | 0.122 | 1.49 |
| 0.03% NaCl | - | 0.960 | 0.968 | 0.800 | 0.809 | 0.037 | 0.45 |
| | 0.01 | 0.802 | 0.814 | 0.729 | 0.741 | 0.022 | 0.27 |
| | 0.05 | 0.830 | 0.865 | 0.742 | 0.756 | 0.025 | 0.30 |
| | 0.1 | 0.860 | 0.872 | 0.757 | 0.763 | 0.028 | 0.34 |
| | 0.5 | 0.925 | 0.920 | 0.767 | 0.774 | 0.035 | 0.43 |
| | 1.0 | 0.954 | 0.980 | 0.775 | 0.786 | 0.036 | 0.44 |
| 0.001н. NaOH | - | 1.025 | 1.033 | 0.845 | 0.853 | 0.116 | 1.41 |
| | 0.01 | 0.803 | 0.883 | 0.798 | 0.803 | 0.094 | 1.15 |
| | 0.05 | 0.862 | 0.911 | 0.805 | 0.812 | 0.096 | 1.17 |
| | 0.1 | 0.907 | 0.925 | 0.812 | 0.823 | 0.099 | 1.21 |
| | 0.5 | 0.969 | 0.980 | 0.828 | 0.833 | 0.104 | 1.27 |
| | 1.0 | 1.015 | 1.023 | 0.830 | 0.840 | 0.107 | 1.30 |

Таблица 3.17 – Влияние добавок неодима на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в различных коррозионно-активных средах

| Среда | Добавки Nd в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | 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 | - | 1.110 | 1.118 | 0.980 | 0.995 | 0.154 | 1.87 |
| | 0.01 | 0.911 | 0.924 | 0.841 | 0.856 | 0.098 | 1.20 |
| | 0.05 | 0.938 | 0.953 | 0.855 | 0.862 | 0.103 | 1.26 |
| | 0.1 | 0.957 | 0.975 | 0.860 | 0.870 | 0.117 | 1.43 |
| | 0.5 | 0.969 | 0.983 | 0.868 | 0.878 | 0.126 | 1.53 |
| | 1.0 | 0.982 | 0.990 | 0.876 | 0.887 | 0.130 | 1.58 |
| 0.3% NaCl | - | 1.007 | 1.016 | 0.860 | 0.866 | 0.050 | 0.61 |
| | 0.01 | 0.783 | 0.814 | 0.705 | 0.720 | 0.024 | 0.29 |
| | 0.05 | 0.839 | 0.845 | 0.750 | 0.776 | 0.027 | 0.33 |
| | 0.1 | 0.880 | 0.895 | 0.770 | 0.791 | 0.029 | 0.35 |
| | 0.5 | 0.915 | 0.930 | 0.792 | 0.812 | 0.037 | 0.45 |
| | 1.0 | 0.994 | 1.012 | 0.810 | 0.835 | 0.039 | 0.47 |
| 0.01н. NaOH | - | 1.048 | 1.058 | 0.892 | 0.900 | 0.127 | 1.55 |
| | 0.01 | 0.915 | 0.923 | 0.845 | 0.848 | 0.101 | 1.23 |
| | 0.05 | 0.937 | 0.955 | 0.855 | 0.861 | 0.105 | 1.28 |
| | 0.1 | 0.959 | 0.973 | 0.860 | 0.871 | 0.107 | 1.31 |
| | 0.5 | 0.967 | 0.984 | 0.870 | 0.884 | 0.112 | 1.36 |
| | 1.0 | 1.044 | 1.050 | 0.910 | 0.927 | 0.114 | 1.39 |

Коррозионная стойкость низколегированных неодимом сплавов (по величине скорости коррозии) значительно отличается от стойкости сплава Zn0.5Al и незначительно отличается от стойкости сплава с 1.0% неодимом в различных средах. Эффект зависит не только от количества неодима, но и от характера и природы агрессивной среды (табл. 3.16-3.18).

Таблица 3.18 – Влияние добавок неодима на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных агрессивных средах

| Среда | Добавки Nd в сплаве, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | 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. HCl | - | 1.190 | 1.195 | 1.030 | 1.036 | 0.178 | 2.17 |
| | 0.01 | 0.953 | 0.960 | 0.900 | 0.906 | 0.132 | 1.61 |
| | 0.05 | 0.967 | 0.970 | 0.923 | 0.938 | 0.137 | 1.67 |
| | 0.1 | 0.975 | 0.980 | 0.941 | 0.954 | 0.144 | 1.75 |
| | 0.5 | 0.990 | 1.000 | 0.960 | 0.971 | 0.147 | 1.79 |
| | 1.0 | 1.008 | 1.022 | 0.981 | 0.999 | 0.149 | 1.81 |
| 3% NaCl | - | 1.070 | 1.086 | 0.900 | 0.904 | 0.055 | 0.67 |
| | 0.01 | 0.864 | 0.880 | 0.800 | 0.811 | 0.030 | 0.37 |
| | 0.05 | 0.909 | 0.925 | 0.810 | 0.826 | 0.032 | 0.39 |
| | 0.1 | 0.959 | 0.975 | 0.829 | 0.839 | 0.039 | 0.47 |
| | 0.5 | 1.014 | 1.035 | 0.840 | 0.852 | 0.044 | 0.54 |
| | 1.0 | 1.063 | 1.080 | 0.870 | 0.885 | 0.047 | 0.57 |
| 0.1н. NaOH | - | 1.210 | 1.216 | 1.020 | 1.036 | 0.133 | 1.62 |
| | 0.01 | 0.963 | 0.990 | 0.913 | 0.925 | 0.112 | 1.36 |
| | 0.05 | 0.977 | 1.000 | 0.926 | 0.930 | 0.115 | 1.40 |
| | 0.1 | 0.985 | 1.015 | 0.952 | 0.964 | 0.119 | 1.45 |
| | 0.5 | 1.000 | 1.051 | 0.974 | 0.981 | 0.122 | 1.49 |
| | 1.0 | 1.018 | 1.074 | 0.999 | 1.014 | 0.123 | 1.50 |

При снижении концентрации электролита в присутствие хлорид- и гидроксид-ионов наблюдается пассивации компонентов состава сплава и повышается коррозионная стойкость сплавов, которые относятся к легированным неодимом сплавам. При этом повышение коррозионной стойкости исходного сплава Zn0.5Al достигается легированием его

небольшими количествами неодима до 1.0 мас.%. При коррозии в различных слабо- и сильноагрессивных средах (HCl, NaCl, NaOH) легированные цинковые сплавы неодимом имеют существенных преимуществ по коррозионной стойкости перед исходным цинковым сплавом Zn0.5Al. Даже добавка 1% неодима несколько уменьшает скорость коррозии цинкового сплава Zn0.5Al (рис. 3.6).

На кривых изменения скорости коррозии испытуемых сплавов в зависимости от pH среды отчетливо наблюдаются эффекты воздействия легирующих добавок неодима на снижение скорости коррозии исходного сплава Zn0.5Al. Причину повышенной устойчивости легированных неодимом сплавов к коррозии можно связывать со способностью образующихся продуктов коррозии сильно тормозящий коррозионный процесс в испытуемых условиях pH среды. Наиболее эффект проявления скорости коррозии отражается при легировании исходного сплава неодимом в количествах 0.01-0.1%, соответственно в слабоагрессивных коррозионных средах (рис. 3.6).

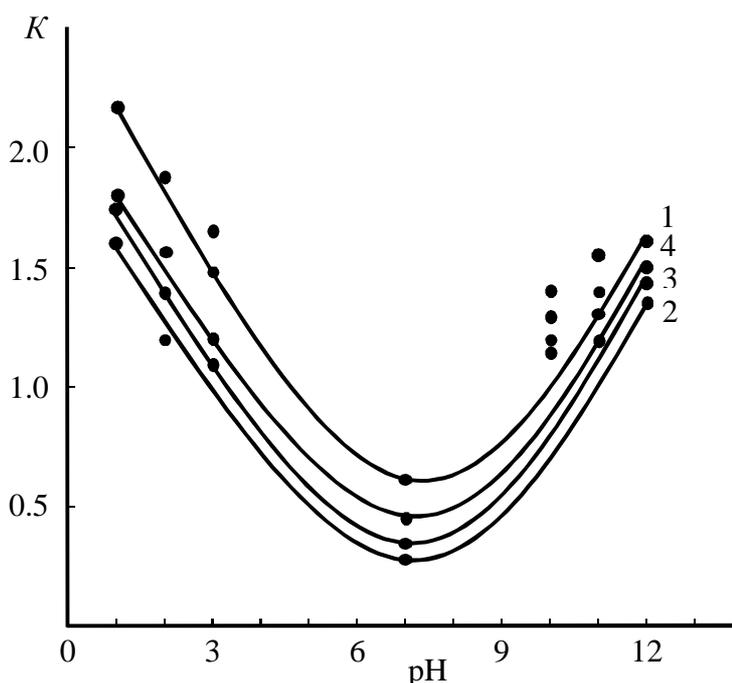


Рисунок 3.6 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ (г/м²·ч) сплава Zn0.5Al (1), содержащего по 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 (4) мас.% неодима от pH среды

3.4. Обсуждение результатов

На практике коррозия, вызванная неравномерной аэрацией, в основном поражает углеродистые стальные конструкции, работающие в различных растворах электролитов. Особенно отчетливо она проявляется на конструкциях и сооружениях, частично погруженных в раствор или частично залитых им, при отсутствии перемешивания, перетока и т.п. (например, емкостная аппаратура, водяные затворы газгольдеров, цистерны и т.д.). При этом коррозии всегда подвергаются в первую очередь участки, несколько удаленные от ватерлинии, а часть поверхности, непосредственно прилегающая к ватерлинии (т.е. в местах наибольшего доступа кислорода), совершенно не затрагивается коррозией [109]. Например, коррозия стального бака, не полностью залитого водой, вначале будет протекать на наиболее удаленных от поверхности воды участках, а затем постепенно развивается коррозия в различных зонах. У самой ватерлинии остается участок, не затронутый коррозией. Именно поэтому в подобных конструкциях наиболее уязвимыми местами являются дно и зона у дна – здесь раньше всего наблюдается течь.

В огромном большинстве случаев приходится иметь дело с коррозией металлических сплавов в хлоридсодержащих электролитах, когда коррозионный процесс обусловлен действием хлорид-ионов, то есть с электрохимической коррозией. В процессе коррозии число анодных и катодных участков сплава-покрытия не остается постоянным, так как сплав на анодных участках поверхности растворяется, обнажая все новые катодные и анодные участки. Кроме того, пленка, покрывающая изделия, местами разрушается в процессе коррозии, в результате чего на поверхности изделия возникают новые микроэлементы. Поэтому, при оценке коррозионных процессов важна не столько принципиальная возможность процесса, сколько реальная скорость его. Так, если процесс коррозии возможен, но практически протекает с очень малой скоростью, то коррозионными потерями в этом случае можно пренебречь и легирующий металл можно считать химически стойким. В отдельных случаях продукты коррозии легированных цинковых

сплавов образуют защитную пленку, существенно влияющую на ход коррозионного процесса [109].

Вопрос о влиянии потенциала на скорость электрохимической коррозии является основным при рассмотрении кинетики этого процесса. Изменение потенциала электрода, связанное с изменением на границе электрод-электролит, приводит к нарушению равновесия электродного потенциала и ускорению в положительном или отрицательном направлении.

Для всех легированных церием, празеодимом и неодимом сплавов общий характер зависимости скорости анодного растворения от потенциала одинаков, то есть при содержании их в цинковом сплаве $Zn_{0.5}Al$ коррозионно-электрохимические потенциалы смещены в положительную сторону. Изменяются только величины коррозионно-электрохимических параметров, характеризующих склонность к пассивации ($E_{св.кор.}$, $E_{п.о.}$), а также скорость анодного растворения ($E_{кор.}$) в пассивном состоянии ($E_{п.о.}$) и потенциал перехода в область перепассивации ($E_{реп.}$). Это следует из данных рис. 3.1, 3.3, 3.5 и табл. 3.19-3.21, где сопоставлены экспериментальные результаты, полученные в одинаковых условиях (0.001, 0.01, 0.1н HCl и NaOH; 0.03, 0.3, 3% NaCl, 20⁰C), для сплава $Zn_{0.5}Al$ и трех легированных элементами подгруппы церия сплавов. Удобно можно оценивать их влияние в выборочном интервале изученной концентрации легирующего элемента. Анализ этих данных показывает, прежде всего, что в кислом, нейтральном и щелочном растворе электролитов HCl, NaCl, NaOH церий по сравнению празеодима и неодима наиболее устойчиво пассивен и его не удается перевести в активное состояние. Из остальных двух легирующих компонентов сплава наибольшей коррозионной стойкостью обладает празеодим и наименьшей неодим. В то же время вслед за церием наибольшей склонностью к пассивации характеризуется празеодим и наименьшей неодим. По скорости анодного растворения, в пассивном состоянии рассматриваемые легирующие металлы располагаются в следующий ряд: Ce → Pr → Nd (рис. 3.1, 3.3, 3.5 и табл. 3.19-3.21).

Таблица 3.19 – Влияние добавок элементов подгруппы церия на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных средах

| Среда | Легирующий компонент сплава, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | Скорость коррозии | | |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|------|
| | | -E _{св.кор.} | -E _{кор.} | -E _{п.о.} | -E _{р.п.} | $i_{кор.} \cdot 10^2$ | $K \cdot 10^3$ | |
| | | | | | | А/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 Ce | 0.755 | 0.771 | 0.710 | 0.715 | 0.048 | 0.58 | |
| | (1) + 0.01 Pr | 0.852 | 0.873 | 0.788 | 0.793 | 0.080 | 0.97 | |
| | (1) + 0.01 Nd | 0.872 | 0.884 | 0.808 | 0.814 | 0.083 | 1.01 | |
| | (1) + 0.1 Ce | 0.850 | 0.856 | 0.787 | 0.795 | 0.051 | 0.62 | |
| | (1) + 0.1 Pr | 0.897 | 0.915 | 0.802 | 0.813 | 0.084 | 1.02 | |
| | (1) + 0.1 Nd | 0.917 | 0.925 | 0.822 | 0.833 | 0.090 | 1.10 | |
| | (1) + 1.0 Ce | 0.965 | 0.971 | 0.810 | 0.827 | 0.058 | 0.71 | |
| | (1) + 1.0 Pr | 0.985 | 0.990 | 0.820 | 0.830 | 0.096 | 1.17 | |
| | (1) + 1.0 Nd | 1.000 | 1.005 | 0.845 | 0.864 | 0.098 | 1.19 | |
| | 0.03% NaCl | Zn0.5Al (2) | 0.960 | 0.968 | 0.800 | 0.809 | 0.037 | 0.45 |
| | | (2) + 0.01 Ce | 0.785 | 0.793 | 0.712 | 0.723 | 0.020 | 0.24 |
| (2) + 0.01 Pr | | 0.790 | 0.805 | 0.721 | 0.736 | 0.021 | 0.25 | |
| (2) + 0.01 Nd | | 0.802 | 0.814 | 0.729 | 0.741 | 0.022 | 0.27 | |
| (2) + 0.1 Ce | | 0.829 | 0.855 | 0.730 | 0.748 | 0.023 | 0.28 | |
| (2) + 0.1 Pr | | 0.837 | 0.863 | 0.741 | 0.751 | 0.024 | 0.29 | |
| (2) + 0.1 Nd | | 0.860 | 0.872 | 0.757 | 0.763 | 0.028 | 0.34 | |
| (2) + 1.0 Ce | | 0.851 | 0.871 | 0.755 | 0.761 | 0.032 | 0.39 | |
| (2) + 1.0 Pr | | 0.860 | 0.885 | 0.768 | 0.778 | 0.035 | 0.42 | |
| (2) + 1.0 Nd | | 0.954 | 0.980 | 0.775 | 0.786 | 0.036 | 0.44 | |
| 0.001н. NaOH | | Zn0.5Al (3) | 1.025 | 1.033 | 0.845 | 0.853 | 0.116 | 1.41 |
| | | (3) + 0.01 Ce | 0.735 | 0.743 | 0.655 | 0.663 | 0.049 | 0.60 |
| | (3) + 0.01 Pr | 0.795 | 0.804 | 0.715 | 0.723 | 0.063 | 0.77 | |
| | (3) + 0.01 Nd | 0.803 | 0.883 | 0.798 | 0.803 | 0.091 | 1.11 | |
| | (3) + 0.1 Ce | 0.830 | 0.840 | 0.695 | 0.712 | 0.054 | 0.66 | |
| | (3) + 0.1 Pr | 0.890 | 0.898 | 0.755 | 0.762 | 0.069 | 0.84 | |
| | (3) + 0.1 Nd | 0.907 | 0.925 | 0.812 | 0.823 | 0.099 | 1.21 | |
| | (3) + 1.0 Ce | 0.945 | 0.953 | 0.720 | 0.730 | 0.059 | 0.72 | |
| | (3) + 1.0 Pr | 1.005 | 1.013 | 0.772 | 0.790 | 0.081 | 0.99 | |
| | (3) + 1.0 Nd | 1.015 | 1.023 | 0.830 | 0.840 | 0.111 | 1.35 | |

Таблица 3.20 – Влияние добавок элементов подгруппы церия на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в различных коррозионно-активных средах

| Среда | Легирующий компонент сплава, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | Скорость коррозии | |
|----------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|
| | | -E _{св.кор.} | -E _{кор.} | -E _{п.о.} | -E _{р.п.} | $i_{кор.} \cdot 10^2$ | $K \cdot 10^3$ |
| | | | | | | A/M 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 Ce | 0.820 | 0.848 | 0.740 | 0.745 | 0.060 | 0.73 |
| | (1) + 0.01 Pr | 0.905 | 0.913 | 0.835 | 0.838 | 0.083 | 1.01 |
| | (1) + 0.01 Nd | 0.911 | 0.924 | 0.841 | 0.856 | 0.086 | 1.05 |
| | (1) + 0.1 Ce | 0.904 | 0.912 | 0.817 | 0.825 | 0.064 | 0.78 |
| | (1) + 0.1 Pr | 0.949 | 0.963 | 0.850 | 0.861 | 0.101 | 1.23 |
| | (1) + 0.1 Nd | 0.957 | 0.975 | 0.860 | 0.870 | 0.101 | 1.23 |
| | (1) + 1.0 Ce | 0.944 | 0.950 | 0.855 | 0.862 | 0.071 | 0.86 |
| | (1) + 1.0 Pr | 0.974 | 0.981 | 0.866 | 0.877 | 0.113 | 1.38 |
| | (1) + 1.0 Nd | 0.982 | 0.990 | 0.876 | 0.887 | 0.113 | 1.38 |
| 0.3% NaCl | Zn0.5Al (2) | 1.007 | 1.016 | 0.860 | 0.866 | 0.050 | 0.61 |
| | (2) + 0.01 Ce | 0.736 | 0.750 | 0.671 | 0.690 | 0.021 | 0.25 |
| | (2) + 0.01 Pr | 0.742 | 0.762 | 0.682 | 0.696 | 0.023 | 0.28 |
| | (2) + 0.01 Nd | 0.783 | 0.814 | 0.705 | 0.720 | 0.024 | 0.29 |
| | (2) + 0.1 Ce | 0.827 | 0.838 | 0.720 | 0.741 | 0.026 | 0.32 |
| | (2) + 0.1 Pr | 0.837 | 0.853 | 0.732 | 0.755 | 0.027 | 0.33 |
| | (2) + 0.1 Nd | 0.880 | 0.895 | 0.770 | 0.791 | 0.029 | 0.35 |
| | (2) + 1.0 Ce | 0.941 | 0.959 | 0.754 | 0.761 | 0.033 | 0.40 |
| (2) + 1.0 Pr | 0.952 | 0.970 | 0.762 | 0.778 | 0.038 | 0.46 | |
| (2) + 1.0 Nd | 0.994 | 1.012 | 0.810 | 0.835 | 0.039 | 0.47 | |
| 0.01н. NaOH | Zn0.5Al (3) | 1.048 | 1.058 | 0.892 | 0.900 | 0.127 | 1.55 |
| | (3) + 0.01 Ce | 0.778 | 0.788 | 0.690 | 0.697 | 0.062 | 0.75 |
| | (3) + 0.01 Pr | 0.817 | 0.826 | 0.737 | 0.753 | 0.064 | 0.78 |
| | (3) + 0.01 Nd | 0.915 | 0.923 | 0.845 | 0.848 | 0.096 | 1.17 |
| | (3) + 0.1 Ce | 0.873 | 0.883 | 0.785 | 0.792 | 0.065 | 0.79 |
| | (3) + 0.1 Pr | 0.912 | 0.910 | 0.797 | 0.812 | 0.071 | 0.86 |
| | (3) + 0.1 Nd | 0.959 | 0.973 | 0.860 | 0.871 | 0.107 | 1.31 |
| | (3) + 1.0 Ce | 0.988 | 0.998 | 0.865 | 0.870 | 0.073 | 0.89 |
| (3) + 1.0 Pr | 1.022 | 1.035 | 0.894 | 0.906 | 0.082 | 1.00 | |
| (3) + 1.0 Nd | 1.044 | 1.050 | 0.910 | 0.927 | 0.122 | 1.49 | |

Таблица 3.21 – Влияние добавок элементов подгруппы церия на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в коррозионно-активных агрессивных средах

| Среда | Легирующий компонент сплава, мас. % | Электрохимические потенциалы (хсэ), В | | | | Скорость коррозии | |
|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|
| | | -E _{св.кор.} | -E _{кор.} | -E _{п.о.} | -E _{р.п.} | $i_{кор.} \cdot 10^2$ | $K \cdot 10^3$ |
| | | | | | | A/м ² | г/м ² · ч |
| 0.1н. HCl | Zn0.5Al (1) | 1.190 | 1.195 | 1.030 | 1.036 | 0.178 | 2.17 |
| | (1) + 0.01 Ce | 0.900 | 0.905 | 0.790 | 0.775 | 0.072 | 0.88 |
| | (1) + 0.01 Pr | 0.942 | 0.951 | 0.888 | 0.898 | 0.104 | 1.27 |
| | (1) + 0.01 Nd | 0.953 | 0.960 | 0.900 | 0.906 | 0.105 | 1.28 |
| | (1) + 0.1 Ce | 0.935 | 0.945 | 0.857 | 0.865 | 0.075 | 0.91 |
| | (1) + 0.1 Pr | 0.965 | 0.970 | 0.915 | 0.926 | 0.112 | 1.36 |
| | (1) + 0.1 Nd | 0.975 | 0.980 | 0.941 | 0.954 | 0.112 | 1.36 |
| | (1) + 1.0 Ce | 0.980 | 0.985 | 0.925 | 0.938 | 0.081 | 0.99 |
| | (1) + 1.0 Pr | 0.995 | 1.000 | 0.946 | 0.959 | 0.123 | 1.50 |
| | (1) + 1.0 Nd | 1.008 | 1.022 | 0.981 | 0.999 | 0.123 | 1.50 |
| 3% NaCl | Zn0.5Al (2) | 1.070 | 1.086 | 0.900 | 0.904 | 0.055 | 0.67 |
| | (2) + 0.01 Ce | 0.813 | 0.820 | 0.700 | 0.712 | 0.024 | 0.29 |
| | (2) + 0.01 Pr | 0.822 | 0.844 | 0.704 | 0.722 | 0.028 | 0.34 |
| | (2) + 0.01 Nd | 0.864 | 0.880 | 0.800 | 0.811 | 0.030 | 0.37 |
| | (2) + 0.1 Ce | 0.857 | 0.902 | 0.744 | 0.763 | 0.027 | 0.33 |
| | (2) + 0.1 Pr | 0.917 | 0.939 | 0.754 | 0.771 | 0.033 | 0.40 |
| | (2) + 0.1 Nd | 0.959 | 0.975 | 0.829 | 0.839 | 0.039 | 0.47 |
| | (2) + 1.0 Ce | 0.908 | 0.924 | 0.771 | 0.789 | 0.036 | 0.44 |
| (2) + 1.0 Pr | 1.032 | 1.052 | 0.784 | 0.800 | 0.040 | 0.48 | |
| (2) + 1.0 Nd | 1.063 | 1.080 | 0.870 | 0.885 | 0.047 | 0.57 | |
| 0.1н. NaOH | Zn0.5Al (3) | 1.210 | 1.216 | 0.920 | 0.936 | 0.133 | 1.62 |
| | (3) + 0.01 Ce | 0.920 | 0.926 | 0.735 | 0.748 | 0.073 | 0.89 |
| | (3) + 0.01 Pr | 0.952 | 0.984 | 0.900 | 0.911 | 0.067 | 0.82 |
| | (3) + 0.01 Nd | 0.963 | 0.990 | 0.913 | 0.925 | 0.110 | 1.34 |
| | (3) + 0.1 Ce | 0.959 | 0.968 | 0.749 | 0.767 | 0.076 | 0.93 |
| | (3) + 0.1 Pr | 0.970 | 1.001 | 0.940 | 0.952 | 0.073 | 0.89 |
| | (3) + 0.1 Nd | 0.985 | 1.015 | 0.952 | 0.964 | 0.118 | 1.44 |
| | (3) + 1.0 Ce | 0.983 | 0.992 | 0.775 | 0.795 | 0.082 | 1.00 |
| (3) + 1.0 Pr | 1.000 | 1.050 | 0.990 | 1.002 | 0.087 | 1.06 | |
| (3) + 1.0 Nd | 1.018 | 1.074 | 0.999 | 1.014 | 0.126 | 1.54 | |

Сопоставлены литературные [37] и экспериментальные результаты, полученные в одинаковых условиях (3% NaCl, 20°C), для цинково-алюминиевых сплавов и легированных элементами подгруппы церия сплавов. Анализ этих данных показывает, что из всех легирующих компонентов цинково-алюминиевых сплавов наибольшей коррозионной стойкостью обладают церий и празеодим, а наименьшей неодим. По величине скорости электрохимической коррозии, рассматриваемые исходные цинк-алюминиевые сплавы располагаются в следующий ряд: Zn55Al → Zn0.5Al → Zn5Al, а легирующие элементы: Ce → Pr → Nd (табл. 3.22).

Таблица 3.22 – Сравнительная оценка скорости коррозии Zn-Al сплавов от содержания элементов подгруппы церия, в среде 3%-ного 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) – Ce | - | - | 0.29 | 0.30 | 0.33 | 0.41 | 0.44 |
| (1) – Pr | - | - | 0.34 | 0.36 | 0.40 | 0.46 | 0.48 |
| (1) – Nd | - | - | 0.37 | 0.39 | 0.47 | 0.54 | 0.57 |
| Zn5Al (2) [37] | 1.33 | - | - | - | - | - | - |
| (2) – Ce | - | 0.56 | 0.51 | 0.48 | 0.63 | 0.81 | - |
| (2) – Pr | - | 0.60 | 0.57 | 0.55 | 0.69 | 0.87 | - |
| (2) – Nd | - | 0.62 | 0.58 | 0.57 | 0.75 | 0.89 | - |
| Zn55Al (3) [37] | 0.27 | - | - | - | - | - | - |
| (3) – Ce | - | 0.16 | 0.14 | 0.12 | 0.18 | 0.22 | - |
| (3) – Pr | - | 0.17 | 0.15 | 0.13 | 0.20 | 0.23 | - |
| (3) – Nd | - | 0.18 | 0.16 | 0.14 | 0.21 | 0.24 | - |

Легирование сплавов церием, празеодимом и неодимом (по 0.01-1.0%) приводит к повышению их сопротивляемости к электрохимической коррозии. Положительное влияние указанного легирования объясняется снижением скорости коррозии сплава Zn0.5Al и как следствие этого переходом церия, празеодима и неодима в устойчивое пассивное состояние от рН среды (рис. 3.7). Снижение скорости коррозии легированных цинковых сплавов также эффективно сказывается на изменении их размера зеренной структуры (рис. 3.7, 3.8).

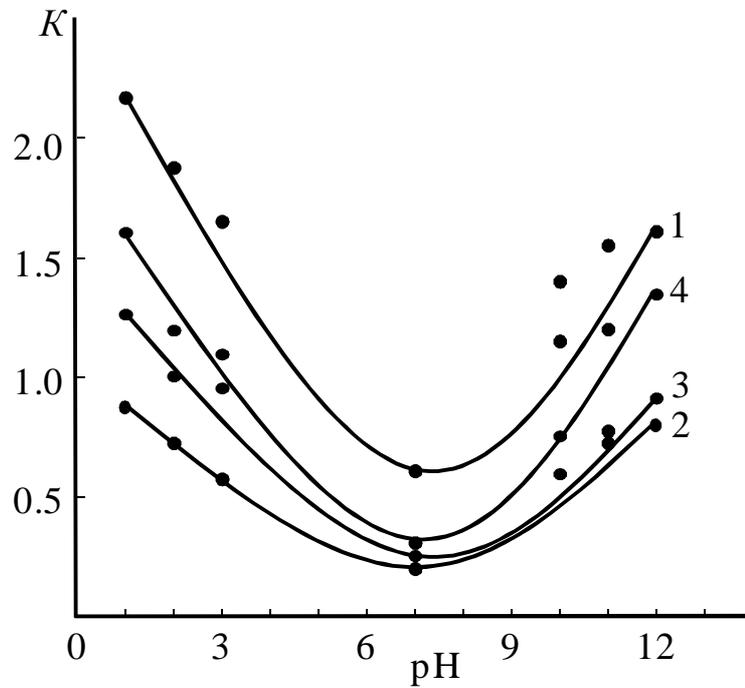


Рисунок 3.7 – Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^3$ ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ (1), содержащего по 0.01 мас.% церия (2), празеодима (3) и неодима (4) от pH среды

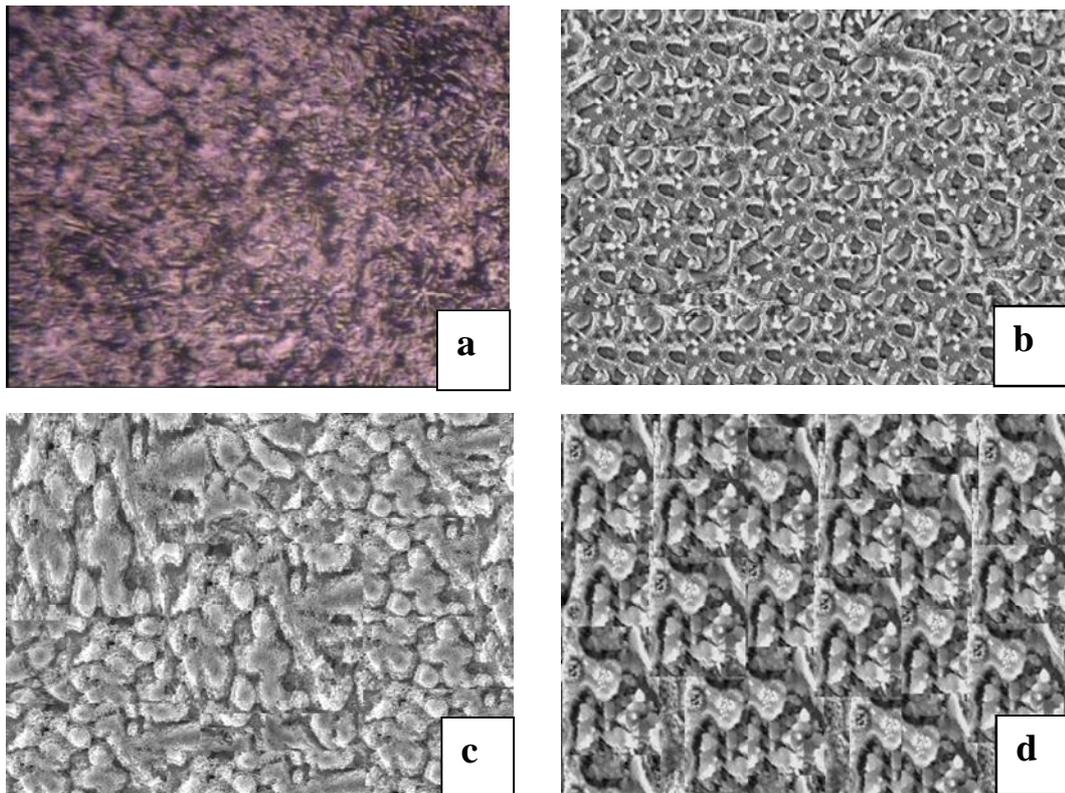


Рисунок 3.8 – Микроструктуры ($\times 500$) сплава $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ (a), содержащего по 0.05 мас.% церия (b), празеодима (c) и неодима (d)

ГЛАВА 4. КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ, ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

4.1. Кинетика высокотемпературного окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием [15-А]

Кинетика окисления твердых сплавов $Zn_{0.5}Al$ с церием исследовали на воздухе в изотермических условиях термомассометрическим методом с непрерывной фиксацией массы образца в течение 1 ч, в интервале температур 523-623К. Как правило, для исследования выбрали температуру, близкую к температуре плавления данных сплавов. При определении удельного увеличения массы рассчитали величины поверхности окисляемых образцов сплава в данный момент времени. На основании этих данных строили кинетические кривые окисления, а также графические зависимости величины удельного увеличения массы от состава, времени и температуры. Содержание церия в цинковом сплаве колеблется в пределах 0.01-1.0 мас. %.

В начальный период окисления легированных церием сплавов температурная зависимость не очень проявляется и через 12-15 мин наблюдается заметное расхождение в наклонах кинетических кривых окисления сплавов, полученных при различных температурах. Затем после 20 мин до 1 часа (на кривых показано лишь до 30 мин), значения скорости окисляемости становятся постоянными (рис. 4.1, 4.2). При исследованных температурах экспериментов первоначальная формирующаяся оксидная пленка представляет собой тонкого слоя. При этом изменения процесса диффузии связанной с температурой незначительно сказывается на оксидных пленках. Этому явлению следует обуславливать, что константа кинетики окисления нелегированного сплава $Zn_{0.5}Al$ намного выше (рис. 4.1а) по сравнению сплавов, легированных церием (рис. 4.1б,в, 4.2). Температурная зависимость скорости окисления цинковых сплавов, содержащих 0.5 и 1.0% церия, проявляется гораздо более четко, а величина привеса, отнесенная к

единице площади, на порядок меньше, чем в исходном цинковом сплаве (рис. 4.1а, 4.2б,в). Все добавки церия положительно воздействуют на снижение окисляемости сплава Zn0.5Al. Минимальной скоростью окисления в этой системе обладают сплавы, содержащие 0.01-0.1% церий (рис. 4.1, 4.2).

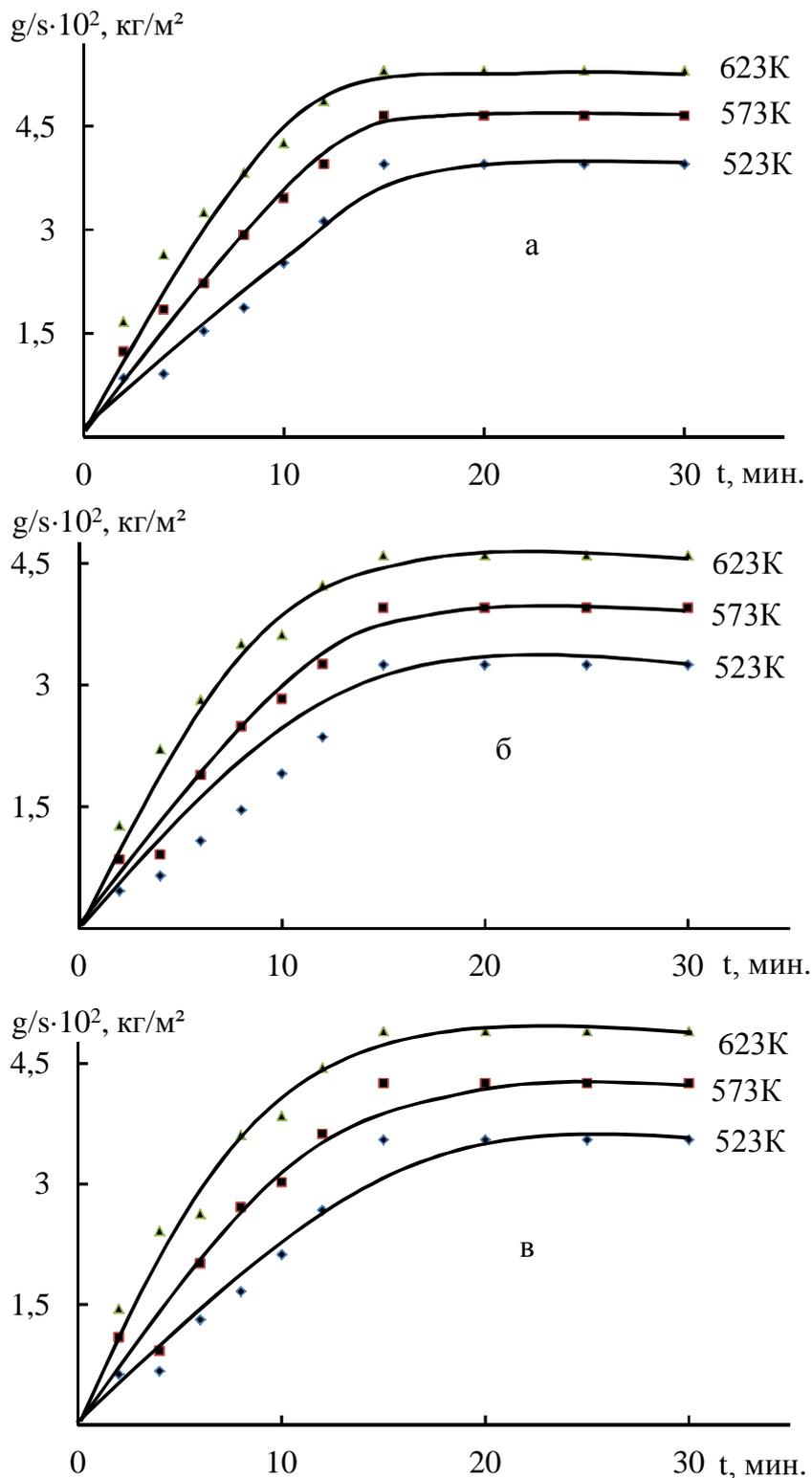


Рисунок 4.1 – Кинетические кривые окисления сплава Zn0.5Al (а), содержащего церия, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

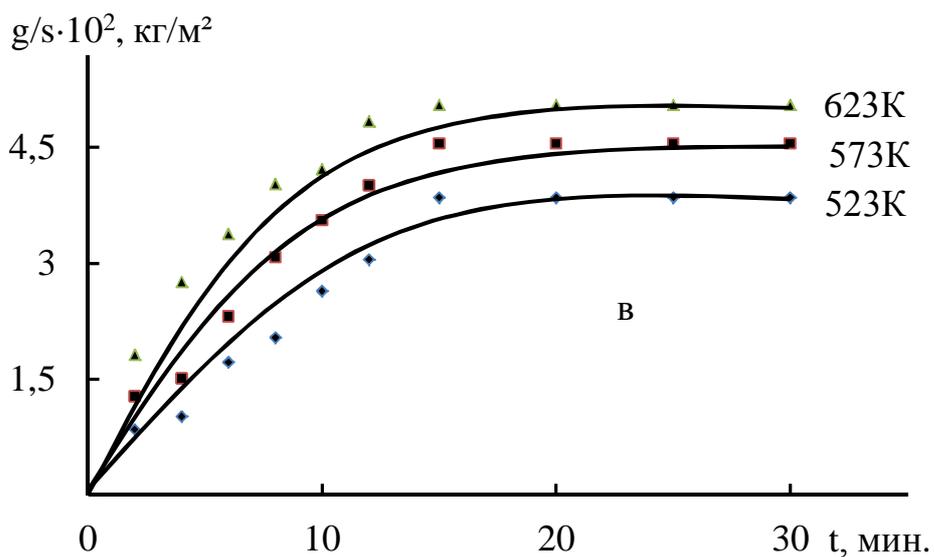
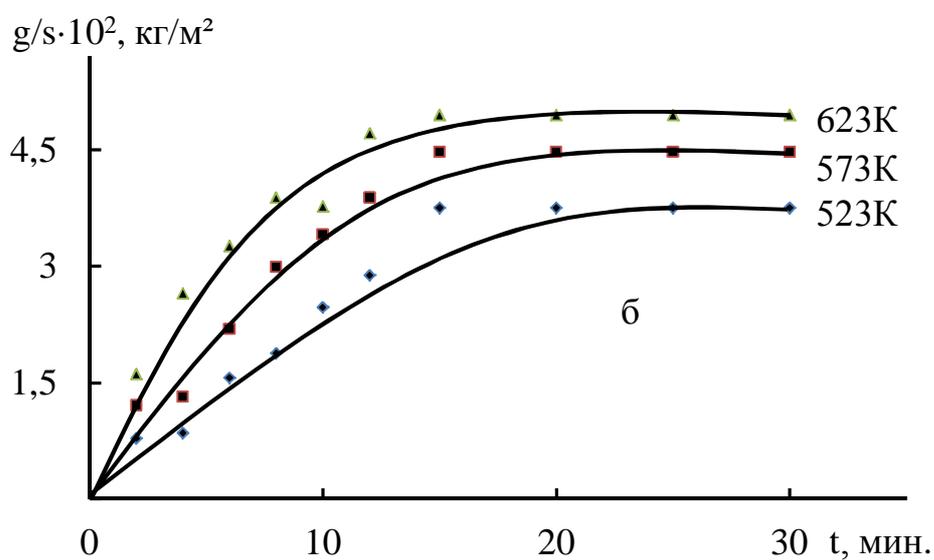
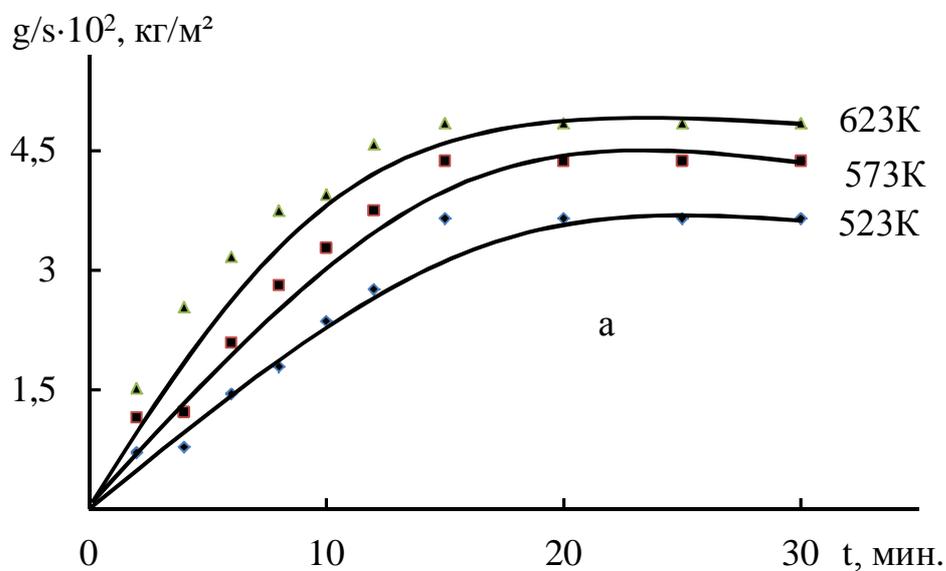


Рисунок 4.2 – Кинетические кривые окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего церия, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

Опытные точки на квадратичных кривых окисления выборочного состава сплава не уложились на прямые линии в координатах $(g/s)^2 - t$ (рис. 4.3), что свидетельствуют о гиперболическом механизме сложного процесса окисления сплавов. Этот процесс зависит от степени n для каждого состава изучаемого сплава (рис. 4.3, табл. 4.1)

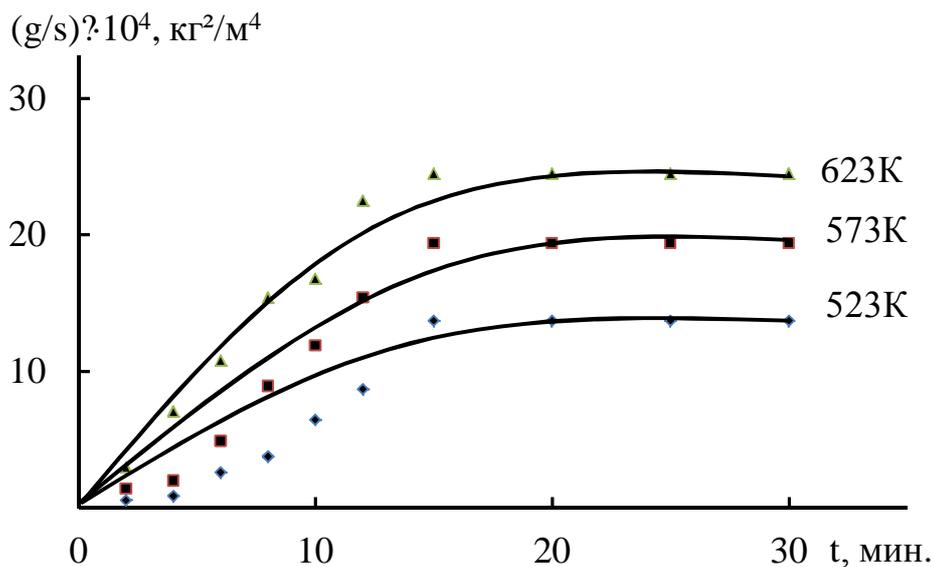


Рисунок 4.3 – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего 1.0 мас.% церий

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

| Добавка Се в сплаве, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов ($y = Kx^n$) | Величина достоверности аппроксимации, R^2 |
|----------------------------|--------------------------|--|---|
| - | 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 | $y = -0.001x^4 - 0.011x^3 + 0.237x^2 - 0.244x$ | 0.996 |
| | 573 | $y = -0.001x^4 - 0.015x^3 + 0.268x^2 - 0.687x$ | 0.994 |
| | 623 | $y = -0.001x^4 - 0.018x^3 + 0.307x^2 - 0.899x$ | 0.998 |

С повышением концентрации церия в цинковом сплаве Zn0.5Al величина скорости окисления несколько возрастает и практически не зависит от температуры. С другой стороны, добавление церия в различных количествах к цинковому сплаву Zn0.5Al приводит к уменьшению его константы скорости окисления. Значения константы скорости окисления и энергии активации приведены в табл. 4.2.

Таблица 4.2 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn0.5Al, легированного церием

| Добавки Се в сплаве, мас. % | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ | Эффективная энергия активации, кДж/моль |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|---|
| - | 523 | 3.68 | 168.4 |
| | 573 | 3.91 | |
| | 623 | 4.11 | |
| 0.01 | 523 | 2.27 | 186.9 |
| | 573 | 2.48 | |
| | 623 | 2.66 | |
| 0.05 | 523 | 2.41 | 184.0 |
| | 573 | 2.63 | |
| | 623 | 2.87 | |
| 0.1 | 523 | 2.50 | 180.7 |
| | 573 | 2.73 | |
| | 623 | 2.91 | |
| 0.5 | 523 | 2.75 | 176.8 |
| | 573 | 2.93 | |
| | 623 | 3.02 | |
| 1.0 | 523 | 2.99 | 175.0 |
| | 573 | 3.11 | |
| | 623 | 3.26 | |

Величина энергии активации рассчитали по углу наклона прямых $\lg K-1/T$ (рис. 4.4). Эта величина изменяется от 168.4 (для цинкового сплава Zn0.5Al) до 186.9 (для цинкового сплава, легированного 0.01% церием) кДж/моль. Отмечается тенденция к ее уменьшению с повышением концентрации церия в цинковом сплаве, но последние по своей значению не снижает энергии активации (табл. 4.2, рис. 4.5). Кривые (1-6) (рис. 4.4) хорошо коррелируют с кривыми изохронны окисления сплавов системы Zn0.5Al-Ce (рис. 4.5).

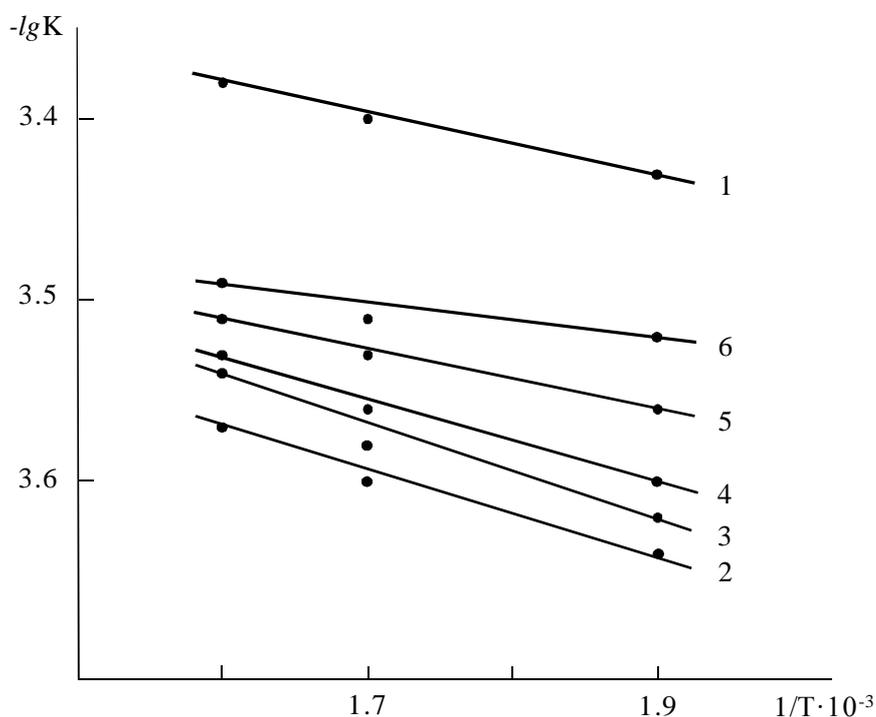


Рисунок 4.4 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn0.5Al (1), содержащего церия, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

Торможение скорости окисления и приобретения неизменный вид кинетических кривых легированных церием сплавов (рис. 4.1, 4.2) позволяет считать, что почти все защитные толстые пленки, образующиеся при окислении сплавов, присутствуют в твердом состоянии. Этому положению объясняет свидетельствующий факт результаты проведенных исследований по рентгенофазовому анализу продуктов окисления сплавов. В результате окисления образуется простые и сложные оксидные защитные пленки ZnO, Al₂O₃, Ce₂O₃, Al₂O₃·Ce₂O₃ и ZnAl₂O₄ (рис. 4.6).

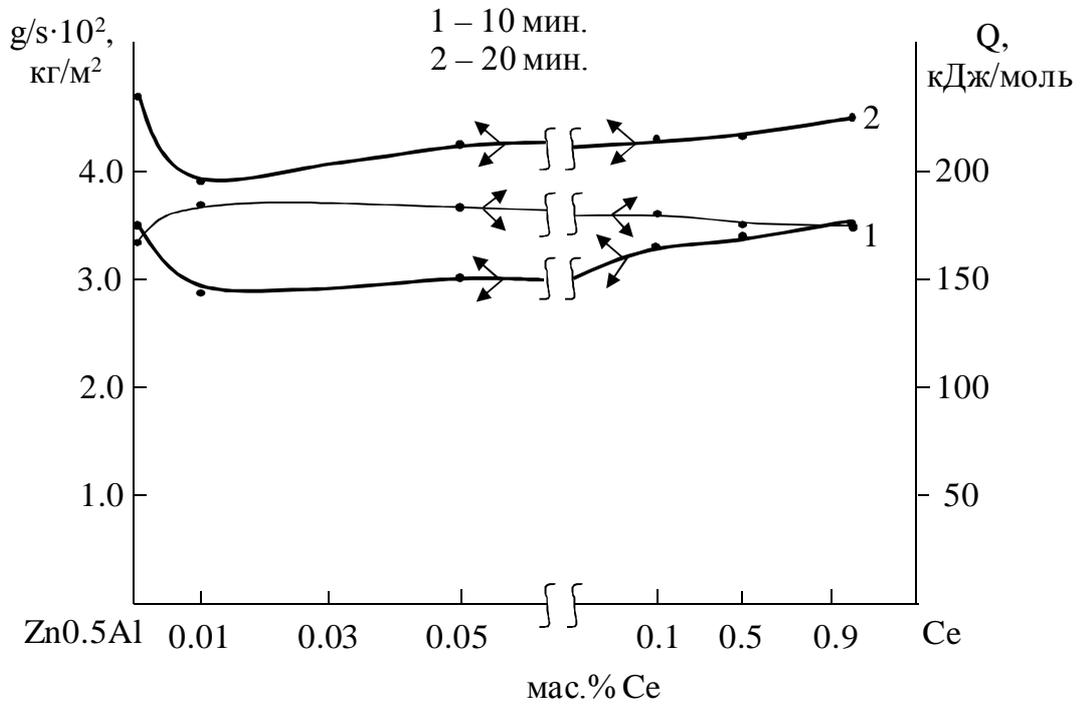


Рисунок 4.5 – Изохроны окисления (573 К) сплава Zn_{0.5}Al с церием

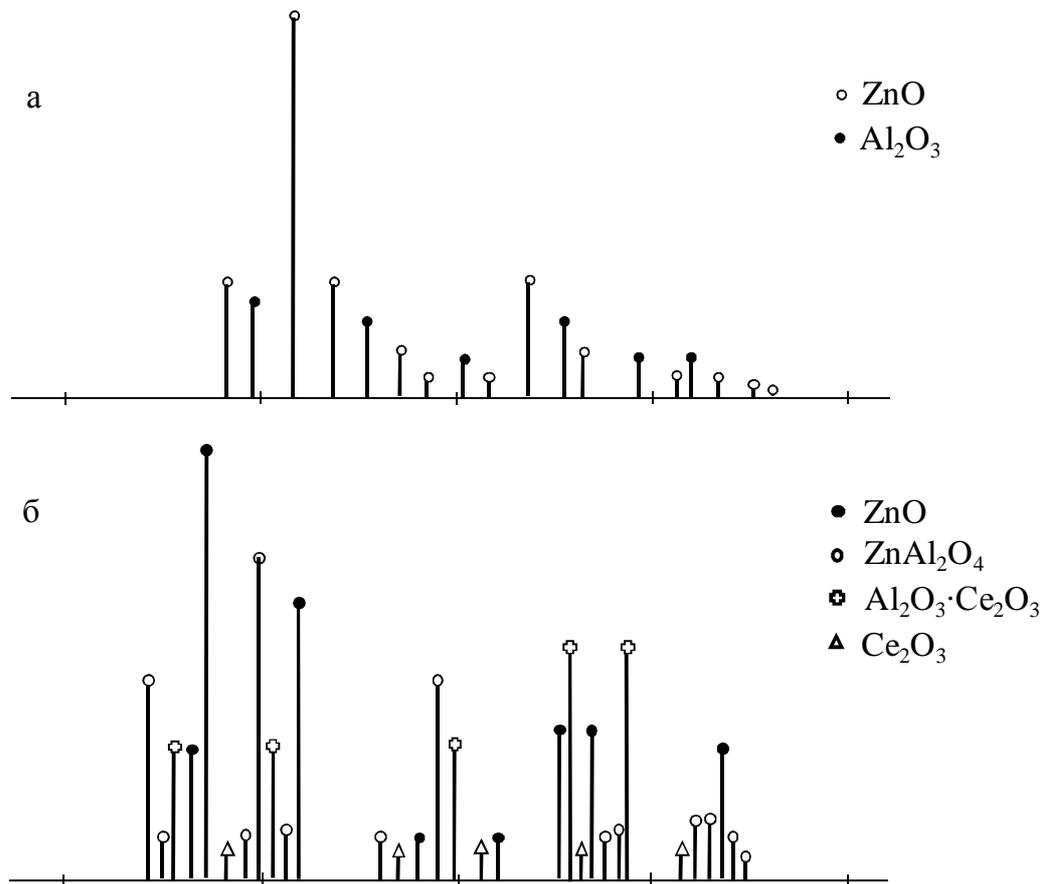


Рисунок 4.6 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления сплава Zn_{0.5}Al (а), содержащего 0.01 мас.% церия (б)

4.2. Кинетика высокотемпературного окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного празеодимом [4,11-А]

В этом параграфе представлены результаты, связанные с экспериментальным определением скорости окисления и энергии активации сплавов системы $Zn_{0.5}Al-Pr$ в зависимости от времени и температуры исследования. Процесс окисления сплавов этой системы показаны на рис. 4.7 и 4.8. В интервале изученных температур сплавы, содержащие празеодима различной концентрации, подчиняются линейному закону окисления впервые 12 мин от начала процесса. Затем ход кривых окисления сплавов подчеркивает гиперболический механизм окисления, переходом после 12 мин процесса и при стабилизации пассивности (после 20 мин) показывает о формирование толстых защитных пленок на их поверхности.

При исследовании сплавов $Zn_{0.5}Al-Pr$ во всех случаях отмечается повышение скорости окисления с температурой, а энергия активации окисления изменяется в пределах 168.4-183.6 кДж/моль. Отмечается закономерное уменьшение энергии активации с увеличением концентрации празеодима в базовом сплаве $Zn_{0.5}Al$. Однако максимальная концентрация легирующего компонента показывает, что при добавлении 1.0% празеодима в базовом сплаве происходит повышение энергии активации и снижение окисляемости сплава $Zn_{0.5}Al$ (табл. 4.3).

На изохронны окисления сплавов системы $Zn_{0.5}Al-Pr$ приведена зависимость скорости окисления от времени (10, 20 мин), температуры (573К) и состава сплава, которая при содержании 1.0% празеодима достигает максимума, а при 0.01% Pr она минимальна. Легирование сплава празеодимом снижает окисляемости цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ во всех температурах и времени опыта. Сплав $Zn_{0.5}Al$ без содержания празеодима показывает максимальное значение скорости окисления и минимальное значение энергии активации. Об этом также указывает величина энергии активации, чем меньше ее значения, тем выше скорость окисления сплавов (рис. 4.9, 4.10).

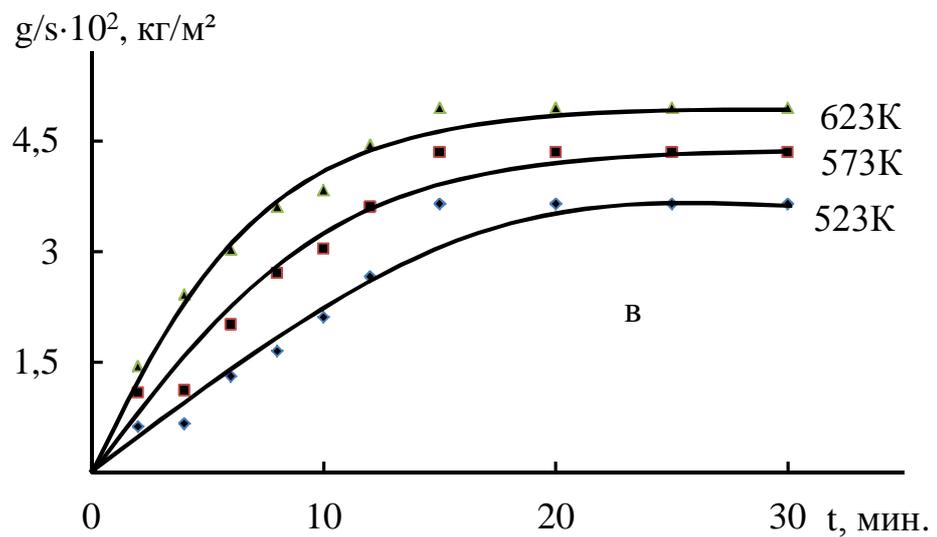
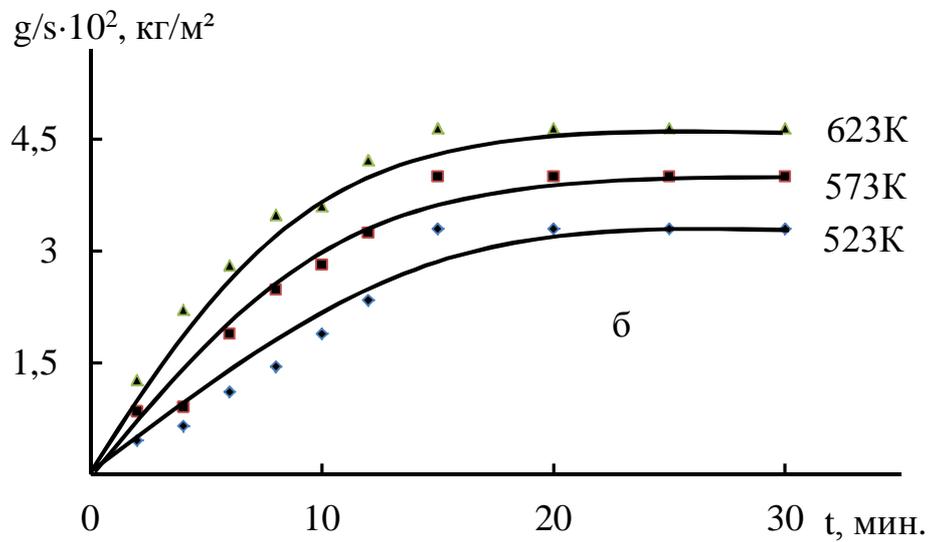
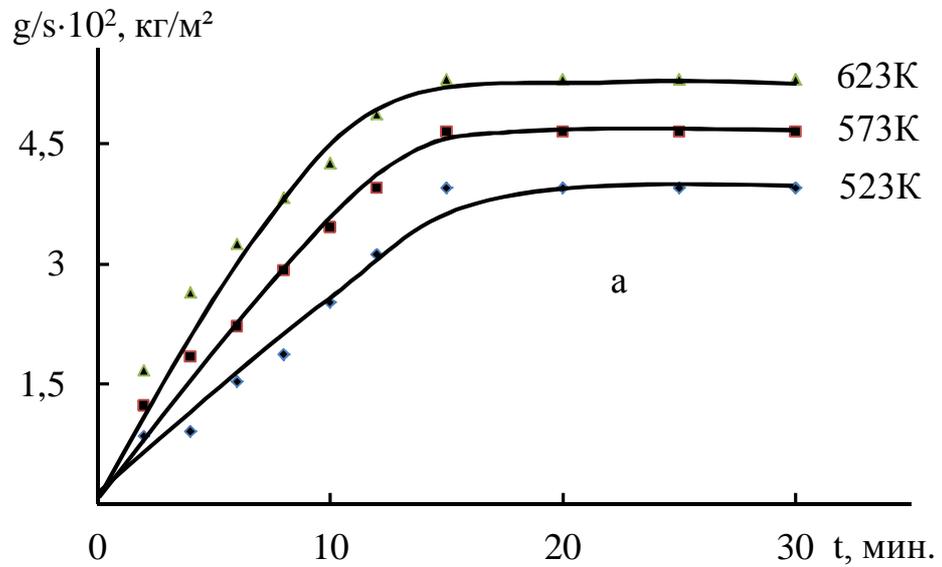


Рисунок 4.7 – Кинетические кривые окисления сплава Zn_{0.5}Al (а), содержащего празеодима, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

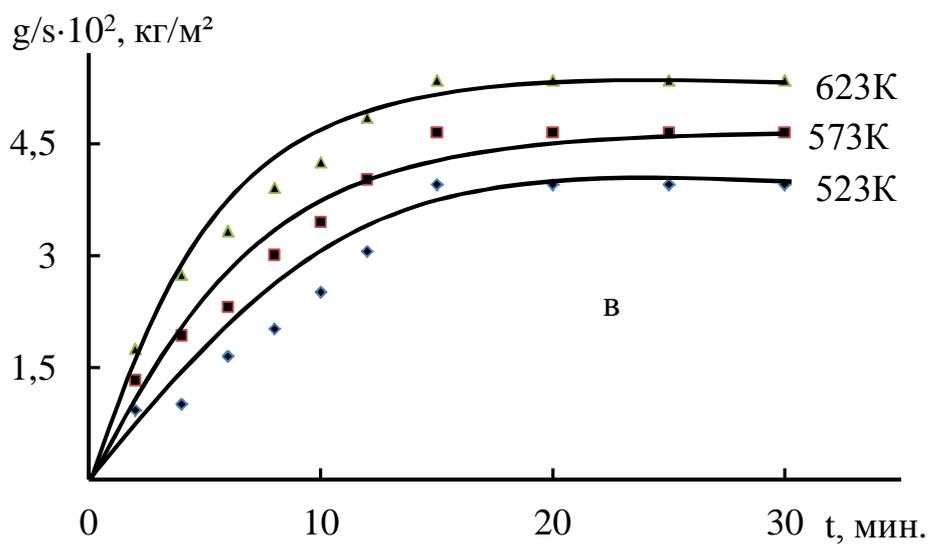
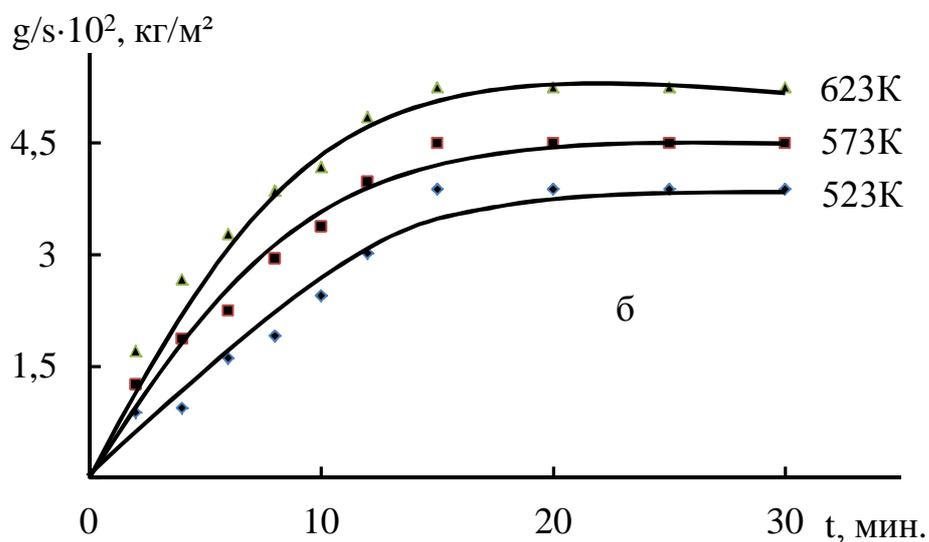
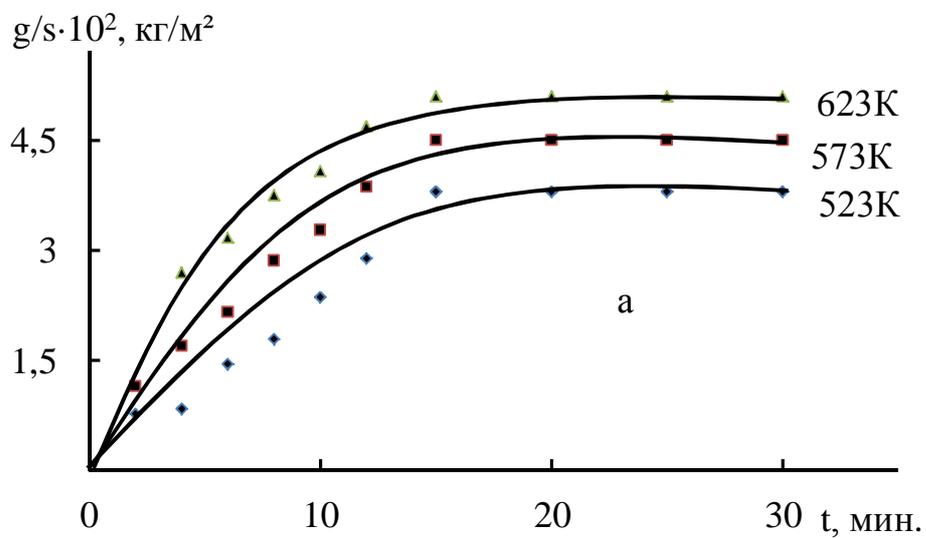


Рисунок 4.8 – Кинетические кривые окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего празеодима, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

Таблица 4.3 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn0.5Al, легированного празеодимом

| Добавки Pr в сплаве, мас. % | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ | Эффективная энергия активации, кДж/моль |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|---|
| - | 523 | 3.68 | 168.4 |
| | 573 | 3.91 | |
| | 623 | 4.11 | |
| 0.01 | 523 | 2.42 | 183.6 |
| | 573 | 2.62 | |
| | 623 | 2.77 | |
| 0.05 | 523 | 2.51 | 180.3 |
| | 573 | 2.71 | |
| | 623 | 2.86 | |
| 0.1 | 523 | 2.72 | 177.4 |
| | 573 | 3.00 | |
| | 623 | 3.10 | |
| 0.5 | 523 | 3.06 | 172.0 |
| | 573 | 3.29 | |
| | 623 | 3.44 | |
| 1.0 | 523 | 3.26 | 169.8 |
| | 573 | 3.51 | |
| | 623 | 3.76 | |

Экспериментальные точки на кривых окисления сплава в координатах $(\text{g/s})^2$ -t показывают о механизме протекании процесса – гиперболе (рис. 4.11). Этого обстоятельства подтверждает полиномы обработанных указанных кривых сплавов (табл. 4.4) и при других исследованных концентрациях.

В продуктах окисления сплава Zn0.5Al с 0.05% празеодимом обнаружено следующие оксидные пленки ZnO, Al₂O₃ и Pr₂O₃ (рис. 4.12).

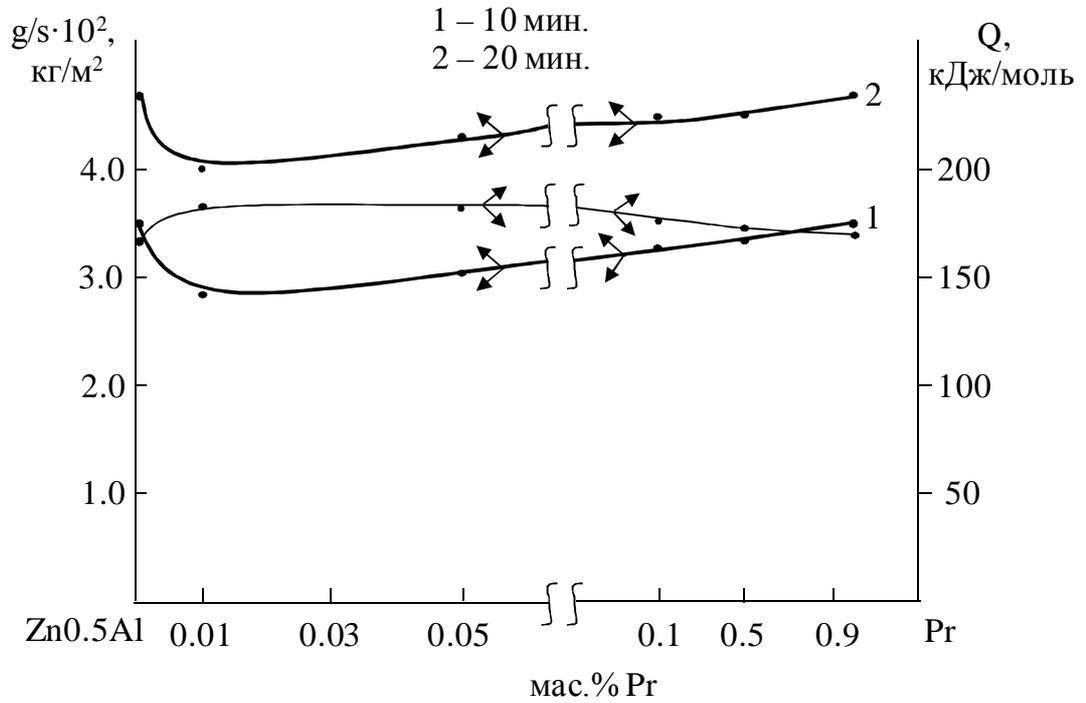


Рисунок 4.9 – Изохронны окисления (573 К) сплава $Zn_{0.5}Al$ с празеодимом

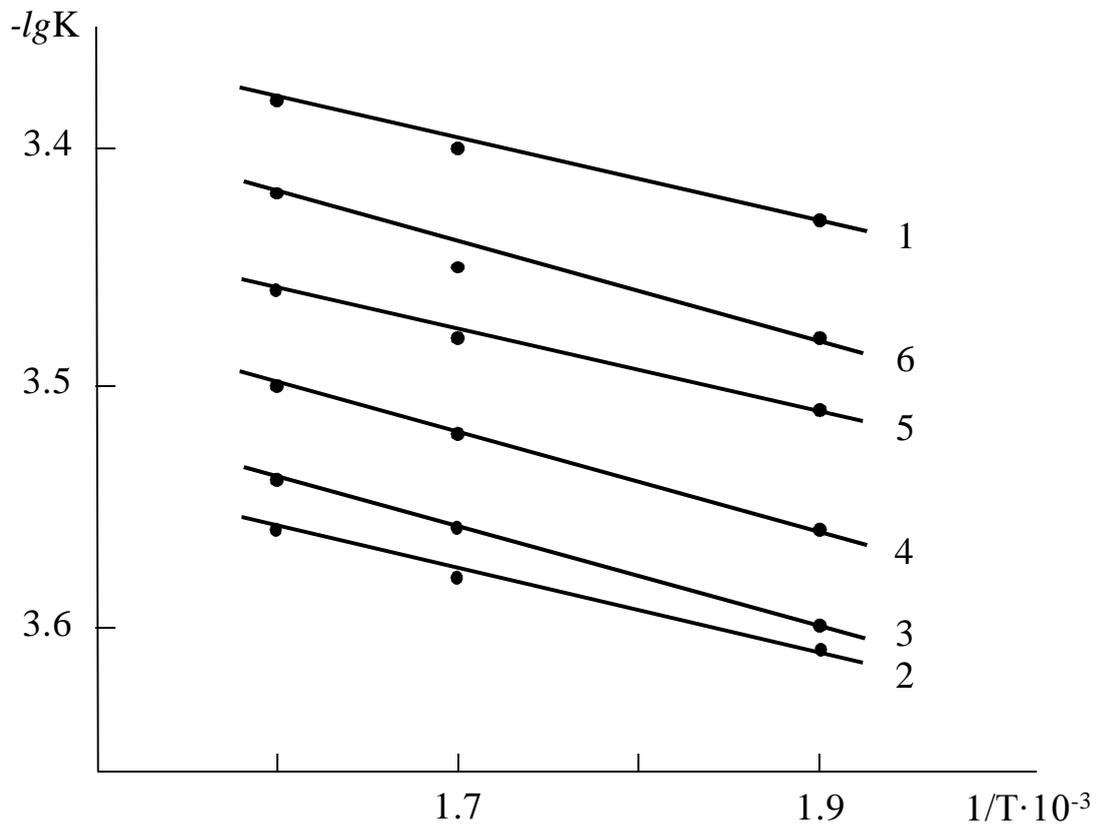


Рисунок 4.10 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава $Zn_{0.5}Al$ (1), содержащего празеодима, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

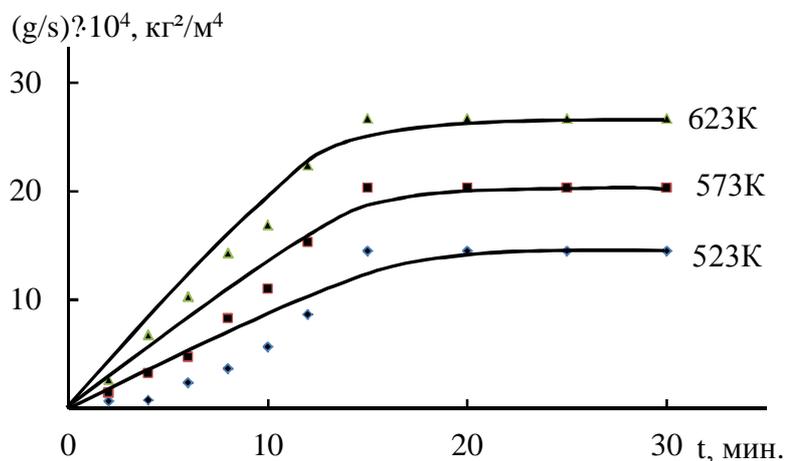


Рисунок 4.11 – Квадратичные кривые процесса окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего 1.0 мас.% празеодим

Таблица 4.4 – Уравнения математической обработки кинетических кривых окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного 1.0 мас.% празеодимом

| Добавка Pr в сплаве, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов ($y = Kx^n$) | Степень достоверности аппроксимации, 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 | 523 | $y = -0.001x^4 - 0.021x^3 + 0.359x^2 - 0.330x$ | 0.997 |
| | 573 | $y = -0.001x^4 - 0.023x^3 + 0.370x^2 - 0.759x$ | 0.995 |
| | 623 | $y = -0.001x^4 - 0.024x^3 + 0.381x^2 - 0.968x$ | 0.998 |

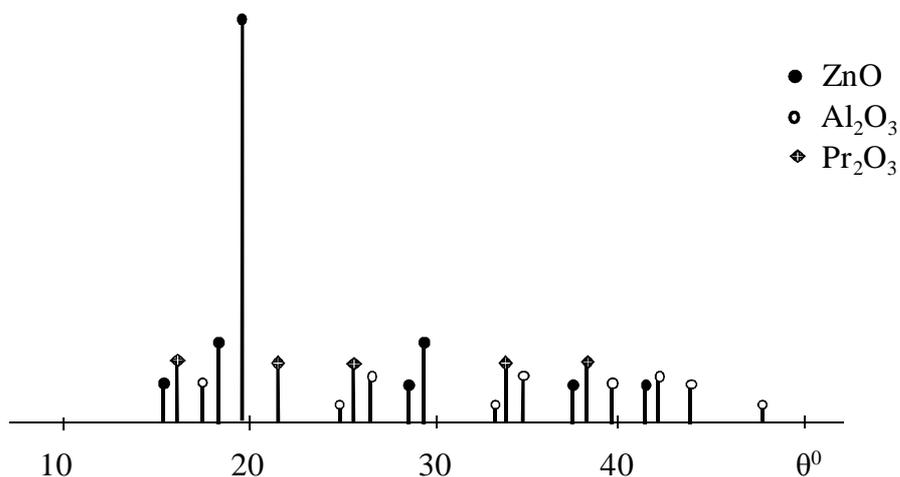


Рисунок 4.12 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего 0.05% празеодим

4.3. Кинетика высокотемпературного окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного неодимом [3,5,12-А]

Окисление сплава $Zn_{0.5}Al$ с неодимом исследовано в интервале температур 523-623К. Начальные стадии процесса обусловлены формированием тонкой пленки на сплавах, то есть линейные участки отвечают кинетическому режиму окисления. При взаимодействии сплавов с воздухом скорость окисления легированных неодимом сплавов несколько выше, чем с цинковым сплавом $Zn_{0.5}Al$, при равных температурах. С ростом температуры возрастает привес массы образцов сплава на начальном этапе до 15 мин. Затем по мере утолщения защитного слоя оксидной пленки быстрее прекращается процесс. Кривые позволили выявить гиперболический характер процесса для каждого образцов сплава. С увеличением температуры скорость окисления для всех испытуемых сплавов возрастает. Скорость окисления увеличивается также с повышением содержания неодима в сплаве $Zn_{0.5}Al$ (рис. 4.13, 4.14). Подобную закономерность можно объяснить природой строения поверхностного слоя, состав которого определяется адсорбционной способностью легирующего компонента.

Кривые (2–6) характеризуют энергии активации сплавов, содержащих соответственно 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас.% неодима при температурах 523-623К. Кривой (1) показывает величина энергии активации для исходного цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$. Легирование сплава неодимом приводит к уменьшению энергии активации (рис. 4.15).

Из сопоставления кривых окисления и энергии активации следует, что чем больше содержание неодима в исходном сплаве, тем выше скорость его окисления и тем ниже его энергии активации. Особенно значительно это проявляется у сплава, содержащего 1.0% неодим. Здесь, как для исходного сплава, так и для легированного неодимом сплава, скорость окисления растет с температурой (рис. 4.16, табл. 4.5). В то же время формирование защитного слоя оксидной пленки при окислении воздухом протекает значительно медленнее, чем при окислении кислородом.

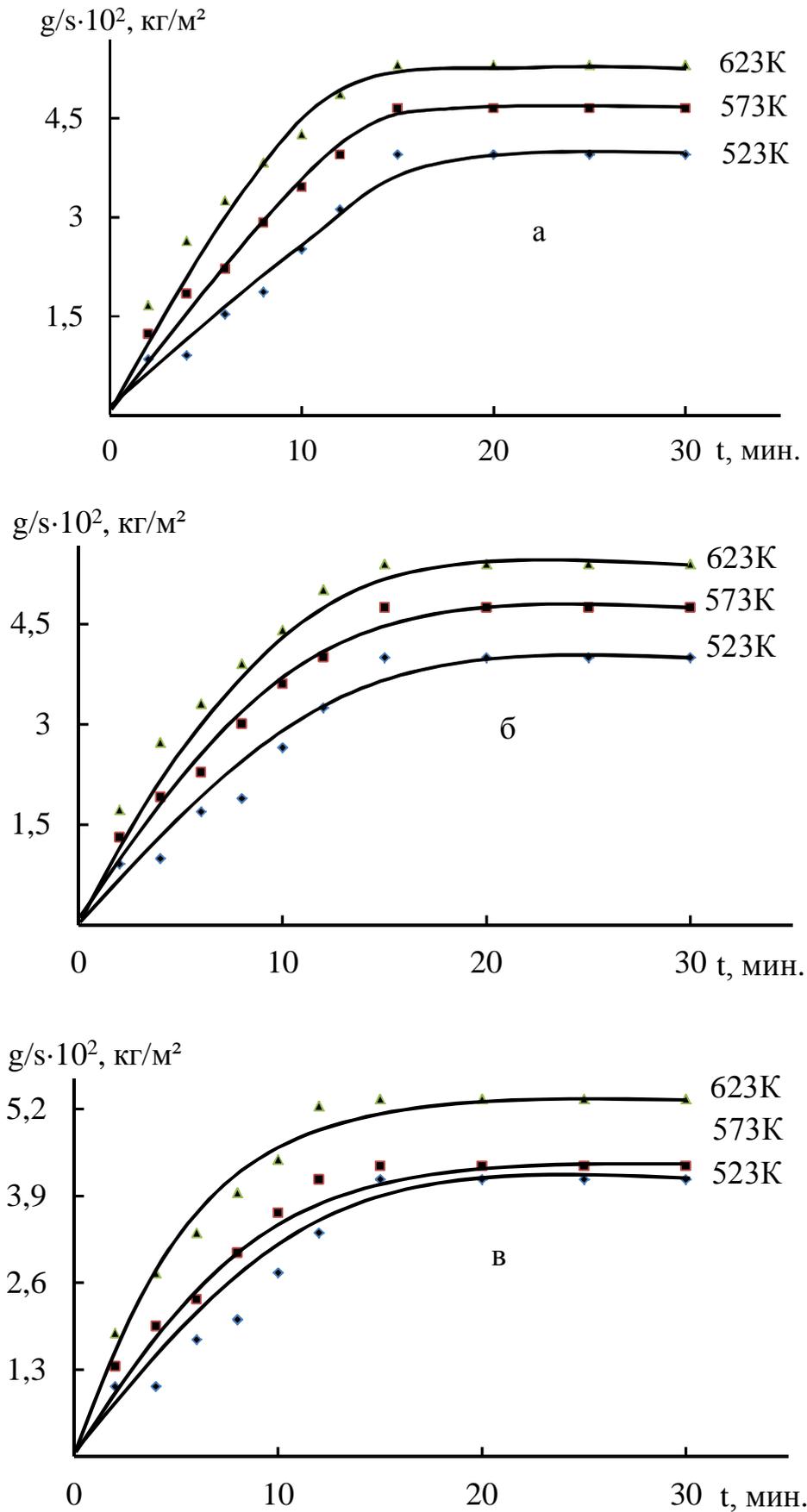


Рисунок 4.13 – Кинетические кривые окисления сплава Zn_{0.5}Al (а), содержащего неодима, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

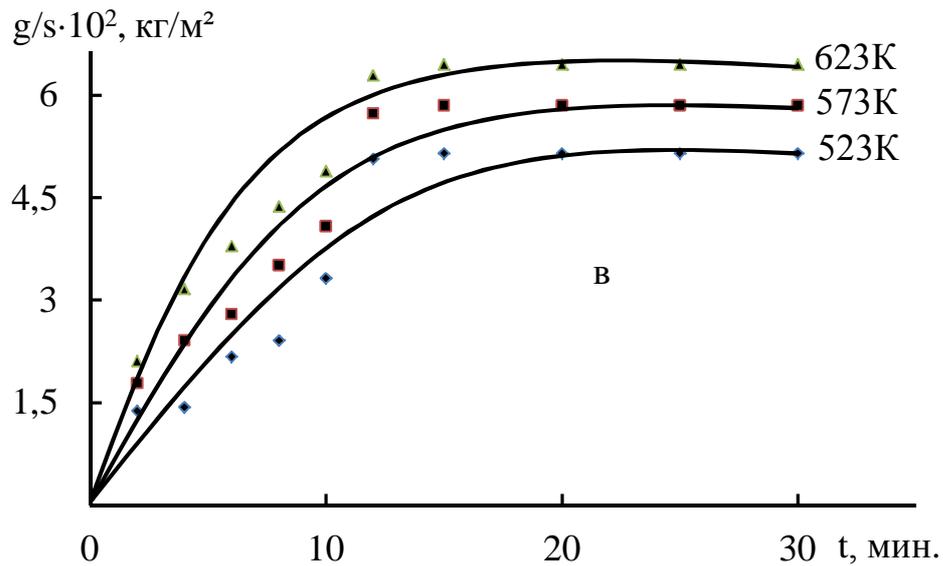
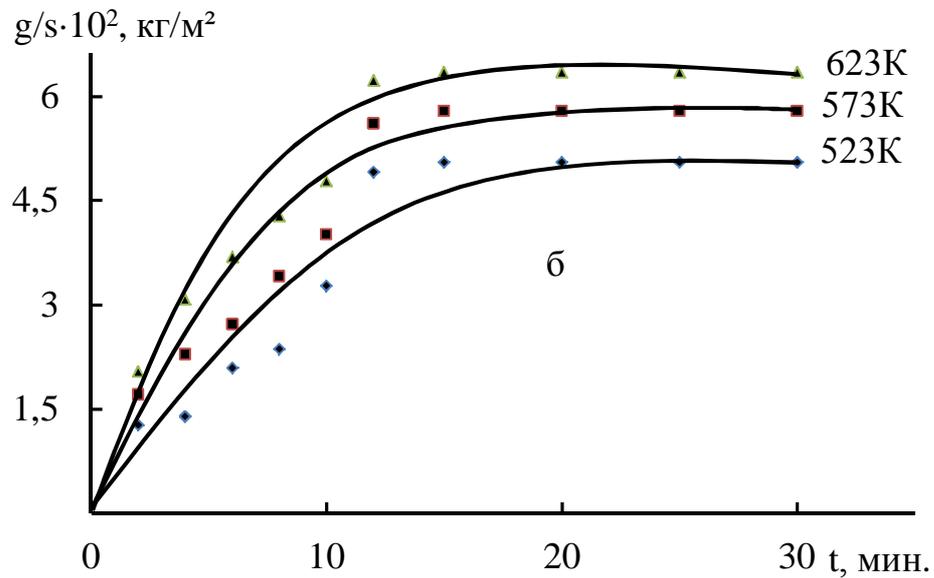
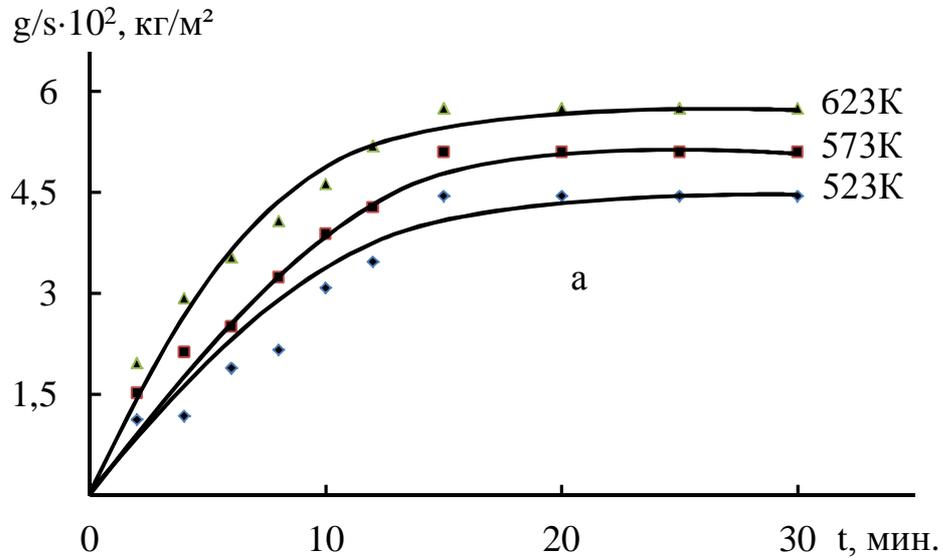


Рисунок 4.14 – Кинетические кривые окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего неодима, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

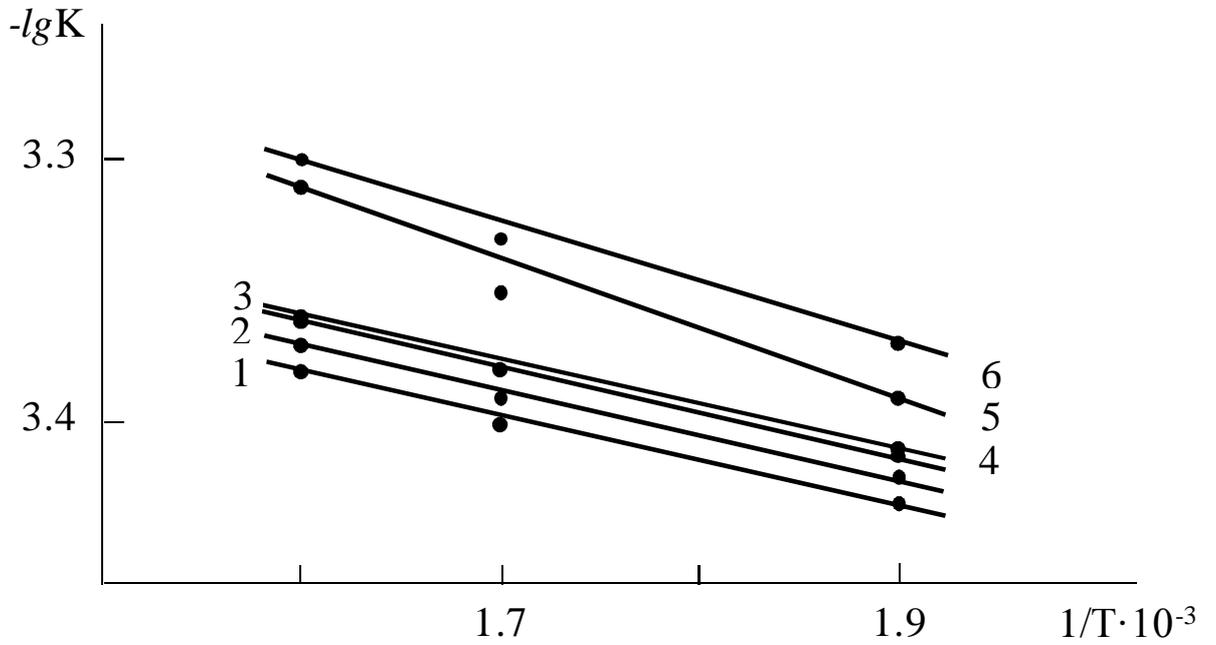


Рисунок 4.15 – Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Zn_{0.5}Al (1), легированного неодимом, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)

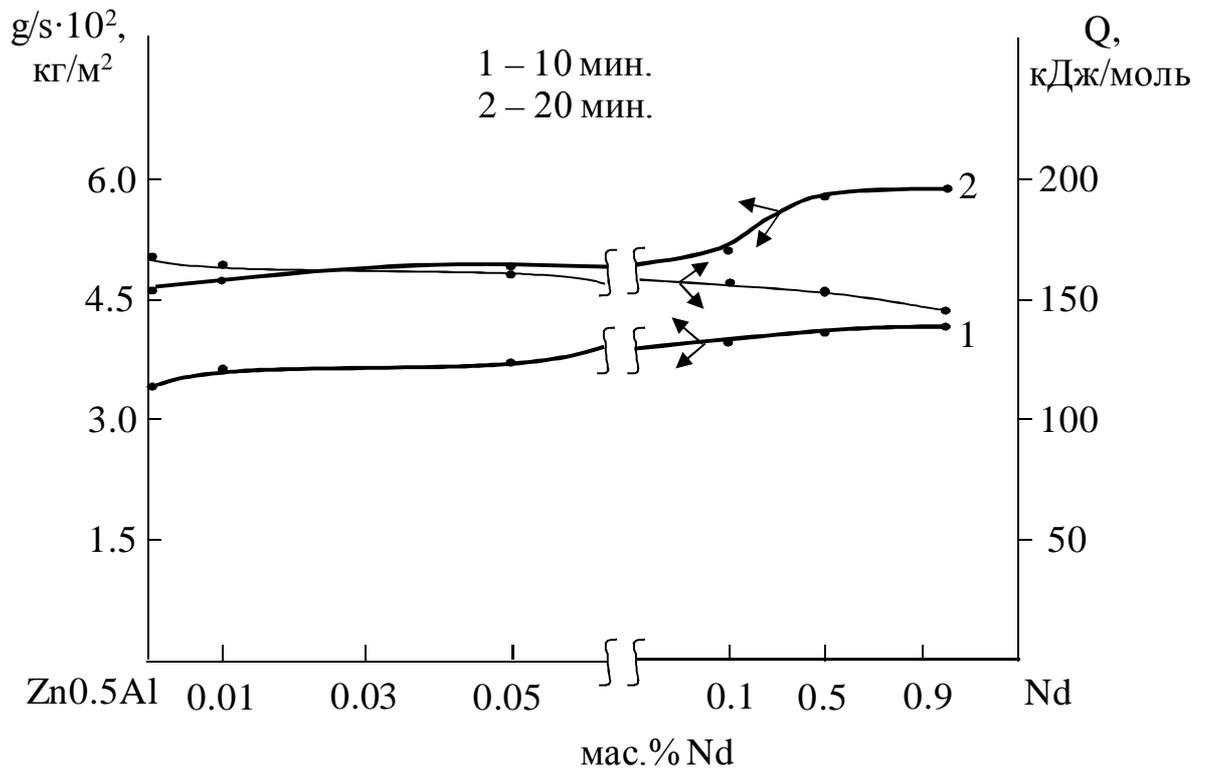


Рисунок 4.16 – Изохроны окисления (573 К) сплава Zn_{0.5}Al, легированного неодимом

Таблица 4.5 – Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn0.5Al, легированного неодимом

| Добавки Nd в сплаве, мас. % | Температура окисления, К | Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ | Эффективная энергия активации, кДж/моль |
|-----------------------------------|--------------------------------|--|---|
| - | 523 | 3.68 | 168.4 |
| | 573 | 3.91 | |
| | 623 | 4.11 | |
| 0.01 | 523 | 3.72 | 165.3 |
| | 573 | 3.99 | |
| | 623 | 4.17 | |
| 0.05 | 523 | 3.83 | 160.6 |
| | 573 | 4.04 | |
| | 623 | 4.28 | |
| 0.1 | 523 | 3.87 | 157.2 |
| | 573 | 4.16 | |
| | 623 | 4.35 | |
| 0.5 | 523 | 4.07 | 152.0 |
| | 573 | 4.50 | |
| | 623 | 4.91 | |
| 1.0 | 523 | 4.18 | 145.9 |
| | 573 | 4.67 | |
| | 623 | 5.00 | |

Кривые окисления указанного сплава в графических координатах не показывают прямые линии (рис. 4.17), что согласно $y=Kt^n$ характерны гиперболы. Эта зависимость характерна и для других сплавов. Кривые обрабатывались математическими уравнениями, где $n = 1, 2, 3, 4$ (табл. 4.6).

В продуктах окисления легированного неодимом сплава обнаружено существование защитных пленок ZnO, Al₂O₃ и Nd₂O₃ (рис. 4.18).

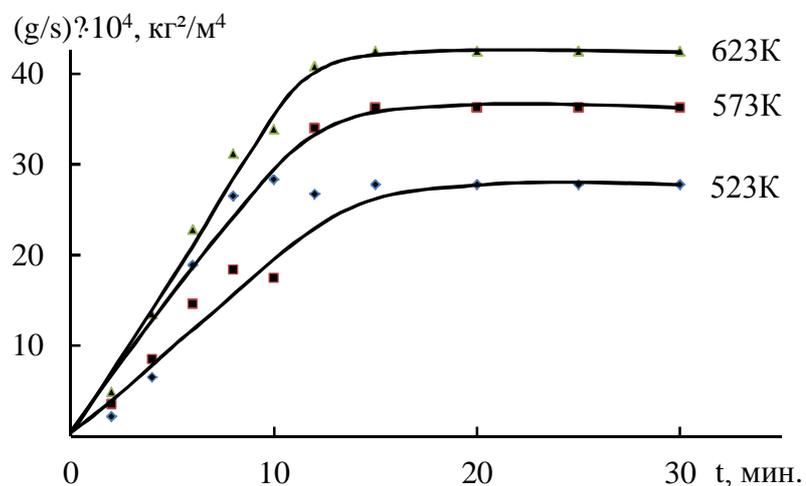


Рисунок 4.17 – Квадратичные кривые процесса окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего 1.0 мас.% неодим

Таблица 4.6 – Уравнения математической обработки кинетических кривых окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного неодимом

| Добавка Nd в сплаве, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кривых окисления сплавов ($y = Kx^n$) | Степень достоверности аппроксимации, 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 | 523 | $y = -0.001x^4 - 0.024x^3 + 0.272x^2 - 0.422x$ | 0.997 |
| | 573 | $y = -0.001x^4 - 0.028x^3 + 0.338x^2 - 0.612x$ | 0.995 |
| | 623 | $y = -0.001x^4 - 0.033x^3 + 0.354x^2 - 0.931x$ | 0.997 |

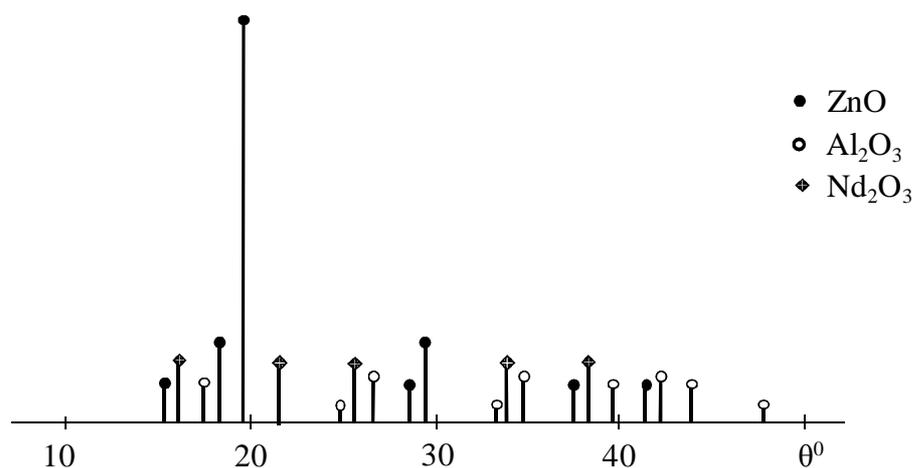


Рисунок 4.18 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, содержащего 0.5 мас.% неодим

4.4. Обсуждение результатов

Данные об устойчивости металлических соединений свидетельствуют о том, что практически ни один металл или сплав не остается в газовой среде совершенно инертным. Следовательно, кинетическая теория рассматривает, прежде всего, вопросы о ходе реакции во времени, то есть первая задача сводится к отысканию взаимосвязи между скоростью окисления и временем. Вторая задача сводится к рассмотрению вопроса о том, в какой степени покрытия, образующиеся при взаимодействии металлов или сплавов с газом, обладают защитной способностью. Иными словами здесь можно сталкиваться с вопросом о механизме и скорости роста оксидного слоя.

Механизм окисления представляет собой окислительные характеристики оксидных слоев для всевозможных сочетаний металл-газ; состав и структуру устойчивых соединений, образующихся при таком сочетании; энергетическое состояние на поверхности раздела; энергетическое состояние в толще материала и металлические соединения на поверхности, в обычных условиях неустойчивые в толще материала.

Кривые зависимости скорости окисления от времени и температуры можно охарактеризовать простым уравнением – логарифмическим, кубическим, параболическим, линейным, гиперболическим или асимптотическим. Вид зависимости определяется толщиной оксидов, то есть временем и температурой, так что данной изотермы можно наблюдать переход от одной временной зависимости к другой. Для тонких пленок преобладают логарифмические и кубические зависимости скорости окисления от времени. Для толстых пленок характерны параболические, линейные и гиперболические зависимости скорости окисления от времени. В данном случае, результаты окисления сплавов показывают, что опытные точки на квадратичных кривых не уложились на прямые линии в координатах $(g/s)^2 - t$ (рис. 4.19), что свидетельствует о гиперболической зависимости окисляемости сплавов во времени. Процесс окисления зависит от степени n для каждого изучаемого сплава, согласно $y = Kt^n$ (табл. 4.7).

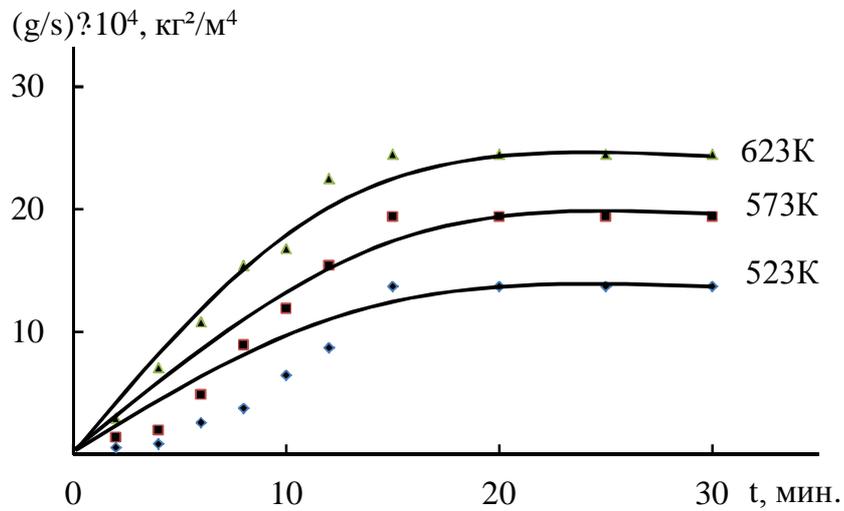


Рисунок 4.19 – Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn_{0.5}Al, содержащего 1.0 мас.% церий

Таблица 4.7 – Уравнения математической обработки кинетических кривых процесса окисления сплава Zn_{0.5}Al, легированного по 1.0 мас.% церием, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии

| Добавки легирующего компонента в сплаве, мас.% | Температура окисления, К | Полиномы кинетических кривых окисления сплавов ($y = Kx^n$) | 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 Ce | 523 | $y = -0.001x^4 - 0.011x^3 + 0.237x^2 - 0.244x$ | 0.996 |
| | 573 | $y = -0.001x^4 - 0.015x^3 + 0.268x^2 - 0.687x$ | 0.994 |
| | 623 | $y = -0.001x^4 - 0.018x^3 + 0.307x^2 - 0.899x$ | 0.998 |
| 1.0 Pr | 523 | $y = -0.001x^4 - 0.021x^3 + 0.359x^2 - 0.330x$ | 0.997 |
| | 573 | $y = -0.001x^4 - 0.023x^3 + 0.370x^2 - 0.759x$ | 0.995 |
| | 623 | $y = -0.001x^4 - 0.024x^3 + 0.381x^2 - 0.968x$ | 0.998 |
| 1.0 Nd | 523 | $y = -0.001x^4 - 0.024x^3 + 0.272x^2 - 0.422x$ | 0.997 |
| | 573 | $y = -0.001x^4 - 0.028x^3 + 0.338x^2 - 0.612x$ | 0.995 |
| | 623 | $y = -0.001x^4 - 0.033x^3 + 0.354x^2 - 0.931x$ | 0.997 |

В последовательности элементов подгруппы церия увеличиваются их радиусы атомов и ионов; понижаются их ионизационных потенциалов и теплоты формирования оксидов. Результаты окисления тройных легированных сплавов показали повышению окисляемости от церия к празеодиму и неодиму. Наблюдается, что скорость окисления сплава растет пропорционально увеличению концентрации элементов подгруппы церия. Церий и празеодим значительно уменьшают окисляемость сплава $Zn_{0.5}Al$, в то время как неодим повышает его окисляемость (рис. 4.20).

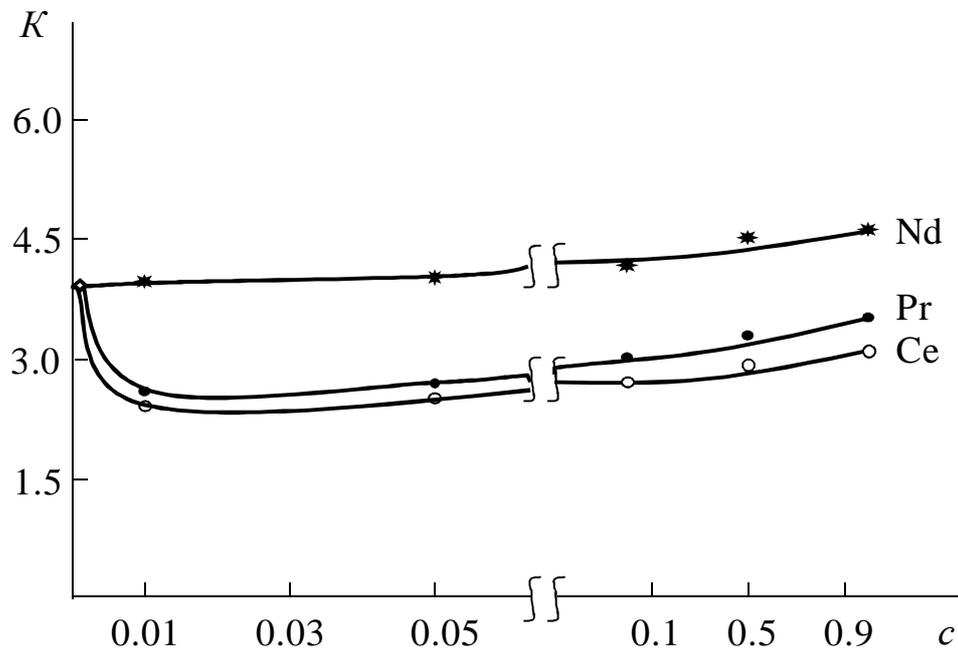


Рисунок 4.20 – Сравнительный график изменения скорости окисления ($K \cdot 10^4, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) сплава $Zn_{0.5}Al$ от содержания (c , мас.%) церия, празеодима и неодима при температуре 573К

Сопоставлены литературные [37] и экспериментальные результаты, полученные в одинаковых условиях (523-623К, 1ч), для $Zn-Al$ сплавов и сплавов, содержащих Ce , Pr , Nd . Анализ представленных данных показывает, что из всех легирующих элементов $Zn-Al$ сплавов наибольшей энергии активации обладают церий и празеодим, а наименьшей неодим. По величине энергии активации окислительного процесса, рассматриваемые исходные $Zn-Al$ сплавы располагаются в следующий ряд: $Zn_{55}Al \rightarrow Zn_{0.5}Al \rightarrow Zn_5Al$, а легирующие элементы $Zn-Al$ сплавов: $Ce \rightarrow Pr \rightarrow Nd$ (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Сравнение изменения эффективной энергии активации окисления Zn-Al сплавов от содержания элементов подгруппы церия

| Легирующий компонент сплавов | Энергия активации, кДж/моль | | | | | |
|------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Содержание добавки, мас. % | | | | | |
| | - | 0.01 | 0.05 | 0.1 | 0.5 | 1.0 |
| Zn0.5Al (1) | 168.4 | - | - | - | - | - |
| (1) – Ce | - | 186.9 | 184.0 | 180.7 | 176.8 | 175.0 |
| (1) – Pr | - | 183.6 | 180.3 | 177.4 | 172.0 | 169.8 |
| (1) – Nd | - | 165.3 | 160.6 | 157.2 | 152.0 | 145.9 |
| Zn5Al (2) [37] | 128.4 | - | - | - | - | - |
| (2) – Ce | - | 170.3 | 173.4 | 163.6 | 142.9 | - |
| (2) – Pr | - | 160.2 | 162.6 | 144.1 | 138.9 | - |
| (2) – Nd | - | 156.0 | 159.3 | 136.0 | 133.9 | - |
| Zn55Al (3) [37] | 154.4 | - | - | - | - | - |
| (3) – Ce | - | 186.0 | 192.5 | 175.2 | 168.4 | - |
| (3) – Pr | - | 180.9 | 190.9 | 170.0 | 164.5 | - |
| (3) – Nd | - | 177.5 | 188.0 | 162.0 | 160.0 | - |

В общем, суммарная кинетика окисления складывается из полного ряда этапов, неодинаковых по своей природе. Можно охарактеризовать следующие закономерности, обнаруженные в процессе окисления легированного сплава Zn0.5Al с церием, празеодимом и неодимом различной концентрации. Так, степень участия элементов подгруппы церия в формировании защитной оксидной пленки сплавов зависит от их активности. Легирующие металлы сплава Zn0.5Al, как Ce, Pr, Nd, относятся к активным металлам, где образуют при малых концентрациях их в цинковом сплаве защитные оксидные пленки. В результате окисления легированных цинковых сплавов с элементами подгруппы церия образуются простые оксиды ZnO, Al₂O₃, Ce₂O₃, Pr₂O₃, Nd₂O₃ и оксиды типа шпинели ZnAl₂O₄ и Al₂O₃·Ce₂O₃ (рис. 4.21).

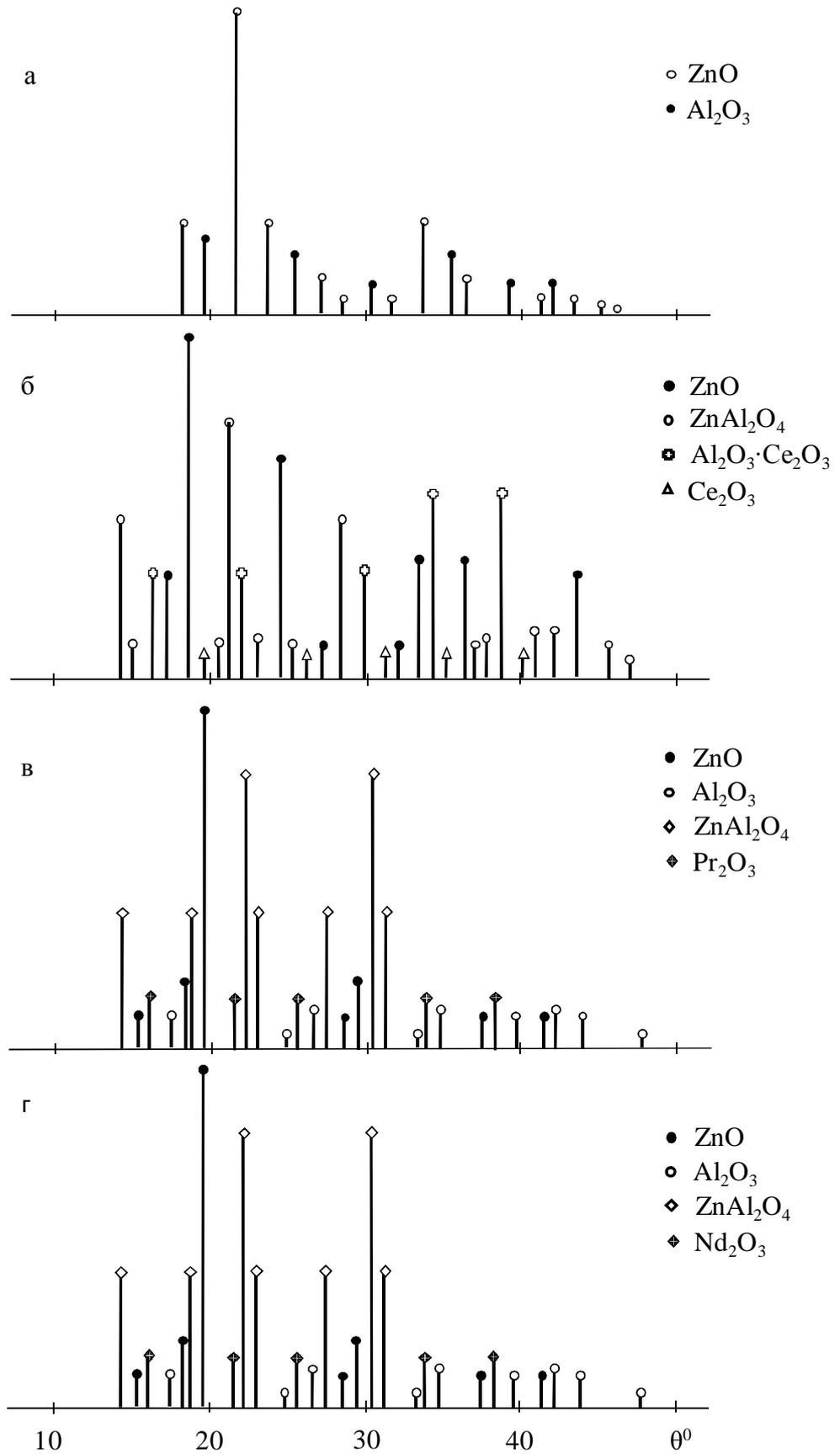


Рисунок 4.21 – Штрихрентгенограмма продуктов окисления сплава Zn_{0.5}Al (а), содержащего по 0.1 мас.% церий (б), празеодим (в) и неодим (г)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Потенциостатическим методом исследовано анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$ с церием, празеодимом и неодимом. Добавки третьего компонента (0.01–1.0% Ce, Pr, Nd) в 1.5–3 раза снижают скорость коррозии сплава $Zn_{0.5}Al$ в различных средах HCl, NaCl и NaOH [1-А, 6-А, 8-А, 14-А].

2. Потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации легированных элементами подгруппы церия сплавов смещаются в положительном направлении. Переход в устойчивое пассивное состояние характерен для исследованных тройных сплавов [2-А, 7-А, 13-А].

3. Установлены закономерности изменения анодных характеристик сплава $Zn_{0.5}Al$ от содержания элементов подгруппы церия и pH среды. Добавки церия, празеодима и неодима повышают коррозионной стойкости анодного сплава $Zn_{0.5}Al$ в диапазоне pH среды от 3 до 10 [1-А, 6-А, 8-А].

4. Термогравиметрическим методом исследовано кинетики высокотемпературного окисления твердых сплавов систем $Zn_{0.5}Al$ -Ce(Pr,Nd). Процесс окисления сплавов протекает по механизму гиперболы, а истинная скорость имеет порядок 10^{-4} [3-А, 5-А, 12-А].

5. Добавки церия и празеодима снижают окисляемость сплава $Zn_{0.5}Al$. Введение неодима (0.01–1.0%) в сплаве $Zn_{0.5}Al$ приводит к росту кинетики окисления, что неэффективно влияет на окисляемости сплавов [3-А, 5-А];

6. Рентгенофазовым анализом изучено продукты окисления, образующихся на поверхности указанных сплавов. При окислении образуется простые ZnO , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и сложные оксиды $ZnAl_2O_4$ и $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ [4-А, 11-А, 15-А].

7. Металлографическим анализом изучено микроструктуры сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом. Легирование двойного сплава ($Zn_{0.5}Al$) третьим компонентом (Ce,Pr,Nd) эффективно сказывается на изменении размера зеренной структуры сплавов [6-А, 7-А].

8. Разработанные оптимальные составы тройных сплавов защищены двумя патентами Республики Таджикистан (№ ТД 1079, 1081). Сплавы рекомендуются в качестве анодного покрытия для повышения стойкости изделия из углеродистой стали и чугуна к коррозии [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 стальных изделий и конструкций от коррозионного разрушения;
- разработанные новые сплавы $Zn_{0.5}Al$ с церием, празеодимом и неодимом рекомендуются как анодных защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости и увеличения срока службы углеродистых стальных и чугунных конструкций, изделий и сооружений.

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 batch-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]. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках / Ву Динь Вуй. – М.: Наука, 1994. – 240 с.
- [8]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 309, МПК C22C 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000422; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.
- [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 C22C 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 № ТЈ 317, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева / №1000427; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.

[12]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 318, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Д.Н. Алиев, Р.Н. Амини / №1000428; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.

[13]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 319, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, Н.И. Ганиева / №1000429; заявл. 09.03.10; опубл. 09.04.10, Бюл. 58, 2010.– 2 с.

[14]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 422, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова, А. Сафаров, М. Джураева / №1100559; заявл. 09.02.11; опубл. 18.05.11, Бюл. 62, 2011.– 2 с.

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

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

[28]. 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.

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

[30]. Шанк, Ф.А. Структуры двойных сплавов / Ф.А. Шанк.– М.: Металлургия, 1973.– 760 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-Al₂Pr / И.Н. Ганиев, А.З. Икромов, Х.М. Назаров, Х.О. Одинаев // Металлы РАН, 1995. – № 5. – С. 170-173.

[36]. Рачев, Х. Справочник по коррозии / Х. Рачев, С. Стефанова. – М.: Мир, 1982. – 520 с.

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

[38]. 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.

[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. науч.-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.V. 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». – ТГУ 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]. 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.

[51]. 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.

[52]. 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.

[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]. 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.

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

[56]. 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.

[57]. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных иттрием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Матер. респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТГУ им. акад. М.С. Осими. – 2009. – С. 133-135.

[58]. 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. межд. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону».– ТюмГНГУ.– 2015.– Т. 3.– С. 65-68.

[59]. 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.

[60]. 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.

[61]. 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.

[62]. 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.

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

[64]. Обидов, З.Р. Защитные покрытия на основе цинк-алюминиевых сплавов, легированных неодимом / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Матер. респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». ТТУ им. акад. М.С. Осими. – 2009. – С. 136-137.

[65]. Окулов, В.В. Цинкования. Техника и технология / Под ред. Проф. В.Н. Кудрявцева. – М.: Глобус, 2008. – 252 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]. 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.

[70]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , 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.

[71]. 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.

[72]. 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». – ТГУ. – 2013. – С. 30-32.

[73]. 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.

[74]. Сафарова, Ф.Р. Потенциодинамическое исследование сплава Zn_5Al , 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». Институт химии АН РТ. – 2016. – С. 158-160.

[75]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава Zn_5Al , 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.

[76]. 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 матер. межд. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – Ч. 1. – Пенза. – 2017. – С. 30-32.

[77]. 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.

[78]. 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 АН Республики Таджикистан. – 2016. – С. 77-79.

[79]. 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.

[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 матер. межд. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – 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 $Zn5Al$ и $Zn0.5Al$: дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Сафарова Фарзона Раджабалиевна. – Душанбе, 2019. – 146 с.

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

[84]. 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.

[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. – 1995. – № 2. – С. 38-42.

[87]. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 4. – С. 717-719.

[88]. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан». – 2012. – С. 8-9.

[89]. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного неодимом / С.Д. Алиханова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Известия АН Республики Таджикистан. – 2012. – № 3 (48). – С. 92-97.

[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. 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.: Metallurgy, 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]. Брандон, Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан. – М.: Техносфера, 2004. – 384 с.

[101]. Жарский, И.М. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования / И.М. Жарский, Н.П. Иванова, Д.В. Куис, Н.А. Свидунович. – Минск: Высш. шк., 2012. – 303 с.

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

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

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

[105]. 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.

[106]. Улиг, Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную

науку и технику: Пер. с англ. / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревы; под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.

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

[108]. 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.

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

[110]. 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.

[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. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 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., Juarez G., Solache H., Andraca J., Martinez J., Garcia O., KryshTAB T. and Pena-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]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние добавок празеодима на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислой среде / Ф. Хамрокул, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. – 2021. – № 3-4 (11-12). – С. 334-338.

[2-А]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние добавок неодима на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в щелочной среде / Ф. Хамрокул, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрава. Серия естественных наук. – 2021. – № 2-2(87). – С. 46-52.

[3-А]. **Firuzi Hamroqul.** 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.

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

[5-A]. **Фирузи Хамрокул.** 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.

[6-A]. **Firuzi Hamroqul.** Anodic behavior of $Zn_{0.5}Al$ zinc alloy doped with neodymium / F. Hamroqul, U.R. Jobirov, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // UNIVERSUM – технические науки. *Crossref, Ulrichsweb.* – 2022. – № 3-6 (96). – С. 47-49.

[7-A]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние добавок празеодима на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$ // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрава. Серия естественных наук. – 2022. – № 2/1 (96). – С. 75-79.

[8-A]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние добавок церия на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в нейтральной среде / Ф. Хамрокул, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов // Наука и инновация. Серия геологических и технических наук. ТНУ. – 2022. – № 1. – С. 164-169.

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

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

[11-A]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние празеодима на кинетику окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, 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. 15-16.

[12-A]. **Фирузи Хамрокул.** Окисление цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$,

легированного неодимом, в твердом состоянии / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2020. – С. 277-278.

[13-А]. **Фирузи Хамрокул.** Анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$ с церием, в среде $NaCl$ / Ф. Хамрокул, 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. 66-70.

[14-А]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние неодима на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в щелочной среде / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, Н.С. Олимов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы естественных наук». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2021. – С. 22-26.

[15-А]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние церия на окисляемость сплава $Zn_{0.5}Al$ / Ф. Хамрокул, У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, 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. 208-209.

ПРИЛОЖЕНИЕ

| | | |
|---|--|------------------------------|
| ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН |  | ИДОРАИ ПАТЕНТӢ |
| ШАҲОДАТНОМА | | |
| Шахрванд | Фирузи Ҳамроқул | |
| муаллифи ихтирои | <i>Хулаи руҳ-алқоминий</i> | |
| Ба ихтироъ нахустипатенти | № ТҶ 1079 | лода шудааст. |
| Доранди нахустипатент | Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни | |
| Сарзамин | Ҷумҳурии Тоҷикистон | |
| Ҳаммуаллиф(он) | Ҷобиров У.Р., Ғаниев И.Н., Раҳимов Ф.А., Олимов Н.С., Ширинов М.Ч. 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 эътибор дорад аз | 20 январи | с. 2020 то 20 январи 2030 с. |
| Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳуқуқи тиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конулузории ҷори муқаррар гардидаанд, нишон дола мешавад | | |
| ДИРЕКТОР |  | М. Исмоилзода |

| | | |
|---|--|---------------------------|
| <p>ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН</p> |  | <p>ИДОРАИ ПАТЕНТӢ</p> |
| <h2 style="text-align: center;">ШАҲОДАТНОМА</h2> | | |
| <p>Шахрванд</p> | <p>Фирӯзи Ҳамроқул,</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>Дорадан 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., Ҷобиров У.Р., Обидов З.Р., Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Амонова А.В., Ҷайлоев Ҷ.Х., Ширинов М.Ч., Рахимов 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>эътибор дорад аз 20 январи с. 2020 то 20 январи 2030 с.</p> | |
| <p>Ин шаҳодатнома хангоми амали гардонидани ҳукуку диёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конунгузории 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 Сиродждинова 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-алюминизированной сталь для изготовления кабельных лотков различного типа, используемого для монтажа и прокладки кабельно-проводниковой продукции.

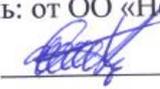
По результатам испытаний было установлено, что равномерное покрытие стальной кабельных лотков с плотным слоем цинк-алюминиевого сплава защищает кабельные лотки различного типа от коррозии и увеличивает продолжительность их срока службы до 10 лет по сравнению с оцинкованной стали. Преимуществом оцинкованно-алюминизированной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

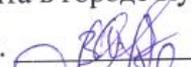
Представитель: от ОО «Нокиа ТалКо»

Олимов Ф.Х. 

Представители: от Института

технологии и инновационного

менеджмента в городе Куляб

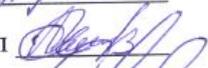
Обидов З.Р. 

Хакимов И.Б. 

от Института химии имени

В.И. Никитина НАНТ

Джобиров У.Р. 

Фирузи Хамрокул 

Сиродждинов М.Э. 

Заверяю
Назавник
Шокиров



