

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА**

*На правах рукописи*

УДК 669.76+542.943

ББК 24.5 (2Т)

Н-19

**НАЗАРОВ Одилджон Нусратович**

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ И АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
СПЛАВА  $Zn_{0.5}Al$ , ЛЕГИРОВАННОГО  
ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

по специальности 02.00.04 – Физическая химия

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, доцент

Обидов З.Р.

Душанбе – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....	7
<b>ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА И ЦИНКОВО-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)</b> .....	12
1.1. Свойства и применение цинка в различных условиях .....	12
1.2. Анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов в растворах сильных электролитов .....	18
1.3. Кинетика окисления и анодное поведение цинка и цинково-алюминиевых сплавов, в различных средах .....	27
1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования .....	36
<b>ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ, ПРИБОРЫ И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ, МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ</b> .....	38
2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов .....	38
2.2. Методики исследования кинетики окисления сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления .....	43
2.3. Методики исследования электрохимических свойств, характеризующих анодное поведение сплавов .....	45
<b>ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn<sub>0.5</sub>Al, ЛЕГИРОВАННОГО ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ</b> .....	48
3.1. Влияние добавок кальция на кинетику окисления сплава Zn <sub>0.5</sub> Al .....	48
3.2. Влияние добавок стронция на кинетику окисления сплава Zn <sub>0.5</sub> Al .....	55
3.3. Влияние добавок бария на кинетику окисления сплава Zn <sub>0.5</sub> Al .....	62
3.4. Обсуждение результатов .....	68

<b>ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn0.5Al, ЛЕГИРОВАННОГО ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ .....</b>	<b>82</b>
4.1. Влияние добавок кальция на анодное поведение сплава Zn0.5Al, в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH .....	82
4.2. Влияние добавок стронция на анодное поведение сплава Zn0.5Al, в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH .....	92
4.3. Влияние добавок бария на анодное поведение сплава Zn0.5Al, в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH .....	101
4.4. Обсуждение результатов .....	111
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>119</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>121</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>138</b>

## ВВЕДЕНИЕ

*Актуальность и необходимость проведения исследования.* Развитие современной техники базируется на использовании новых материалов, обладающих достаточно сложным комплексом физико-химических свойств, в частности каталитических, высокой химической стойкостью, жаропрочностью, жаростойкостью, высокой или низкой реакционной способностью, высокими анодными характеристиками и др.

Широкий размах исследований в области химии твердого тела, характерной для современной физической химии, вызвал повышенный интерес к кинетике химических и электрохимических процессов, которая с каждым годом из экзотической и малоизвестной области науки превращается в неотъемлемую часть химической и электрохимической кинетики. Это обстоятельство отражает тот факт, химическая и электрохимическая кинетика в настоящее время является одним из наиболее математизированных разделов современной физической химии.

Среди множества процессов с участием металлов и сплавов стали предметом наибольшего числа теоретических и экспериментальных исследований. Тем не менее, слишком часто встречаются ещё «белые пятна» - теории, требующие для своего завершения введения многочисленных упрощающих предположений, что, в конце концов, делает их неприменимыми к большинству реальных систем.

В этой области, которая, как известно каждому, имеет большое значение для техники, поскольку включает среди прочих проблемы химической и электрохимической стойкости металлов и сплавов при повышенных и низких температурах. Имеется совокупность данных, достаточно согласующихся между собой, чтобы попытаться создать теорию, согласующихся с экспериментальными данными и объясняющую их.

В настоящее время одной из ключевых задач, вытекающих из производственных решений, является более полное и эффективное использование производимого изделия из металла или углеродистой стали,

сокращение потерь металлопродукции от разрушений. Наряду с интенсивным использованием машин, механизмов и различных изделий требуется надежная защита от агрессивного воздействия сред, в которых они эксплуатируются. Кроме того, экономия основных конструкционных материалов и изделий, рациональное их использование также неразрывно связано с надежной защитой их от отрицательного воздействия окружающей среды.

Значительную роль в успешном решении задачи по улучшению и продлению срока службы углеродистых стальных изделий или металлопродукции играют анодные сплавы. Эти сплавы как покрытий увеличивают стойкость и долговечность изделий и защищают металлопродукции от разрушений [1-4].

Актуальность тематики исследования требует необходимостью получения комплекса экспериментальных данных, дающих важные сведения о закономерности изменения кинетических и анодных характеристик легированных тройных сплавов при взаимодействии с агрессивными средами и поиска эффективных способов определения области их использования.

***Степень изученности научной проблемы.*** В последние годы таджикская и зарубежная литература обогатилась рядом ценных монографий, посвященных отдельным группам легированных сплавов. Это и понятно, так как легирование и обработка промышленных, гостированных, эвтектических или эвтектоидных сплавов разного назначения имеет так много специфических особенностей, что в настоящее время является предметом специализации отдельных исследователей. Однако главное направление развития учения о легировании сплавов определяется не только изучением процессов в сплаве данного применения. Ещё более важно познание общих физико-химических процессов, определяющих многие свойства легированных сплавов любого назначения и явления, наблюдающиеся при их обработке или во время службы.

Проведенный нами анализ роли легирования и других влияющих факторов показывает, что многие частные химические и электрохимические процессы и явления в сплавах и сталях того или иного назначения могут быть

объяснены более общими процессами. Те процессы, которые обусловлены в свою очередь либо энергией взаимодействия элементов, либо влиянием последних на соотношение видов и прочность межатомной связи, либо особым строением межкристаллитного слоя и структурным фактором, двумя или несколькими факторами одновременно.

Среди многих проблем для химика существует одна из важнейших – определение времени от температуры, необходимого для протекания превращений в наблюдаемых системах. Например, знание этого времени особенно важно для инженеров, в чью задачу входит производство новых химических материалов за определенные промежутки времени, но решение вопроса о механизме кинетики химических и электрохимических процессов, используемых на различном производстве. Необходимо, что применяемый ими материал не подвергался никаким спонтанным превращениям в течение предполагаемого времени его использования, несмотря на термодинамическую нестабильность этого материала в условиях его применения.

В практике доказано, что среди многочисленных процессов нанесения защитных покрытий на стальные изделия цинкование занимает одно из ведущих мест [1-4]. Из металлических покрытий в мировой практике широко применяют цинк-алюминиевые [5-25]. В настоящем исследовании сосредоточено на разработке нового класса защитного покрытия из сплава Zn0.5Al путем легирования его щёлочноземельными металлами и изучения кинетики окисления и анодное поведение сплавов.

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

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Целью исследования** является изучение кинетики окисления и анодного поведения сплава  $Zn_{0.5}Al$  с щёлочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) в различных агрессивных средах и разработке оптимального состава новых сплавов, которые предназначены в качестве анодных защитных покрытий углеродистых стальных изделий и конструкций.

### **Задачи исследования:**

- исследование влияния легирующих добавок щёлочноземельного металла (Ca, Sr, Ba) на кинетику окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$ , в твердом состоянии и воздушной среде;
- определение фазовых составов продуктов окисления исследуемых сплавов и установление их роли в механизме окислительного процесса;
- исследование влияния легирующих добавок щёлочноземельного металла (Ca, Sr, Ba) на анодное поведение сплава  $Zn_{0.5}Al$  в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH;
- изучение влияния легирующих добавок кальция, стронция и бария на микроструктуру сплава  $Zn_{0.5}Al$ ;
- оптимизация химического состава исследуемых сплавов посредством изучения их структуры и свойств и определение области их использования.

**Объекты исследования.** Объектами исследования данной работы являются цинк марки ХЧ (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуры с кальцием (AlCa10), стронцием (AlSr10) и барием (AlBa10) (по мас.%).

**Предмет исследования.** Предмет исследования является изучение влияния добавок щёлочноземельных металлов на кинетику окисления и анодное поведение сплава  $Zn_{0.5}Al$  в различных условиях.

**Методы исследования.** Исследование состава, структуры и физико-химические свойства сплавов проводились микрорентгеноспектральным, термогравиметрическим, рентгенофазовым, потенциостатическим и металлографическим методами.

**Научная новизна исследования.** В результате проведённых исследований установлено влияние добавок щёлочноземельного металла (Ca, Sr, Ba) на кинетику окисления сплава Zn0.5Al кислородом газовой фазы. Определены механизм образования оксидной плёнки на поверхности сплавов при окислении и показаны их защитную способность в процессе газовой коррозии. Установлено влияние добавок элементов подгруппы кальция на анодное поведение сплава Zn0.5Al в растворах сильных электролитов. Определены зависимости изменения электродных потенциалов и скорости коррозии от состава и микроструктуры сплавов, а также от концентрации хлорид и гидроксид-ионов в электролитах HCl, NaCl и NaOH.

**Теоретические основы исследования.** В диссертации изложены теоретические основы доказательства положительного влияния структуры, фазового состава, кинетические и анодные характеристики, концентрации легирующих добавок кальция, стронция и бария на физико-химические свойства эвтектидного сплава Zn0.5Al. Обоснованы закономерности изменения кинетических и анодных характеристик сплавов от природы компонентов состава и условиях экспериментальных исследований.

**Практическая значимость исследования.** Разработан оптимальный состав нового класса анодных защитных покрытий на основе сплава Zn0.5Al с щёлочноземельными металлами для защиты изделий и конструкций из углеродистых сталей от разрушения. Разработанные оптимальные составы сплавов защищены малым патентом Республики Таджикистан (TJ №1081).

Проведены опытно-лабораторные испытания образцов сплава – покрытия в камеру солевого тумана. Экономический эффект от использования сплава, как анодного покрытия на 1 м<sup>2</sup> защищаемой поверхности стали составляет 8.5\$ США, за счёт улучшения долговечности стальных изделий и продления срока их службы (имеется акт внедрения).

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты микрорентгеноспектрального анализа и микроструктуры сплава Zn0.5Al с различным содержанием щёлочноземельных металлов;

- результаты экспериментального исследования кинетики окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного элементами подгруппы кальция, в твердом состоянии и воздушной среде;
- результаты рентгенофазового анализа продуктов высокотемпературного окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием, стронцием и барием;
- результаты экспериментального исследования влияние легирующих добавок кальция, стронция и бария на анодное поведение эвтектоидного сплава  $Zn_{0.5}Al$ , в кислых (HCl), нейтральных (NaCl) и щелочных (NaOH) электролитах от pH среды.

**Достоверность диссертационных результатов.** Исследований по разработке нового класса анодных защитных покрытий на основе сплава  $Zn_{0.5}Al$  с щёлочноземельными металлами и установление кинетических и анодных характеристик сплавов в различных средах обосновано применением экспериментальных методов изучения их состава, структуры и свойств, а также согласованностью полученных результатов выполненного исследования. Научно-практические результаты диссертационной работы обсуждены и опубликованы в рецензируемых журналах и материалах конференции.

**Отрасль исследования.** Диссертационная работа соответствует формуле специальности 02.00.04 – раздел химической науки об общих законах, определяющих строение веществ, направление и скорость химических и электрохимических превращений при различных внешних условиях; о количественных взаимодействиях между химическим составом, структурой вещества и его свойствами. В частности, диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия по пунктам 4, 5, 7, 11. Разработанные сплавы на основе  $Zn_{0.5}Al$  с добавками щёлочноземельных элементов, вследствие изучения их кинетики окисления и анодного поведения в различных условиях экспериментальных исследований, целесообразно проявляют существенные эксплуатационные свойства, которые нужны для ускоренного развития современных областей промышленности.

**Этапы исследования.** Диссертационное исследование было выполнено в период 2014-2020 гг. по следующим этапам:

- изучение и анализ литературных сведений по сплавам на основе  $Zn_{0.5}Al$  с добавками щёлочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba);
- разработка способов и оптимальных условий синтеза сплавов цинка с алюминием и щёлочноземельных элементов;
- определение состава и изучение кинетики окисления синтезированных сплавов цинка с алюминием и элементами подгруппы кальция;
- проведение системный анализ и установление закономерности изменения анодных характеристик исследуемых сплавов в средах электролитов при различных значениях pH;
- металлографическое исследование микроструктуры и рентгенофазовый анализ продуктов при окислении указанных сплавов.

***Основная информационная и экспериментальная база.***

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

Исследование влияния щёлочноземельных металлов на кинетику высокотемпературного окисления и анодное поведение сплава  $Zn_{0.5}Al$  в различных средах и условиях эксперимента проведены с применением сканирующего электронного микроскопа SEM серии AIS 2100; импульсной потенциостат ПИ-50.1.1; металлографического микроскопа ERGOLUX AMC; термогравиметрических весов и прибора ДРОН-2.0. Математическая и статистическая обработка экспериментальных результатов выполнялась с использованием компьютерной программы Microsoft Excel.

***Личный вклад соискателя*** состоит в формулировке цели и задачи исследования, сборе и анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов и их обработке, формулировке выводы диссертации и публикации результатов исследования.

***Апробация результатов диссертационных исследований.*** Основные результаты диссертационной работы докладывались на: Респ. науч.-теор. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». Таджикский национальный университет (Душанбе, 2020г.); Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет (Душанбе, 2020г.); Респ. конф. с международным участием «Комплексные соединения и аспекты их применения». Таджикский национальный университет. (Душанбе, 2021г.).

***Опубликование результатов диссертации.*** По теме диссертации опубликованы 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 5 статей в материалах международных и республиканских конференций, а также получено 1 малый патент Республики Таджикистан.

***Структура и объём диссертации.*** Диссертационная работа состоит из введения, общая характеристика работы, четырёх глав, заключение, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 139 страницах компьютерного набора, включая 38 таблицы, 49 рисунков и 126 библиографических наименований.

# ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНКА И ЦИНКОВО-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ (обзор литературы)

## 1.1. Свойства и применение цинка в различных условиях

Металлический цинк плавится при температуре 419,5 °С, плотность (г/см<sup>3</sup>) твердого цинка 7,133 (при 20 °С), жидкого 6,66 (при 419,5 °С); следовательно, при плавлении цинка его объем увеличивается. Цинк расположен во второй группе таблицы элементов Д.И. Менделеева; порядковый номер 30 с относительной атомной массой 65,37; относительный атомный объем 9,15. кристаллическая структура гексагональная плотноупакованная решетка с параметрами  $a=26,645$  нм,  $c=49,451$  нм,  $c/a=1,856$ ; ионный радиус  $Zn^{2+}$  7,2-8,4 нм, металлический радиус 13,7-13,9 нм; прочность  $\sigma=50\%$ , не имеет аллотропического превращения [1, 2].

Цинк является технически важным цветным металлом и его производство, и потребление неуклонно растёт. Физико-химические и специфические свойства цинка, простота оборудования и технологии нанесения Zn покрытий широко позволяет удачно применять их как антикоррозионное покрытие стальной изделия от разрушения. По степени чистоты (мас.%) цинк делится на различные марки (таблица 1.1) [1, 2].

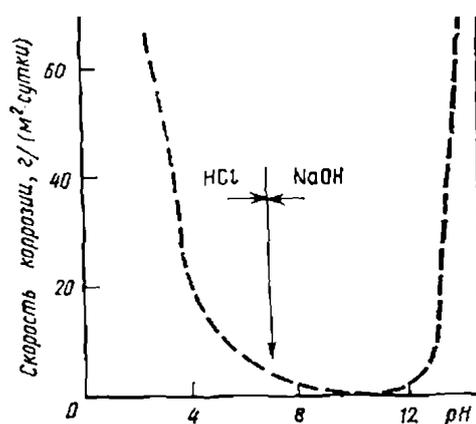
Благодаря пластичности и вязкости цинк можно прокатывать для получения ленты и листа, а также прессовать для получения прутка и проволоки. В ряде случаев прутки и проволоку получают непрерывной разливкой. Листовой цинк широко используется как кровельный материал. В промышленности, кроме защитных покрытий, цинк используют при производстве различных сплавов (главным образом типа ЦАМ и латуней), а также при катодной защите в качестве расходуемых анодов [2].

Коррозийное поведение цинка в различных условиях атмосферной коррозии зависит от влияющих факторов, например: состав материала, влажность среды, температура воздуха и длительность воздействия на цинк влаги атмосферных осадков. Отмечается сильное воздействие рН коррозионной

среды на кинетику образования и специфические свойства защитных плёнок цинка. При диапазоне рН 7÷12 установлена минимальная значения коррозии цинка. Зависимость скорости коррозии цинка от рН показана на рисунке 1.1 [2].

**Таблица 1.1** – Результаты анализа химического состава чушкового цинка по данным [1], мас.%

Обозначение марки (Zn, не менее)	Примесей, не более					
	Pb	Cd	Fe	Cu	Sn	As
ЦВ00 (Zn 99.997, ХЧ)	0.00001	0.002	0.00001	0.00001	0.00001	-
ЦВ0 (Zn 99.995, МЧ)	0.003	0.002	0.002	0.001	0.001	-
ЦВ1 (Zn 99.992)	0.004	0.002	0.003	0.001	0.001	-
ЦВ (Zn 99.99)	0.005	0.002	0.003	0.001	0.001	0.0005
Ц0А (Zn 99.98)	0.011	0.004	0.003	0.001	0.001	0.0005
Ц0 (Zn 99.975)	0.013	0.004	0.005	0.001	0.001	0.0005
Ц1С (Zn 99.96)	0.015	0.01	0.01	0.001	0.001	-
Ц1 (Zn 99.95)	0.02	0.01	0.01	0.002	0.001	0.0005
Ц2 (Zn 98.7)	1.0	0.2	0.05	0.005	0.002	0.01
Ц2С (Zn 98.6)	1.3	0.003	0.04	0.01	0.01	0.01
Ц3С (Zn 98.5)	1.4	0.2	0.05	0.02	0.04	0.01
Ц3 (Zn 97.5)	2.0	0.2	0.1	0.05	0.005	0.01



**Рисунок 1.1** – Зависимость скорости коррозии цинка от рН среды.

В кислой области растворы HCl, в щелочной области растворы NaOH [2]

Границы таких концентрационных интервалов на практике трудно установить точно, но они не связаны с границами фазовых полей на диаграмме состояния рассматриваемой системы. Следовательно, коррозионное поведение

цинка в различных условиях атмосферной коррозии определяется присутствие его защитных пленок [1-4].

При образовании на поверхности цинка тонких плёнок, содержащих труднорастворимые соли и оксиды цинка, что тускнеет на воздухе. Образующая плёнка считается достаточно плотная, поскольку защищает цинк при окислении, также имеет высокую адгезию по отношению к металлу [2].

По своим уникальным специфическим свойствам металлический цинк входит в группы активных элементов. Цинк очень легко растворим в щёлочах и кислотах. При растворении цинка выделяется количества водорода. Электрохимический процесс растворения цинка зависит от исследуемого состава раствора, структуры цинка, pH среды и кинетика растворения. В сильнокислотных растворах отмечается усиление коррозии цинка, чем его протекания коррозии в слабокислом растворе. Состав (%) плёнки: 37,0ZnO; 20.0H<sub>2</sub>O; 5.2ZnSO<sub>4</sub>; 9.0PbSO<sub>4</sub>; 1.8Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 0.2ZnCl<sub>2</sub>; 1.1CaCO<sub>3</sub>; 0.4MgCO<sub>3</sub>; 17.4ZnCO<sub>3</sub>; 2.5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4.5 песка [2].

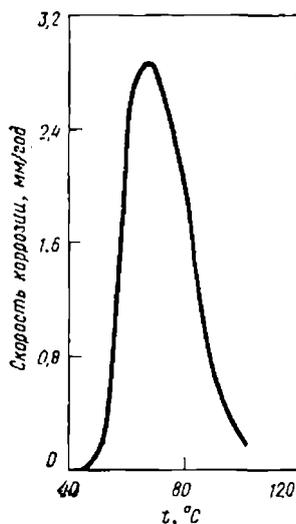
Возрастание скорости коррозии металлического цинка в очищенной воде составляет примерно 2.0-2.2 г/м<sup>2</sup>·сутки; при длительности процесса испытаний снижается почти вдвое раз. Хорошие адгезионные и защитные плёнки свидетельствует о снижении коррозии примерно вдвое. Тем не менее, на рисунке 1.2 графически показано изменение скорость коррозии. При сравнении результатов, отмечается устойчивость цинка в очищенной воде, чем в воде, содержащие примеси [2].

Обобщённые данные скорости коррозии от воздействия температуры в очищенной воде для цинка, мм/год [2]:

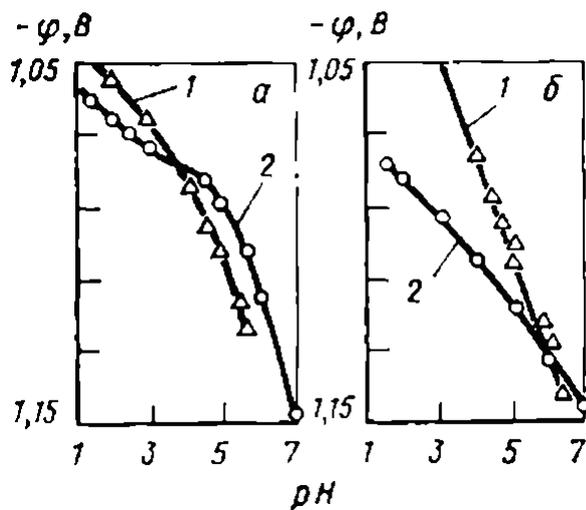
$t, ^\circ\text{C} \dots\dots\dots$	20	50	55	65	75	95	100
$v_{\text{кор}}, \text{мм/год} \dots\dots$	0.2	0.07	0.4	3.05	2.3	0.3	0.1

Электродные потенциалы цинка непременно зависит от активности в растворе ионов водорода. Изменение значений потенциалов цинка от воздействия pH среды показывают его облагораживание до -0.68 В. С возрастанием температуры воды до 80°C исследуемые потенциалы цинка

колеблется до минимума – 0,25 В. Это возникающее явление подвергает к изменению разнополярности потенциала в изучаемой системе [1, 2].



**Рисунок 1.2** – Температурная зависимость коррозии цинка в дистиллированной воде [2]



**Рисунок 1.3** – Зависимость потенциала цинка  $\varphi$  от рН неаэрированного (а) в насыщенном воздухом (б) электролита. Потенциалы измерены относительно каломельного электрода: 1 – 0,05 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 – 0,5 моль/л  $\text{NaCl}$  [2]

Практический интерес представляет результаты коррозионное поведение (скорость коррозии) цинка в атмосферной среде при различных условиях (таблица 1.2) [2].

При действии атмосферной среды определяется потери цинка от коррозии во времени. При этом коррозионная среда создает серьёзные

нелегкости при эксплуатации цинкового покрытия на практике, что затрудняет оценивать критерии опасности по виду коррозии. Следовательно, срок службы стальных или металлоизделий зависит от условия эксплуатации и толщины цинкового покрытия [2] (таблица 1.2).

**Таблица 1.2** – Процесс коррозии металлического цинка в условиях различной атмосферы [2]

Атмосфера	Содержание загрязнений, мг/(м <sup>2</sup> ·сут)		Потери металла	
	SO <sub>2</sub>	NaCl	г/(м <sup>2</sup> ·год)	мкм/год
Сельская	< 10	< 0.3	15 – 7	2.1 – 1.0
Городская	10 - 100	< 0.3	43 – 20	6.1 – 2.9
Промышленная	> 100	0.3 – 2000	50 – 17	7.1 – 2.4
Морская	–	> 2000	80 – 40	11.4 – 5.7

При периодическом смачивании наблюдается увеличение коррозии цинка. Смачивание 1–2 раза в сутки повышает в 1,5–2 раза коррозии цинка, но смачивание 1–12 раз в час приводит к сильному возрастанию. Почти в 10–20 раз увеличивается коррозия, превышающая в объеме сильного электролита. При образовании на цинке пленка из нерастворимого продукта наблюдается замедлительный процесс его разрушения при коррозии [1-4].

Одним из важнейших свойств цинкового покрытия является прочность его сцепления с изделий. Прочность сцепления цинкового покрытия определяется силой, необходимой для отрыва покрытия от основного изделия. Прочность сцепления ещё повышается при эпитаксиальном росте покрытия из цинка. Связь между изделием и покрытием осуществляется на известном атомном уровне. Кристаллическая решётка покрываемого изделия по своим геометрическим параметрам близка решётку цинка. Такая условия придерживается при нанесении цинкового покрытия на чистую поверхность изделия, где освобождена от загрязнения и окисного плёнка. Для ликвидации указанных поверхностных загрязнений часто используют разную обработку.

Большое воздействие на прочность адгезия и сцепления покрытия из цинка оказывает следующие параметры: стехиометрический состав, дефекты структуры, состояние поверхности, переходной слой, улучшение структуры, виды стальных изделий в литом и закаленном состоянии. На покровной поверхности деталей должно быть меньше пор и других включений. Следует соблюдать этих условий при использовании факторов, воздействующих на прочность и качество сцепления покрытия, например качественной подготовки покрываемого изделия перед цинкованием.

Значительное влияние на структуру и свойства цинковых покрытий оказывает легирование их металлами группы железа, оловом, медью. Как правило, такие покрытия обладают более высокой твердостью и внутренними напряжениями. Например, микротвердость цинк-никелевого покрытия возрастает пропорционально содержанию легирующего компонента и при концентрации никеля в сплаве около 12% составляет 5500 МПа. Структура таких покрытий характеризуется особенно сильными повреждениями кристаллической решетки, при этом образуются мелкокристаллические осадки столбчатого типа с грануловидными включениями, расположенными по граням кристаллов. При определенных условиях (введение специальных добавок) удастся добиться гомогенизации сплава и значительного улучшения физико-химических свойств покрытия [1-4].

Таким образом, по взаимоотношению к стали или металлоизделий цинковое покрытие выполняет роли анода. Поэтому в практике цинкования стараются получить наиболее равномерное распределение цинкового слоя на покрываемом изделии. Значительное влияние на структуру и свойства цинковых покрытий оказывает легирование их металлами группы железа, оловом, медью. Сведения о коррозионной стойкости блестящих и матовых цинковых покрытий (Zn-Cu, Zn-Fe, Zn-Sn) противоречивы. В последнее время разработаны новые двух и многокомпонентных цинковых покрытий (Zn-Mn, Zn-Cr, Zn-Fe-Ni, Zn-Ni-Cr, Zn-Co-Cr, Zn-Ni-Fe-Cr), которые превосходят обычного покрытия [1-4].

## 1.2. Анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов в растворах сильных электролитов

В производственной практике процесс цинкования вместо горячего нанесения расплавленного цинка электролитическим способом приобретает наиболее важным электроосажденным покрытием на поверхности углеродистых стальных конструкций и изделий. Такие анодные покрытия из цинково-алюминиевых сплавов имеют особо защитные свойства во многих различных агрессивных средах. Кроме того, эти покрытия обеспечивают протекторную и анодную защиту стальным конструкциям и изделиям. Весьма играет важную роль последнее, если покрытие сохраняет уникальные свойства до появления или завершения коррозионного процесса, что в результате обеспечивает надежности эксплуатации стальной конструкции и изделия из-за механического разрушения, обрезок листа и в других случаях вида разрушений [1, 2].

Как известно, последнее время стали экономить дефицитного и дорогостоящего цинка в производстве стальных изделий с использованием поверхностного покрытия из цинково-алюминиевых сплавов. Из запатентованных цинково-алюминиевых составов, наносимого на поверхности листовой прокат, метизы, различных проволок и других изделий нашли широко применения защитных покрытий, содержащих 5-70% Al. Среди этих защитных покрытий «гальвалюм» ( $55\text{Al}+43.4\text{Zn}+1.6\text{Si}$ , мас.%) занял ведущее место, его плотность составляло  $3.75 \text{ г/см}^3$  [2].

Другого известного защитного покрытия под названием «гальфан» ( $\sim 95\text{Zn}+4.7-5.2\text{Al}+\text{мишметалл}(0.02-0.05\text{La}+0.01-0.04\text{Ce})$ ) также широко используют в производстве стальных конструкций, его плотность –  $6.61 \text{ г/см}^3$ . В составе гальфанового покрытия примесей свинца, кадмия, олово и сурьмой не превышает по 0.005%. Добавки элементов из цериевой и лантановой группы в цинково-алюминиевых расплавах способствуют некоторому росту смачиваемости, также исключает либо сокращает появления дефекта на неоцинкованные участки стального или металлического изделия при

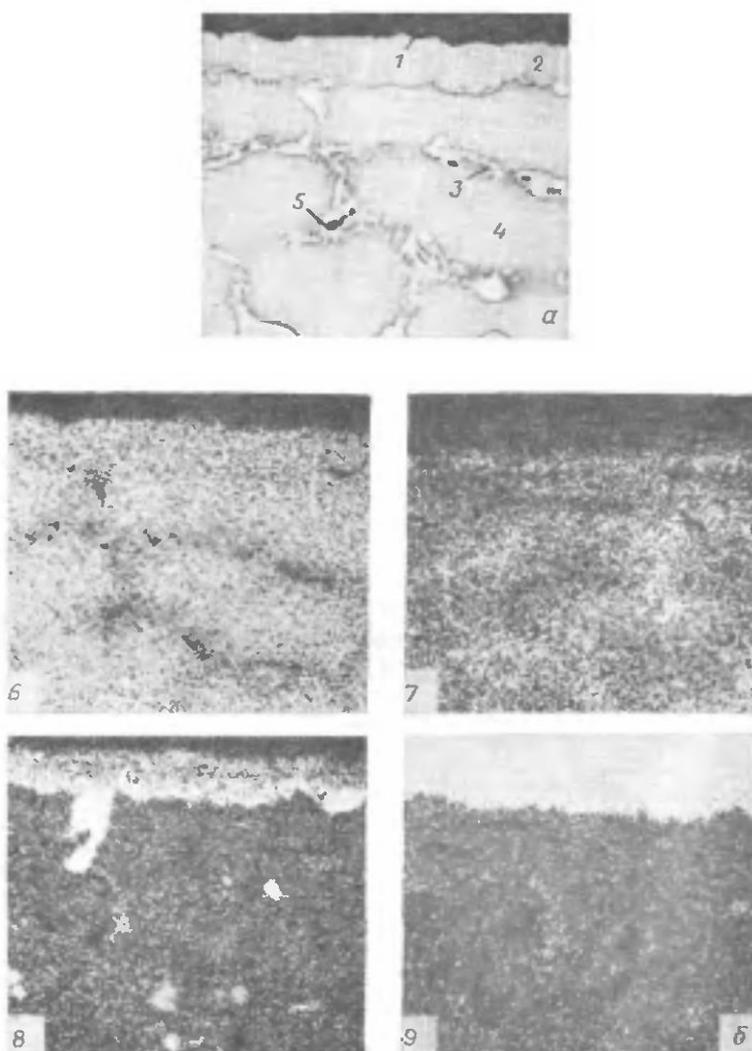
производстве качественных продукций с покрытием типа «гальфан». Качество такого покрытия из цинково-алюминиевых сплавов ухудшается при содержании в его составе примесей 0.007Pb и 0.01Sn (мас.%). Очевидно, цинковые сплавы обладают сформулированный благородный потенциал. Изменяется полярности потенциала на примере системы Fe-Zn. Следовательно, уменьшается его коррозионная стойкость [2].

Защитные покрытия типа «супер гальва» ( $84\text{Zn}+15.3\text{Al}+0.5\text{Sn}+0.2\text{Si}$ ), разработанного из цинково-алюминиевых сплавов в составе содержит примесей олово (0,5%) и кремния (0,2%). Защитные покрытия «супер гальва» по своим уникальным характеристикам, особенно равномерная толщина, внешний вид и хорошего сцепляемость с материалами основа превосходит традиционного цинкового покрытия. Этого типа покрытия испытали в коррозионной среде соляного тумана и показали его высокую устойчивость против атмосферной коррозии, по сравнению с цинковым покрытием. Следовательно, защитные покрытия типа «супер гальва», наносимого на покровной слое поверхности изделия хорошо окрашивается и поддается деформации [2].

Как указано в работах [26, 27] в системе Zn-Al образуется две фазы:  $\alpha$ -фаза (основа-матрица), обогащенного до 80% алюминия;  $\beta$ -фаза (диспергирована-эвтектоидная), низко обогащенного цинка. В эвтектоидном фазе объемное соотношение матрицы равняется 4:1 (рисунок 1.4). В составе цинково-алюминиевого покрытия наносимого на поверхность стальных изделий горячим способом обнаружено интерметаллических соединений типа Al-Fe-Si-Zn, обогащенной цинком и алюминием [2].

Микроструктура защитного покрытия из сплава типа «гальвалюм» образующегося при охлаждении во время непрерывного его нанесения на изделиях показывает неравновесного состояния, поскольку данный процесс соответствует быстрого охлаждения. При кристаллизации защитного покрытия образуется первичная  $\alpha$ -фаза, который обогащены цинком со структурой дендритов. Микроструктура точно указывает на явное существование мелкокремнезернистые фазы в дендритном прослойке [2].

Структура защитного покрытия из цинково-алюминиевого сплава типа «гальфан» показывает её образования из зерен доэвтектического цинка, находящихся в матрице эвтектического Zn-Al сплава. При ускоренном охлаждении защитного покрытия случается подавление формирования частиц цинка и образуется тонкая эвтектическая структура [2].



**Рисунок 1.4** – Сканограммы покрытия стали, полученные из расплава 55% Al, 43.4% Zn и 1.6% Si,  $\times 600$  [2]:

*a* – микроструктура покрытия, снятая в режиме поглощенных электронов;

*б* – распределение элементов по сечению покрытия;

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

*3* – фаза, обогащенная  $\text{Zn}(22\text{Al}+78\text{Zn})$ ; *4* – фаза, обогащенная  $\text{Al}(82\text{Al}+18\text{Zn})$ ; *5*

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

В работах [28-55] показано, что немаловажное влияние на коррозионностойкость и питтингоустойчивость гальфанового защитного покрытия из цинково-алюминиевого сплава оказывает определённая концентрация легирующих добавок третьего компонента. Скорость и характер коррозии зависит от химсостава, температуры и скорости её движения. Например, установлено область оптимальной концентрации легирующих металлов бериллия и магния [28-39], ЩЗМ [40-45] и РЗМ [46-55], которого результативно повышает устойчивость к коррозии Zn-Al покрытия.

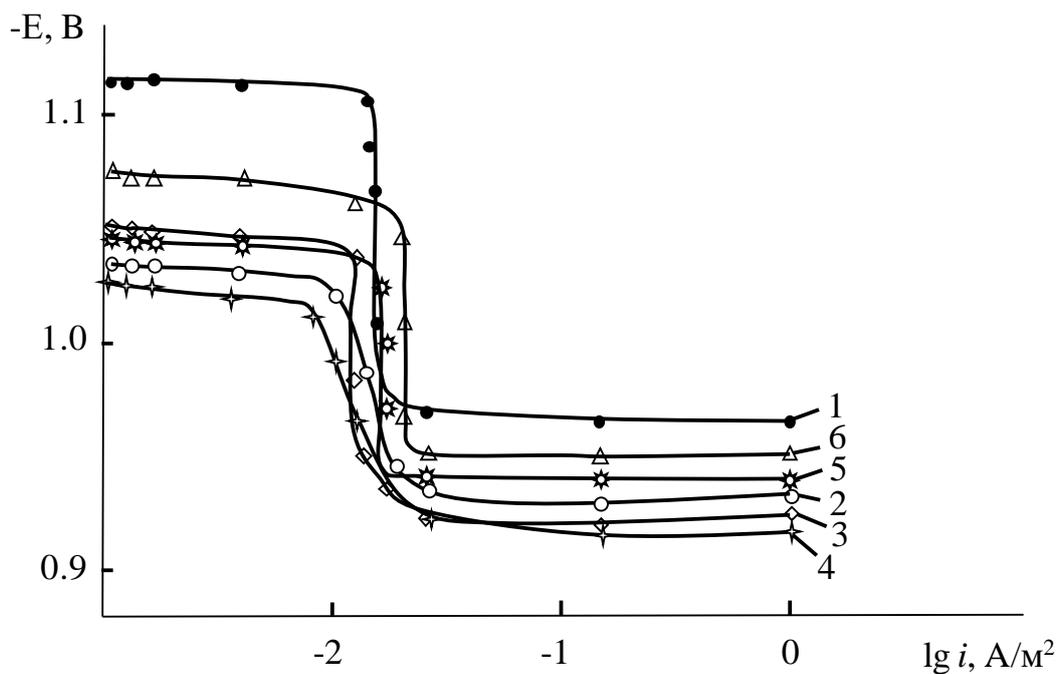
Обсуждение результаты коррозионного поведения сплава Zn5Al, легированного элементами из групп редкоземельных металлов, в различных средах [22] на примере оптимального состава сплава, содержащего 0.1% отдельно из элементов РЗМ, при сопоставлении полученных коррозионно-электрохимических потенциалов указывает на эффективное решение противокоррозионной защиты. При трансформировании электрохимических потенциалов оказывает особое влияние внутренних и внешних факторов коррозионного процесса в зависимости от среды. Анализ экспериментальных данных к изучению формирования питтингов при питтинговой коррозии легированных сплавов показывает незначительное снижение питтингостойкость в случае сплавов с эрбием. Из вышесказанного следует, что снижение питтингостойкость сплавов связано с возрастанием порядкового номера легирующего металла из групп РЗМ по местоположению в системе химических элементов. Рост агрессивности коррозионной среды при изменении концентрации в кислых, нейтральных и щелочных растворах сильно сказывается на устойчивости цинково-алюминиевых защитных покрытий к коррозии (таблица 1.3) [22].

Таким образом, можно выявить, что для разработки анодного защитного сплавного покрытия важнейшее критерия является нахождение электродных потенциалов при коррозионном исследовании. Особенно, провести необходимую коррозионно-электрохимическую оценку устойчивости защитных покрытий при взаимодействии с коррозионной средой.

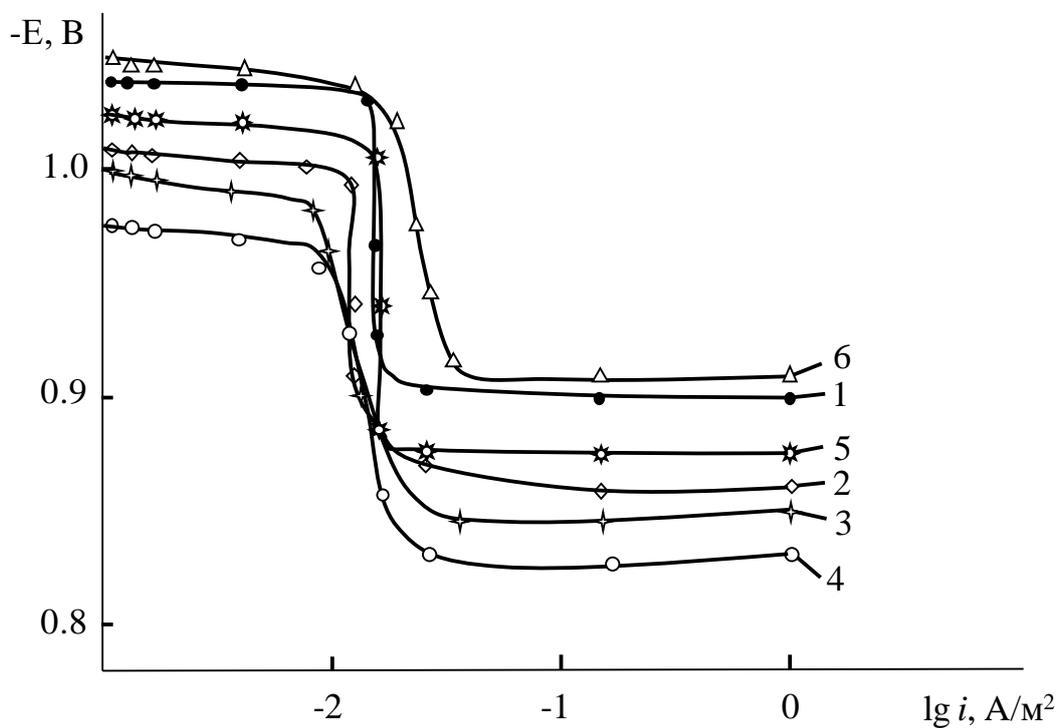
**Таблица 1.3** – Значение электродных потенциалов (х.с.э.)  $E_{\text{св.кор.}}$  и  $E_{\text{п.о.}}$  сплава Zn5Al с 0.1% редкоземельными металлами, в различных коррозионных средах [22]

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

С помощью определённой участки анодных поляризационных кривых Zn-Al сплавов с редкоземельными элементами найдены их потенциалы коррозии [46-55]. Найденные потенциалы коррозии, установленные на анодных кривых Zn-Al сплавов, легированных иттрием, в нейтральной среде составляют -1.100 и -1.050 В для исходных сплавов, что находится отрицательнее по сравнению с легированным иттрием сплавам. Потенциалы коррозии для сплавов с иттрием равняются на -1.060 и -1.030 В, соответственно (рисунки 1.5, 1.6) [22].

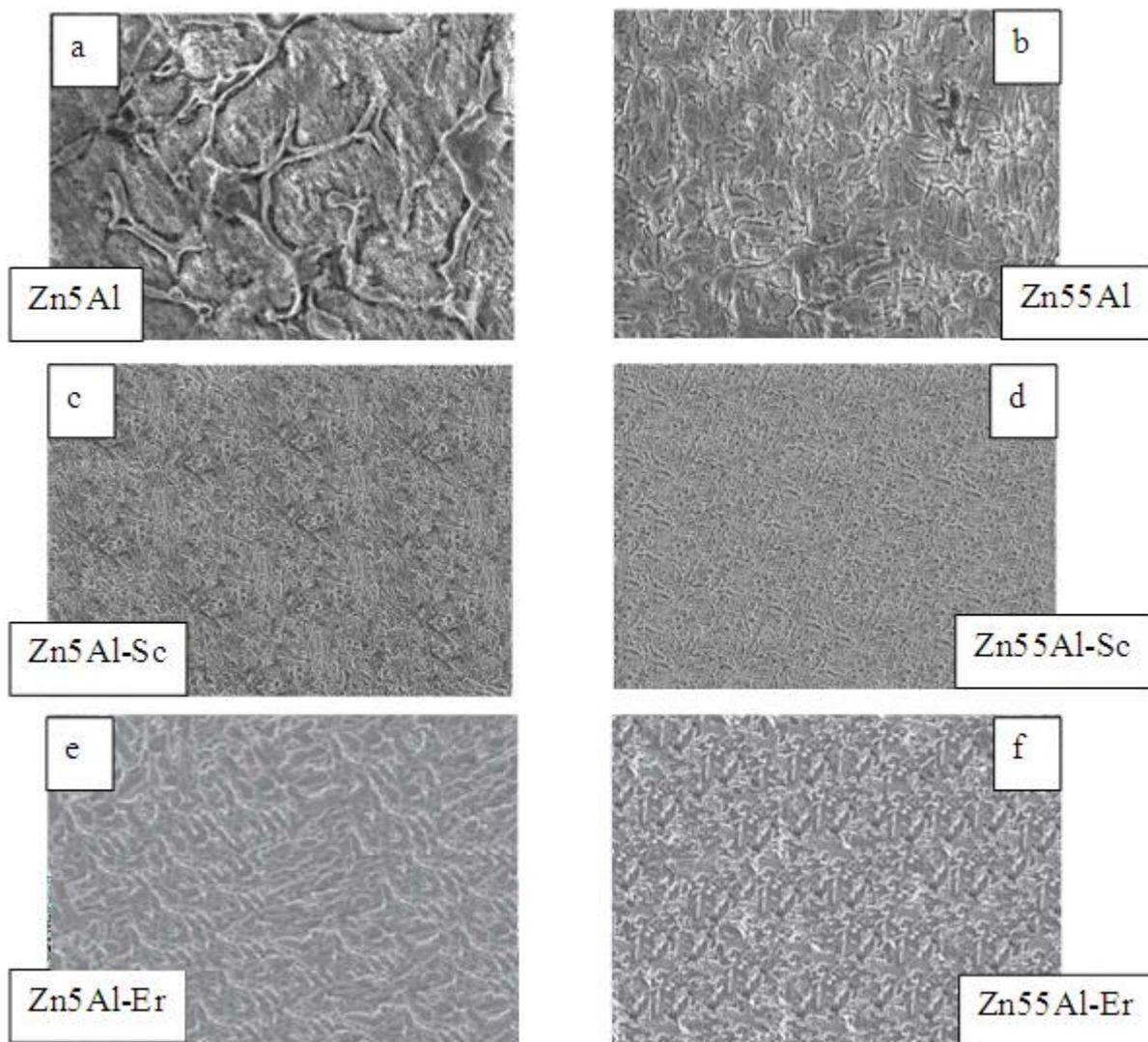


**Рисунок 1.5** – Анодные кривые (2 мВ/с) сплава Zn5Al(1), легированного по 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5) и 0.5(6) иттрием, в 3%-ного раствора NaCl [22]



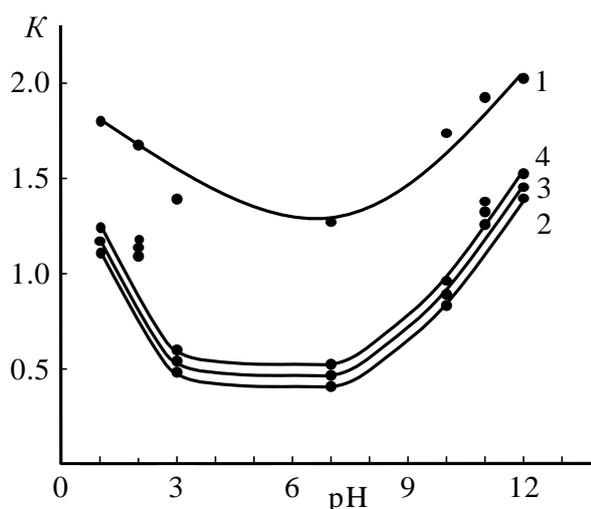
**Рисунок 1.6** – Анодные кривые (2 мВ/с) сплава Zn55Al(1), легированного по 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5) и 0.5(6) иттрием, в 3%-ного раствора NaCl [22]

Металлографическим исследованием сняты микроструктуры ( $\times 500$ ) различного состава сплавов систем Zn5Al-PЗМ и Zn55Al-PЗМ на приборе SEM. Наблюдается сильное отличие микроструктуры двойных сплавов друг от друга соотношением фазы  $\alpha$ -Al и  $\gamma$ -Zn. В цинковом сплаве Zn5Al значительно превышает фаза  $\gamma$ -Zn по сравнению с цинково-алюминиевым сплавом Zn55Al. Концентрации легирующих добавок разнообразно влияют на микроструктуру исходных сплавов. В частности, заметная глобуляризация зеренной структуры фаз  $\alpha$ -Al и  $\gamma$ -Zn твёрдых растворов двойных Zn-Al сплавов происходит при добавлении в их составе третьего компонента [22] (рисунок 1.7).



**Рисунок 1.7** – Микроструктуры ( $\times 500$ ) сплавов Zn5Al(a) и Zn55Al(b), содержащих по 0.05% скандием(c, d) и эрбием(e, f), снятие на приборе SEM (AIS-2100) [22]

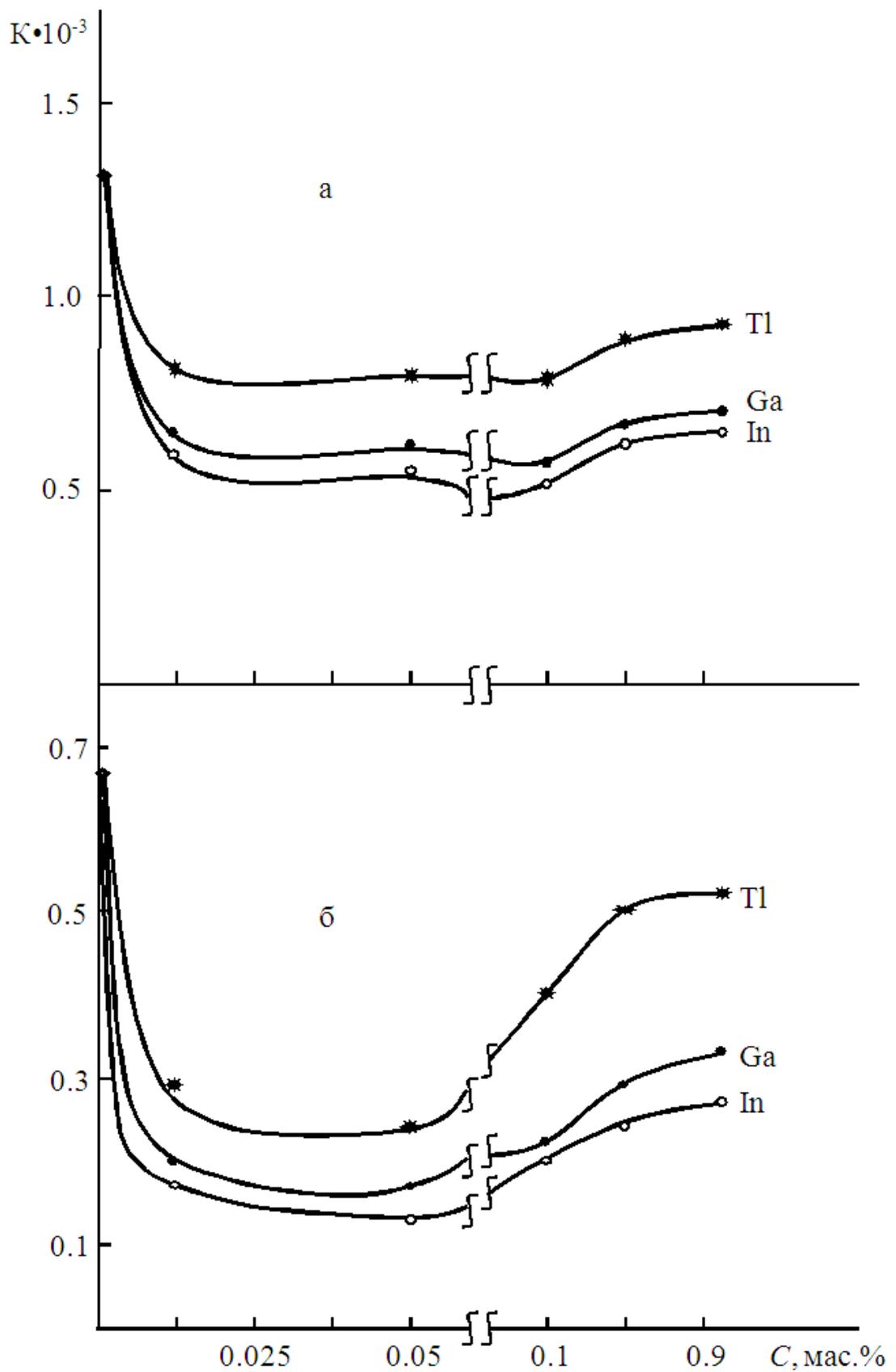
Торможение скорости коррозии анодного сплава Zn5Al с элементами из групп РЗМ в различных электролитах от рН коррозионной среды существенно зависит от транспассивной и пассивной области потенциодинамических поляризационных кривых [22]. В данном случае, скандий, иттрий и эрбий (в количестве 0.05%) способствуют значительному торможению скорости коррозии анодного сплава Zn5Al почти в 3 раза. Это явление происходит в коррозионных средах в интервале рН от 3 до 9 (рисунок 1.8).



**Рисунок 1.8** – Влияние рН среды на скорость коррозии сплава Zn5Al (1), легированного по 0.05% скандием (2), иттрием (3) и эрбием (4) [22]

Коррозионно-электрохимическим исследованием тройных сплавов, содержащих цинка, алюминия и элементов подгруппы галлия при взаимодействии в различных электролитах показано значительного сказывания значения электроотрицательности потенциалов третьего компонента и рост концентрации хлорид и гидроксид-ионов на скорость электрохимической коррозии двойных сплавов [56-70].

Низколегированным цинковым сплавам с галлием, индием и таллием (в количествах 0.01÷0.05 мас.%) характерна минимальная коррозия. Сплавы, содержащие большие добавки элементов подгруппы галлия показывают повышенную скорость коррозии. Такой зависимости изменения скорость коррозии от концентрации компонентов состава сплава наблюдается в 3%-ном растворе NaCl (рисунок 1.9) [71, 72].



**Рисунок 1.9** – Влияние добавок легирующего компонента (Ga, In, Tl) на изменение скоростей коррозии сплавов Zn5Al (а) и Zn0.5Al (б), в электролите 3%-ного NaCl [71, 72]

### 1.3. Кинетика окисления и анодное поведение цинка и цинково-алюминиевых сплавов, в различных средах

В работе [73] сообщается о кинетике высокотемпературной газовой коррозии жидких алюминиево-цинковых сплавов, содержащих цинка (99.9%) при постоянных условиях температуры. На примере указанного жидкого сплава на рисунке 1.10 показано ускоренного процесса газовой коррозии жидких сплавов в диапазоне  $50\div 260$  К. При затрачивании эффективной энергии  $65.32$  кДж/моль величины скорости газовой коррозии составляет  $5.83 \cdot 10^4$  мг/см<sup>2</sup>, а при  $1003$ К равняется до  $11.67 \cdot 10^4$  мг/см<sup>2</sup> [73].

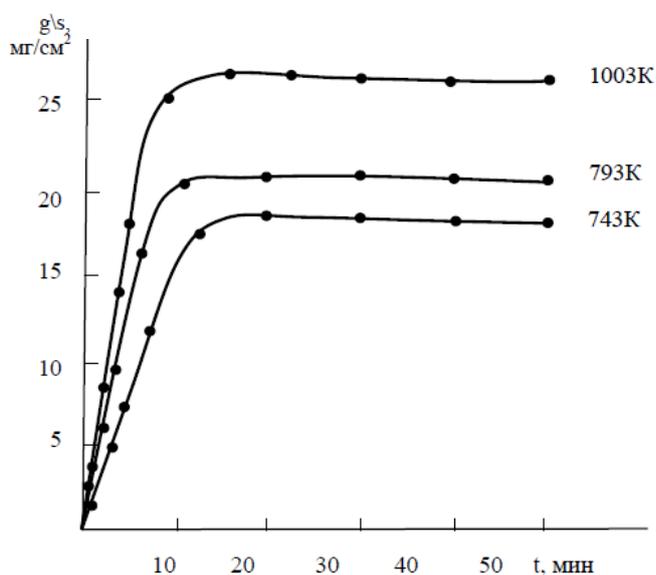
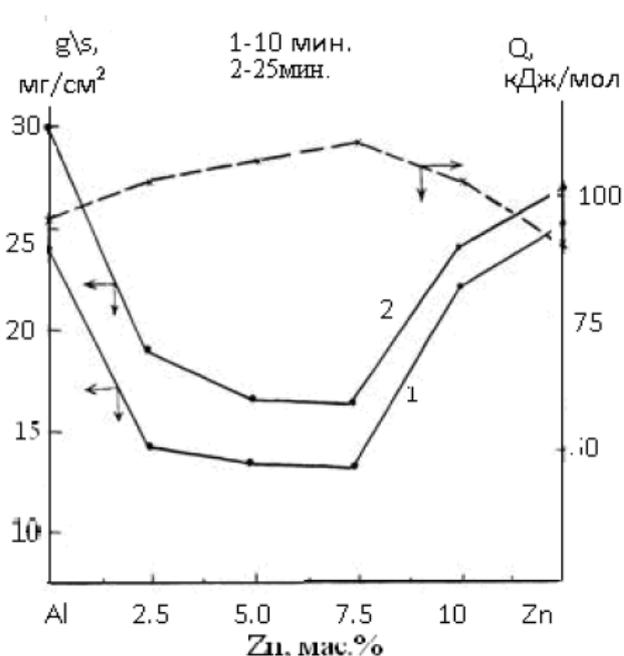


Рисунок 1.10 – Кривые скорости окисления расплава цинка [73]

Значительное влияние температуры на скорость газовой коррозии наблюдается в изохронне жидких алюмоцинковых сплавов (рисунок 1.11). Наблюдается повышение и снижение кинетики газовой коррозии при добавлении различной концентрации металлического цинка в составе расплава алюминия. Ориентировочная температура для исследованных жидких сплавов считается  $1023$ К. Поскольку свыше этой температуры ускоряется процесс высокотемпературной коррозии. Повышение температуры и концентрации металлического цинка в диапазоне  $2.5\div 7.5\%$  в расплаве алюминия приводит к уменьшению высокотемпературной газовой коррозии [74].



**Рисунок 1.11** – Изохроны окисляемости жидких Al-Zn сплавов

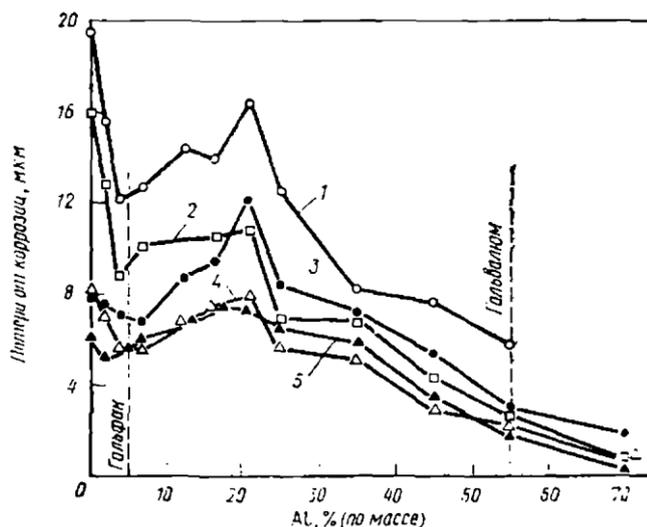
В работах [75, 76] приведены результаты анализов ИКС и РФА продуктов высокотемпературной коррозии жидких алюминиево-цинковых сплавов. Показано образование защитных окисных плёнок  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ZnO и  $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$  (таблица 1.4).

**Таблица 1.4** – Результаты ИКС и РФА продуктов высокотемпературной коррозии жидких алюминиево-цинковых сплавов

Состав сплавов, мас.%		Частоты ИК-спектров, $\text{см}^{-1}$	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

Рентгеноструктурным анализом в системе Zn-Al-Sn обнаружено смешанные фазы  $\alpha$  и  $\beta$  – белых и черных цветов. На поверхности защитного покрытия сформировалось 27-37% алюминий в  $\alpha$ - фазе. Содержание алюминия в  $\beta$ - фазе уменьшалось до 3-5%. Равномерное распределение олово наблюдалось в этих фазах почти в одинаковой мере [2].

Содержание добавки (4÷7%) алюминия в составе расплава приводит к улучшению коррозионной устойчивости цинкового покрытия против атмосферной коррозии. Повышение добавки (до 21%) алюминия в составе цинкового покрытия снижает его коррозионная устойчивость к коррозии. Снова повышение массовой добавки (вплоть до 70%) алюминия постепенно увеличивает коррозионностойкость цинкового защитного покрытия (рисунок 1.12) [2].



**Рисунок 1.12** – Зависимость коррозионной стойкости Zn-Al покрытия в различной атмосфере (испытания в течение 5 лет) от содержания алюминия в расплаве цинка [2]: 1 – суровая морская; 2 – промышленная (обработка кокса); 3 – морская; 4 – промышленная; 5 – в сельской местности

Выполненные исследования [2] указывает на двухстадийной протекании коррозии защитного покрытия типа «гальвалюм». Первая стадия: часть цинкового покрытия преимущественно растворяется; междендритные промежутки и поры в структурах заполняются продуктами атмосферной коррозии Zn и Al. Вторая стадия: процесс коррозии пассивно протекает для

цинково-алюминиевого покрытия; не ржавеет стальных изделий при протекторной защите, даже в условиях промышленной атмосферы. Кроме того, в морской, промышленной и сельской атмосфере при изменении коррозионной среды наблюдается коррозионные потери защитных Zn-Al покрытий [2] (таблица 1.5).

**Таблица 1.5** – Сравнительные данные о коррозии углеродистой стали с различным покрытием из Zn, Zn-Al и Al в коррозионных средах [2]

Продолжительность испытаний, годы	Коррозионные потери покрытия, мкм			Коррозионная среда
	Zn	Zn-Al	Al	
1.6	8.4	1.8	-	Морская атмосфера (25 м от океана)
3.4	12.7	5.1	0.2	
6.0	-	6.6	2.8	
8.8	-	10.2	3.8	
13.0	-	11.9	5.6	
1.6	4.1	0.17	-	Морская атмосфера (244 м от океана)
3.4	6.9	3.0	1.0	
6.0	9.7	4.6	1.5	
8.8	12.7	6.9	2.5	
13.0	16.5	8.4	3.0	
1.6	2.0	1.0	-	Промышленная атмосфера
3.4	5.0	2.0	0.4	
6.0	10.0	2.5	1.0	
8.8	16.5	3.0	1.3	
13.0	-	4.3	2.0	
1.6	2.0	1.0	-	Сельская атмосфера
3.4	4.5	2.0	0.25	
6.0	7.6	2.5	0.5	
8.8	9.9	3.3	1.3	
13.0	14.5	4.5	2.0	

При испытании поверхностной площади защитного покрытия установлено, что начальная скорость электрохимической коррозии больше для цинкового покрытия по сравнению с цинково-алюминиевым покрытием. Так, как уменьшается участка активной поверхности защитного покрытия вследствие снижения скорости электрохимической коррозии для Zn-Al покрытия. Средняя скорость электрохимической коррозии для цинково-алюминиевого покрытия при проведении испытания в условиях дорожного движения составляло 0.45 мкм/г, в то время, как этот показатель коррозии для цинкового покрытия изменяется до 1.81 мкм/г [2].

Защитные покрытия типа «гальвалюм», созданного из Zn-Al сплава имеет высокая термостойкость, отражательная способность, выдержку при повышенной температуре (>350<sup>0</sup>C) и устойчивость активной поверхности при окислении [2] (таблица 1.6).

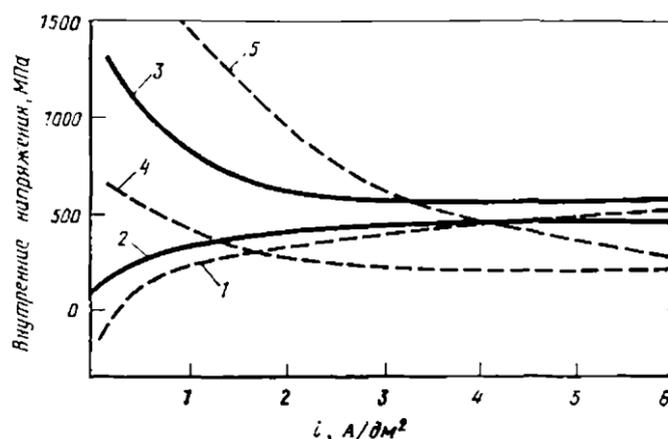
**Таблица 1.6** – Температурная зависимость степени окисления от активной поверхности различных покрытий на углеродистой стали [2]

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

При исследовании термостойкости различных защитных покрытий установлено, что покрытия типа «гальвалюм» лучше, чем защитных покрытий типа «гальфан» и обычного цинковые [77-80].

При нанесении защитных покрытий на изделиях испытанием показано, что для каждого покрытия рабочая температура различные, например 230<sup>0</sup>C для «гальфана», 560<sup>0</sup>C соответствует «гальвалюму» и 315<sup>0</sup>C принадлежать цинковому покрытию [2].

Технологические характеристики окрашиваемости, профилирования и способностей к свариваемости для гальфановых и гальвалюмовых защитных покрытий находятся на нормальном уровне или ожидается превышение этих показателей к лучшую сторону. Следовательно, эти технологические параметры низкие для покрытия из чистого цинка. Покрытие типа «гальфан» во время технологического процесса сварки либо протекторной защиты углеродистых сталей лучше считается по сравнению с покрытием «гальвалюма», но по характеризующим способностям защищаемой поверхности изделий уступает последнего (рисунок 1.13) [2].



**Рисунок 1.13** – Зависимость величины внутренних напряжений цинковых покрытий, полученных из различных электролитов, от плотности тока [2]:

1 – слабокислый хлоридный, 2 – кислый сульфатный, 3 – цианистый, 4 – малоцианистый, 5 – щелочной бесцианистый

Из элементов, входящих в состав этой стали, наиболее отрицательное влияние на её стойкость в жидком цинке оказывает кремний. При содержании в стали 0,05-0,15% Si значительно усиливается скорость растворения стали в жидком цинке даже при оптимальных температурах цинкования (450-460°C). Возрастание содержания углерода в стали также увеличивает скорость её растворения в жидком цинке, однако действие углерода слабее, чем кремния и проявляется только при содержании углерода более 0,25%. Например, при цинковании проволоки в расплаве цинка одновременно происходит её кратковременная термическая обработка (высокий отпуск). Кроме того, на

поверхности проволоки образуется топкий (более хрупкий и твердый, чем железо) слой железо-цинкового сплава, который изменяет поврежностные свойства изделия. После цинкования проволоки могут снижаться её пластические свойства, предел прочности, предел усталости и ударная вязкость. Оцинкованную проволоку диаметром 0,65-6,3мм с толстым слоем цинкового покрытия (масса покрытия 100-290г/м<sup>2</sup>) можно получить горячим или электролитическим цинкованием на готовом размере или путем волочения заготовки, на которую нанесен слой цинка массой 500-900 г/м<sup>2</sup> [1-4].

На основании диаграмма системы Zn-Al (рисунок 1.14) [26, 27] в работах [71, 72, 81-84] сообщается о выборе эвтектоидного и эвтектического состава Zn-Al сплавов как базовых сплавов с последующим их легировании с элементами подгруппы галлия. Окисления твёрдых сплавов изучены при различных температурах в воздушной среде. Низкая скорость окисления принадлежать цинковым сплавам, содержащим галлием и индием. Цинковый сплав, содержащий таллий имеет высокая скорость окисления. Добавки элементов подгруппы галлия в различных количествах уменьшают окисляемости базовых цинковых сплавов [71, 72] (рисунок 1.15).

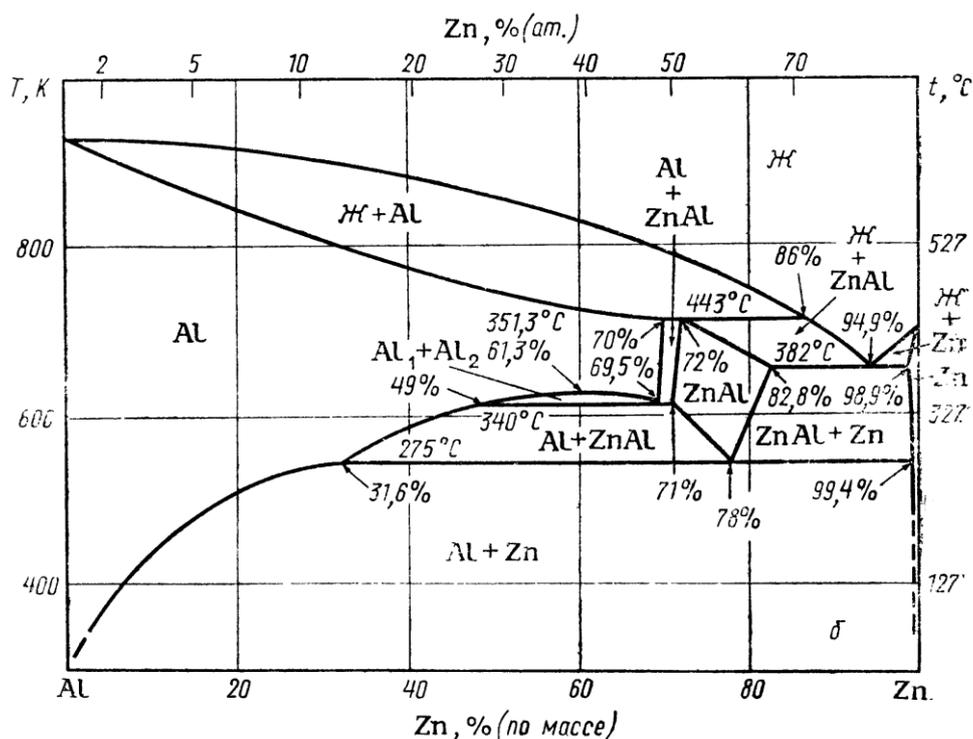
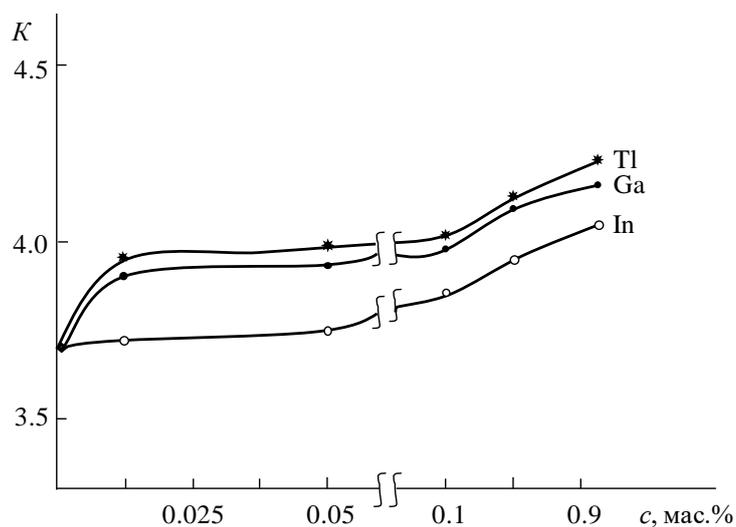


Рисунок 1.14 – Диаграмма состояния системы Al-Zn [14]



**Рисунок 1.15** – Изменение средней скорости процесса окисления ( $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ) о сплава  $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$  от добавки (мас.%) галлия, индия и таллия [71, 72]

В работах [22, 23, 85-101] показаны результаты экспериментального исследования процесса окисления  $\text{Zn-Al}$  сплавов с некоторыми металлами. На примере установленные величины энергии активации сплавов при окислении, представленные в таблице 1.7, можно увидеть, что содержания легирующих добавок скандия и церия в составе  $\text{Zn-Al}$  сплавах способствуют увеличивать их энергии активации при окислении [22, 23].

**Таблица 1.7** – Зависимость энергии активации окисления сплава  $\text{Zn}_{5}\text{Al}$  от добавки редкоземельного металла [22, 23]

Легирующий компонент сплава $\text{Zn}_{5}\text{Al}$	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

В работах [22, 23] изучено коррозионное поведение цинково-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. На примере показатели скорости электрохимической коррозии показано его несколько снижение для базового сплава Zn5Al, чем со сплавом Zn55Al. Введение добавок редкоземельных металлов к цинково-алюминиевым сплавам способствуют значительным снижениям скорости электрохимической коррозии. При сравнительном анализе скорости электрохимической коррозии можно увидеть преимущества применения сплава Zn55Al, содержащего редкоземельного металла перед сплавом Zn5Al с РЗМ (таблица 1.8).

**Таблица 1.8** – Изменения скоростей коррозии Zn-Al сплавов, содержащих РЗМ, в среде 3%-ного электролита NaCl [22, 23]

Легирующий компонент Zn-Al сплавов	Скорость коррозии									
	Zn5Al – компонент					Zn55Al – компонент				
	Добавки компонента, мас.%									
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	-	0.005	0.01	0.05	0.1
-	1.33	-	-	-	-	0.271	-	-	-	-
Sc	-	0.51	0.48	0.47	0.62	-	0.146	0.103	0.088	0.161
Y	-	0.57	0.55	0.51	0.65	-	0.154	0.132	0.109	0.168
Ce	-	0.56	0.51	0.48	0.63	-	0.161	0.139	0.117	0.183
Pr	-	0.60	0.57	0.55	0.69	-	0.168	0.146	0.124	0.197
Nd	-	0.62	0.58	0.57	0.75	-	0.176	0.154	0.132	0.197
Er	-	0.64	0.60	0.58	0.78	-	0.183	0.161	0.139	0.205

Таким образом, важную роль непременно в решении технической задачи относительно повышению срока службы и эксплуатации конструкций из углеродистых сталей либо металлопродукций своевременно играют защитных покрытий из цинково-алюминиевых сплавов, применение которых широко позволяет повысить долговечности и стойкости углеродистых стальных конструкций, что существенно снижает потери металлопродукции от химической и электрохимической коррозии.

#### **1.4. Анализ обзора литературы и постановка задач исследования**

Как вытекает из материалов литературы, коррозионные исследования позволяют решать научно-технические и практические задачи. Чаще всего приходится в установлении причины коррозии при эксплуатации коррозионностойких или конструкционных материалов. Подбор практических задач в области использования различных изделий, оборудований и конструкции при конкретном условии является важным фактором. Научно-технические задачи должны включать в себя пакет информации о механизме влияния внутренних и внешних факторов на скорость химической и электрохимической коррозии, чтобы разработать способы предотвращения коррозии к минимуму.

Потери металлоизделий или стальных конструкций из-за воздействия коррозии связано с тем, что производства углеродистых сталей и металлоизделий из углеродистых, легированных сталей возрастает с каждым днём во всем мире. В этом плане, развивается способы исследования в области создания новых коррозионностойких и композиционных материалов с заданными сочетаниями различных свойств [1-4, 102].

Как стало известно [1, 2], в промышленном практике широко используют цинково-алюминиевые сплавы под названием гальфановых и гальвалюмовых защитных покрытий, наносимых на поверхность стальной листовой продукции, используемых в строительной промышленности. Наибольшее количество (около 90%) этих защитных покрытий расходуется на создание окрашенных и неокрашенных стеновых панелей, кровли, профилированного настила и металлоконструкций. Кроме того, стальные полосы и листы с цинково-алюминиевым покрытием употребляют в машиностроении. Гальфановые и гальвалюмовые защитные покрытия также используют в производстве холодильников, воздушных кондиционеров, печных оборудований, сушилок, нагревательных устройств и многое другое.

Цинково-алюминиевых защитных покрытий находят наиболее широкое использование в автомобилестроении. Этих покрытий применяют как

материалов для создания деталей машин, облицовки автобуса, кузова грузового автомобиля, панели современного интерьера, детали стеклоочистителя, проволока, трубы масляного фильтра, дисков колес и ряд других устройств [1, 2].

Анализ обзора литературы доказывает оправданное применение защитных покрытий на основе цинковых и цинково-алюминиевых сплавов в химической технологии, строительстве, металлургии, гальванотехнике, машиностроении, судостроении, автомобилостроении и т.п. Исходя из этого, актуальность тематики исследования требует необходимостью получения комплекса экспериментальных данных, дающих важные сведения о взаимосвязи состава, структуры и свойств защитных сплавных покрытий при взаимодействии с агрессивными средами и поиска эффективных способов защиты изделий от разрушения.

Таким образом, в настоящем исследовании сосредоточено на разработке нового класса анодного сплавного покрытия  $Zn_{0.5}Al$  с щёлочноземельными металлами для защиты изделий и конструкций из углеродистых сталей от коррозии. Для достижения ожидаемых результатов необходимо было провести следующих исследований:

- изучение воздействия добавок элементов подгруппы кальция на кинетику высокотемпературного окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$ ;
- исследование фазового состава продуктов окисления и установить роли продуктов в механизме кинетики высокотемпературного окисления сплавов;
- исследование анодного поведения сплава  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием, стронцием и барием, в различных растворах сильных электролитов  $HCl$ ,  $NaCl$  и  $NaOH$ ;
- изучение влияния добавок щёлочноземельных металлов на микроструктуру эвтектоидного сплава  $Zn_{0.5}Al$ ;
- оптимизации химического состава исследуемых сплавов посредством изучения их структуры и свойств и определить области их использования.

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

### **2.1. Синтез и микрорентгеноспектральный анализ сплавов**

При разработке многокомпонентных металлических сплавов необходимо учитывать их компонентные составы, тем самым сберегать материальные ресурсы. Например, выполнить соответствующих расчётов нормативного расхода металлических материалов, что является основной производственной задачей перед эксплуатацией разработанных многокомпонентных металлических сплавных покрытий, наносимых на поверхности металлоизделий и всяких изделий и конструкций из углеродистых сталей. Поэтому, поставленная научно-техническая задача связана с внедрением разработанной технологии и способы синтеза многокомпонентных металлических сплавов, что в итоге предлагается рекомендовать производству высококачественных изделий с уникальными свойствами. Решение этой задачи естественно достигается путём разработки высококачественных защитных покрытий на основе металлических тройных сплавов с учётом их структуры и коррозионные свойства, что определяет наилучшие эксплуатационные характеристики разработанных высококачественных изделий.

При синтезе новых сплавов с оптимальными свойствами необходимо учитывать взаимную растворимость межкомпонентов, где обосновывается химическими, кристаллохимическими и размерными факторами, как кристаллическую решетку, электроотрицательности и радиус атома. Любое смеси металлов при нагревании превращаются из твёрдого состояния в жидкое, то есть при разрушении их кристаллических решеток происходит переход их атомов в металлический расплав. С ростом температуры повышается предел растворимости межкомпонентов состава расплава. При плавлении металлических сплавов устанавливаются следующие технологические характеристики плавки, как тепловые, временные, концентрационные, растворимостью, охлаждаемости и т.д. Поэтому, следует соблюдать нормативные правила оптимальных режимов введения легирующих металлов в

составе цинково-алюминиевых сплавов с учётом их легкоплавкости, тугоплавкости, эвтектики и лигатуры. Поскольку, из-за нарушения вышеуказанных технологических параметров, не отвечающих соответствующим требованиям при синтезе многокомпонентных сплавов, можно ожидать потери компонентов состава сплава при плавке.

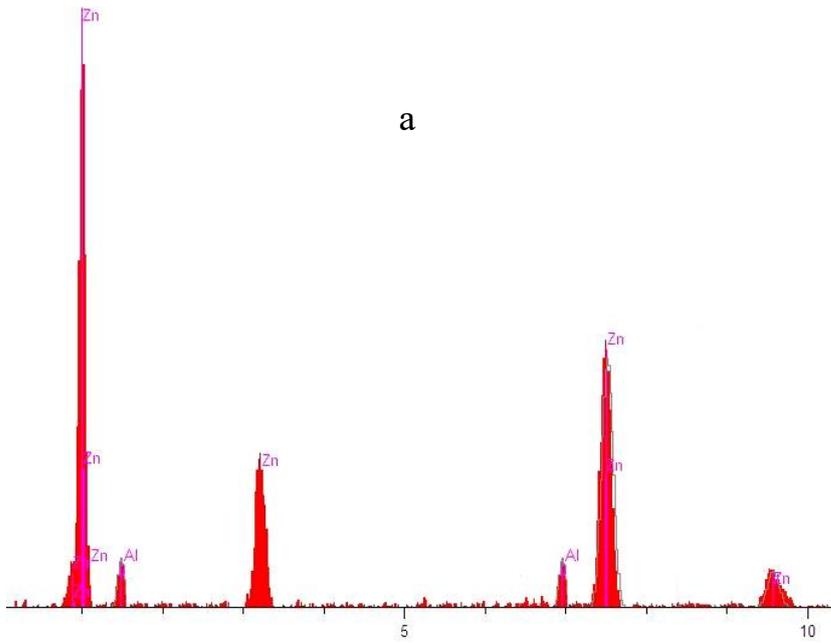
При синтезе сплавов необходимо учитывать, влияющие факторы экзотермического эффекта, что приводит к перегреву летучего компонента, входящего в состав расплава. Кроме того, может произойти испарения добавляемого компонента в сплаве основа. В случае получения лигатуры двойного состава целесообразно подбирать металлы основа с учётом их процентное соотношение, взаимную растворимость, совместное распределение и температура плавления, где в результате можно получить оптимальные составы необходимой или заданной лигатуры. Процентное соотношение лигатуры двойного или тройного состава выбирается на основе диаграммы состояния [26] с учётом их взаимную растворимость. Лигатуры эвтектического состава двойных или тройных сплавов можно получить при определённом соотношении компонентов состава и их плавления при низкой температуре. В результате можно ожидать образование их механическая смесь – эвтектика компонентного состава [26, 27].

В настоящем исследовании сосредоточено на разработке нового класса сплавного покрытия  $Zn_{0.5}Al$  с щёлочноземельными металлами для защиты от коррозионного разрушения изделий и конструкций из углеродистых сталей. С этой целью, сначала разогрев шахтной печи до температуры  $800^{\circ}C$  расплавляли цинк (ХЧ) и алюминий (А7), затем вводили нужную лигатуру  $AlCa_{10}$ ,  $AlSr_{10}$  и  $AlBa_{10}$ . Количественный анализ химического состава сплавов проводили взвешиванием до и после сплавления. Рентгеноспектральным микроанализом [103] на современном приборе SEM выборочно оценивали некоторые составы образцов сплавов, содержащих по 0.1% кальций, стронций и барий. Характеристики прибора приведены в таблице 2.1. Точность определения содержания щёлочноземельных металлов в составе тройных сплавов отмечено

$\pm 10^{-3}$  мас.% (рисунки 2.1, 2.2).

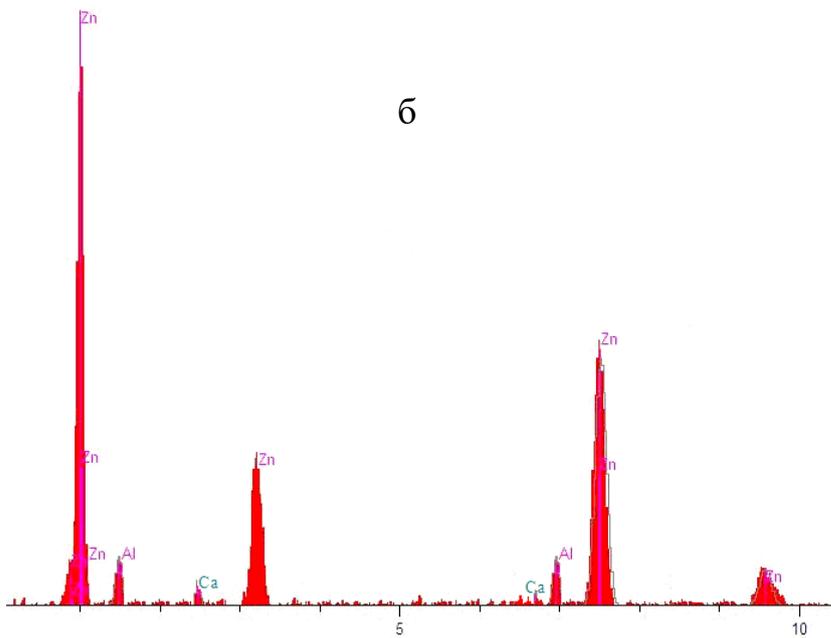
**Таблица 2.1** – Характеристики прибора SEM серии AIS2100

Наименование	Характеристики
Разрешение в условиях высокого вакуума	3.0нм (30 кВ), 8.0нм (3 кВ), 15.0 нм (1кВ)
Разрешение в условиях низкого вакуума	4.0 нм (30 кВ)
Степень увеличения	От x8 до x300 000 (при 11 кВ или выше)
	От x5 до x300 000 (при 10 кВ или ниже)
Предустановленное увеличение	Пятишаговое, настраиваемое
Набор управляющих меню пользователя	Оптика, столик образца, режим изображения, давление LV, стандартный набор
Режим изображения	Во вторичных электронах, «состав», «топография», темное поле
Нарастающее напряжение	От 0.5 кВ до 30 кВ
Материал катода	LaB <sub>6</sub> юстированный в заводских условиях
Электронная пушка	Автоматизированная, с ручной коррекцией
Конденсор	Зум-конденсор
Объектив	Сверхконический объектив
Апертура объектива	3-х стадийная, с тонкой настройкой по XY
Электрический сдвиг изображения	$\pm 50$ мкм, (WD=10 мм)
Автоматические функции	Фокус, яркость, контраст, стигматор
Столик для образцов	Эвцентрический, наклон от -10° до 90°
Привод столика	Опционально (2-х, 3-х и 5-ти осевой)
Навигация	Два изображения
Замена образцов	Выдвиганием сбоку
Максимальный размер образца	150 мм в диаметре
Компьютер	IBM PC/AT совместимый
Операционная система	MS Windows XP
Монитор	Жидкокристаллический, 15", 1 или 2
Размер изображения	640x480, 1280x960, 2560x1920 пикселей
Цифровое увеличение	Встроенное
Двойное увеличение	Встроенное
Сетевой интерфейс	Ethernet
Формат изображений	BMP, TIFF, JPEG
Автоматическое архивирование	Встроенное
Программа SMile View	Встроенная
Вакуум система	Полностью автоматизированная



kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

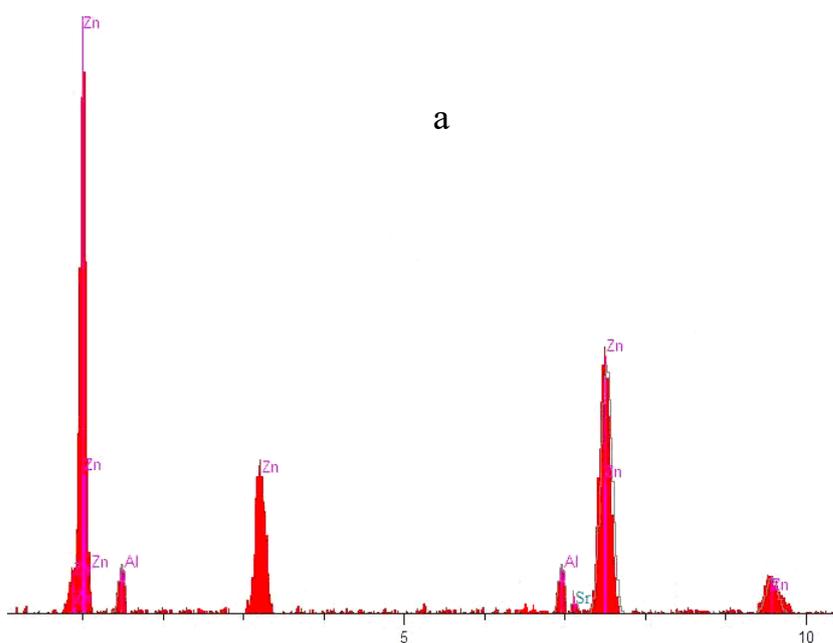
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/	Line	Elt
	wt%	0.503	1.433	57.21	Ka	Al
	wt%	99.497	11.428	324.51	Ka	Zn
Total	wt%					
	wt%	100.00				



kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

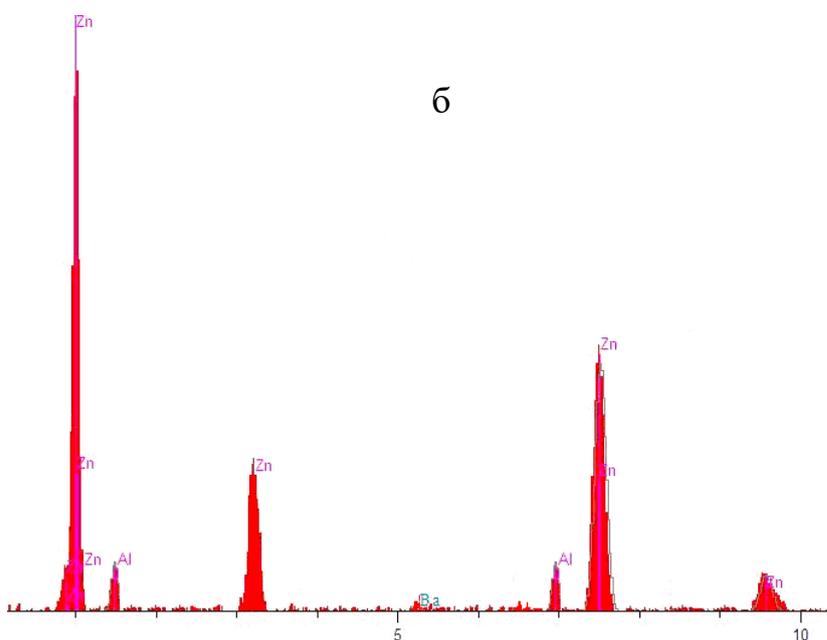
	Units	Conc	Error-2sig	Intensity (c/s)	Line	Elt
	wt.%	0.100	0.005	2.45	Ka	Ca
	wt.%	0.500	0.007	11.03	Ka	Al
	wt.%	99.400	1.774	86.52	Ka	Zn
Total	wt.%					
	wt.%	100.000				

**Рисунок 2.1** – Интенсивности рентгеноспектральных линий сплава Zn<sub>0.5</sub>Al (а) с 0.1 мас.% кальцием (б)



kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Cone	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt. %	0.099	0.007	2.65	Ka	Sr
	wt. %	0.500	0.007	11.04	Ka	Al
	wt. %	99.401	1.763	86.64	Ka	Zn
<b>Total</b>	<b>wt. %</b>	<b>100.000</b>				



kV 20.0  
Take off Angle 25.0°  
Elapsed Livetime 10.0

	Units	Cone	Error-2sig	Intensity(c/s)	Line	Elt.
	wt. %	0.090	0.010	2.78	Ka	Ba
	wt. %	0.500	0.069	11.02	Ka	Al
	wt. %	99.410	1.722	86.38	Ka	Zn
<b>Total</b>	<b>wt. %</b>	<b>100.000</b>				

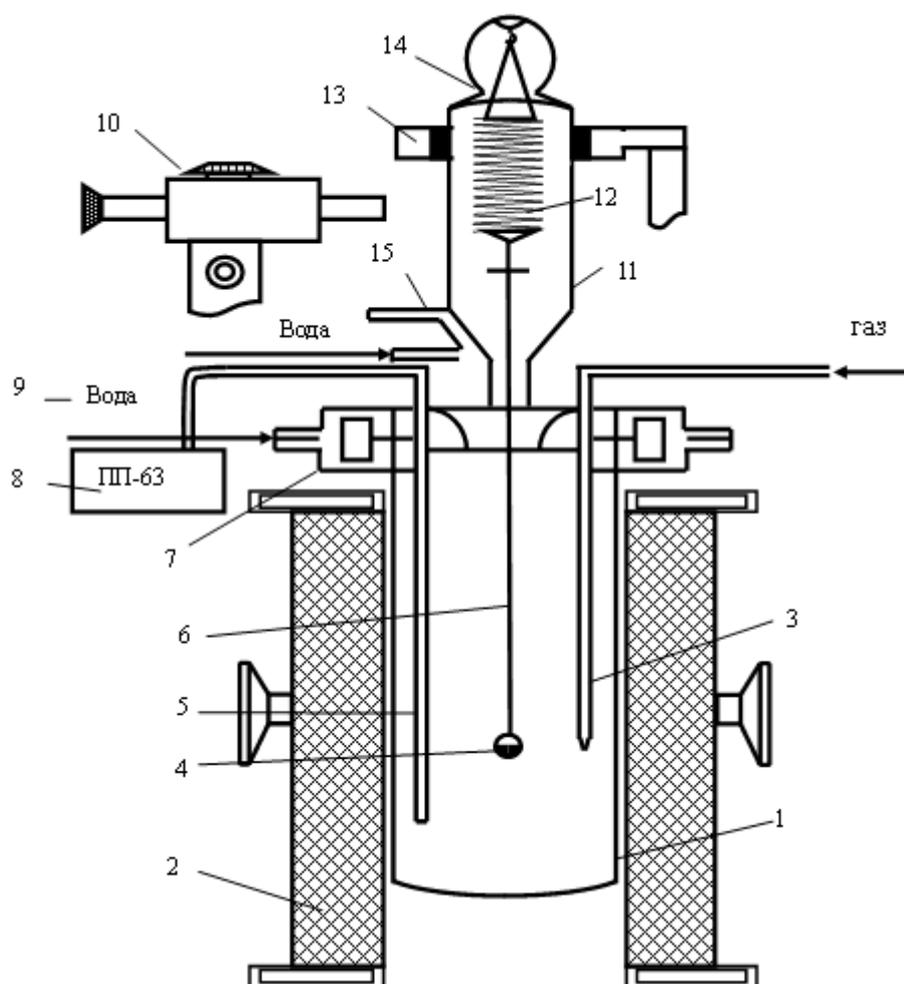
**Рисунок 2.2** – Интенсивности рентгеноспектральных линий сплава Zn<sub>0.5</sub>Al с 0.1 мас.% стронцием (а) и барием (б)

## 2.2. Методики исследования кинетики окисления сплавов и рентгенофазовый анализ продуктов их окисления

Цинковые сплавы широко применяются в различных областях техники. Несколько работ [21, 104-111] посвящено исследованию их различных свойств и их эксплуатацию. Существует данные об окислении цинковых сплавов в атмосфере воздуха. В работе [21] приведены результаты исследования окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al с щёлочноземельными элементами. Кроме того, показано о благоприятное влияние ЦЗМ на физикохимии этих сплавов [105].

В настоящем исследовании уделено внимание на сплаве Zn0.5Al путем легирования его различными количествами по 0.01÷1.0 мас.% кальция, стронция и бария. При приготовлении сплавов учитывали влияющие факторы экзотермического эффекта, приводящего к перегреву летучего компонента, входящего в составе расплава. Образцы из сплава Zn0.5Al с щёлочноземельными металлами на установке электроэрозионной резки отрезали размером 8×4 мм, шлифовали наждачной бумагой и обезжировали в течение 10-15с в 10%-ном растворе NaOH. Навеска образца составляла 1.25 г, что обеспечивает погрешность определения изменения массы ÷0.5% [105].

Методом термогравиметрии исследовали взаимодействие с кислородом воздуха твердого сплава Zn0.5Al, содержащего различной концентрации кальция, стронция и бария в интервале температур 523–623К. Термогравиметрическое исследование твердых образцов из сплава Zn0.5Al с щёлочноземельными металлами в воздушной среде проводили на установке [105, 106, 112] (рисунок 2.3), состоящей из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000–1200<sup>0</sup> С в окислительной среде до постоянного веса. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность [105]. Затем образовавшуюся оксидную плёнку снимали с поверхности образца и для получения информации о составе фаз изучали её методом рентгенофазового анализа [105, 113-115].



**Рисунок 2.3** – Схема установки для изучения кинетики 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

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием медного  $K\alpha$ -излучения. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3-4 капли спирта. Затем каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счетчика аппарата и определяли продуктов окисления исследованных сплавов [105].

### **2.3. Методики исследования электрохимических свойств, характеризующих анодное поведение сплавов**

Специфические факторы коррозионное поведение металлического цинка и алюминия в атмосферных, морских и подземных средах показали принципиальную возможность их широкого применения в качестве литых протекторов и анодных защитных покрытий. Однако, для улучшения протекторных и анодных защитных свойств цинкового или алюминиевого покрытия и продления срока их эксплуатации в практике стали широко применять защитных покрытий типа гальфан, гальвалюм, левегал и супергальва в коррозионных средах, как газовых кислородсодержащих. Разработано несколько методы и технологические процессы нанесения цинково-алюминиевых покрытий на рабочую поверхность изделий и конструкций [1-4, 116-118].

Несмотря на высокую устойчивость гальфановых и гальвалюмовых защитных покрытий к электрохимической коррозии, из-за большой разности электрохимических потенциалов возникает электрохимическая гетерогенность на рабочую поверхность стальных изделий, что станет причиной коррозии. Для устранения таких причин коррозии авторы [5-7, 22-25] в проведенных исследованиях при добавлении третьего компонента в составе цинково-алюминиевых сплавов изучали их физико-химических и электрохимических свойств. Оценили их коррозионное поведение при активном растворении и скорости равномерной коррозии. Кроме того, в работах [17-21] отметили, что коррозионные процессы протекают многообразно и сложно в зависимости от воздействия агрессивной среды. При этом, теоретические подходы, позволяющие правильно выбрать состав и способы получения защитного покрытия несколько усложняется. Им отмечено, что процесс легирование придаёт сплаву – основа покрытия структурную особенность, устойчивую к агрессии коррозии. Имеются также данные о коррозионном поведении этих сплавов в различных средах [28-44].

Природа и концентрационная активность легирующих добавок

третьего компонента сильно влияют на комплекс свойственных характеристик бинарной системы Zn-Al [22-25, 71, 72, 119]. Охарактеризовано их влияние для каждого сплава по-разному, например коррозионное поведение [22, 23], кинетике окисляемости [71, 72], электроосаждения покрытия [119] и анодное поведение [24, 25], то есть коррозионная стойкость защитных металлических покрытий зависит от пассивности (анодного торможения), катодного торможения и коррозионной среды использования.

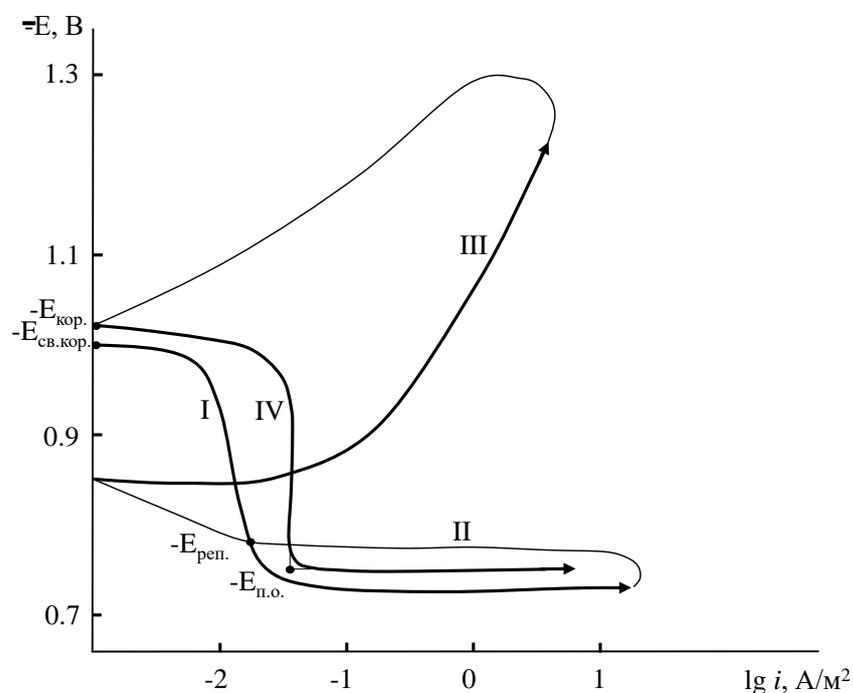
Оценка протекания коррозионных процессов при электрохимической коррозии эвтектоидного сплава  $Zn_{0.5}Al$  с щёлочноземельными металлами осуществлялось использованием потенциостатического метода (в режиме 2 мВ/с) исследования с помощью которого можно наиболее точно определить коррозионно-электрохимических показателей, механизм коррозионного процесса, поляризационные характеристики и контролирующие факторы, влияющие на ход протекания анодной и катодной реакций в растворе электролита. Учитывая, что большинство коррозионные процессы преимущественно протекают по электрохимическому механизму [120-122], в настоящем исследовании использовали потенциодинамический режим (2 мВ/сек) оценки поведения сплавов  $Zn_{0.5}Al-Ca(Sr, Ba)$  в тестовых коррозионных средах.

Исследование коррозионного поведения сплава  $Zn_{0.5}Al$  с содержанием кальция, стронция и бария осуществляли на приборе ПИ-50.1.1 согласно методике, описанной в работах [123-125]. Для измерения электродных потенциалов образцов сплава использовали хлоридсеребряный электрод (ХСЭ) сравнения, а как вспомогательного – платиновый электрод (ВПЭ). В качестве коррозионно-активной среды применили растворы электролитов HCl (0.1; 0.01; 0.001н.) (pH = 1; 2; 3), NaCl (0.03; 0.3; 3%) (pH = 7) и NaOH (0.001; 0.01; 0.1н.) (pH = 10; 11; 12), соответственно. Исследованию подвергались каждый образец из сплавов  $Zn_{0.5}Al-Ca(Sr, Ba)$ . Объектами исследования послужили цилиндрические образцы сплавов 8×140 мм. Сначала перед исследованием с помощью коррозионностойкого лака предварительно изолировали нерабочую поверхность сплава-электрода.

При коррозионных исследованиях сначала каждый образец из сплавов потенциодинамически поляризовали в направлении положительных значений потенциала, зафиксированного при погружении, до увеличения тока в последствии питтингообразования (рисунок 2.4, кривая I). Затем каждый образец из сплавов поляризовали в отрицательном направлении (рисунок 2.4, кривая II). Далее по пересечению поляризационных кривых I, II либо с изгибами поляризационной кривой II находили значения потенциала репассивации. При использовании катодной кривой удалялись оксидные плёнки с поверхности образца (рисунок 2.4, кривая III). Затем снова образцы поляризовали в направлении положительных значений (рисунок 2.4, кривая IV). Коррозионно-электрохимические потенциалы сплава находили с помощью анодной поляризационной кривой IV. Значения плотности тока электрохимической коррозии находили с использованием тафелевского наклона ( $b_k$ ) катодной кривой. Скорость коррозии рассчитали по формуле:

$$K = i_{\text{корр.}} \cdot K,$$

$K$  – электрохимический эквивалент сплава, 1.22 г/А·час [124].



**Рисунок 2.4** – Потенциодинамические (2 мВ/сек) анодные и катодные поляризационные кривые сплава Zn<sub>0.5</sub>Al с 0.1 мас.% стронцием, в среде 0.03%-ного электролита NaCl

### ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА $Zn_{0.5}Al$ , ЛЕГИРОВАННОГО ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

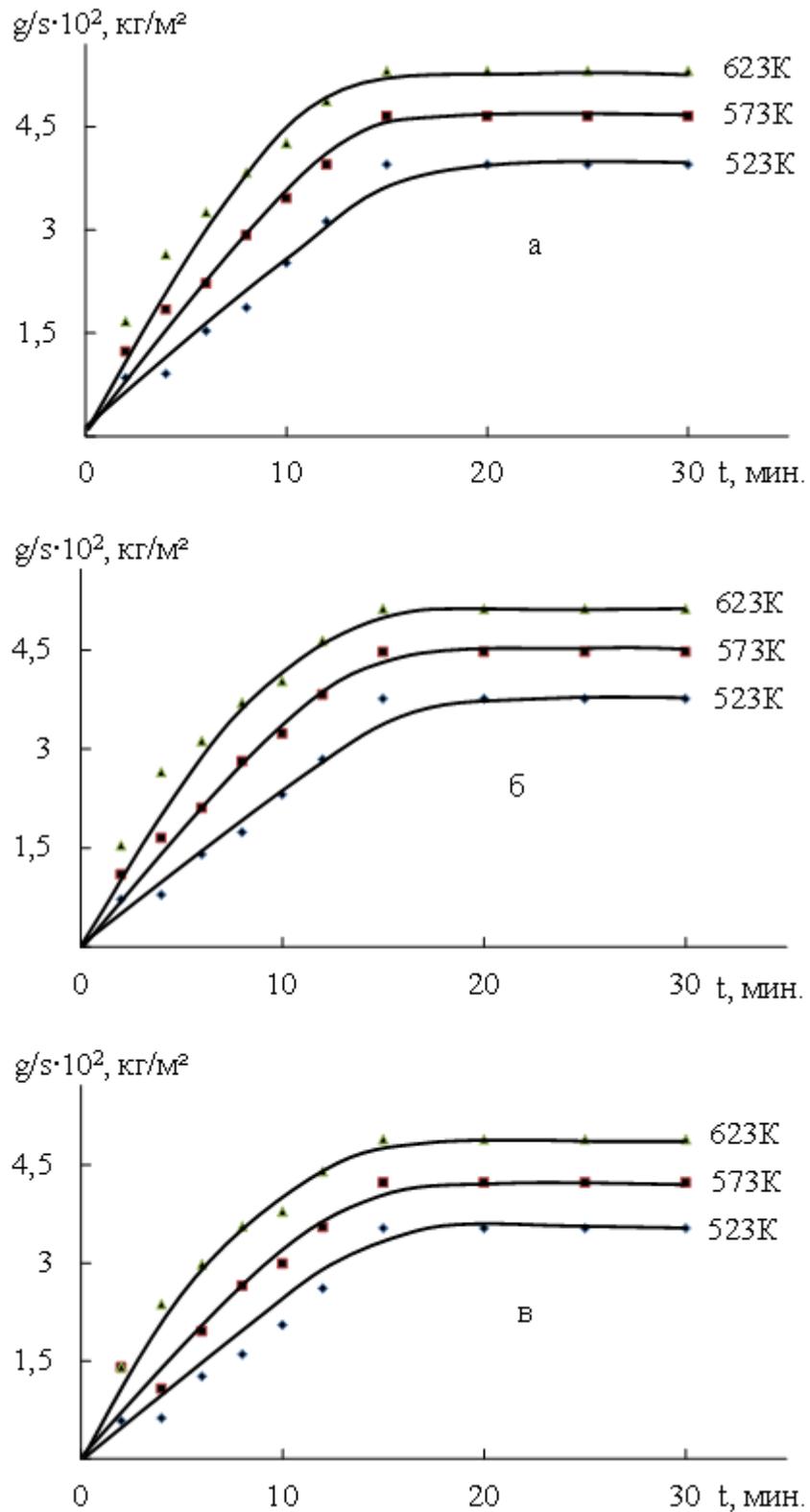
#### 3.1. Влияние добавок кальция на кинетику окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ [3, 6-А]

Термогравиметрическим исследованием показано воздействия мизерных добавок кальция (0.01-1.0%) на кинетику окисляемости сплава  $Zn_{0.5}Al$ . При изотермических условиях показано, что скорость окисления образцов сплава повышается пропорционально увеличению концентрации стронция до 1.0 мас.%. Однако все добавки кальция не превышают окисляемости цинкового сплава. Затем, наблюдается, что скорость окисления цинкового сплава заметно снижается пропорционально росту в нём добавки кальция до 0.1 мас.% (рисунки 3.1, 3.2).

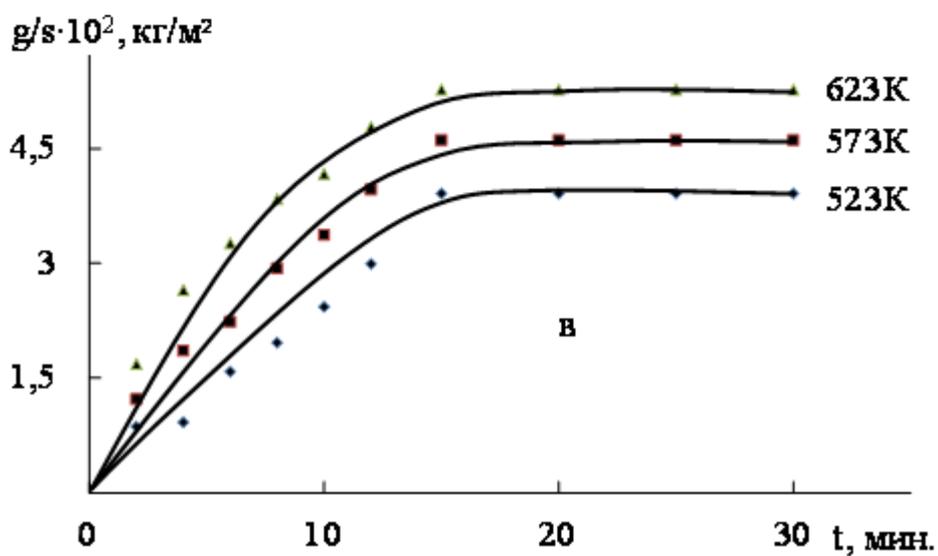
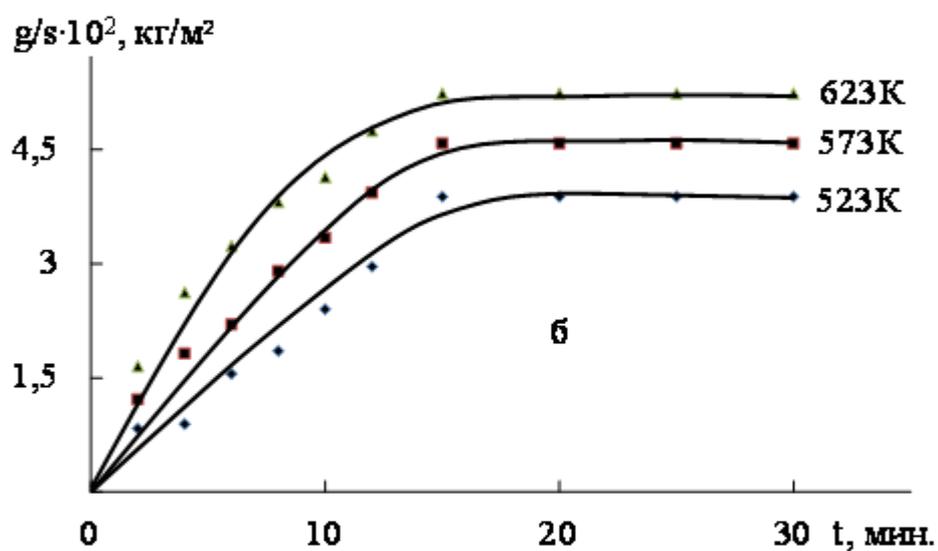
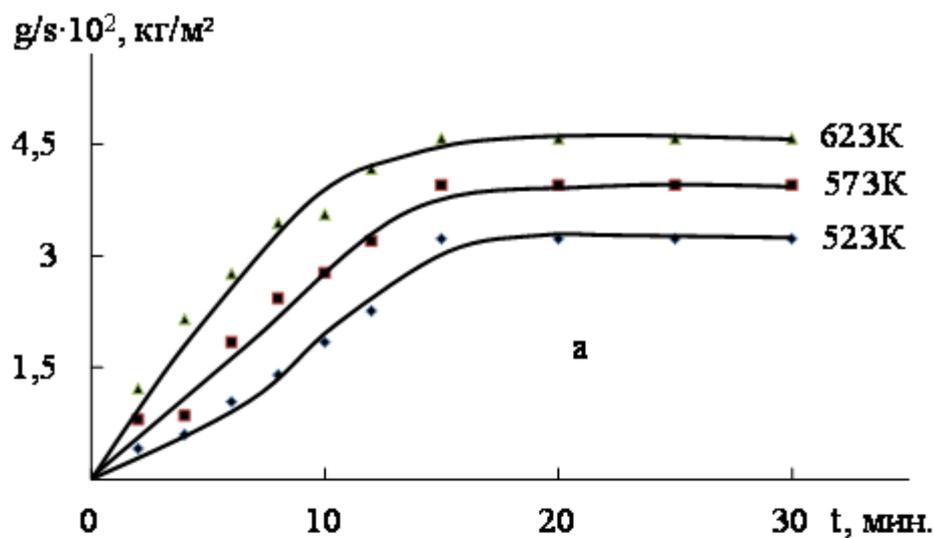
В начале 10-12 минут наблюдаемого процесса интенсивно протекает окисления и носит линейного характера для образцов из сплава  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием. Это свидетельствует о формировании тонких слоев оксидов на поверхности сплава  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием, что не проявляют защитные свойства на начальных стадиях окисления. Дальнейшее выдерживание исследуемого сплава во времени (до 1 часа) в соответствии с повышением температуры приводит к образованию на поверхности исследуемого сплава толстых оксидных защитных слоев, состоящие из продуктов окисления типа шпинели  $ZnAl_2O_4$  и  $CaAl_2O_4$ , способствующих торможению протекающего окисления.

Кинетические кривые окисления для образцов из цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием подтверждают, что процесс окисления в начале наблюдаемой времени (до 20 мин) и с повышением температуры (от 523 до 623К) протекает по линейному закону роста тонких оксидных плёнок. Дальнейшее протекания процесса окисления до наблюдаемого времени (60 мин, на кривых показано до 30 мин) стабилизируется (рисунки 3.1, 3.2). Квадратичные кривые окисления подчиняются уравнению  $y=Kt^n$ , в котором, как полиномы кинетических кривых процесса окисления показывают,  $n$  меняется в

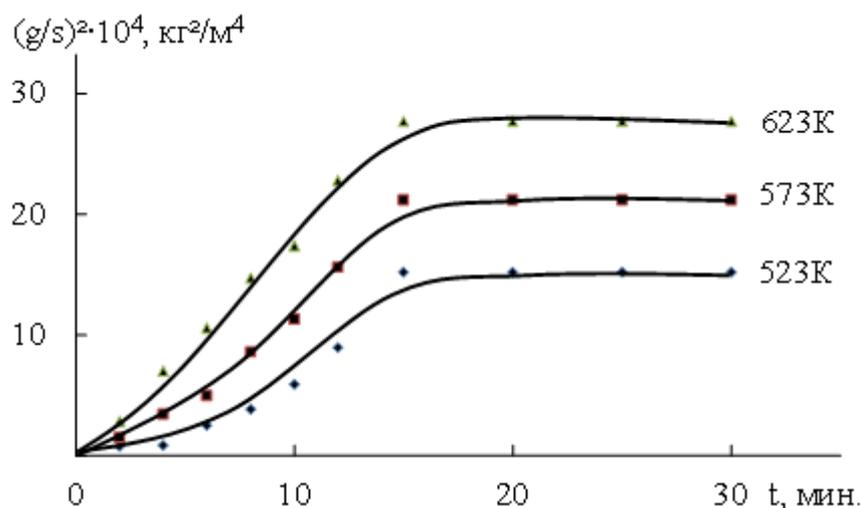
пределах 2÷4 (таблица 3.1) в зависимости от исследуемого состава сплава, что указывают о гиперболическом виде (рисунок 3.3).



**Рисунок 3.1** – Кинетические кривые окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al (а), содержащего кальция, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)



**Рисунок 3.2** – Кинетические кривые окисления сплава Zn0.5Al, содержащего кальция, мас. %: 0.1 (а), 0.5 (б), 1.0 (в)



**Рисунок 3.3** – Квадратичные кинетические кривые окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al, содержащего 1.0 мас.% кальций

**Таблица 3.1** – Уравнения математической обработки кривых окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al с 1.0% кальцием

Добавки Са в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R
0.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.012x^3 + 0.241x^2 - 0.249x$	0.994
	573	$y = -0.001x^4 - 0.016x^3 + 0.281x^2 - 0.697x$	0.991
	623	$y = -0.001x^4 - 0.019x^3 + 0.310x^2 - 0.905x$	0.988

Из обобщённых данных в таблице 3.2 видно, что при введении кальция в цинковом сплаве Zn<sub>0.5</sub>Al происходит некоторое снижение скорости окисления. Последовательное снижение скорости окисления наблюдается при легировании цинкового сплава кальцием от 1.0 до 0.01 мас.%. Наименьшее значение скорости окисления соответствует легированным сплавам с 0.01-0.1% кальцием (таблица 3.2).

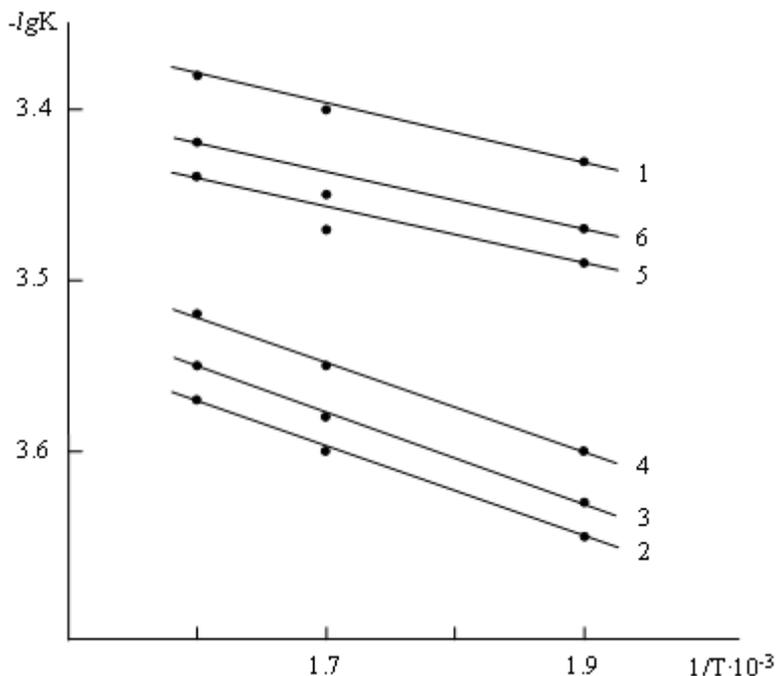
**Таблица 3.2** – Кинетические параметры высокотемпературного окисления сплавов системы Zn0.5Al-Ca

Добавки Ca 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
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	2.21	186.1
	573	2.50	
	623	2.65	
0.05	523	2.30	184.0
	573	2.61	
	623	2.76	
0.1	523	2.51	180.4
	573	2.80	
	623	2.96	
0.5	523	3.18	174.9
	573	3.32	
	623	3.63	
1.0	523	3.33	171.5
	573	3.47	
	623	3.78	

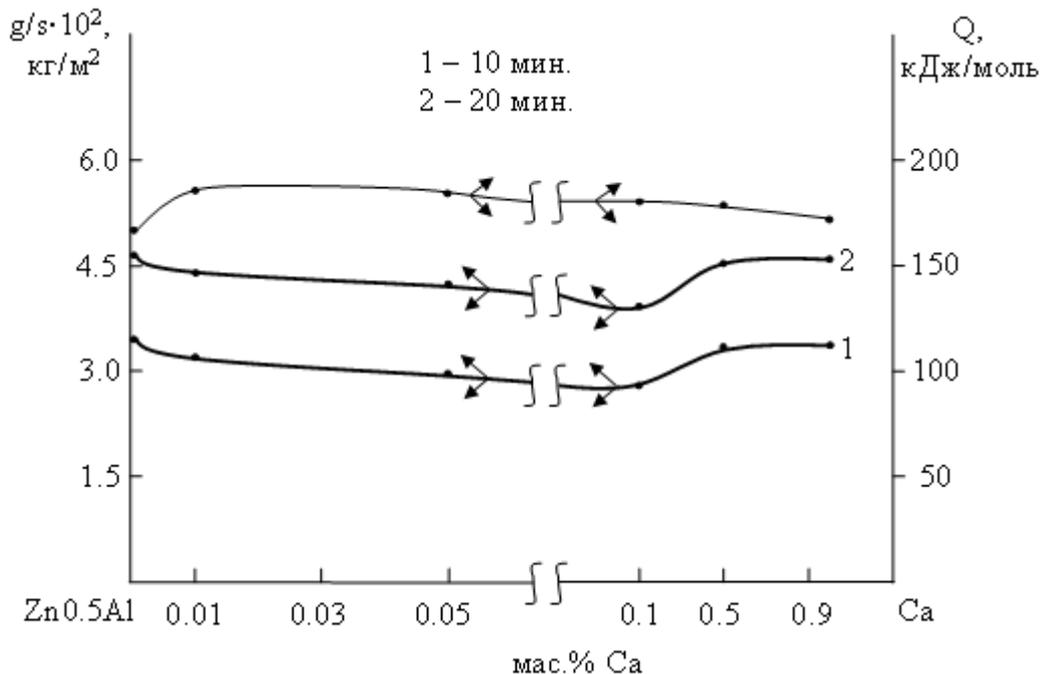
Кривые (2–6) для сплава, содержащего различные концентрации кальция располагаются ниже кривой (1) соответствующего сплава Zn0.5Al. Такое расположение кривых свидетельствует о снижении скорости окисления легированных кальцием сплавов. Кривые (5, 6) по сравнению с кривыми (2-4) находится вблизи кривой (1), что указывает на некоторое повышение окисляемости цинкового сплава, содержащего 0.5 и 1.0 мас.% кальция (рисунок 3.4).

На изохронне, представленные на рисунке 3.5 наблюдается, что при снижении скорости окисления образцов из сплава Zn0.5Al с кальцием

увеличивается величина энергии активации для всех составов цинковых сплавов, легированных кальцием. Отсюда следует, что предельная эффективная концентрация кальция в эвтектоидном сплаве  $Zn_{0.5}Al$  считается 0.01-0.1%, поскольку значительно уменьшается скорость окисления.



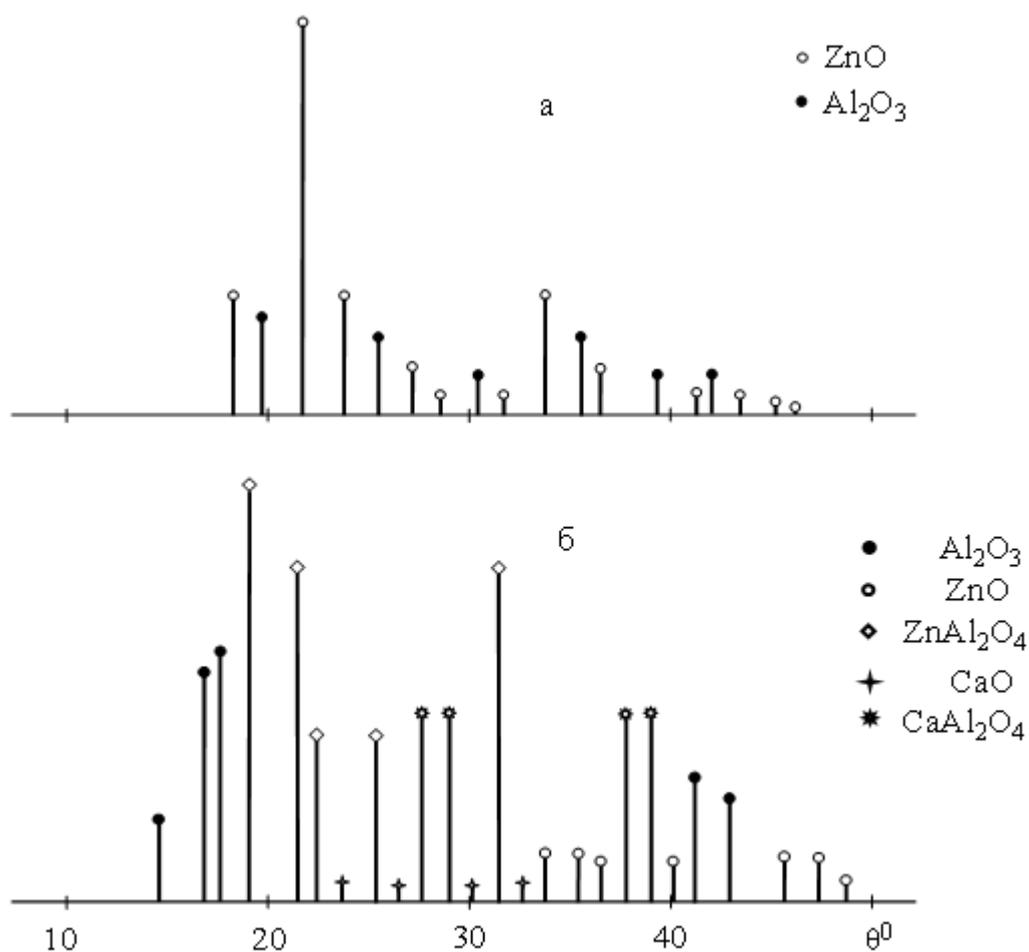
**Рисунок 3.4** – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава  $Zn_{0.5}Al$  (1), содержащего кальция, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)



**Рисунок 3.5** – Изохроны окисления (573 К) сплава  $Zn_{0.5}Al$  с различным содержанием кальция

Характерной особенностью сплава с 0.01-0.1% кальцием является то, что при температурах опыта образующаяся оксидная плёнка находится в твёрдом состоянии. Этим обстоятельством объясняется тот факт, что константа скорости окисления для указанных составов сплавов значительно ниже, чем для других изучаемых образцов, включая самого цинкового сплава Zn0.5Al. Минимальной скоростью окисления в этой системе обладают сплавы, легированные 0.01÷0.05% кальцием (таблица 3.2).

В результате выполненного рентгенофазового анализа продуктов окисления на штрихрентгенограмме испытанного сплава с 0.1% кальцием показано образование защитных плёнок из оксидов ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рисунок 3.6).



**Рисунок 3.6** – Штрихрентгенограмма продуктов окисления сплава Zn0.5Al (а), содержащего 0.1 мас.% кальций (б)

### 3.2. Влияние добавок стронция на кинетику окисления сплава Zn0.5Al [2-A]

Экспериментальные результаты кинетики окисления твердых сплавов системы Zn0.5Al-Sr в твёрдом состоянии изображены на рисунках 3.7, 3.8, обобщены в таблице 3.3. Обобщённые данные, в результате обработки квадратичных кривых  $(g/s)^2-t$ , для сплава Zn0.5Al со стронцием, согласно уравнению  $y=Kt^n$  с целью выявления закономерности роста оксидной плёнки, образующие при окислении сплавов, указаны на представленном рисунке 3.9 (таблица 3.4).

Кривые окисления показывают степенный характер окисления для сплава Zn0.5Al (рисунок 3.7а). Сначала до 15 мин интенсивно протекает окисления, затем замедляется её скорость при формировании оксидной плёнки. Характерной особенностью этих кривых указывает на высоту уровня, что заметно инициирует замедления окисляемости образцов сплава с 0.05-0.1% стронцием. Минимальной высотой  $(g/s)$  обладают цинковые сплавы, содержащие малые концентрации стронция (рисунки 3.7в и 3.8а), замедление скорости роста оксидной плёнки начинается при значительно больших их толщинах. Для кинетических кривых (рисунок 3.7б) относящихся цинковому сплаву с 0.01% стронцием окисления, которых начинает протекать по формированию тонких пленок, характерно увеличение толщины пленки, проявляющие защитные свойства. В сформированном слое происходит перенос реагирующего вещества, где обуславливается минимальным концентрационным вакансиями. Исключение составляют кинетических кривых (рисунок 3.8 б, в), соответствующих цинковому сплаву Zn0.5Al с высоким содержанием стронция (0.5 и 1.0 мас.%). Для этих составов начальный участок сильно растянут. С увеличением концентрации стронция (0.5÷1.0%) в эвтектоидном сплаве Zn0.5Al возрастает скорость процесса, как на начальном участке, так и в других участках кривых, построенных для указанных систем в результате протекания окислительного процесса (рисунок 3.8б,в).

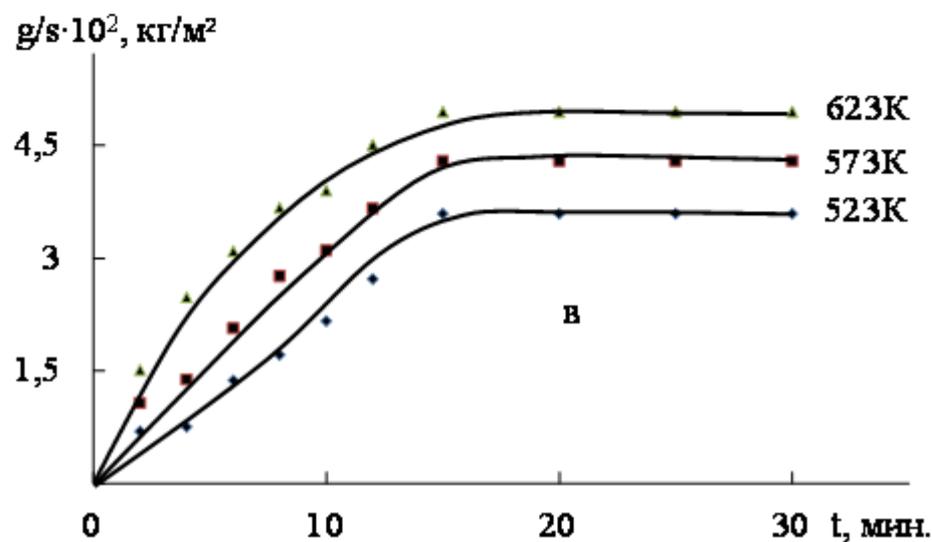
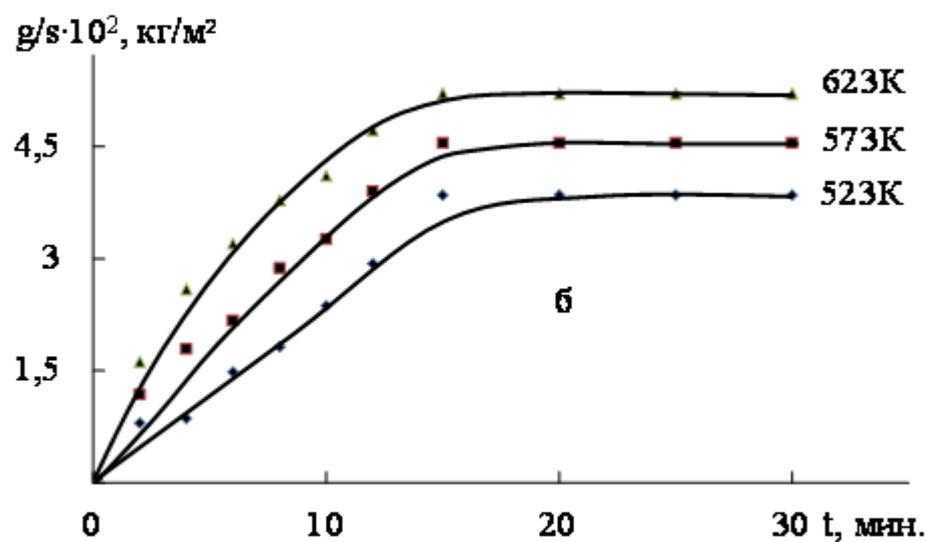
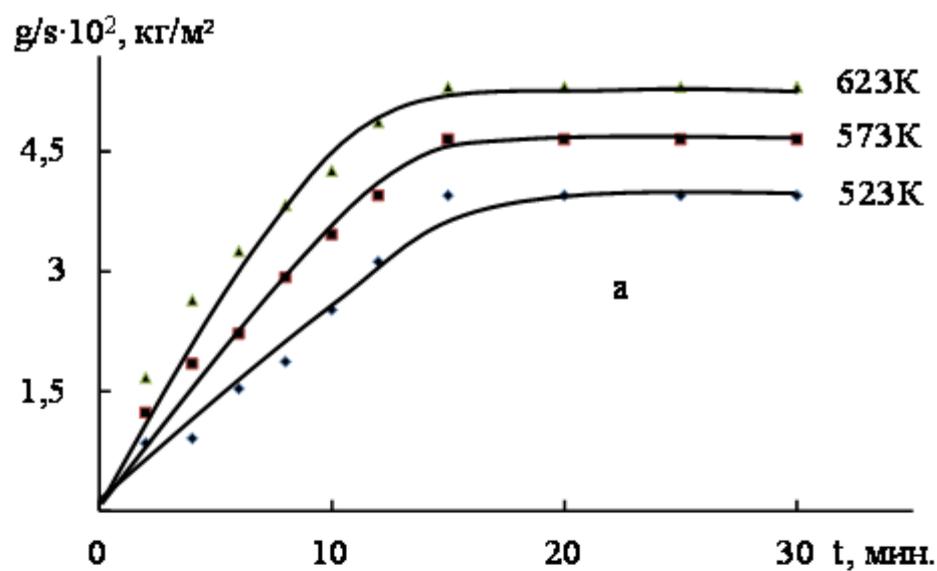


Рисунок 3.7 – Кинетические кривые окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al (а), содержащего стронция, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

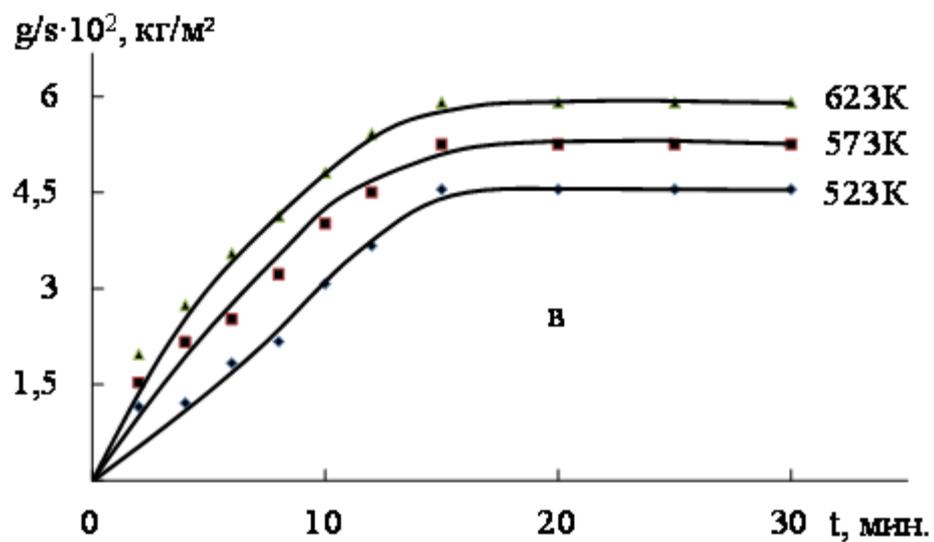
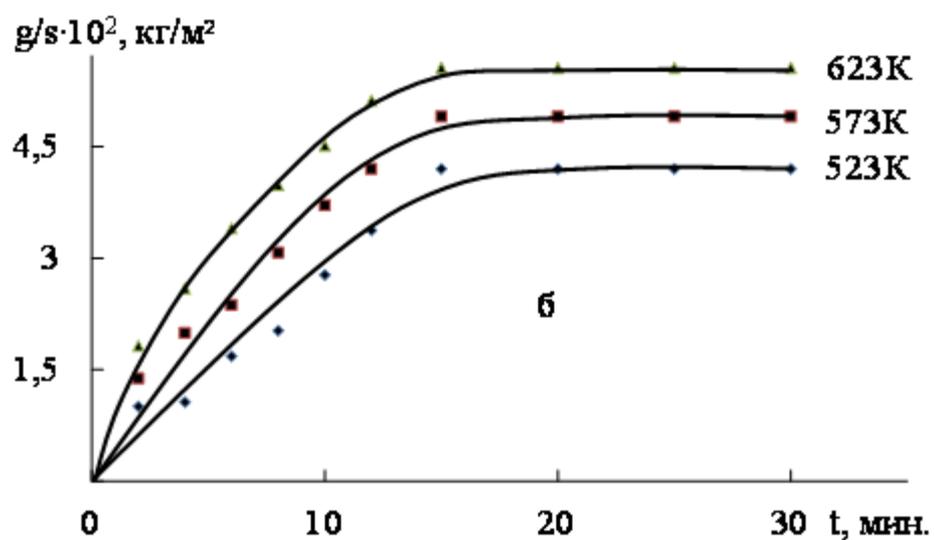
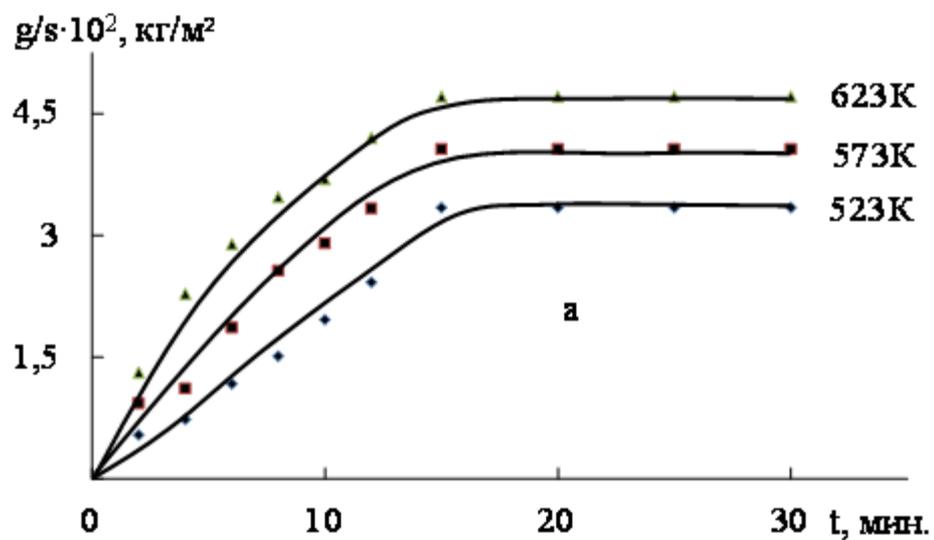


Рисунок 3.8 – Кинетические кривые окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al, содержащего стронция, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

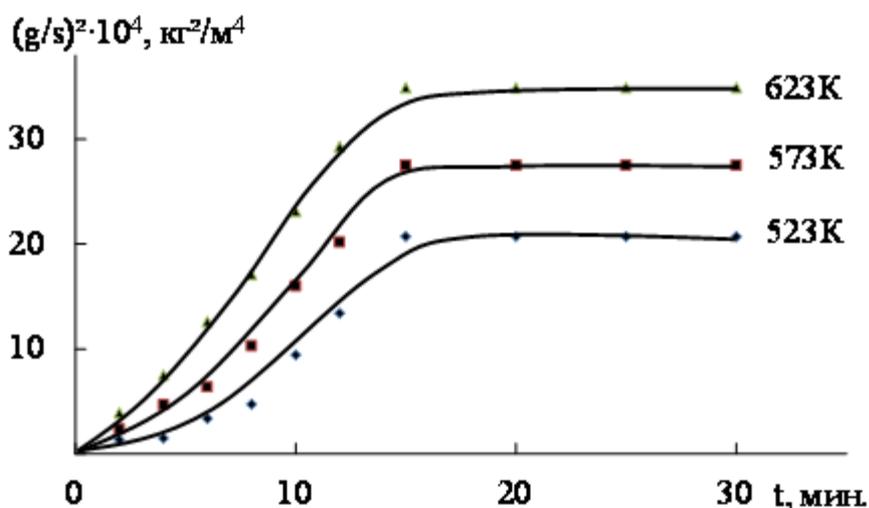
**Таблица 3.3** – Кинетические параметры высокотемпературного окисления твердых сплавов системы Zn<sub>0.5</sub>Al-Sr

Добавки Sr в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 <sup>4</sup> , кг·м <sup>-2</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Эффективная энергия активации, кДж/моль
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	3.20	173.8
	573	3.34	
	623	3.64	
0.05	523	2.98	177.2
	573	3.09	
	623	3.35	
0.1	523	2.62	182.5
	573	2.90	
	623	3.08	
0.5	523	3.91	159.1
	573	4.03	
	623	4.52	
1.0	523	4.20	147.7
	573	4.53	
	623	5.00	

С возрастанием температуры возрастает скорость окисления всех образцов сплава. Вычисленные для цинковых сплавов, содержащих (0.5 и 1.0 мас.%) стронция, эффективные энергии активации подтверждают о том, что повышение концентрации стронция в цинковом сплаве Zn<sub>0.5</sub>Al снижает энергетические затраты на процесс окисления (таблица 3.3).

Приведённые на рисунке 3.9 квадратичные кривые окисления

подчиняются уравнению  $y=Kt^n$ , в котором, как полиномы кинетических кривых процесса окисления показывают,  $n$  меняется в пределах 2÷4 (таблица 3.4) в зависимости от исследуемого состава сплава. Для указанного состава сплава почти отсутствует начальный участок формирования плёнки, характеризующими нарастающими скоростями окисления. Процесс окисления в данном случае протекает по гиперболическому механизму тонких плёнок.

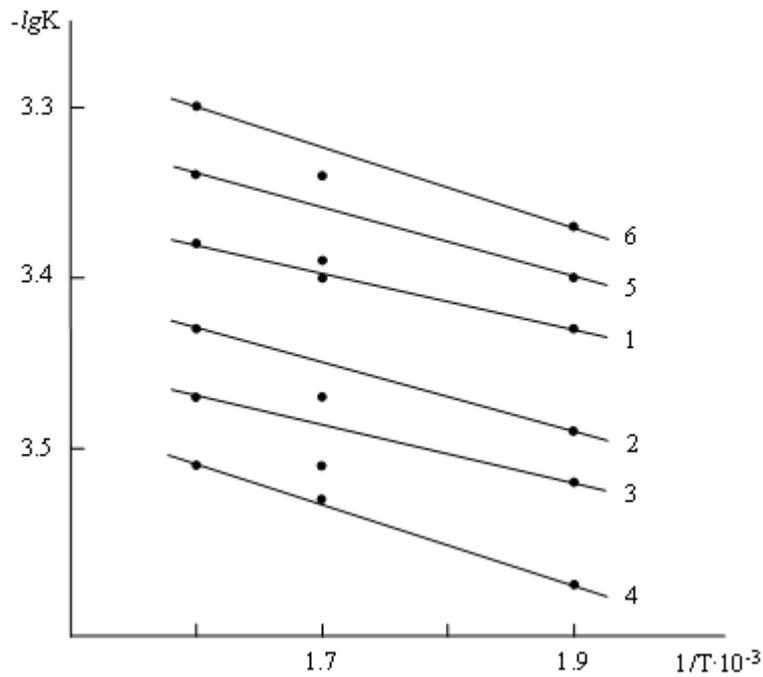


**Рисунок 3.9** – Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn0.5Al, содержащего 1.0 мас.% стронций

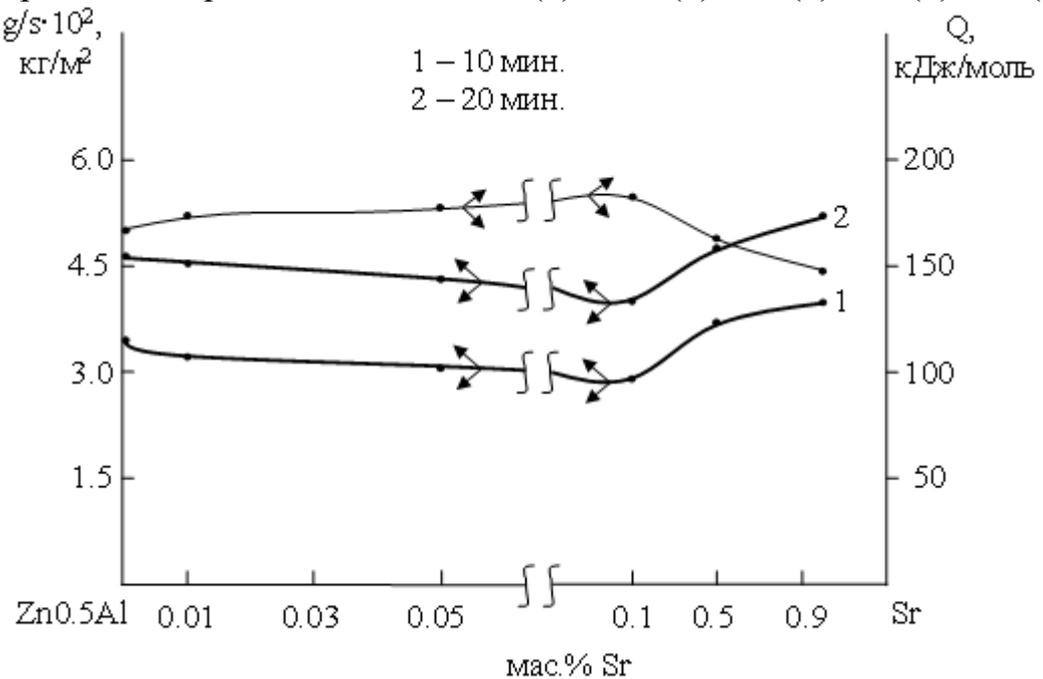
**Таблица 3.4** – Уравнения математической обработки кривых окисления сплава Zn0.5Al с 1.0% стронцием

Добавки Sr в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R
0.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.019x^3 + 0.340x^2 - 0.311x$	0.992
	573	$y = -0.001x^4 - 0.021x^3 + 0.351x^2 - 0.744x$	0.991
	623	$y = -0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.361x^2 - 0.947x$	0.988

Энергия активации окисляемости сплавов, рассчитанная по углу наклона  $\lg K-1/T$  (рисунок 3.10), ориентировочно изменяется в диапазоне  $168.4 \div 182.5$  кДж/моль (таблица 3.3). Отмечается растущая тенденция к её росту с увеличением концентрации стронция ( $\leq 0.1\%$ ) в эвтектоидном сплаве  $Zn_{0.5}Al$  (рисунок 3.11).

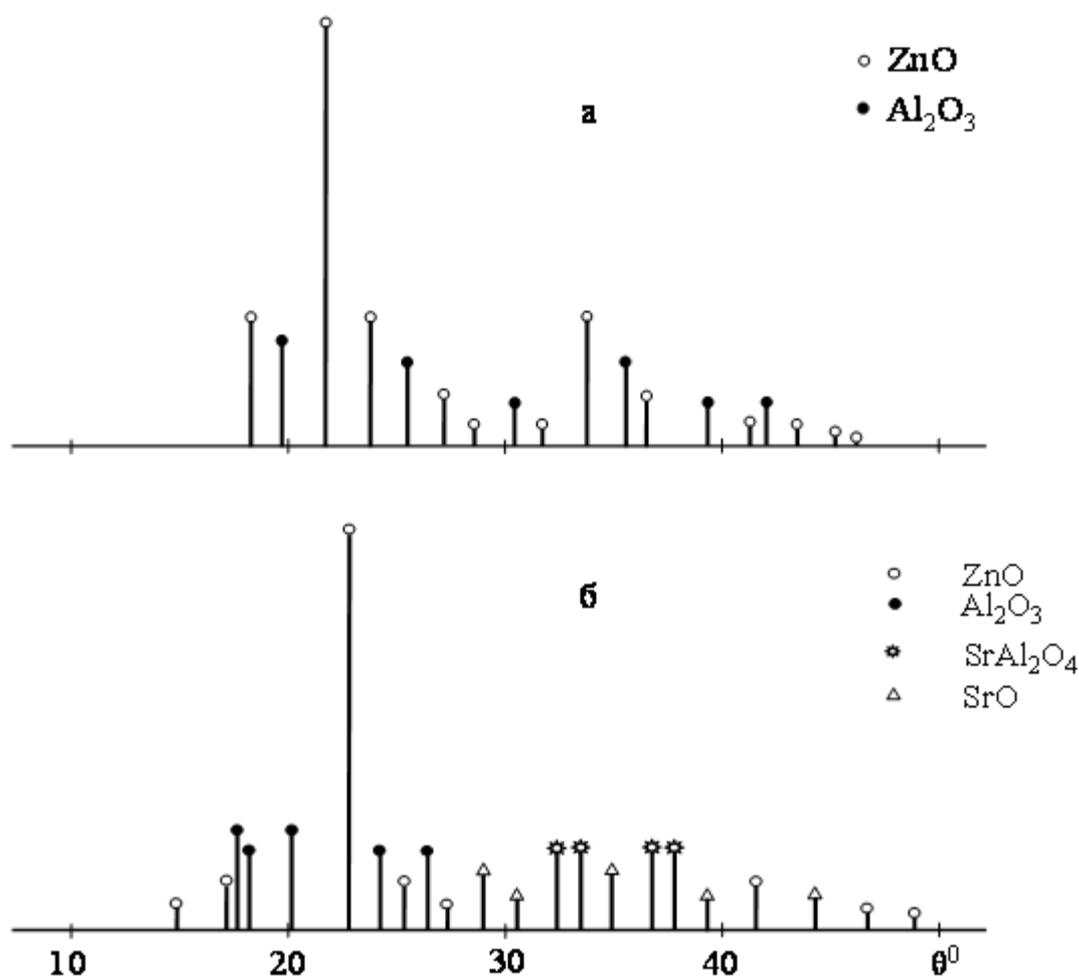


**Рисунок 3.10** – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава  $Zn_{0.5}Al$  (1), содержащего стронция, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)



**Рисунок 3.11** – Изохронны окисления (573 К) сплава  $Zn_{0.5}Al$  с различным содержанием стронция

Термогравиметрическим исследованием показано воздействия незначительных добавок стронция на окисляемость сплава  $Zn_{0.5}Al$ . При изотермических условиях показано, что скорость окисления образцов сплава снижается пропорционально увеличению концентрации стронция до 0.1 мас.%. Затем, наблюдается, что скорость окисления цинкового сплава растёт пропорционально росту в нём добавки стронция более 0.5 до 1.0 мас.% (рисунок 3.11). Отсюда можно объяснить, что степень участия добавляемого компонента в росте оксидной плёнки непременно зависит от прилагаемого активного металла. К подобным металлам относится и стронций, что играет активную роль в создании плёнки защитного оксида типа шпинели  $SrAl_2O_4$ . При окислении изучаемых образцов цинкового сплава также образуются и другие защитные плёнки  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SrO$  (рисунок 3.12).



**Рисунок 3.12** – Штрихрентгенограмма продуктов окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$  (а), содержащего 0.1 мас.% стронций (б)

### 3.3. Влияние добавок бария на кинетику окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al [8-A]

Зависимость кинетики окисления от состава сплавов Zn<sub>0.5</sub>Al с барием различной концентрации при различном времени выдержки и температуры опыта 523, 573 и 623 К изображена на рисунках 3.13 и 3.14, обобщены в таблице 3.5. Для всех образцов исследуемых сплавов отсутствует начальный участок образования оксидной плёнки, подчеркивающие высокие скорости окисления. Скорость окисления цинкового сплава с 0.01% барием возрастает с температурой, а значения энергии активации кинетики окисления, вычисленная для данной композиции, составляет 160.5 кДж/моль. Эта величина значительно изменяется и с повышением концентрации бария. В цинковых сплавах с высоким содержанием бария (более 0.1 мас.%), процесс протекает с относительно высокими скоростями. Исключение составляют цинковые сплавы, содержащие 0.5 и 1.0 мас.% бария, скорость окисления которого значительно выше, чем для всех остальных образцов сплавов. Для них в начальный отрезок времени (10-15 мин) происходит более интенсивное приращение веса. По-видимому, тонкая защитная плёнка, сформировавшаяся на поверхности исследуемого образца, содержит неустойчивого оксида ZnO, то есть кинетика окисления протекает согласно механизму тонких плёнок.

Примером на рисунке 3.15 приведена квадратичные кинетические кривые зависимость изменения массы образца для цинкового сплава, содержащего 1.0 мас.% бария. В координатах  $(g/s)^2-t$  они не укладываются на прямолинейности, показывающие гиперболический механизм, что по уравнению  $(y = Kx^n)$  математической обработки кривых цинкового сплава с 1.0 мас.% барием степенное значение  $n$  меняется до 4 (таблица 3.6). Подобные же кривые получены и для других составов сплавов. По своему характеру они различны, хотя все подчиняются гиперболической зависимости. Здесь отмечается растущая тенденция к росту окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al при содержании в нём добавок бария (таблица 3.5).

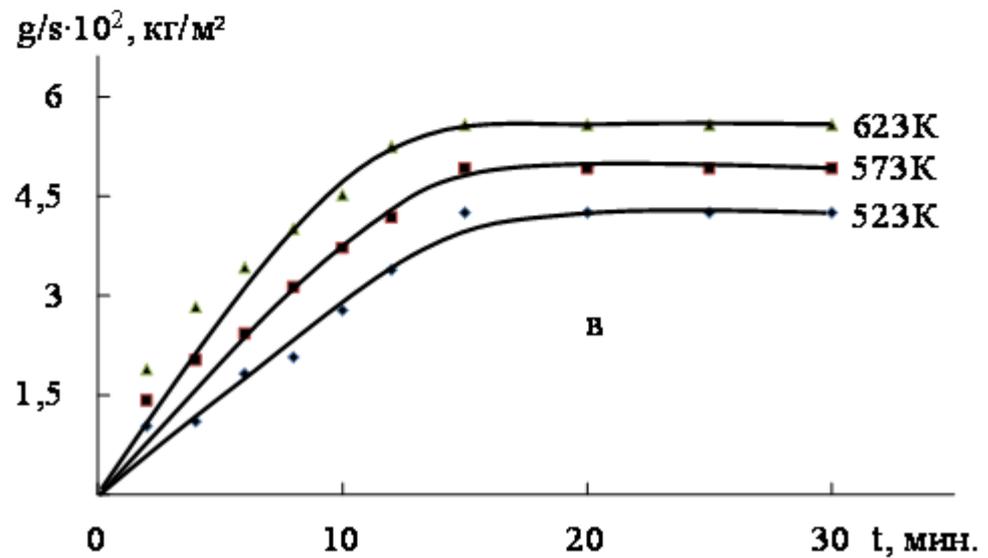
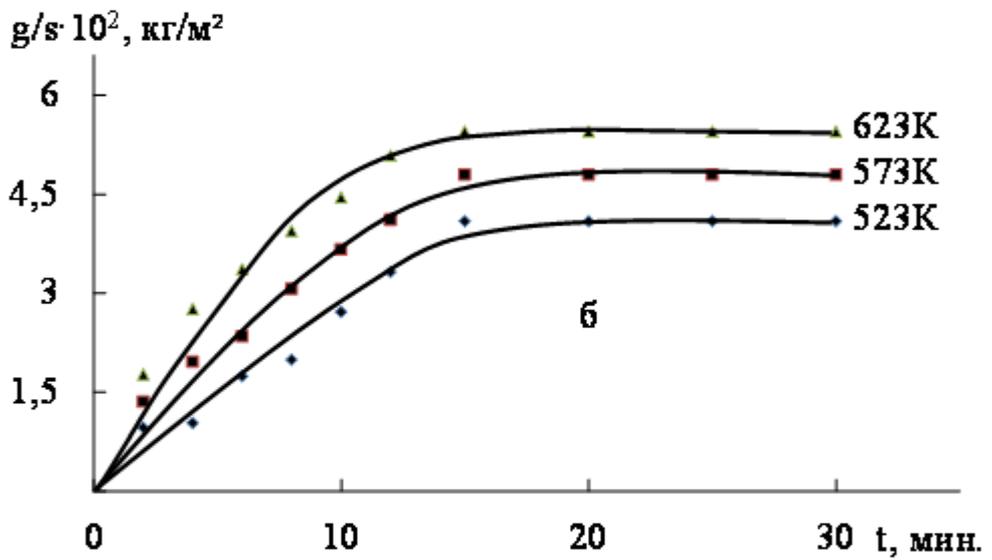
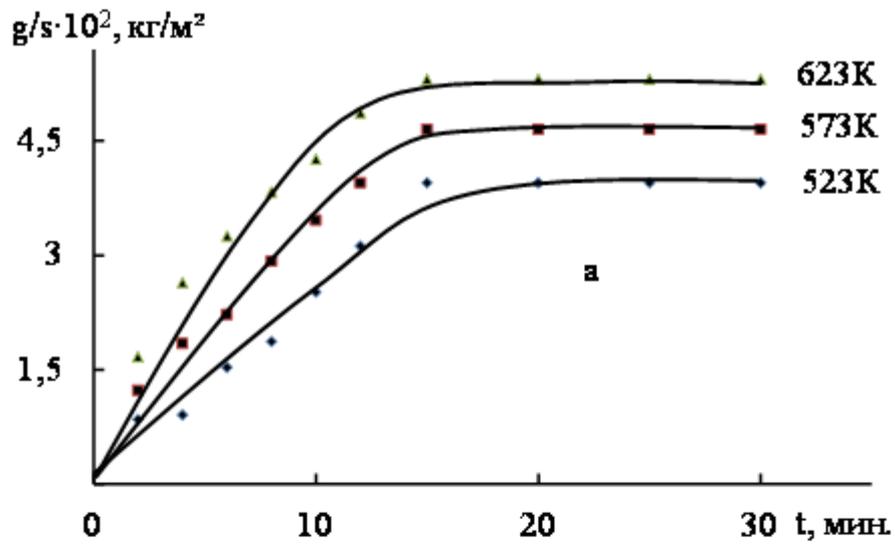


Рисунок 3.13 – Кинетические кривые окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al (а), содержащего бария, мас. %: 0.01 (б); 0.05 (в)

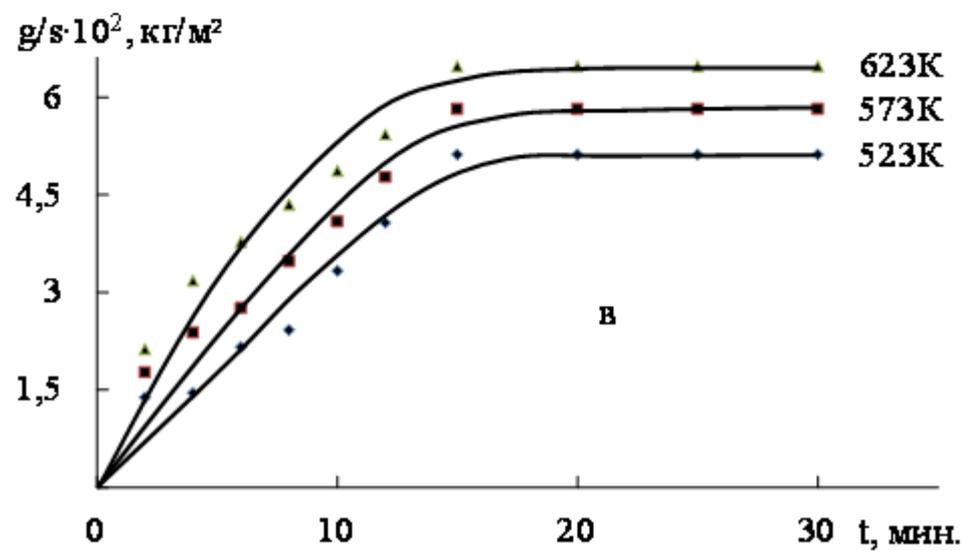
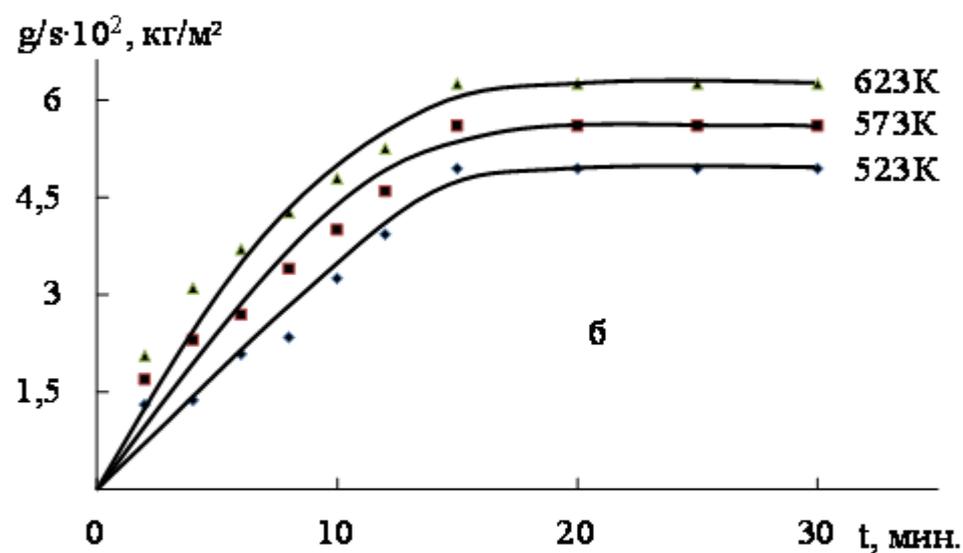
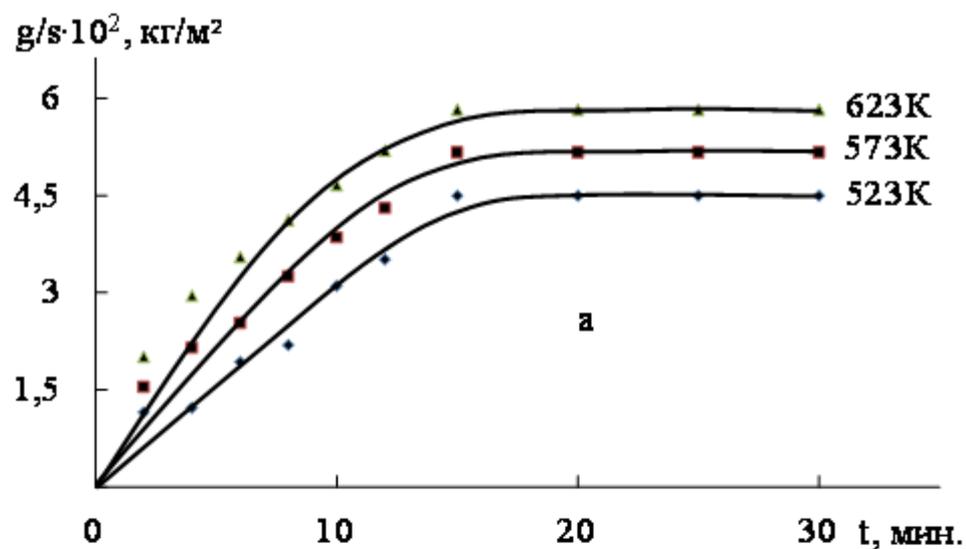
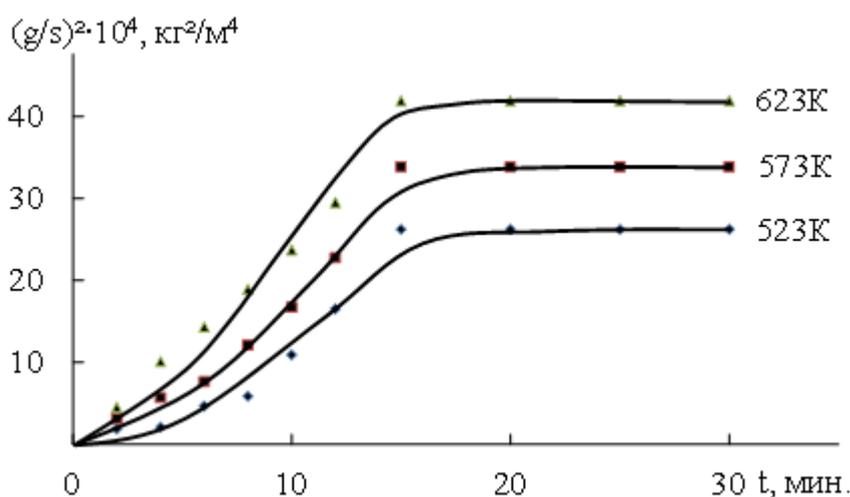


Рисунок 3.14 – Кинетические кривые окисления цинкового сплава Zn<sub>0.5</sub>Al, содержащего бария, мас. %: 0.1 (а); 0.5 (б); 1.0 (в)

**Таблица 3.5** – Кинетические параметры высокотемпературного окисления твердых сплавов системы Zn0.5Al-Ba

Добавки Ва 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
0.0	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	3.82	160.5
	573	4.05	
	623	4.36	
0.05	523	3.93	158.2
	573	4.12	
	623	4.50	
0.1	523	4.07	153.0
	573	4.33	
	623	4.79	
0.5	523	4.30	149.6
	573	4.62	
	623	5.09	
1.0	523	4.39	146.1
	573	4.71	
	623	5.18	



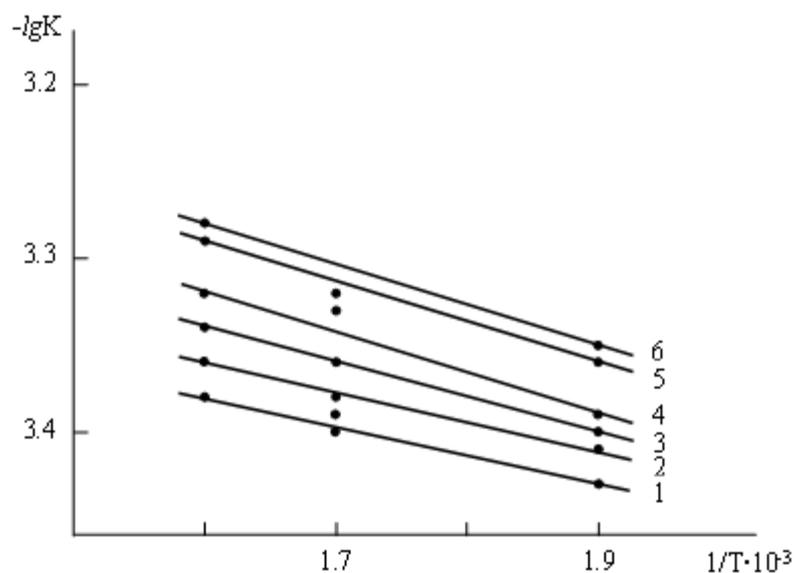
**Рисунок 3.15** – Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn0.5Al, содержащего 1.0 мас.% барий

**Таблица 3.6** – Уравнения математической обработки кривых окисления сплава Zn0.5Al с барием

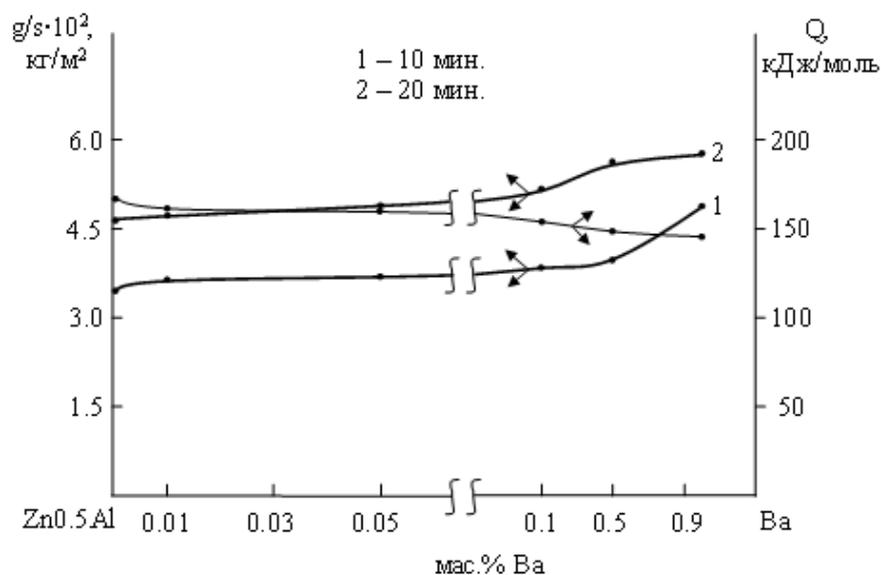
Добавки Ва в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кривых окисления сплавов	Степень достоверности аппроксимации, R
0.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.010x^2 - 0.176x$	0.987
	573	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.020x^2 - 0.471x$	0.985
	623	$y = -0.001x^4 - 0.001x^3 + 0.044x^2 - 0.786x$	0.981
1.0	523	$y = -0.001x^4 - 0.023x^3 + 0.263x^2 - 0.270x$	0.988
	573	$y = -0.001x^4 - 0.027x^3 + 0.301x^2 - 0.722x$	0.989
	623	$y = -0.001x^4 - 0.032x^3 + 0.331x^2 - 0.941x$	0.991

Средним скорости окисления, приведённые на рисунках 3.16 и 3.17, по сравнению с других составов исследованных сплавов ориентировочно соответствует цинковому сплаву с 0.1 мас.% барием. Это кажется на первый взгляд необычным, поскольку, как правило, более прочным химическим связям в сплаве меньшая скорость окисления. Исследования структуры образующихся плёнок подтверждают положения лимитирующего этапа в процессе окисления, что указывает диффузию кислорода через плёнку. В этом плане, степень участия добавляемого компонента для формирования защитные плёнки зависит от используемого активного металла. Барий, входя в группы активных металлов, образует плёнки гетерогенной структуры даже при низких содержаниях в цинковом сплаве. В отдельных случаях барий играет активную роль в образовании защитных оксидов типа шпинели.

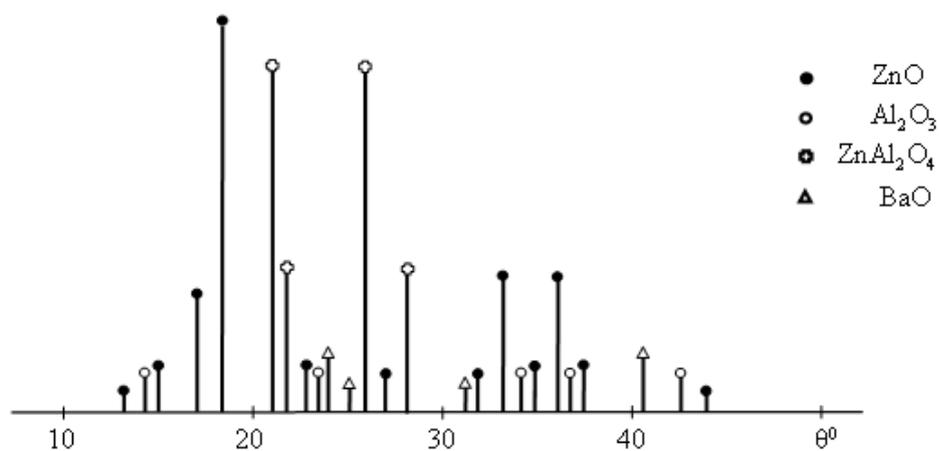
Для сплава Zn0.5Al, содержащего 0.1% барий, видно, что при его окислении образуется ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO и ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, о чём свидетельствуют штрихрентгенограммы исследованных продуктов окисления, выполненного в результате рентгенофазового анализа (рисунок 3.18).



**Рисунок 3.16** – Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  для сплава  $Zn_{0.5}Al$  (1), содержащего бария, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6)



**Рисунок 3.17** – Изохроны окисления (573 К) сплавов системы  $Zn_{0.5}Al-Ba$



**Рисунок 3.18** – Штрихрентгенограмма продуктов окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$ , содержащего 0.1 мас. % барий

### 3.4. Обсуждение результатов

С практической точки зрения важно, чтобы любая исчерпывающая теория окисления была приложима к сплавам. Сопротивление металлов окислению можно считать теперь изученным достаточно полно, так что встает вопрос о путях его повышения. Сплавы широко применяются в тех случаях, когда требуется, чтобы высокая механическая прочность сочеталась с очень хорошим сопротивлением окислению. Провозглашенное 25 лет назад утверждение о том, что «задача создания окалиностойких сталей уже решена», представляется в свете некоторых современных требований необоснованно оптимистической.

Совершенно ясно, что теория окисления, позволяющая предсказывать, как добавки к сплаву того или иного легирующего элемента скажутся на его поведении в конкретной газовой среде, имела бы огромное значение. Однако на современном уровне знаний решать все задачи в рамках единой теории все ещё не удается. Наоборот, по-видимому, целесообразнее рассмотреть сравнительно простые ограниченные случаи. Когда выясняются теоретические характеристики достаточно многочисленных типичных предельных случаев, тогда появляется надежда на понимание сложных явлений хотя бы с качественной стороны и, быть может, на полуколичественное описание, зависящее от удачной подборки случаев.

При анализе этой проблемы следует учитывать ряд факторов: взаимодействие металлов при сплавообразовании; взаимодействие металл к неметаллу при сплавообразовании; скоростей диффузии и ионов в сплавах и соединениях; взаиморастворимость в оксидных слоях; формирование тройных соединений; относительный объем с различными фазами.

Если сплав окисляется, хотя бы приближенно по параболической или гиперболической временной закономерности, то можно предполагать, что кинетика окисления определяется скоростью диффузионного процесса. Это справедливо лишь на первых стадиях окисления. Однако по истечении некоторого времени, когда установится устойчивое равновесие, концентрации на поверхности раздела сплав–оксид обычно можно считать постоянными.

При рассмотрении кинетике окисления того или иного сплава целесообразно прежде всего решить, какой из сплавообразующих компонентов должен окисляться интенсивнее других. Это можно сделать, сопоставив свободные энергии образования существующих при рассматриваемой температуре соединений или достаточно сравнить теплоты образования соединений в пересчете на эквивалентное содержание кислорода. Определив, какой из компонентов является более благородным, полезно подразделить двойную систему на три области концентраций в зависимости от природы системы и интересующей нас температуры.

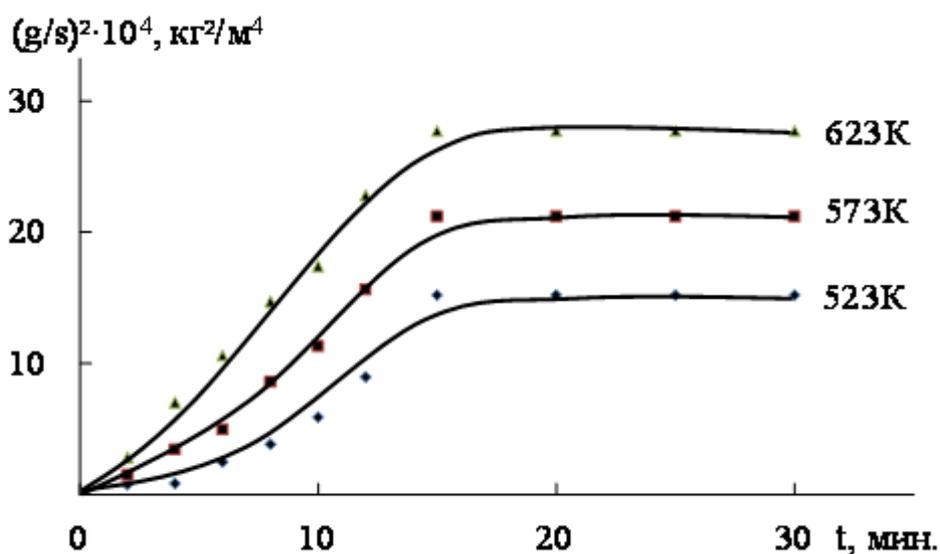
Первой областью концентраций является часть системы со стороны благородного металла  $Mt$ , в которой на поверхности образуется только оксидное соединение более благородного металла  $Me$ , хотя в нем может находиться в соединении менее благородного металла. Максимальная концентрация  $Me$ , при которой выполняется данное требование, изменяется в широких пределах в зависимости от относительного сродства металлов  $Mt$  и  $Me$  к окисляющему кислороду, от образующихся соединений и температуры. Эта предельная концентрация  $Me$  бывает очень мала, но она несколько возрастает, если продукт окисления  $Me$  растворяется в продукте окисления  $Mt$ .

Второй областью концентраций является часть системы со стороны менее благородного металла  $Me$ , в которой на поверхности образуется только чистый металл или соединение металла  $Mt$ . Например, если к  $Zn$  добавить немного  $Al$ , то трехвалентные ионы алюминия заместят в окиси цинка двухвалентные ионы последнего, увеличив число ионов цинка в междоузлиях. Чтобы сохранить условие равновесия, окись цинка должна частично диссоциировать, явившись, следовательно, источником дополнительных свободных электронов.

Между этими двумя областями расположена третья область, в которой на поверхности сплавов образуются гетерогенные оксидные слои соединений, образуемых обоими металлами. В общем случае образуются отдельные слои соединений двух металлов или их смеси, но не исключена возможность образования и слоев таких двойных соединений, как шпинели.

Таким образом, в перечисленной выше последовательности этих щёлочноземельных металлов увеличиваются их атомные и ионные радиусы. При этом, легирующих добавок кальция и стронция в диапазоне концентрации 0.01-0.1 мас.% способствуют уменьшению окисляемости цинкового сплава (таблицы 3.2, 3.3). Содержание 0.5 и 1.0 мас.% стронция и 0.01÷1.0 мас.% бария в цинковом сплаве Zn0.5Al способствует повышению окисляемости сплава (таблица 3.5). Сначала образуется тонкие слои неустойчивых оксидов по линейному ходу. Затем меняется ход кривых при окислении 15-20 минут (рисунки 3.1, 3.2, 3.7, 3.8, 3.13), вследствие которых образуется толстые слои устойчивых оксидов (рисунки 3.6, 3.12, 3.18).

В качестве примера на рисунке 3.19 приведены квадратичные кинетические кривые зависимости изменения массы образца для цинкового сплава, содержащего 1.0 мас.% кальция. В координатах  $(g/s)^2-t$  они не укладываются на прямолинейности, то есть указывают о гиперболическом механизме окисления, что согласуется с уравнением  $(y = Kx^n)$  математической обработки кривых указанного сплава. Подобные же кривые получены и для других сплавов Zn0.5Al-Ca (Sr, Ba), где степенное значение  $n$  меняется в пределах 2÷4 (таблица 3.7). По своему характеру они различны, хотя все подчиняются гиперболической зависимости.



**Рисунок 3.19** – Квадратичные кривые процесса окисления сплава Zn0.5Al, содержащего 1.0 мас.% кальций

**Таблица 3.7** – Полученные уравнения математической обработки кинетических кривых высокотемпературного окисления твердых сплавов систем Zn<sub>0.5</sub>Al-1.0Ca(Sr,Ba)

Добавка легирующего компонента в сплаве, мас.%	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции, R
Zn <sub>0.5</sub> Al (1)	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)+1.0 Ca	523	$y = -0.001x^4 - 0.012x^3 + 0.241x^2 - 0.249x$	0.994
	573	$y = -0.001x^4 - 0.016x^3 + 0.281x^2 - 0.697x$	0.991
	623	$y = -0.001x^4 - 0.019x^3 + 0.310x^2 - 0.905x$	0.988
(1)+1.0 Sr	523	$y = -0.001x^4 - 0.019x^3 + 0.340x^2 - 0.311x$	0.992
	573	$y = -0.001x^4 - 0.021x^3 + 0.351x^2 - 0.744x$	0.991
	623	$y = -0.001x^4 - 0.022x^3 + 0.361x^2 - 0.947x$	0.988
(1)+1.0 Ba	523	$y = -0.001x^4 - 0.023x^3 + 0.263x^2 - 0.270x$	0.988
	573	$y = -0.001x^4 - 0.027x^3 + 0.301x^2 - 0.722x$	0.989
	623	$y = -0.001x^4 - 0.032x^3 + 0.331x^2 - 0.941x$	0.991

Если обратиться к таблицам 3.2, 3.3 и 3.5, то можно констатировать, что в каждом предельном случае разупорядочения большая часть константы скорости, входящих в значения для скорости, представляет собой произведение константы скорости процесса окисления сверх вниз определяющей стадии и констант равновесия (или обратных им величин) всех других стадий. Эти константы равновесия, естественно, являются функциями температуры во времени протекания окисления равное произведению обратных величин констант равновесие всех стадий. Очевидно, получить произведение констант равновесия или их обратных величин. Это возможно для активных металлов, как щёлочноземельных металлов, которые очень легко окисляются.

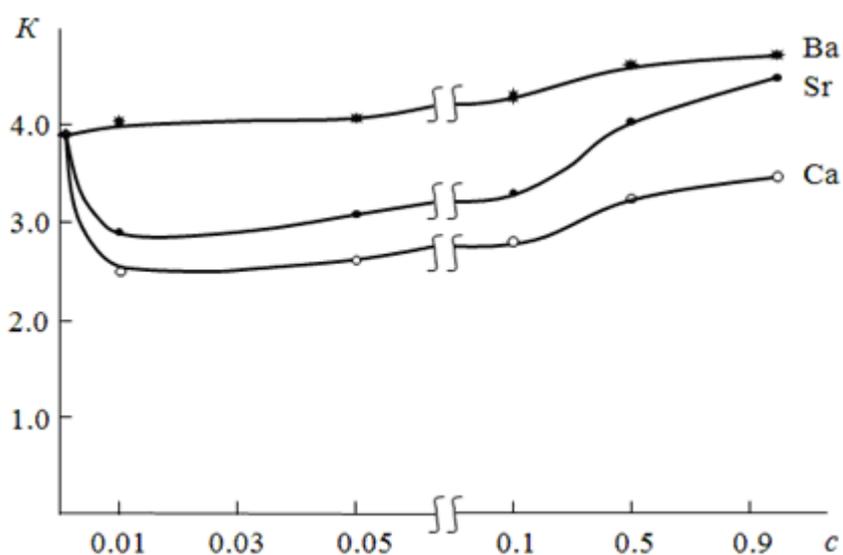
Пригодные покрытия состоят либо из чистых металлов, либо же из легированных материалов. За отдельными исключениями принципиальной разницы между металлическими и неметаллическими покрытиями не существует, поскольку своим высоким сопротивлением окислению жаропрочные материалы обязаны защитной плёнке, прочно сцепляющейся с основой. Иногда принимают компромиссное решение, заключающееся в том, что исходное металлическое покрытие до фактической эксплуатации в окислительных условиях предварительно подвергают окислению в контролируемых условиях.

Однако, помня об ограничениях в отношении растворимости, сродства и других ограничениях, рассматриваемых дальше, мы должны сделать вывод о том, что механизмом теории окисления можно пользоваться для предсказания влияния легирующих элементов на сопротивление окислению сплавов, если последние окисляются согласно гиперболической или параболической закономерности (кинетика окисления обуславливается скоростью диффузии). Обобщая все вышеизложенное в настоящем подразделе, можно сделать следующие теоретические обсуждаемые выводы относительно влияния элементов на скорость окислительного процесса:

- образующие оксидные слои при окислении металла, можно уменьшить добавками металлов высшей по сравнению с легируемым металлом валентности;
- образующие оксидные слои можно уменьшить добавками металлов низшей по сравнению с легируемым металлом валентности;
- образующие оксидные слои с чисто катионной проводимостью можно уменьшить добавками металлов высшей по сравнению с легируемым металлом валентности.

Эти три правила (из которых фактически вытекает и четвертое, касающееся анионных проводников) охватывают значительную часть простых металлических соединений, в частности оксидов и, несмотря на ограниченность теории, могут оказать большую помощь при разработке окислостойких сплавов.

Для анализа результатов на рисунке 3.20 изображены графики зависимости изменения скорости окисления сплава, содержащего щёлочноземельного металла, при 523 К. Щёлочноземельные металлы в пределах подгруппы закономерно воздействуют на окисляемость Zn0.5Al. При наблюдении от кальция к стронцию, далее к барию несколько возрастает окисления цинкового сплава. Наименьшую скорость окисления относится цинковым сплавам, содержащим кальцием различной концентрации. Промежуточное положение в этом плане занимает цинковые сплавы, содержащие стронцием. Максимальную скорость окисления принадлежат цинковым сплавам, содержащим барием различной концентрации.



**Рисунок 3.20** – Сравнительный график изменения скорости окисления ( $K \cdot 10^4$ ,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ ) цинкового сплава Zn0.5Al от содержания (с, мас.%) щёлочноземельных металлов при температуре 573 К

Результаты, получаемые при упрощенном кинетическом описании, будут мало отличаться от тех, которые найдены выше в предположении обратимости всех стадий. Поскольку один из компонентов твердого продукта полностью образован за счёт диффузии дефектов через слой фазовые составляющие оксидов. Очевидно, все эти дефекты должны (в стационарном состоянии) непрерывно поглощаться, чтобы состав образующейся твердой фазы не сильно отличался от стехиометрического. Поэтому химические системы, в которых

образуются или поглащаются дефекты, различны. Лишь тогда можно надеяться на получение экспериментальных зависимостей, предсказанных теорией, когда положенные в основу их вывода упрощающие предположения не слишком отличаются от действительности. Перечислим основные из них:

- существование лишь одного типа дефектов;
- обратимость стадий;
- наличие единственной определяющей стадии;
- активированная адсорбция;
- перенос электрона через поверхности раздела происходит много быстрее, чем перенос иона; нейтральность диффундирующих частиц;
- отсутствие отслаивания на границе металл/оксид;
- поглощение вакансий на внешней поверхности металла и отсутствие растворимости неметаллического и отсутствие растворимости неметаллического компонента в фазе и в металле.

Препологая, что определяющей является только одна стадия, мы сразу же ограничиваем себя частным случаем, по-видимому, маловероятным. Тем не менее, экспериментально показано, что нередко можно найти относительно широкую область изменения температуры, в которой скорость реакций лимитируется одной стадией диффузии. Трудно сказать, идет ли речь в таких случаях об элементарной стадии или о комбинации нескольких стадий, имеющих близкие значения энергии активации и сходные зависимости скорости от температуры.

При анализе результатов на примере численные значения энергии активации для процесса окисления сплавов систем  $Zn_{0.5}Al-Ca(Sr, Ba)$  с данными, приведённые в работе [21] следует отметить, что:

- эвтектоидный сплав  $Zn_{0.5}Al$  имеет максимальное значение энергии активации процесса окисления при сравнении со сплавами эвтектического  $Zn_5Al$  и промежуточного  $Zn_{55}Al$  типа (таблица 3.8);
- щёлочноземельные металлы в диапазоне 0.005-0.5% несколько разнообразно повышают окисляемость гальфановых  $Zn-Al$  сплавов [21];

- кальций и стронций в количествах 0.01-0.1 мас.% способствуют уменьшению окисляемости Zn0.5Al, а барий при различной концентрации увеличивает его окисляемость (рисунок 3.20);

- с ростом легирующих добавок щёлочноземельных металлов в базовых цинково-алюминиевых сплавах наблюдается как снижения, так и повышения энергии активации базовых сплавов в зависимости от соединения цинка и алюминия (таблица 3.8).

**Таблица 3.8** – Сравнение полученных данных по величине энергии активации окисления сплавов Zn0.5Al, Zn5Al [21] и Zn55Al [21] от содержания щёлочноземельных металлов

Температура окисления, К	Легирующий компонент сплавов	Эффективная энергия активации, кДж/моль					
		Содержание добавки, мас.%					
		-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
523 573 623	Zn0.5Al (1)	168.4	-	-	-	-	-
	(1) – Ca	-	186.1	184.0	180.4	174.9	171.5
	(1) – Sr	-	173.8	177.2	182.5	159.1	147.7
	(1) – Ba	-	160.5	158.2	153.0	149.6	146.1
523 573 623	Zn5Al (2) [21]	128.4	-	-	-	-	-
	(2) – Ca	-	72.2	63.2	36.5	29.0	-
	(2) – Sr	-	74.6	64.8	39.8	31.5	-
	(2) – Ba	-	70.6	61.2	34.8	28.2	-
523 573 623	Zn55Al (3) [21]	154.4	-	-	-	-	-
	(3) – Ca	-	112.3	92.3	77.8	60.2	-
	(3) – Sr	-	118.4	102.5	82.9	65.5	-
	(3) – Ba	-	108.4	91.2	76.0	59.4	-

В рамках рассмотренных допущений получены значения для экспериментально наблюдаемых энергий активации, собранные в таблицах 3.2, 3.3 и 3.5. При этом утверждается, что эксперимент действительно дает

аррениусовскую зависимость. Напомним, что для этого необходимо, во-первых, чтобы кинетические кривые «степень превращения – время» переходили друг в друга при аффинном преобразовании, и, во-вторых, чтобы логарифм аффинного отношения изменялся линейно в зависимости от разности обратных температур, соответствующих различным кривым изотермического превращения, из которых одна взята за исходную (рисунки 3.4, 3.10, 3.16).

Если предположить, что скорость диффузии в сплавах очень велика, и пренебречь любой возможной взаимной растворимостью образующих оксидов, то получится, что почти на всем интервале концентраций сплавов должна образовываться только отдельные оксиды. Однако в случае ограниченных скоростей диффузии на поверхности сплавов происходит обогащение оксидных плёнок, так что интервал исключительного образования их оксидов сужается.

При анализе кинетических кривых окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$  с щёлочноземельными металлами следует отметить, что легированные сплавы, содержащие щёлочноземельного металла в обсуждаемом интервале концентраций 0.01, 0.1, 0,5 и 1.0% (по массе) Ca, Sr и Ba должны окисляться по сути дела с той же скоростью, что и исходный сплав  $Zn_{0.5}Al$  (рисунки 3.21 и 3.22), а при более высоких их концентрациях надо ожидать образования в оксидном слое смеси оксидов цинка, алюминия и щёлочноземельного металла. Для повышенного интервала концентраций теория не способна предсказать величину скорости окисления. При содержании 0.01÷0.1% щёлочноземельного металла в сплаве  $Zn_{0.5}Al$  (рисунок 3.20) можно заметить изменение наклона кривых зависимости скорости окисления от концентрации для систем  $Zn_{0.5}Al-Ca$  и  $Zn_{0.5}Al-Sr$ . Эти экспериментальные наблюдения согласуются с выводами из теории окисления. Если учесть незначительную неопределенность данных, использовавшихся нами для вычислений, то надо признать хорошее совпадение экспериментальных и теоретических данных случайным, но оно ясно свидетельствует о том, что выдвинутые нами доказательства справедливы в своей основе и должны использоваться при дальнейшем рассмотрении. Из рассмотрения особенностей окисления сплавов сложного состава вытекает, что

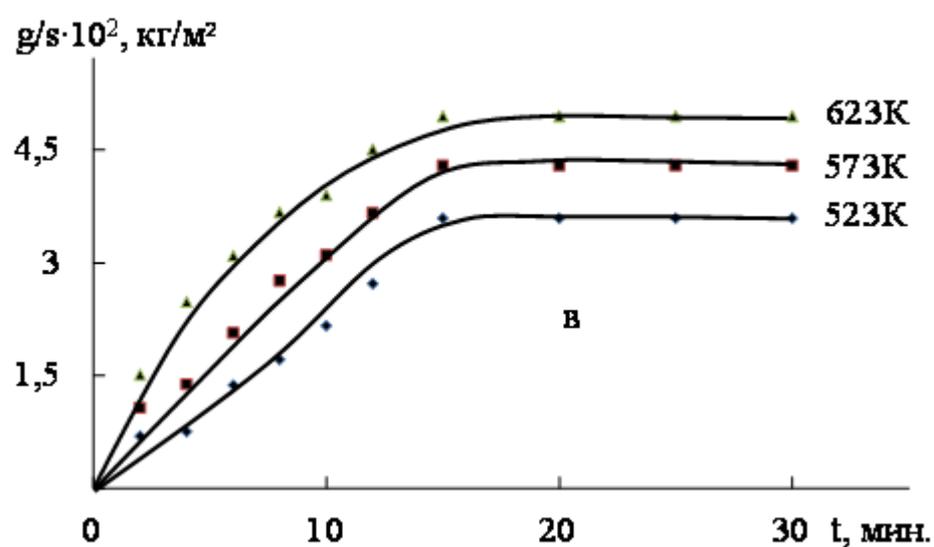
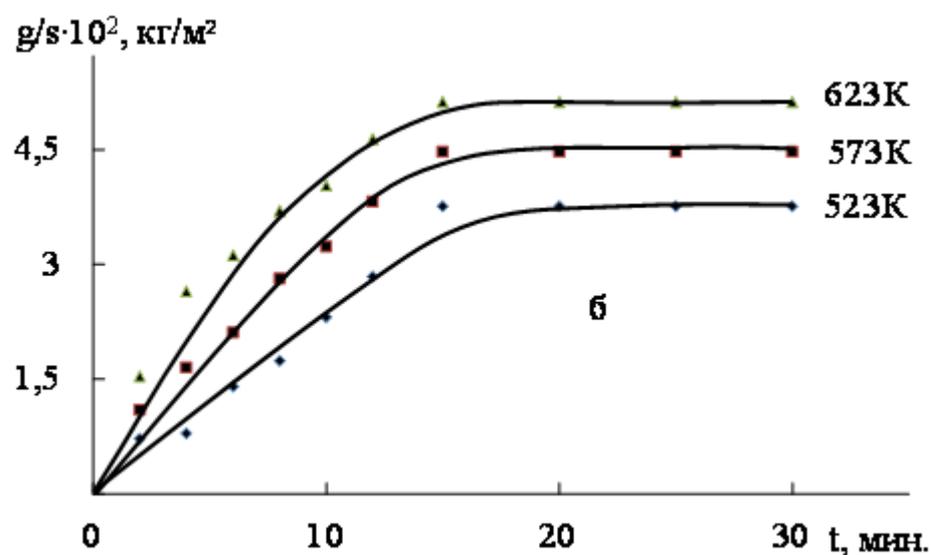
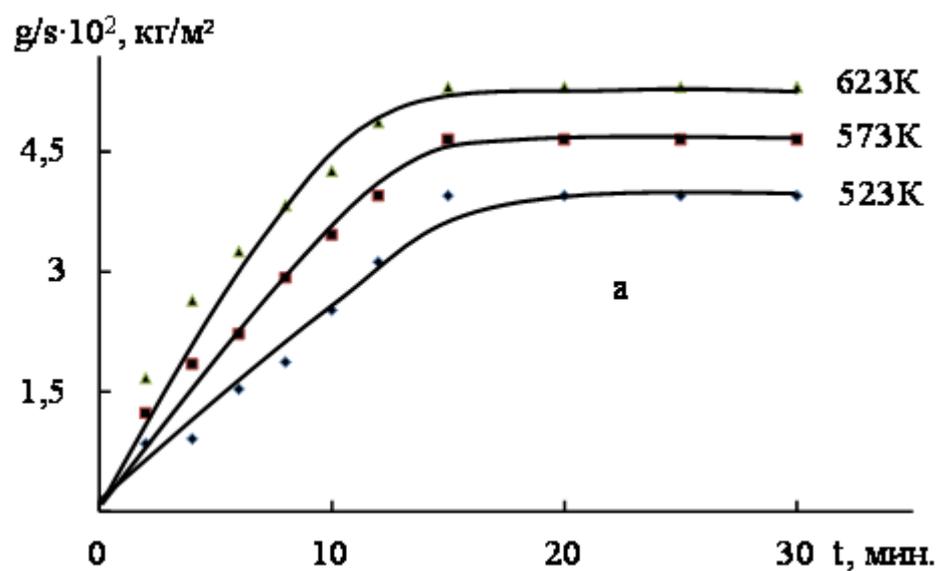
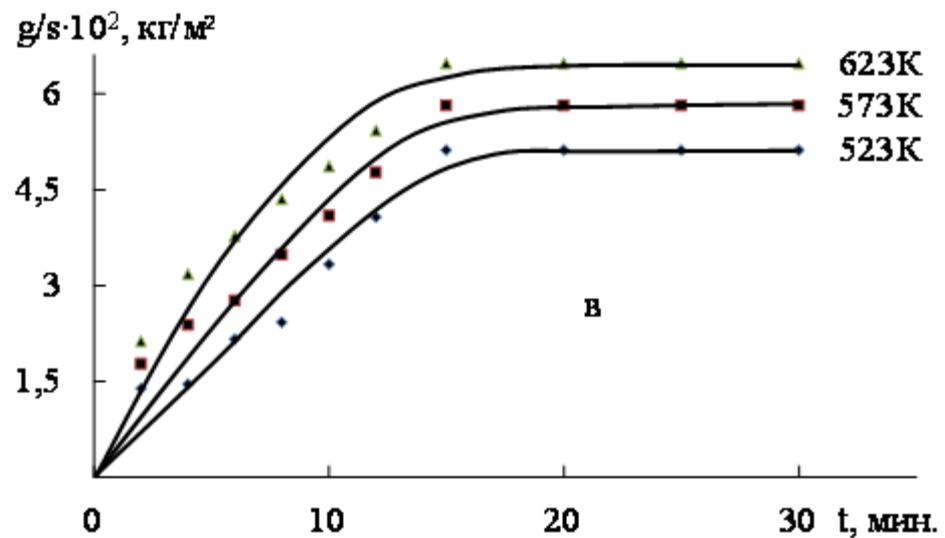
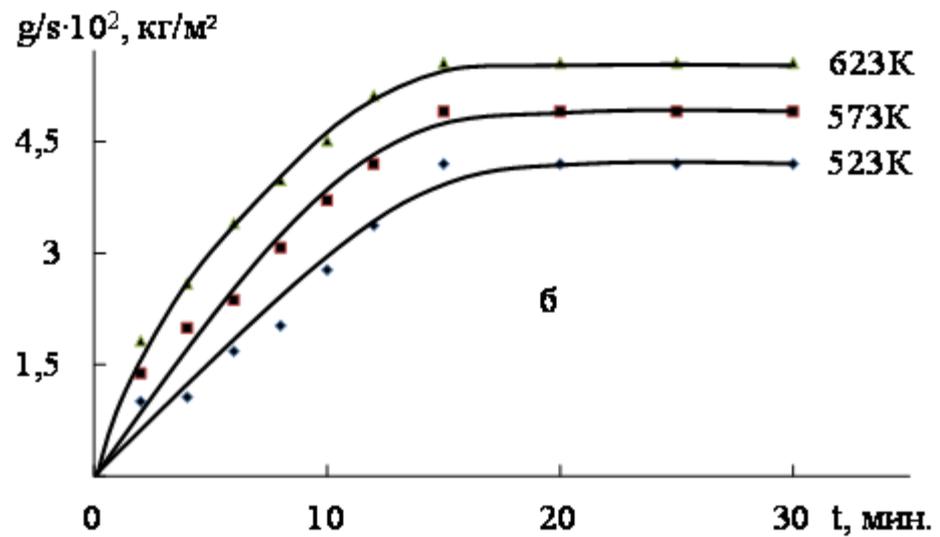
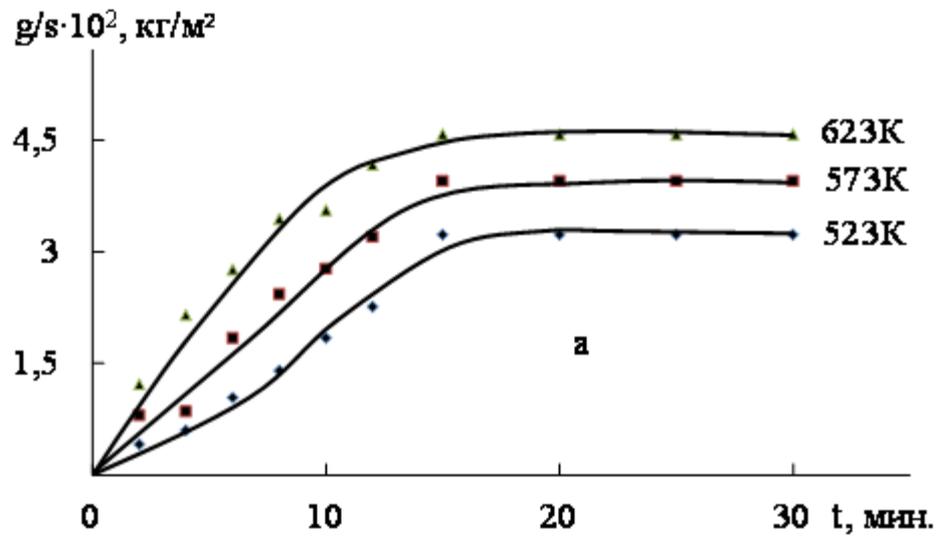


Рисунок 3.21 – Кинетические кривые окисления сплава Zn<sub>0.5</sub>Al (а), содержащего по 0.01% кальция (б) и 0.05% стронция (в)



**Рисунок 3.22** – Кинетические кривые окисления сплава  $Zn_{0.5}Al$ , содержащего по 0.1% кальция (а), 0.5% стронция (б) и 1.0% бария

область концентраций, в которой образуется исходный сплав, существенным образом зависит от разности упругостей диссоциации оксидов сплавообразующих легирующих металлов или от разности свободных энергий формирования ими оксидов.

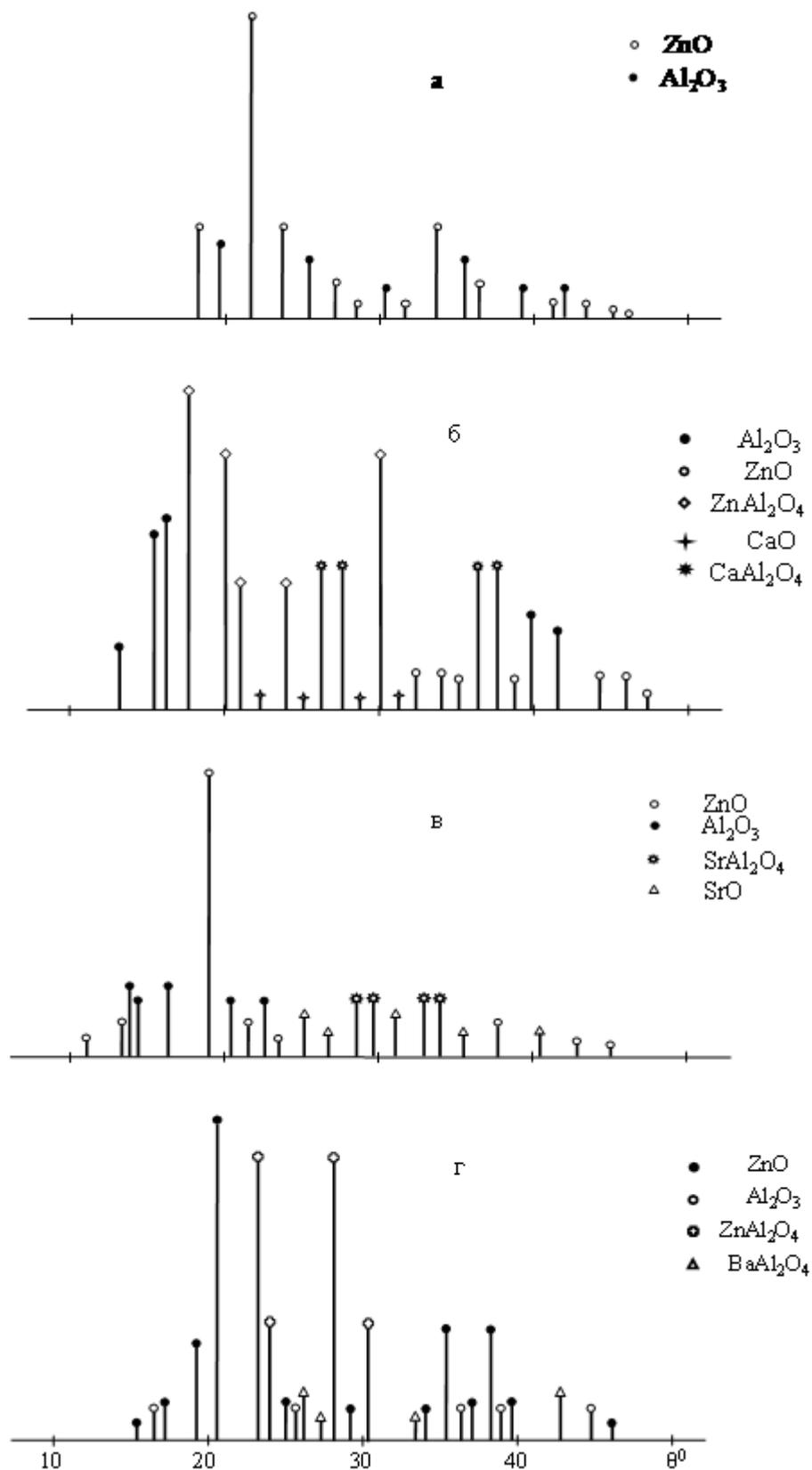
В общем, соображения Вагнера не ограничиваются системами, в которых один компонент обычно не взаимодействует с кислородом, а распространяются и на более общие случаи, приобретая, таким образом, гораздо большее значение. Если бы взаимодиффузия в двойной системе  $Me-Mt$  была бесконечно большой и если предположить, что оксиды металлов  $Me$  и  $Mt$  взаимно не растворимы, то для всякой определенной концентрации сплава должен образовываться, лишь один из двух оксидов. В этом случае должна существовать критическая концентрация, при которой диссоциации  $MeO$  должно равняться диссоциации  $MtO$ ; при концентрациях выше критической должен образовываться один оксид, а при концентрациях ниже критической – другой. Чем больше разность между диссоциации оксидов  $MeO$  и  $MtO$ , тем ближе к стороне  $Mt$  системы расположится критическая концентрация. Следовательно, это простое следствие из термодинамических соображений.

Плотный оксид служит преградой, разделяющей металл и газообразный кислород. Если на поверхности оксида находится достаточное количество кислорода, то скорость окисления при высоких температурах определяется диффузией в твердом состоянии через плотную плёнку, например объемной диффузией, диффузией по границам зерен или короткозамкнутой диффузией. Поскольку диффузионное расстояние увеличивается, ибо толщина оксида растёт, скорость реакции убывает со временем. Плотная плёнка обладает наилучшими защитными свойствами и с практической точки зрения представляет собой самую важную особенность окисления сплавов. Во всех попытках повысить сопротивление сплавов окислению задача сводится к улучшению защитной способности оксидные плёнки. Подобные упрощения редко соответствуют действительности. В пленках могут возникать сжимающие напряжения, величина которых возрастает по мере течения

окислительного процесса; затем пленки могут растрескаться и утратить свою защитную способность.

Теория Вагнера можно применить к плотной плёнке, сформированной при окислительного процесса. Объемная диффузия реагирующих ионов или перенос электронов через растущую плёнку определяет скорость всей окислительного процесса. Считается, что электроны и ионы мигрируют независимо друг от друга, поскольку диффузия через оксидную плёнку определяет скорость окисления в целом. Скорость роста при подобной трактовке определяется градиентами и скоростями диффузии компонентов. Эти механизмы приводят к гиперболическому окислению. Если имелась возможность сравнить экспериментальные результаты с теоретическими значениями константы скорости гиперболического окисления в тех случаях, когда механизмы роста оксидов хорошо известны, то обычно обнаруживалось их хорошее соответствие. Это подтверждает правильность предпосылок, лежащих в основе теории Вагнера. Однако значение теории состоит не в том, что она позволяет вычислять скорости окисления, поскольку их гораздо проще измерить непосредственно. Ценность теории заключается в том, что она дает фундаментальное объяснение механизма высокотемпературного окисления и, таким образом, является теоретической основой изменения скоростей окисления и возможности повышения сопротивления сплавов окислению.

Окисление твёрдых металлических сплавов сопровождается некоторым ростом защитной плёнки, создающиеся на поверхности. В окислительном процессе происходит перемещения металлического сплава и ионов кислорода в противоположащих направлениях поверхностей раздела фаз:  $Me \rightarrow$  оксид; оксид  $\rightarrow$  газовая фаза. В данном случае, при окислительного процесса  $Zn_{0.5}Al$  с щёлочноземельными металлами выборочного состава происходит образование продуктов реакций, состоящие из смеси их оксидов  $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $ZnAl_2O_4$ ,  $CaAl_2O_4$ ,  $SrAl_2O_4$  и  $BaAl_2O_4$  (рисунок 3.23). При окислении других составов сплавов, кроме указанных оксидов также образуется  $BaO$  (рисунок 3.18).



**Рисунок 3.23** – Штрихрентгенограмма продуктов окисления цинкового сплава  $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$  (а), содержащего по 0.01 мас.% кальций (б), стронций (в) и барий (г)

## **ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn0.5Al, ЛЕГИРОВАННОГО ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ, В РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

### **4.1. Влияние добавок кальция на анодное поведение сплава Zn0.5Al, в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH [3, 9-A]**

Улучшения качества коррозионной стойкости сплава Zn0.5Al (в качестве защитного слоя) путем его легирования с кальцием остается не изученным, что по актуальности считается оправданным с научной точки зрения. Отсюда, невозможно определить различные механизмы действия легирующих добавок кальция на анодную стойкость сплава Zn0.5Al. Для того, чтобы определить возникающие причины электрохимической коррозии необходимо провести экспериментальных исследований. Следует учитывать, что на поверхности металлического сплава формируется фазовый слой продуктов коррозии. Кроме того, возникающие разности электродных потенциалов в электрохимической ячейке относительно составу электролита и компонентов сплава может показать общую картину протекающих коррозионных процессов.

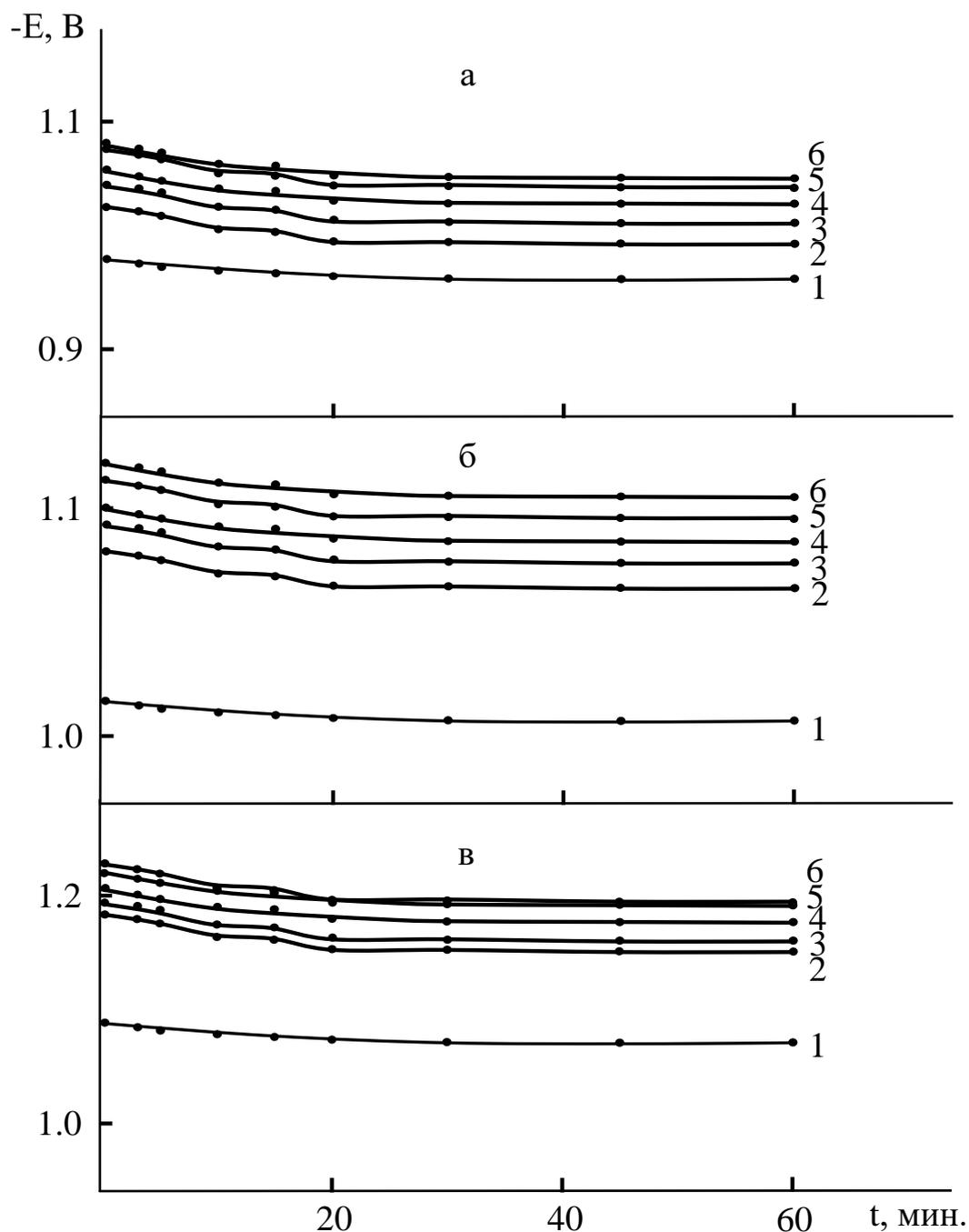
Выбор надежного способа для улучшения коррозионной стойкости исследуемых сплавов как защитных покрытий против электрохимической коррозии основывается на применении потенциостатического метода исследования. В данном случае для исследования процесса анодного растворения сплава Zn0.5Al с различным содержанием кальция использовали режим потенциодинамической развёртки со скоростью 2мВ/с. Результаты выполненного исследования обобщены в приведённых ниже таблицах 4.1-4.5 и рисунках 4.1-4.3.

Установленные значения стационарного потенциала свободной коррозии в результате коррозионного исследования для образцов сплава с кальцием получали в концентрированном кислом, нейтральном и щелочном растворах. При этом наблюдалось, как протекает процесс свободной коррозии сплавов при отсутствии внешнего электрического тока в цепи электрохимической ячейки.

Результаты наблюдения исследуемого процесса показывают, что при выдержке образцов сплавов до 30-40 мин в концентрированном кислом, нейтральном и щелочном растворах происходит смещение исследуемых потенциалов в область положительных значений. Полученные значения потенциала при наблюдении исследуемого процесса до 1 часа для всех образцов сплавов остаётся неизменной (таблицы 4.1, 4.2, рис.4.1).

**Таблица 4.1** – Изменения потенциала  $E_{св.кор.}$  сплавов Zn0.5Al-Ca во времени

Среда HCl, н.	Добавки Ca в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	50	60
0.001	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	1.090	1.090	1.089	1.087	1.084	1.083	1.083	1.083
	0.05	1.101	1.100	1.099	1.096	1.092	1.090	1.090	1.090
	0.1	1.116	1.116	1.114	1.110	1.107	1.106	1.106	1.106
	0.5	1.145	1.144	1.142	1.138	1.131	1.128	1.128	1.128
	1.0	1.167	1.165	1.164	1.161	1.155	1.150	1.150	1.150
0.01	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	1.165	1.164	1.163	1.161	1.159	1.159	1.159	1.159
	0.05	1.183	1.183	1.181	1.178	1.175	1.174	1.174	1.174
	0.1	1.211	1.210	1.207	1.203	1.199	1.197	1.197	1.197
	0.5	1.239	1.237	1.233	1.228	1.223	1.219	1.219	1.219
	1.0	1.255	1.252	1.247	1.241	1.235	1.231	1.231	1.231
0.1	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.266	1.266	1.265	1.264	1.262	1.261	1.261	1.261
	0.05	1.276	1.275	1.274	1.272	1.269	1.266	1.266	1.266
	0.1	1.294	1.293	1.291	1.288	1.284	1.280	1.280	1.280
	0.5	1.315	1.313	1.310	1.306	1.301	1.296	1.296	1.296
	1.0	1.319	1.318	1.317	1.312	1.306	1.300	1.300	1.300



**Рисунок 4.1** – Влияние легирующих добавок (0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6) мас.%) кальция на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кор.}}$ , В) сплава  $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$  во времени выдержки в нейтральной среде 0.03% (а); 0.3% (б) и 3%-ного (в)  $\text{NaCl}$

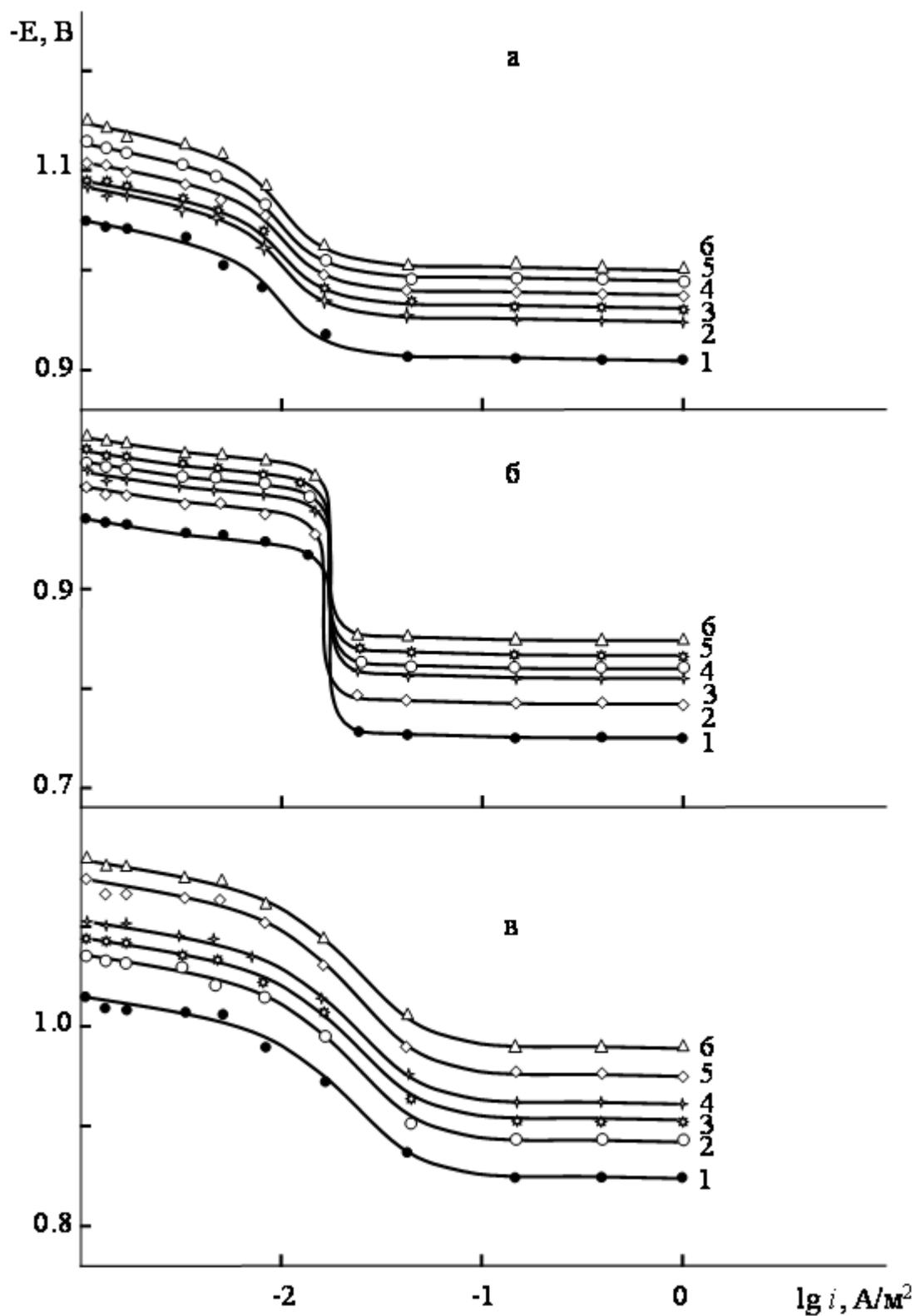
Результаты наблюдения анодного растворения показывают, что добавление кальция различной концентрации в базовом сплаве приводит к некоторому смещению бестокового потенциала свободной коррозии в сторону отрицательных значений. Наиболее отрицательные сдвиги бестокового

потенциала свободной коррозии наблюдается в более концентрированные растворы HCl, NaCl и NaOH. Значений бестоковых потенциалов свободной коррозии исследуемых образцов сплавов во времени их выдержки (30÷60 мин) в концентрированном кислот, нейтральном и щелочном растворах остаётся неизменным. Это связано с формированием на поверхности образцов сплавов защитные окисные плёнки из продуктов коррозии (таблицы 4.1, 4.2 и рисунок 4.1).

**Таблица 4.2** – Изменения потенциала  $E_{св.кор.}$  сплавов Zn0.5Al-Ca во времени

Среда NaOH, н.	Добавки Са в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	40	50	60
0.001	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.067	1.067	1.067	1.062	1.060	1.059	1.059	1.059
	0.05	1.086	1.086	1.085	1.081	1.078	1.077	1.077	1.077
	0.1	1.013	1.012	1.010	1.006	1.002	1.002	1.002	1.002
	0.5	1.043	1.042	1.140	1.137	1.132	1.131	1.131	1.131
	1.0	1.067	1.065	1.164	1.162	1.156	1.154	1.154	1.154
0.01	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	1.102	1.101	1.100	1.099	1.094	1.094	1.094	1.094
	0.05	1.127	1.127	1.126	1.124	1.120	1.119	1.119	1.119
	0.1	1.142	1.140	1.140	1.337	1.334	1.133	1.133	1.133
	0.5	1.168	1.168	1.166	1.162	1.160	1.160	1.160	1.160
	1.0	1.200	1.199	1.198	1.193	1.192	1.191	1.191	1.191
0.1	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	1.262	1.262	1.262	1.257	1.256	1.255	1.255	1.255
	0.05	1.268	1.268	1.267	1.263	1.261	1.261	1.261	1.261
	0.1	1.293	1.292	1.290	1.287	1.284	1.282	1.282	1.282
	0.5	1.327	1.326	1.323	1.321	1.317	1.314	1.314	1.314
	1.0	1.332	1.330	1.328	1.327	1.322	1.321	1.321	1.321

В рамках выполненного эксперимента по коррозионно-электрохимическому поведению образцов из Zn0.5Al с металлического кальция потенциостатическим методом в кислых, нейтральных и щелочных растворах в потенциодинамическом режиме (2 мВ/сек) получены анодные поляризационные кривые. Изучено влияние легирующих добавок кальция и pH среды на анодные характеристики сплава Zn0.5Al. На примере цинкового сплава, легированного кальцием, в различных количествах, представленные на рисунке 4.2 показано, что в 0.001н. (pH=3, HCl), 0.03% (pH=7, NaCl) и 0.001н. (pH=10, NaOH) электролитах, сплавы несмотря от состава соотношении межкомпонентов проявляют активность в коррозионном поведении. Активное анодное растворение наблюдается впервые минуты исследования погружением образцы сплава в тестовых электролитах. Сдвиг потенциала в направлении отрицательных значений изменяет поляризационный ход анодных кривых. Наибольшую коррозионно-электрохимическую активность сплавы проявляют в кислом и щелочном электролите в присутствии хлорид и гидроксид-ионов. Дальнейшая поляризация сплавов приводит к иницированию анодного процесса. Общими для анодных кривых являются участки растворения, пассивные участки и площадки предельного тока. Наименьшее токи коррозии ( $i_{кор.}$ ) имеет образец состава Zn0.5Al+0.01Ca, критический токи растворения находится в области отрицательного потенциала  $E_{кор.}=1.001В$  аналогичному потенциалу  $E_{св.кор.}=0.995В$ . На поверхности легированного кальцием сплава возможны конкурирующие процессы формирования поверхностных оксидов – продуктов коррозии, поскольку, легированные сплавы соответствуют защитным покрытиям категории, которое легко вступают в реакции с кислородом воздуха. Кроме того, анодная стойкость и протекторной защиты исследованных литых сплавов существенно зависит от структурного характера модифицирующих фаз, значительно изменяющие их стойкость к коррозии.



**Рисунок 4.2** – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn<sub>0.5</sub>Al (1), содержащего кальция, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в средах электролитов 0.001н. HCl (а), 0.03% NaCl (б) и 0.001н. NaOH (в)

Экспериментальные результаты электрохимического исследования сплава Zn0.5Al с кальцием в электролитах (0.001, 0.01, 0.1н.) NaOH, (0.03, 0.3, 3%) NaCl и (0.001, 0.01, 0.1н.) HCl обобщены в таблицах 4.3-4.5. Все коррозионно-электрохимические потенциалы образцов сплавов сняты относительно хлоридсеребряного (ХСЭ) электрода сравнения.

**Таблица 4.3** – Влияние добавок кальция на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах HCl

Среда HCl, н.	Добавки Са в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.001	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	1.083	1.087	0.964	0.968	0.044	0.54
	0.05	1.090	1.090	0.970	0.977	0.045	0.55
	0.1	1.106	1.108	0.985	0.991	0.047	0.57
	0.5	1.128	1.137	0.993	0.998	0.051	0.62
	1.0	1.150	1.159	1.002	1.008	0.054	0.66
0.01	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	1.183	1.165	1.036	1.046	0.050	0.61
	0.05	1.198	1.187	1.042	1.051	0.052	0.63
	0.1	1.221	1.225	1.053	1.058	0.055	0.67
	0.5	1.244	1.256	1.064	1.082	0.061	0.74
	1.0	1.267	1.277	1.080	1.090	0.062	0.75
0.1	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	1.285	1.291	1.087	1.093	0.058	0.71
	0.05	1.290	1.295	1.091	1.098	0.059	0.72
	0.1	1.304	1.310	1.105	1.111	0.063	0.77
	0.5	1.320	1.331	1.112	1.124	0.068	0.83
	1.0	1.332	1.345	1.120	1.135	0.070	0.85

**Таблица 4.4** – Влияние добавок кальция на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах NaCl

Среда NaCl, мас.%	Добавки Са в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.03	0.0	0.960	0.968	0.745	0.759	0.037	0.45
	0.01	0.995	1.001	0.782	0.804	0.015	0.18
	0.05	1.011	1.020	0.810	0.822	0.016	0.20
	0.1	1.029	1.034	0.820	0.828	0.017	0.21
	0.5	1.042	1.047	0.832	0.842	0.033	0.40
	1.0	1.048	1.056	0.848	0.853	0.035	0.43
0.3	0.0	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	1.064	1.070	0.820	0.834	0.019	0.23
	0.05	1.076	1.083	0.824	0.841	0.021	0.25
	0.1	1.085	1.088	0.839	0.847	0.023	0.28
	0.5	1.096	1.003	0.853	0.862	0.048	0.58
	1.0	1.104	1.111	0.872	0.881	0.051	0.62
3.0	0.0	1.070	1.086	0.779	0.794	0.055	0.67
	0.01	1.153	1.166	0.863	0.869	0.022	0.26
	0.05	1.160	1.170	0.872	0.885	0.025	0.30
	0.1	1.178	1.185	0.885	0.896	0.029	0.35
	0.5	1.190	1.198	0.904	0.915	0.052	0.63
	1.0	1.193	1.202	0.918	0.923	0.056	0.67

Сдвиг электродных потенциалов происходит в сторону отрицательных значений при содержании в сплаве Zn0.5Al кальцием различной концентрации, в различных растворах электролитов, в зависимости от pH коррозионной среды. С ростом концентрации кальция (до 1.0 мас.%) в составе цинкового сплава наблюдается динамическое смещение коррозионно-электрохимических потенциалов образцов сплавов в отрицательную область (таблицы 4.3-4.5).

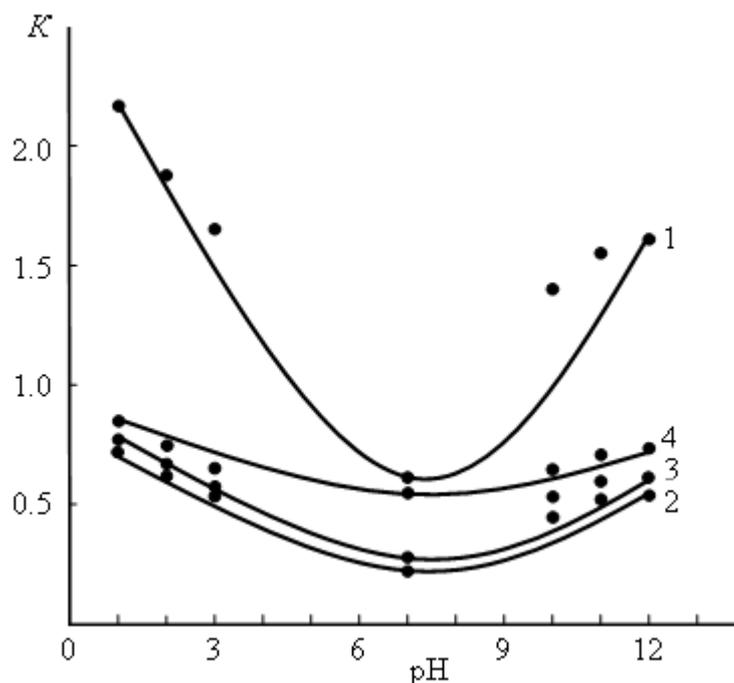
**Таблица 4.5** – Влияние добавок кальция на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах NaOH

Среда NaOH	Добавки Са в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.001н	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	1.059	1.070	0.888	0.905	0.038	0.46
	0.05	1.077	1.091	0.912	0.924	0.040	0.48
	0.1	1.002	1.007	0.927	0.932	0.044	0.53
	0.5	1.131	1.152	0.959	0.972	0.049	0.60
	1.0	1.154	1.171	0.980	0.995	0.053	0.65
0.01н	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	1.094	1.096	0.928	0.933	0.043	0.52
	0.05	1.119	1.131	0.948	0.963	0.045	0.55
	0.1	1.133	1.159	0.989	0.998	0.049	0.60
	0.5	1.160	1.173	1.067	1.083	0.054	0.66
	1.0	1.191	1.195	1.093	1.099	0.058	0.71
0.1н	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	1.255	1.258	0.975	0.977	0.044	0.53
	0.05	1.261	1.262	1.022	1.037	0.046	0.56
	0.1	1.282	1.289	1.054	1.063	0.050	0.61
	0.5	1.314	1.317	1.134	1.151	0.055	0.67
	1.0	1.321	1.325	1.158	1.175	0.061	0.74

Исходя из результатов экспериментальных исследований приведённых в таблицах 4.3-4.5 при сравнении установленных потенциалов электрохимической коррозии, в частности значений E<sub>св.кор.</sub> и E<sub>п.о.</sub>, где в итоге определяют питтингостойкости ( $\Delta E_{п.о.}$ ) испытуемых образцов сплавов, можно оценить степени их анодной устойчивости и протекторной защиты против питтинговой коррозии. Об этом свидетельствует полученных значений скорости коррозии относительно малая плотность поляризующего тока

коррозии образцов сплавов с участием кальция. Например, значения плотности тока коррозии для сплава, содержащего 0.01 мас.% кальция составляет  $0.022 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$  в то время наблюдаемая величина для сплава Zn0.5Al равняется  $0.055 \cdot 10^2 \text{ A/m}^2$ , соответственно в среде 3%-ного NaCl.

В зависимости от кислого, нейтрального и щелочного характера среды построен график зависимости скорости коррозии для испытываемых образцов сплавов Zn0.5Al-Ca от pH коррозионной среды. Выборочно, примером на рисунке 4.3 представлены изменения скорости коррозии от pH среды для определённого состава сплавов подвергающихся коррозии в электролитах HCl, NaCl и NaOH. Видно, что сплавы, содержащие кальция стойкие в более агрессивных кислых и щелочных средах, чем сплав Zn0.5Al. Показано, что в широком интервале pH среды равное  $3 \div 10$  наиболее устойчивые составы сплавов к электрохимической коррозии считаются легированным 0.01-0.1% кальцием сплавы. Поскольку, скорость электрохимической коррозии в этих сплавах снижается в 2–3 раза, чем у исходного цинкового сплава (рисунок 4.3).



**Рисунок 4.3** – Зависимость скорости электрохимической коррозии

$K \cdot 10^3$  ( $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ ) сплава Zn0.5Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) кальция от pH среды

## **4.2. Влияние добавок стронция на анодное поведение сплава Zn<sub>0.5</sub>Al, в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH [7-А]**

Механизм протекания коррозионных процессов в большинстве случаев обуславливается электрохимически. Поэтому для испытания коррозионных процессов главным образом используют электрохимические методы. В частности, потенциостатические методы испытания преимущественно находят возрастающее применение в коррозионных исследованиях и электрохимической защите деталей, эксплуатируемых в хлорид- и гидроксидсодержащих средах.

Потенциостатическое исследование процесса анодного растворения сплава Zn<sub>0.5</sub>Al с добавками стронция проводили в потенциодинамическом режиме (2 мВ/сек) на приборе потенциостат. Для измерения потенциалов электрохимической коррозии сплавов использовали хлоридсеребряный электрод (ХСЭ) сравнения, а как вспомогательного – платиновый электрод (ВПЭ). В качестве коррозионно-активной среды применили электролиты (0.001, 0.01, 0.1н.) NaOH, (0.03, 0.3, 3%) NaCl и (0.001, 0.01, 0.1н.) HCl.

Установившееся значение стационарного потенциала в результате свободной коррозии образцов сплавов без наложения в электрохимической цепи внешнего тока позволяет оценить причины взаимодействия сплава-электрода со средой и установить вероятности протекания коррозионных процессов в различных условиях. В данном случае временная фиксация изменение потенциалов всех составов сплавов регистрировалось до 1 часа. Сдвиг потенциала свободной коррозии для всех образцов сплавов происходит в сторону положительных значений с последующим их смещением к оси абсцисс. Такое явление наблюдается при изменении состава коррозионной среды и концентрации стронция в базовом сплаве. Прекращение роста к возрастанию сдвига потенциалов свободной коррозии в сторону положительных значений происходит в результате достижения неизменного значения потенциала во времени выдержки образцов сплавов в кислых (35

мин), нейтральных (30 мин) и щелочных (40 мин) средах (таблицы 4.6-4.8). Явное отличие значений потенциалов заметно при возрастании концентрации раствора HCl. При повышенной концентрации сильного электролита наблюдается отрицательный эффект анодного поведения образцов сплава. Пассивное состояние образцов исследуемых сплавов связано с образованием на их поверхности защитные покровные плёнки.

**Таблица 4.6** – Изменения потенциала  $E_{св.кор.}$  сплавов Zn0.5Al-Sr во времени

Среда HCl, н.	Добавки Sr в сплаве, мас. %	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	50	60
0.001	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	1.105	1.105	1.104	1.101	1.099	1.098	1.098	1.098
	0.05	1.116	1.115	1.114	1.110	1.107	1.105	1.105	1.105
	0.1	1.133	1.132	1.130	1.128	1.124	1.121	1.121	1.121
	0.5	1.157	1.156	1.154	1.152	1.147	1.143	1.143	1.143
	1.0	1.177	1.177	1.176	1.176	1.170	1.166	1.166	1.166
0.01	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	1.189	1.189	1.189	1.186	1.184	1.183	1.183	1.183
	0.05	1.208	1.208	1.207	1.203	1.200	1.198	1.198	1.198
	0.1	1.234	1.233	1.232	1.227	1.223	1.221	1.221	1.221
	0.5	1.261	1.259	1.257	1.251	1.246	1.243	1.243	1.243
	1.0	1.274	1.273	1.271	1.265	1.259	1.255	1.255	1.255
0.1	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.304	1.303	1.302	1.299	1.297	1.296	1.296	1.296
	0.05	1.311	1.311	1.310	1.306	1.303	1.301	1.301	1.301
	0.1	1.330	1.329	1.327	1.322	1.318	1.315	1.315	1.315
	0.5	1.350	1.349	1.348	1.341	1.335	1.331	1.331	1.331
	1.0	1.358	1.357	1.355	1.347	1.340	1.335	1.335	1.335

**Таблица 4.7** – Изменения потенциала  $E_{св.кор.}$  сплавов Zn0.5Al-Sr во времени

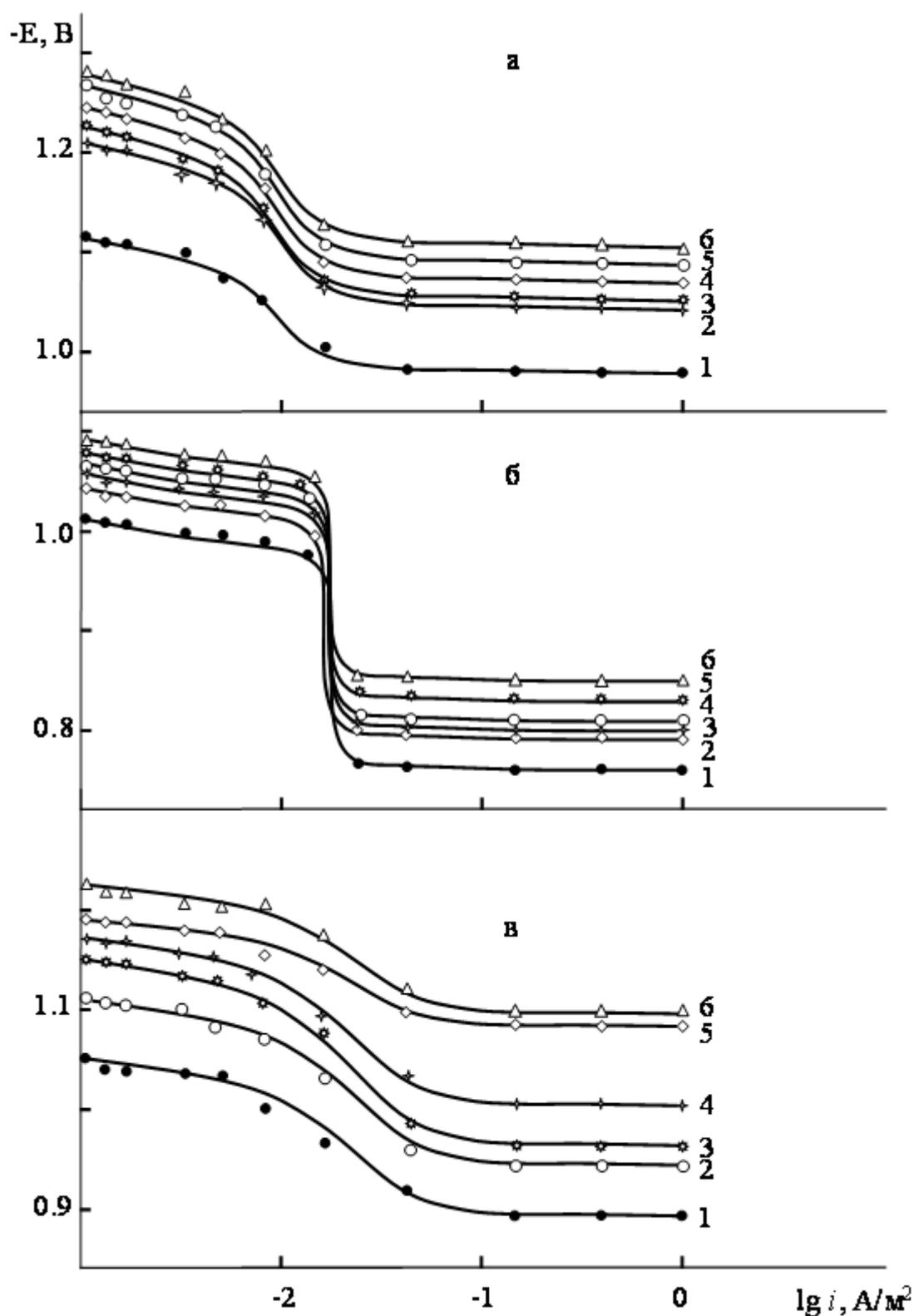
Среда NaCl, мас.%	Добавки Sr в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30	45	60
0.03	0.0	0.978	0.977	0.976	0.974	0.967	0.960	0.960	0.960
	0.01	1.017	1.015	1.014	1.011	0.991	0.980	0.980	0.980
	0.05	1.022	1.022	1.023	1.021	1.012	0.996	0.996	0.996
	0.1	1.037	1.036	1.035	1.027	1.018	1.000	1.000	1.000
	0.5	1.057	1.055	1.053	1.048	1.041	1.027	1.027	1.027
	1.0	1.072	1.071	1.070	1.062	1.051	1.033	1.033	1.033
0.3	0.0	1.035	1.034	1.033	1.031	1.023	1.007	1.007	1.007
	0.01	1.078	1.077	1.075	1.062	1.054	1.040	1.040	1.040
	0.05	1.086	1.085	1.084	1.078	1.069	1.052	1.052	1.052
	0.1	1.103	1.102	1.100	1.093	1.086	1.061	1.061	1.061
	0.5	1.126	1.125	1.123	1.114	1.094	1.072	1.072	1.072
	1.0	1.111	1.109	1.109	1.105	1.101	1.079	1.079	1.079
3.0	0.0	1.119	1.118	1.116	1.108	1.092	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.150	1.148	1.148	1.142	1.134	1.118	1.118	1.118
	0.05	1.166	1.166	1.164	1.158	1.148	1.125	1.125	1.125
	0.1	1.182	1.181	1.180	1.172	1.165	1.143	1.143	1.143
	0.5	1.199	1.198	1.198	1.192	1.183	1.159	1.159	1.159
	1.0	1.203	1.203	1.201	1.197	1.189	1.168	1.168	1.168

По мере возрастания состава коррозионной среды и концентрации стронция наблюдается некоторые сдвиги потенциала в отрицательную область значений. В случае сравнения скорости коррозии наименьшие сдвиги потенциала приходится малолегированным стронцием сплавам. Чем больше растёт концентрации коррозионной среды, тем больше потенциал свободной коррозии становится отрицательным (таблицы 4.6-4.8).

**Таблица 4.8** – Изменения потенциала  $E_{св.кор.}$  сплавов Zn0.5Al-Sr во времени

Среда NaOH, н.	Добавки Sr в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	40	50	60
0.001	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.083	1.083	1.082	1.080	1.077	1.075	1.075	1.075
	0.05	1.103	1.102	1.102	1.099	1.095	1.093	1.093	1.093
	0.1	1.031	1.030	1.028	1.025	1.021	1.018	1.018	1.018
	0.5	1.064	1.063	1.160	1.156	1.151	1.147	1.147	1.147
	1.0	1.188	1.186	1.184	1.180	1.175	1.170	1.170	1.170
0.01	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	1.118	1.117	1.116	1.115	1.113	1.110	1.110	1.110
	0.05	1.143	1.143	1.142	1.140	1.137	1.135	1.135	1.135
	0.1	1.163	1.163	1.161	1.158	1.152	1.149	1.149	1.149
	0.5	1.187	1.186	1.185	1.184	1.181	1.176	1.176	1.176
	1.0	1.121	1.220	1.218	1.216	1.212	1.207	1.207	1.207
0.1	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	1.282	1.282	1.281	1.279	1.275	1.274	1.274	1.274
	0.05	1.286	1.285	1.284	1.282	1.280	1.280	1.280	1.280
	0.1	1.314	1.313	1.311	1.308	1.303	1.301	1.301	1.301
	0.5	1.345	1.344	1.343	1.342	1.339	1.333	1.333	1.333
	1.0	1.352	1.352	1.350	1.348	1.345	1.340	1.340	1.340

Анодные кривые легированного стронцием сплава Zn0.5Al, снятые потенциостатическим методом (в режиме 2 мВ/сек), выборочно представлены на рисунке 4.4 в зависимости от состава коррозионной среды. При исследовании образцов исследуемых сплавов в кислой (0.01н. HCl), нейтральной (0.3% NaCl) и щелочной (0.01н. NaOH) среде наблюдается наиболее активная растворимость.



**Рисунок 4.4** – Анодные кривых поляризации (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn<sub>0.5</sub>Al (1), содержащего стронция, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в средах электролитов 0.01н. HCl (а), 0.3% NaCl (б) и 0.01н. NaOH (в)

Изучением поведения сплава Zn0.5Al со стронцием в различных коррозионно-активных растворах электролитов соляной кислоты (0.1, 0.01, 0.001н.), хлорида натрия (0.03, 0.3, 3.0 мас.%) и гидроксида натрия (0.001, 0.01, 0.1н.) показано отрицательное смещение потенциалов  $E_{св.кор.}$ ,  $E_{кор.}$ ,  $E_{п.о.}$  и  $E_{реп.}$  в сторону отрицательных значений. Скорость коррозии существенно уменьшается при легировании сплава Zn0.5Al со стронцием в количествах 0.01÷0.1% (таблицы 4.9-4.11).

**Таблица 4.9** – Влияние добавок стронция на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах HCl

Среда HCl, н.	Добавки Sr 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 <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.001	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	1.099	1.100	0.972	0.988	0.048	0.58
	0.05	1.107	1.110	0.988	1.000	0.049	0.60
	0.1	1.123	1.128	0.997	1.008	0.052	0.63
	0.5	1.145	1.156	1.010	1.022	0.056	0.68
	1.0	1.166	1.171	1.024	1.038	0.059	0.72
0.01	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	1.205	1.210	1.045	1.056	0.053	0.65
	0.05	1.221	1.227	1.059	1.061	0.055	0.67
	0.1	1.239	1.245	1.071	1.088	0.059	0.72
	0.5	1.258	1.267	1.092	1.102	0.064	0.78
	1.0	1.277	1.280	1.105	1.111	0.067	0.82
0.1	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	1.301	1.312	1.102	1.114	0.061	0.74
	0.05	1.315	1.325	1.115	1.123	0.064	0.78
	0.1	1.324	1.330	1.128	1.138	0.071	0.86
	0.5	1.342	1.348	1.140	1.154	0.073	0.89
	1.0	1.350	1.355	1.158	1.169	0.077	0.92

**Таблица 4.10** – Влияние добавок стронция на анодные характеристики сплава Zn<sub>0.5</sub>Al, в растворах NaCl

Среда NaCl, мас.%	Добавки Sr в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.03	0.0	0.960	0.968	0.700	0.709	0.037	0.45
	0.01	0.980	0.986	0.717	0.729	0.019	0.23
	0.05	0.996	1.005	0.725	0.737	0.021	0.25
	0.1	1.000	1.020	0.750	0.780	0.023	0.28
	0.5	1.027	1.032	0.757	0.787	0.039	0.47
	1.0	1.033	1.041	0.763	0.798	0.041	0.50
0.3	0.0	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	1.040	1.046	0.796	0.817	0.020	0.24
	0.05	1.052	1.059	0.800	0.820	0.022	0.27
	0.1	1.061	1.064	0.815	0.833	0.024	0.29
	0.5	1.072	1.079	0.829	0.848	0.050	0.61
	1.0	1.079	1.087	0.848	0.857	0.053	0.64
3.0	0.0	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.01	1.118	1.131	0.828	0.834	0.025	0.30
	0.05	1.125	1.135	0.835	0.845	0.027	0.33
	0.1	1.143	1.150	0.850	0.861	0.031	0.37
	0.5	1.159	1.163	0.869	0.880	0.055	0.67
	1.0	1.168	1.177	0.883	0.888	0.058	0.71

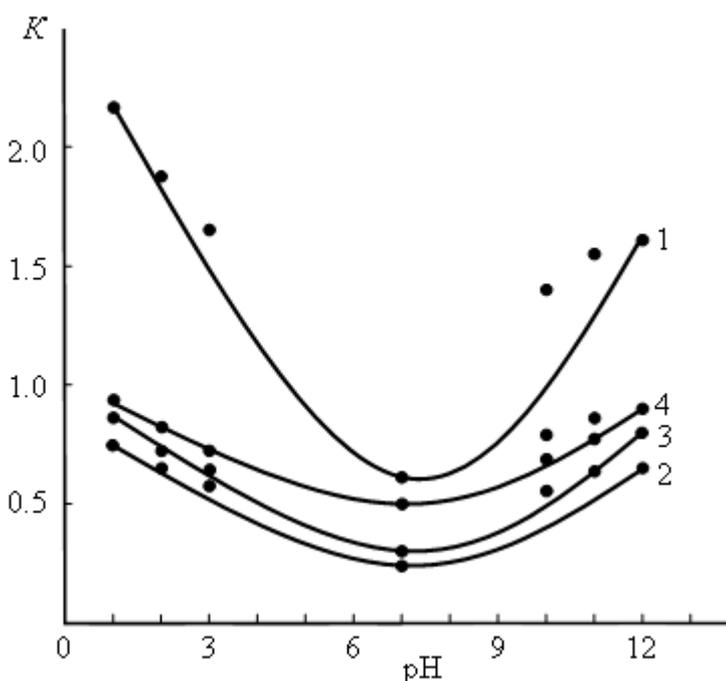
Неблагоприятное воздействия хлорид-ионов сказывается на изменение скорости анодного растворения сплава Zn<sub>0.5</sub>Al при введении в его состав 0.5 и 1.0 мас.% стронция. Об этом свидетельствует повышение значения скорости коррозии испытанных образцов в нейтральной среде. Однако, указанные добавки стронция в кислой и щелочной средах не повышают скорость коррозии

сплавного покрытия. Введение малые добавки (0.01÷0.1 мас.%) стронция в цинковом сплаве Zn0.5Al способствуют некоторому сдвигу коррозионно-электрохимического потенциала в отрицательную область. При этом скорость коррозии образцов сплавов несмотря на воздействие хлорид- и гидроксид-ионов в составе коррозионной среды уменьшается почти в 2-3 раза (таблицы 4.8-4.10).

**Таблица 4.11** – Влияние добавок стронция на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах NaOH

Среда NaOH, н.	Добавки Sr в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/М <sup>2</sup>	г/М <sup>2</sup> · ч
0.001	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	1.075	1.086	0.904	0.921	0.046	0.56
	0.05	1.093	1.097	0.928	0.940	0.048	0.59
	0.1	1.118	1.123	0.943	0.948	0.057	0.69
	0.5	1.147	1.168	0.975	0.988	0.062	0.75
	1.0	1.170	1.187	0.996	1.011	0.065	0.79
0.01	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	1.110	1.112	0.944	0.949	0.051	0.62
	0.05	1.135	1.147	0.964	0.979	0.045	0.55
	0.1	1.149	1.175	1.005	1.014	0.064	0.78
	0.5	1.176	1.189	1.083	1.099	0.069	0.84
	1.0	1.207	1.224	1.099	1.115	0.071	0.86
0.1	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	1.274	1.277	0.994	1.006	0.054	0.65
	0.05	1.280	1.281	1.041	1.056	0.059	0.72
	0.1	1.301	1.308	1.073	1.082	0.066	0.80
	0.5	1.333	1.336	1.153	1.170	0.073	0.89
	1.0	1.340	1.344	1.177	1.194	0.074	0.90

В качестве коррозионно-активной среды применяли электролиты HCl (0.1, 0.01, 0.001н.); NaCl (3, 0.3, 0.03%) и NaOH (0.001, 0.01, 0.1н.) от pH среды 1-3, 7 и 10-12. Максимальное значение скорость коррозионного процесса для базового сплава Zn0.5Al наблюдается в кислой среде, а его минимальное значение принадлежать базовым сплавом в нейтральной среде. Скорость коррозии базового сплава в щелочной среде показывает промежуточное положение. Легирование базового сплава Zn0.5Al с различными концентрациями стронция приводит к улучшению анодной устойчивости базового сплава в наблюдаемых растворах электролитов. Скорость коррозии легированных третьим компонентом сплавов значительно уменьшается, особенно в среде NaCl. Аналогичное изменение скорости коррозии легированных стронцием сплавов происходит в кислой и щелочной среде. Благоприятное влияние стронция отмечается при содержании его концентрации 0.01-0.1% в исходном сплаве. Скорость коррозии указанных составов сплавов снижается вблизи 2-3 раза, соответственно при pH = 3÷10 (рисунок 4.5).



**Рисунок 4.5** – Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^3$  (г/м<sup>2</sup>·ч) сплава Zn0.5Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) стронция от pH среды

### **4.3. Влияние добавок бария на анодное поведение сплава Zn0.5Al, в растворах сильных электролитов HCl, NaCl и NaOH [1, 4, 5-A]**

Для проведения потенциодинамического исследования сплава Zn0.5Al с барием использовали режим потенциодинамической развертки потенциал со скоростью 2мВ/с поляризации. Содержание бария в цинковом сплаве Zn0.5Al составляло мас.‰: 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0. В качестве коррозионно-активной среды применили электролиты (0.001, 0.01, 0.1н.) NaOH, (0.03, 0.3, 3%) NaCl и (0.001, 0.01, 0.1н.) HCl. Сплав Zn0.5Al, легированный барием подвергался коррозионно-электрохимическому исследованию на приборе потенциостат ПИ-50.1. Для измерения потенциалов электрохимической коррозии сплавов использовали хлоридсеребряного (ХСЭ) и платинового (ВПЭ) электродов.

Оценка возможности протекания коррозионных процессов на границе эксплуатируемых изделий – внешняя коррозионная среда может достигаться при измерении поверхностного потенциала свободной коррозии защищаемого изделия. Поскольку, установление механизм взаимодействия эксплуатируемых изделий с коррозионной средой даёт основанием правильного выбора эксплуатируемого изделия и обеспечивает их эффективную защиту от разновидности коррозии.

Установленные в результате коррозионного исследования значений потенциалов свободной коррозии эвтектоидного сплава с барием различной концентрации находили в более концентрированных кислых, нейтральных и щелочных электролитах. Наблюдалось протекания процесса свободной коррозии сплавов при отсутствии внешнего электрического тока в цепи электрохимической ячейки. Результаты наблюдения исследуемого процесса показывают, что при выдержке образцов сплавов до 30-40 мин в концентрированном кислом, нейтральном и щелочном растворах происходит смещение значений потенциалов в положительную сторону. Смещение наблюдаемого потенциала в отрицательную сторону ориентировочно колеблется от 70 до 140В. Максимальные колебания происходят при

содержании сплава более 0.5% бария. Полученные значения изучаемых потенциалов при наблюдении исследуемого процесса до 1 часа для всех образцов сплавов остаётся неизменной (таблицы 4.12-4.14).

**Таблица 4.12** – Изменения потенциала  $E_{св.кор.}$  сплавов Zn0.5Al-Va во времени, в растворах HCl

Среда HCl, н.	Добавки Va в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	35	50	60
0.001	0.0	1.066	1.064	1.058	1.049	1.046	1.045	1.045	1.045
	0.01	1.122	1.122	1.122	1.120	1.115	1.114	1.114	1.114
	0.05	1.128	1.128	1.127	1.124	1.122	1.120	1.120	1.120
	0.1	1.148	1.147	1.146	1.142	1.139	1.136	1.136	1.136
	0.5	1.172	1.171	1.169	1.164	1.162	1.158	1.158	1.158
	1.0	1.196	1.194	1.193	1.187	1.186	1.181	1.181	1.181
0.01	0.0	1.123	1.122	1.117	1.115	1.111	1.110	1.110	1.110
	0.01	1.216	1.215	1.214	1.210	1.208	1.207	1.207	1.207
	0.05	1.230	1.230	1.129	1.226	1.224	1.223	1.223	1.223
	0.1	1.253	1.253	1.253	1.248	1.246	1.245	1.245	1.245
	0.5	1.280	1.279	1.277	1.271	1.268	1.267	1.267	1.267
	1.0	1.293	1.291	1.290	1.284	1.281	1.279	1.279	1.279
0.1	0.0	1.211	1.210	1.209	1.201	1.191	1.190	1.190	1.190
	0.01	1.338	1.338	1.337	1.333	1.332	1.332	1.332	1.332
	0.05	1.347	1.346	1.345	1.340	1.338	1.337	1.337	1.337
	0.1	1.360	1.358	1.356	1.354	1.351	1.350	1.350	1.350
	0.5	1.378	1.377	1.375	1.372	1.368	1.367	1.367	1.367
	1.0	1.383	1.381	1.380	1.377	1.372	1.370	1.370	1.370

**Таблица 4.13** – Влияние легирующих добавок бария на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ( $-E_{\text{св.кор.}}$ , В) цинкового сплава Zn0.5Al во времени выдержки в нейтральной среде

Среда NaCl, мас.%	Добавки Ba в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	30	50	60
0.03	0.0	0.980	0.979	0.978	0.967	0.963	0.960	0.960	0.960
	0.01	0.991	0.988	0.980	0.974	0.973	0.965	0.965	0.965
	0.05	1.004	1.003	0.994	0.990	0.989	0.981	0.981	0.981
	0.1	1.021	1.019	1.012	1.005	1.004	0.997	0.997	0.997
	0.5	1.032	1.030	1.023	1.019	1.017	1.012	1.012	1.012
	1.0	1.044	1.043	1.038	1.023	1.021	1.018	1.018	1.018
0.3	0.0	1.019	1.016	1.011	1.010	1.008	1.007	1.007	1.007
	0.01	1.036	1.034	1.025	1.022	1.019	1.016	1.016	1.016
	0.05	1.048	1.047	1.039	1.034	1.030	1.028	1.028	1.028
	0.1	1.061	1.058	1.049	1.045	1.041	1.037	1.037	1.037
	0.5	1.068	1.067	1.061	1.059	1.054	1.048	1.048	1.048
	1.0	1.079	1.077	1.069	1.063	1.059	1.055	1.055	1.055
3.0	0.0	1.092	1.091	1.087	1.083	1.073	1.070	1.070	1.070
	0.01	1.107	1.105	1.099	1.093	1.088	1.083	1.083	1.083
	0.05	1.121	1.118	1.109	1.105	1.099	1.095	1.095	1.095
	0.1	1.134	1.133	1.128	1.119	1.111	1.108	1.108	1.108
	0.5	1.152	1.150	1.141	1.139	1.128	1.124	1.124	1.124
	1.0	1.160	1.157	1.149	1.144	1.138	1.133	1.133	1.133

Добавление бария различной концентрации в базовом сплаве приводит к некоторому смещению бестокового потенциала свободной коррозии в сторону отрицательных значений. Наиболее отрицательные сдвиги бестокового потенциала свободной коррозии наблюдается в более концентрированные

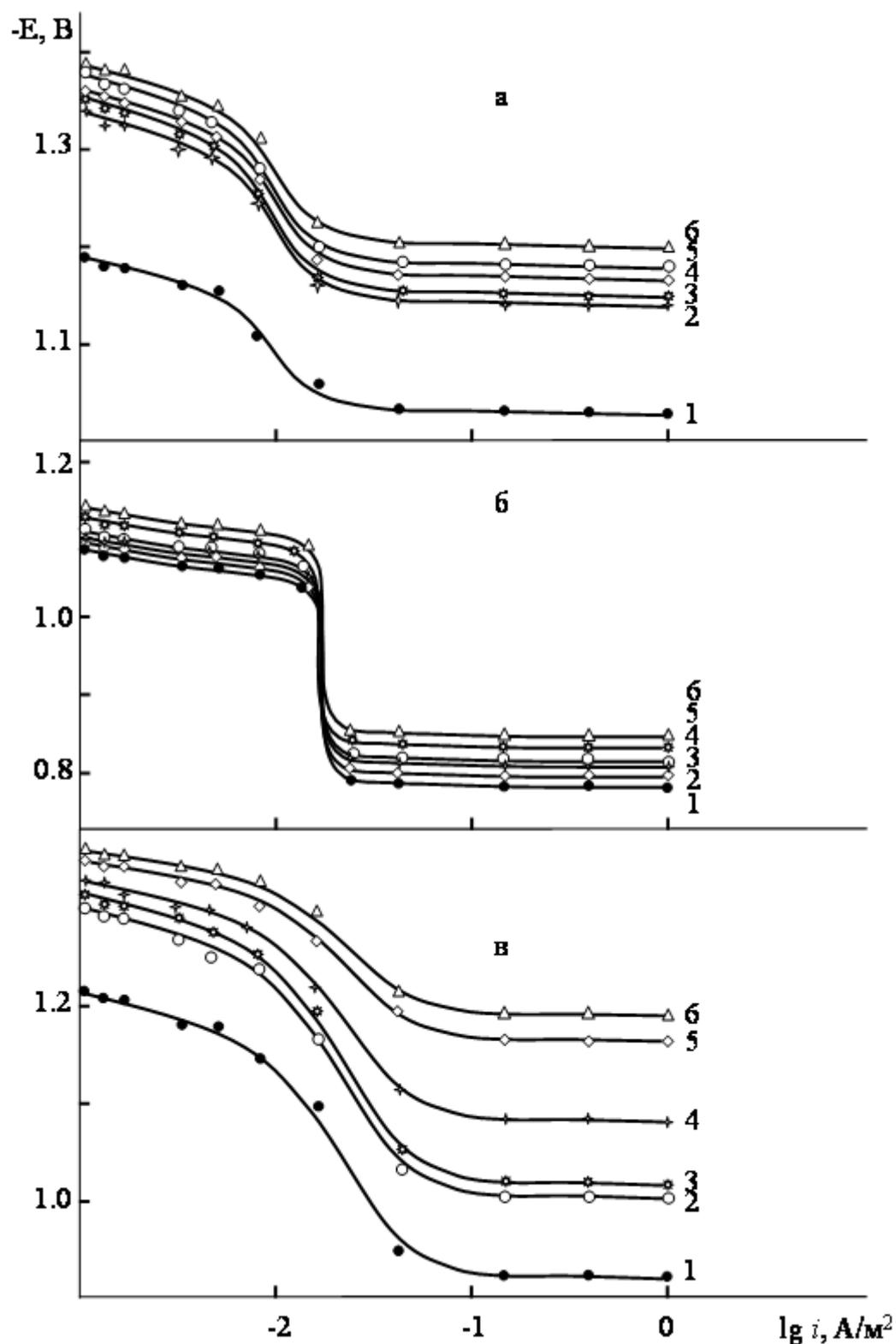
растворы HCl, NaCl и NaOH. При длительных 30÷60 мин выдержках образцов сплавов в концентрированном кислотом, нейтральном и щелочном растворах значение данного потенциала остаётся неизменным (таблицы 4.12-4.14).

**Таблица 4.14** – Влияние легирующих добавок бария на изменение потенциала (ХСЭ) свободной коррозии ( $-E_{св.кор.}$ , В) сплава Zn0.5Al во времени выдержки в щелочной среде

Среда NaOH, н.	Добавки Ba в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, минут							
		1/3	2/3	1	5	15	40	50	60
0.001	0.0	1.032	1.032	1.031	1.029	1.026	1.025	1.025	1.025
	0.01	1.107	1.107	1.106	1.105	1.102	1.100	1.100	1.100
	0.05	1.143	1.142	1.142	1.141	1.137	1.134	1.134	1.134
	0.1	1.168	1.167	1.165	1.163	1.160	1.155	1.155	1.155
	0.5	1.213	1.213	1.211	1.209	1.198	1.190	1.190	1.190
	1.0	1.139	1.138	1.137	1.135	1.228	1.218	1.218	1.218
0.01	0.0	1.056	1.055	1.050	1.050	1.049	1.048	1.048	1.048
	0.01	1.146	1.145	1.145	1.143	1.141	1.140	1.140	1.140
	0.05	1.165	1.165	1.164	1.161	1.157	1.155	1.155	1.155
	0.1	1.187	1.187	1.185	1.181	1.179	1.179	1.179	1.179
	0.5	1.217	1.215	1.214	1.210	1.200	1.196	1.196	1.196
	1.0	1.243	1.244	1.241	1.231	1.225	1.217	1.217	1.217
0.1	0.0	1.216	1.215	1.213	1.213	1.211	1.210	1.210	1.210
	0.01	1.304	1.303	1.302	1.301	1.294	1.290	1.290	1.290
	0.05	1.325	1.325	1.324	1.321	1.314	1.308	1.308	1.308
	0.1	1.340	1.339	1.338	1.335	1.329	1.321	1.321	1.321
	0.5	1.362	1.362	1.361	1.360	1.355	1.345	1.345	1.345
	1.0	1.371	1.370	1.370	1.368	1.362	1.352	1.352	1.352

В рамках выполненного эксперимента по коррозионно-электрохимическому поведению образцов из сплава с барием потенциостатическим методом в кислых, нейтральных и щелочных растворах в потенциодинамическом режиме (2 мВ/сек) получены анодные поляризационные кривые (пример - рисунок 4.6), с помощью которого установлено электрохимические потенциалы (таблицы 4.15-4.17). На примере цинкового сплава, легированного барием различной концентрации показано, что в 0.001н. (pH=3, HCl), 0.03% (pH=7, NaCl) и 0.001н. (pH=10, NaOH) электролитах, сплавы несмотря от состава соотношении межкомпонентов проявляют активность в коррозионном поведении. Активное анодное растворение наблюдается впервые минуты исследования погружением образцы сплава в тестовых электролитах. Сдвиг потенциала в направлении отрицательных значений изменяет поляризационный ход анодных кривых. Наибольшую коррозионно-электрохимическую активность сплавы проявляют в кислом и щелочном электролите в присутствии хлорид и гидроксид-ионов. Дальнейшая поляризация сплавов приводит к иницированию анодного процесса. Общими для анодных кривых являются участки растворения, пассивные участки и площадки предельного тока (рисунок 4.6). Наименьшее токи коррозии ( $i_{кор.}$ ) имеет образец состава Zn0.5Al+0.01Ba, критический токи растворения находится в области отрицательных потенциалов  $E_{кор.}=0.971В$  и  $E_{св.кор.}=0.965В$ , соответственно в среде NaCl (таблица 4.16).

Таким образом, на поверхности легированного барием сплава возможны конкурирующие процессы формирования поверхностных оксидов – продуктов коррозии. Поскольку, легированные цинковые сплавы, имея низкую скорость коррозии (таблицы 4.15-4.17), относятся к защитным покрытиям и протекторам, которые легко вступают в реакции с кислородом воздуха. Кроме того, анодная стойкость и протекторной защиты литых сплавов существенно зависит от структурного характера модифицирующих фаз, значительно изменяющие их стойкость к коррозии.



**Рисунок 4.6** – Анодные поляризационные кривые (скорость развёртки потенциала 2 мВ/сек) сплава  $Zn_{0.5}Al$  (1), содержащего бария, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6), в средах электролитов 0.1н. HCl (а), 3% NaCl (б) и 0.1н. NaOH (в)

**Таблица 4.15** – Влияние добавок бария на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах HCl

Среда HCl, н.	Добавки Ba в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/M <sup>2</sup>	г/M <sup>2</sup> · ч
0.001	0.0	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	0.01	1.125	1.130	0.985	0.996	0.068	0.83
	0.05	1.137	1.144	1.000	1.011	0.070	0.85
	0.1	1.143	1.156	1.017	1.028	0.074	0.90
	0.5	1.171	1.176	1.033	1.042	0.081	0.98
	1.0	1.195	1.197	1.044	1.059	0.086	1.05
0.01	0.0	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	0.01	1.263	1.270	1.061	1.071	0.076	0.93
	0.05	1.275	1.287	1.079	1.085	0.077	0.94
	0.1	1.291	1.295	1.086	1.098	0.080	0.97
	0.5	1.314	1.327	1.126	1.132	0.084	1.02
	1.0	1.327	1.330	1.135	1.141	0.091	1.11
0.1	0.0	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	0.01	1.332	1.342	1.142	1.154	0.087	1.06
	0.05	1.348	1.355	1.155	1.163	0.089	1.07
	0.1	1.354	1.360	1.168	1.178	0.090	1.10
	0.5	1.372	1.380	1.180	1.194	0.096	1.17
	1.0	1.380	1.385	1.200	1.209	0.099	1.21

Сдвиг электродных потенциалов происходит в сторону отрицательных значений для сплавов с барием различной концентрации, в различных растворах электролитов, в зависимости от рН коррозионной среды. С ростом концентрации бария (до 1.0 мас.%) в исходном сплаве, исследуемые потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации образцов сплавов

смещаются в область потенциала с отрицательными значениями. Следовательно, возрастание хлорид- и гидроксид-ионов в составе растворах электролитов, характеризующие разновидности агрессии коррозионной среды сильно влияют на анодную устойчивость изучаемых сплавов (таблицы 4.15-4.17).

**Таблица 4.16** – Влияние добавок бария на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах NaCl

Среда NaCl, мас. %	Добавки Ba в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.03	0.0	0.960	0.968	0.745	0.809	0.037	0.45
	0.01	0.965	0.971	0.752	0.774	0.022	0.26
	0.05	0.981	0.990	0.780	0.792	0.024	0.29
	0.1	0.997	1.004	0.790	0.798	0.026	0.31
	0.5	1.012	1.017	0.802	0.812	0.042	0.51
	1.0	1.018	1.026	0.818	0.823	0.044	0.54
0.3	0.0	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	0.01	1.016	1.022	0.772	0.781	0.023	0.28
	0.05	1.028	1.035	0.785	0.793	0.025	0.30
	0.1	1.037	1.040	0.791	0.799	0.027	0.33
	0.5	1.048	1.055	0.805	0.814	0.053	0.65
	1.0	1.055	1.063	0.824	0.833	0.056	0.68
3.0	0.0	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	0.01	1.083	1.096	0.792	0.799	0.028	0.34
	0.05	1.090	1.100	0.807	0.819	0.030	0.36
	0.1	1.108	1.115	0.815	0.826	0.034	0.41
	0.5	1.124	1.128	0.834	0.845	0.058	0.71
	1.0	1.133	1.142	0.848	0.853	0.061	0.74

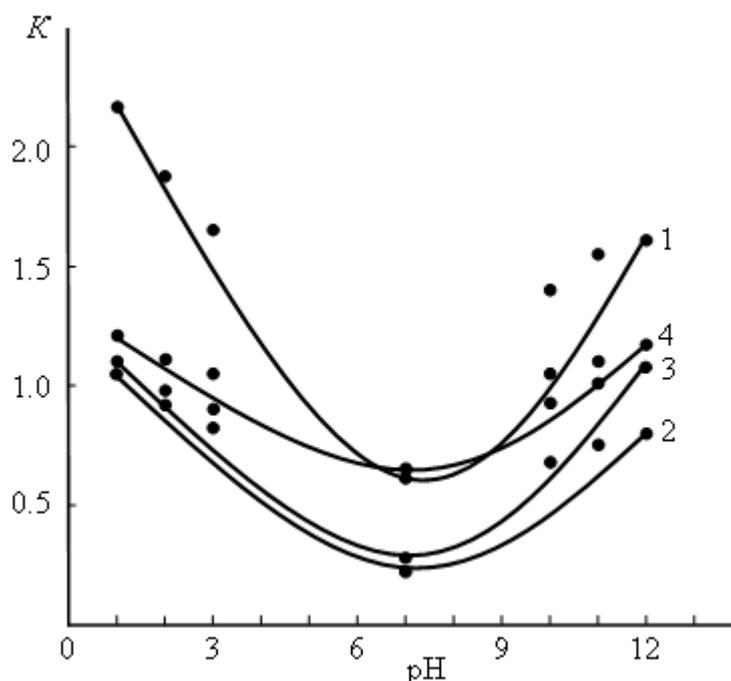
**Таблица 4.17** – Влияние добавок бария на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в растворах NaOH

Среда NaOH, н.	Добавки Ba в сплаве, мас.%	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>реп.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						А/М <sup>2</sup>	г/М <sup>2</sup> · ч
0.001	0.0	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	0.01	1.100	1.111	0.930	0.941	0.057	0.69
	0.05	1.134	1.140	0.948	0.950	0.063	0.77
	0.1	1.155	1.168	0.963	0.968	0.076	0.93
	0.5	1.190	1.200	0.985	0.998	0.081	0.99
	1.0	1.218	1.227	1.004	1.010	0.086	1.05
0.01	0.0	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	0.01	1.140	1.152	0.954	0.969	0.062	0.76
	0.05	1.155	1.167	0.975	0.989	0.079	0.96
	0.1	1.179	1.185	1.015	1.024	0.084	1.02
	0.5	1.196	1.200	1.093	1.107	0.088	1.07
	1.0	1.217	1.231	1.019	1.025	0.091	1.11
0.1	0.0	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	0.01	1.290	1.300	1.006	1.016	0.066	0.80
	0.05	1.308	1.315	1.018	1.026	0.080	0.97
	0.1	1.321	1.338	1.080	1.092	0.089	1.09
	0.5	1.345	1.356	1.163	1.180	0.093	1.13
	1.0	1.352	1.360	1.190	1.201	0.097	1.18

При сравнении установленных потенциалов электрохимической коррозии, в частности значений  $E_{св.кор.}$  и  $E_{п.о.}$  (таблицы 4.15-4.17), определяющие питтингостойкости ( $\Delta E_{п.о.}$ ) испытуемых образцов сплавов, можно оценить степени их анодной устойчивости и протекторной защиты, например против питтинговой коррозии. Значения скорости коррозии для

сплава с 0.01% барием составляет  $0.28 \cdot 10^3$  г/м<sup>2</sup>·ч в то время эта величина для базового сплава Zn0.5Al равняется  $0.61 \cdot 10^3$  г/м<sup>2</sup>·ч, соответственно в среде 0.3%-ного NaCl (таблицы 4.15-4.17).

В зависимости от кислого, нейтрального и щелочного характера среды построен график зависимости скорости коррозии для испытываемых образцов сплавов Zn0.5Al-Ba от pH коррозионной среды. В качестве выборочных составов сплавов, примером на рисунке 4.7 представлены изменения скорости коррозии от pH среды для определённого состава сплавов подвергающихся коррозии в электролитах HCl, NaCl и NaOH. Видно, что сплавы, содержащие бария стойкие в более агрессивных кислых и щелочных средах по сравнению со сплавом Zn0.5Al. Показано, что в широком интервале (3÷10) pH среды наиболее устойчивые составы сплавов к электрохимической коррозии считаются низколегированные цинковые сплавы с барием (0.01÷0.1% Ba). Скорость электрохимической коррозии в этих сплавах снижается вблизи 2–3 раза, чем у базового цинкового сплава (рисунок 4.7).



**Рисунок 4.7** – Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^3$  (г/м<sup>2</sup>·ч) сплава Zn0.5Al (1), содержащего 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0 мас.% (4) бария от pH среды

#### 4.4. Обсуждение результатов

Установление причины возникновения разновидности коррозии для эксплуатируемых материалов и наконец, нахождение области их употребления считается важным. Теоретические задачи являются изучение механизма протекания коррозионных процессов, возникающих за счет воздействия внешней среды и разработку методов предотвращения или уменьшения скорости коррозии в агрессивных средах.

Оценка протекания коррозионных процессов при анодном растворении базового сплава с щёлочноземельными металлами осуществлялось применением потенциостатического метода (в режиме 2 мВ/с) исследования с помощью которого можно наиболее точно определить коррозионно-электрохимических показателей, механизм коррозионного процесса, поляризационные характеристики и контролирующие факторы, влияющие на ход протекания анодной и катодной реакций в растворе электролита.

Испытания сплава  $Zn_{0.5}Al$ , содержащего щёлочноземельного металла проводили на приборе потенциостат. Для измерения потенциалов электрохимической коррозии сплавов использовали хлоридсеребряного (ХСЭ) и платинового (ВПЭ) электродов. В качестве коррозионно-активной среды применили электролиты (0.001, 0.01, 0.1н.) NaOH, (0.03, 0.3, 3%) NaCl и (0.001, 0.01, 0.1н.) HCl. Объектами исследования послужили цилиндрические образцы сплавов  $8 \times 140$ мм. Сначала перед исследованием с помощью коррозионностойкого лака предварительно изолировали нерабочую поверхность сплава-электрода.

С ростом концентрации легирующих добавок щёлочноземельного металла (Ca, Sr, Ba) в базовом цинковом сплаве ( $Zn_{0.5}Al$ ) и хлорид- и гидроксид-ионов в составе сильных электролитов, как хлорида и гидроксида натрия и соляной кислоты, коррозионно-электрохимические потенциалы смещаются в области потенциалов с отрицательными значениями, особенно эта явления более заметно происходит в кислых и щелочных растворах электролитов HCl и NaOH (таблицы 4.18-4.20). При сравнении легирующих компонентов (Ca, Sr, Ba) в исходном сплаве, как при минимальном, так и при максимальном содержании

**Таблица 4.18** – Влияние легирующих добавок щёлочноземельного металла на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в кислых растворах HCl

Среда HCl, н.	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>р.п.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.001	Zn0.5Al (1)	1.045	1.051	0.912	0.921	0.136	1.65
	(1) + 0.01 Ca	1.083	1.087	0.964	0.968	0.044	0.54
	(1) + 0.1 Ca	1.106	1.008	0.985	0.991	0.047	0.57
	(1) + 1.0 Ca	1.150	1.159	1.002	1.008	0.054	0.66
	(1) + 0.01 Sr	1.099	1.100	0.972	0.988	0.048	0.58
	(1) + 0.1 Sr	1.123	1.128	0.997	1.008	0.052	0.63
	(1) + 1.0 Sr	1.166	1.171	1.024	1.038	0.059	0.72
	(1) + 0.01 Ba	1.125	1.130	0.985	0.996	0.068	0.83
	(1) + 0.1 Ba	1.143	1.156	1.017	1.028	0.074	0.90
	(1) + 1.0 Ba	1.195	1.197	1.044	1.059	0.086	1.05
0.01	Zn0.5Al (2)	1.110	1.118	0.980	0.995	0.154	1.87
	(2) + 0.01 Ca	1.183	1.165	1.036	1.046	0.050	0.61
	(2) + 0.1 Ca	1.221	1.225	1.053	1.058	0.055	0.67
	(2) + 1.0 Ca	1.267	1.277	1.080	1.090	0.062	0.75
	(2) + 0.01 Sr	1.205	1.210	1.045	1.056	0.053	0.65
	(2) + 0.1 Sr	1.239	1.245	1.071	1.088	0.059	0.72
	(2) + 1.0 Sr	1.277	1.280	1.105	1.111	0.067	0.82
	(2) + 0.01 Ba	1.263	1.270	1.061	1.071	0.076	0.93
	(2) + 0.1 Ba	1.291	1.295	1.086	1.098	0.080	0.97
	(2) + 1.0 Ba	1.327	1.330	1.135	1.141	0.091	1.11
0.1	Zn0.5Al (3)	1.190	1.195	1.030	1.036	0.178	2.17
	(3) + 0.01 Ca	1.285	1.291	1.087	1.093	0.058	0.71
	(3) + 0.1 Ca	1.304	1.310	1.105	1.111	0.063	0.77
	(3) + 1.0 Ca	1.332	1.345	1.120	1.135	0.070	0.85
	(3) + 0.01 Sr	1.301	1.312	1.102	1.114	0.061	0.74
	(3) + 0.1 Sr	1.324	1.330	1.128	1.138	0.071	0.86
	(3) + 1.0 Sr	1.350	1.355	1.158	1.169	0.077	0.92
	(3) + 0.01 Ba	1.332	1.342	1.142	1.154	0.087	1.06
	(3) + 0.1 Ba	1.354	1.360	1.168	1.178	0.090	1.10
	(3) + 1.0 Ba	1.380	1.385	1.200	1.209	0.099	1.21

**Таблица 4.19** – Влияние легирующих добавок щёлочноземельного металла на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в нейтральных растворах NaCl

Среда NaCl, мас. %	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>р.п.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.03	Zn0.5Al (1)	0.960	0.968	0.700	0.709	0.037	0.45
	(1) + 0.01 Ca	0.995	1.001	0.782	0.804	0.015	0.18
	(1) + 0.1 Ca	1.029	1.034	0.820	0.828	0.017	0.21
	(1) + 1.0 Ca	1.048	1.056	0.848	0.853	0.035	0.43
	(1) + 0.01 Sr	0.980	0.986	0.717	0.729	0.019	0.23
	(1) + 0.1 Sr	1.000	1.020	0.750	0.780	0.023	0.28
	(1) + 1.0 Sr	1.033	1.041	0.763	0.798	0.041	0.50
	(1) + 0.01 Ba	0.965	0.971	0.752	0.774	0.022	0.26
	(1) + 0.1 Ba	0.997	1.004	0.790	0.798	0.026	0.31
	(1) + 1.0 Ba	1.018	1.026	0.818	0.823	0.044	0.54
0.3	Zn0.5Al (2)	1.007	1.016	0.760	0.766	0.050	0.61
	(2) + 0.01 Ca	1.064	1.070	0.820	0.834	0.019	0.23
	(2) + 0.1 Ca	1.085	1.088	0.839	0.847	0.023	0.28
	(2) + 1.0 Ca	1.104	1.111	0.872	0.881	0.051	0.62
	(2) + 0.01 Sr	1.040	1.046	0.796	0.817	0.020	0.24
	(2) + 0.1 Sr	1.061	1.064	0.815	0.833	0.024	0.29
	(2) + 1.0 Sr	1.079	1.087	0.848	0.857	0.053	0.64
	(2) + 0.01 Ba	1.016	1.022	0.772	0.781	0.023	0.28
	(2) + 0.1 Ba	1.037	1.040	0.791	0.799	0.027	0.33
	(2) + 1.0 Ba	1.055	1.063	0.824	0.833	0.056	0.68
3.0	Zn0.5Al (3)	1.070	1.086	0.779	0.804	0.055	0.67
	(3) + 0.01 Ca	1.153	1.166	0.863	0.869	0.022	0.26
	(3) + 0.1 Ca	1.178	1.185	0.885	0.896	0.029	0.35
	(3) + 1.0 Ca	1.193	1.202	0.918	0.923	0.056	0.67
	(3) + 0.01 Sr	1.118	1.131	0.828	0.834	0.025	0.30
	(3) + 0.1 Sr	1.143	1.150	0.850	0.861	0.031	0.37
	(3) + 1.0 Sr	1.168	1.177	0.883	0.888	0.058	0.71
	(3) + 0.01 Ba	1.083	1.096	0.792	0.799	0.028	0.34
	(3) + 0.1 Ba	1.108	1.115	0.815	0.826	0.034	0.41
	(3) + 1.0 Ba	1.133	1.142	0.848	0.853	0.061	0.74

**Таблица 4.20** – Влияние легирующих добавок щёлочноземельного металла на анодные характеристики сплава Zn0.5Al, в щелочных растворах NaOH

Среда NaOH, н.	Легирующий компонент сплава, мас. %	Электрохимические потенциалы (ХСЭ), В				Скорость коррозии	
		-E <sub>св.кор.</sub>	-E <sub>кор.</sub>	-E <sub>п.о.</sub>	-E <sub>р.п.</sub>	$i_{кор.} \cdot 10^2$	$K \cdot 10^3$
						A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> · ч
0.001	Zn0.5Al (1)	1.025	1.033	0.845	0.853	0.116	1.41
	(1) + 0.01 Ca	1.059	1.070	0.888	0.905	0.038	0.46
	(1) + 0.1 Ca	1.002	1.007	0.927	0.932	0.044	0.53
	(1) + 1.0 Ca	1.154	1.171	0.980	0.995	0.053	0.65
	(1) + 0.01 Sr	1.075	1.086	0.904	0.921	0.046	0.56
	(1) + 0.1 Sr	1.118	1.123	0.943	0.948	0.057	0.69
	(1) + 1.0 Sr	1.170	1.187	0.996	1.011	0.065	0.79
	(1) + 0.01 Ba	1.100	1.111	0.930	0.941	0.057	0.69
	(1) + 0.1 Ba	1.155	1.168	0.963	0.968	0.076	0.93
	(1) + 1.0 Ba	1.218	1.227	1.004	1.010	0.086	1.05
0.01	Zn0.5Al (2)	1.048	1.058	0.892	0.900	0.127	1.55
	(2) + 0.01 Ca	1.094	1.096	0.928	0.933	0.043	0.52
	(2) + 0.1 Ca	1.133	1.159	0.989	0.998	0.049	0.60
	(2) + 1.0 Ca	1.191	1.195	1.093	1.099	0.058	0.71
	(2) + 0.01 Sr	1.110	1.112	0.944	0.949	0.051	0.62
	(2) + 0.1 Sr	1.149	1.175	1.005	1.014	0.064	0.78
	(2) + 1.0 Sr	1.207	1.224	1.099	1.115	0.071	0.86
	(2) + 0.01 Ba	1.140	1.152	0.954	0.969	0.062	0.76
	(2) + 0.1 Ba	1.179	1.185	1.015	1.024	0.084	1.02
	(2) + 1.0 Ba	1.217	1.231	1.019	1.025	0.091	1.11
0.1	Zn0.5Al (3)	1.210	1.216	0.920	0.936	0.133	1.62
	(3) + 0.01 Ca	1.255	1.258	0.975	0.977	0.044	0.53
	(3) + 0.1 Ca	1.282	1.289	1.054	1.063	0.050	0.61
	(3) + 1.0 Ca	1.321	1.325	1.158	1.175	0.061	0.74
	(3) + 0.01 Sr	1.274	1.277	0.994	1.006	0.054	0.65
	(3) + 0.1 Sr	1.301	1.308	1.073	1.082	0.066	0.80
	(3) + 1.0 Sr	1.340	1.344	1.177	1.194	0.074	0.90
	(3) + 0.01 Ba	1.290	1.300	1.006	1.016	0.066	0.80
	(3) + 0.1 Ba	1.321	1.338	1.080	1.092	0.089	1.09
	(3) + 1.0 Ba	1.352	1.360	1.190	1.201	0.097	1.18

наблюдается рост электрохимических потенциалов по схеме: кальций → стронций → барий, что коррелируется с изменением их свойства в пределах групп. Добавки (до 0.1%) щёлочноземельных металлов также снижают коррозионностойкость базового сплава по вышеуказанной схеме. По мере возрастания концентрации щёлочноземельного металла (более 0.5%) в исходном сплаве скорость электрохимической коррозии несколько растёт (таблицы 4.18-4.20).

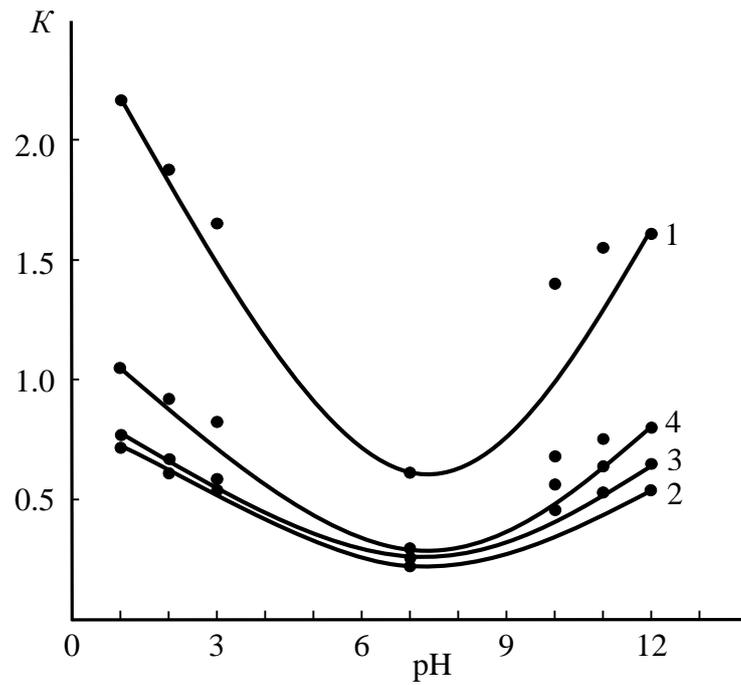
Представлены в работе [21] результаты коррозионного исследования для сплавов Zn5Al-ЩЗМ и Zn55Al-ЩЗМ в среде NaCl. Для сравнения результатов коррозионно-электрохимических исследований, примером в таблице 4.21 приведены измеренные значения скоростей электрохимической коррозии испытанных сплавов, в электролите 0.03%-ного NaCl. Минимальное значение анодной стойкости относятся промежуточному сплаву Zn55Al, а максимальное его значения относятся эвтектическому сплаву Zn5Al. Среднее значение скорости коррозии соответствует эвтектоидному сплаву Zn0.5Al. Добавление щёлочноземельного металла различной концентрации в указанные составы сплавов способствует уменьшению скорости коррозии вблизи 2-3 раза (таблица 4.21).

С возрастанием концентрации хлорид- и гидроксид-ионов в растворах сильноагрессивных электролитов величина плотности тока становится больше для базового сплава, чем в растворе электролита хлорида натрия при присутствии ионов хлора. Несмотря на увеличение концентрации гидроксид- и хлорид-ионов в растворах сильных электролитов величина плотности тока коррозии становится меньше, при содержании в исходном сплаве щёлочноземельными металлами. Щёлочноземельные металлы способствуют увеличению анодной стойкости базового сплава в более концентрированном кислом (0.1, 0.01, 0.001н.), нейтральном (3.0, 0.3, 0.03%) и щелочном (0.001, 0.01, 0.1н.) растворах сильных электролитов (таблицы 4.3-4.5, 4.9-4.11, 4.15-4.17).

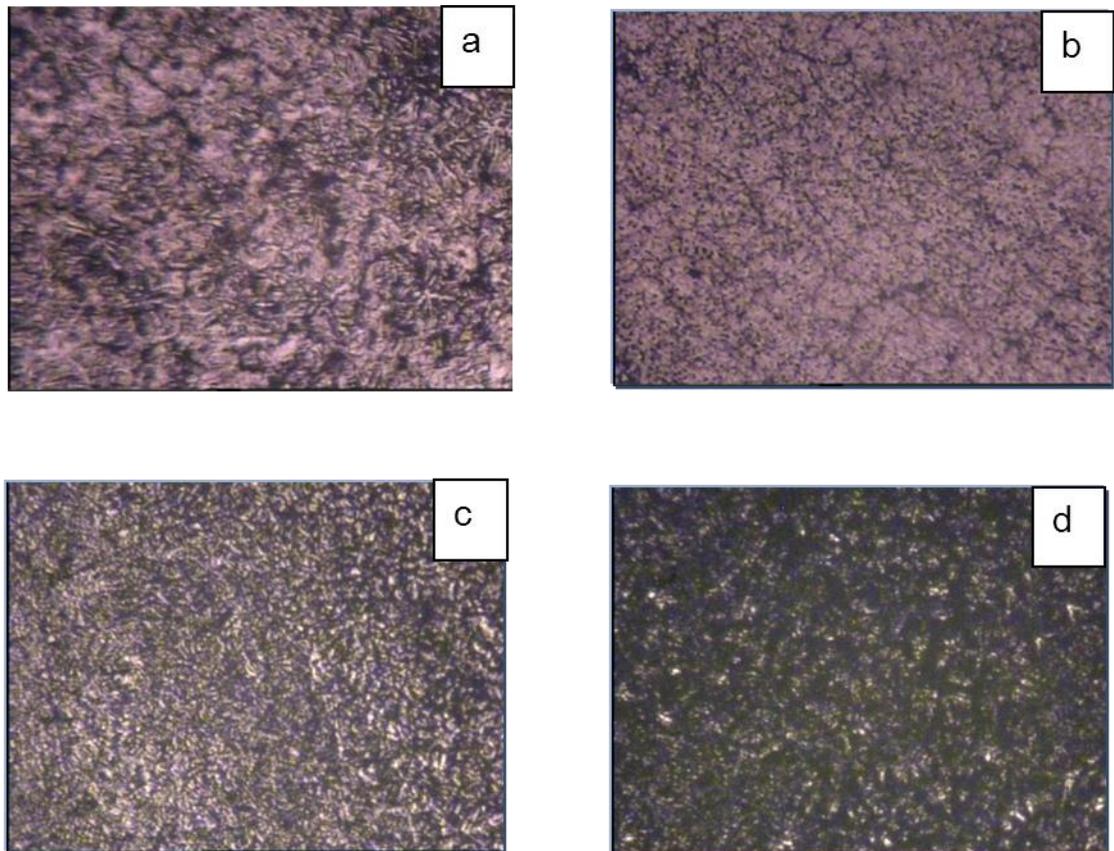
**Таблица 4.21** – Влияние легирующих добавок щёлочноземельных металлов на скорость электрохимической коррозии цинково-алюминиевых сплавов Zn0.5Al, Zn5Al [21] и Zn55Al [21], в электролите 0.03%-ного NaCl

Сплав	Скорость коррозии сплавов $K \cdot 10^3$ (г/м <sup>2</sup> ·ч)						
	Добавки легирующего компонента, мас.%						
	-	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Zn0.5Al (1)	0.45	-	-	-	-	-	-
(1) – Ca	-	-	0.18	0.20	0.21	0.40	0.43
(1) – Sr	-	-	0.23	0.25	0.28	0.47	0.50
(1) – Ba	-	-	0.26	0.29	0.31	0.51	0.54
Zn5Al (2) [21]	1.24	-	-	-	-	-	-
(2) – Ca	-	0.65	0.60	0.56	0.68	0.70	-
(2) – Sr	-	0.56	0.47	0.45	0.52	0.62	-
(2) – Ba	-	0.67	0.67	0.58	0.72	0.75	-
Zn55Al (3) [21]	0.23	-	-	-	-	-	-
(3) – Ca	-	0.17	0.15	0.14	0.17	0.18	-
(3) – Sr	-	0.15	0.13	0.10	0.12	0.13	-
(3) – Ba	-	0.18	0.17	0.17	0.19	0.20	-

Сравнение экспериментальных результатов от рН среды свидетельствует, что в соответствии от легируемых кальцием сплавов к сплавам со стронцием и барием несколько увеличивается скорость коррозии, что согласуется ростом с порядковым номером щёлочноземельного металла в таблице химических элементов (рисунок 4.8). Для правильного выбора наиболее эффективного компонента образцов сплава среди щёлочноземельных металлов рекомендуется выбрать кальций и стронций (рисунки 4.3, 4.5, 4.7, 4.8). Предложенная рекомендация также объясняется полученным согласованным результатом при анализе микроструктуры сплавов Zn0.5Al-Ca(Sr, Ba) (рисунок 4.9). Анализ микроструктуры выполнили по методике, представленной в работе [126].



**Рисунок 4.8** – Зависимость скорости коррозии  $K \cdot 10^3$  (г/м<sup>2</sup>·ч) сплава Zn0.5Al (1), содержащего по 0.01 мас.% кальция (2), стронция (3) и бария (4) от pH среды



**Рисунок 4.9** – Микроструктуры ( $\times 500$ ) сплава Zn0.5Al (a), содержащего по 0.01 мас.% кальция (b), стронция (c) и бария (d)

Для примера выборочного состава сплава, содержащего 0.01 мас.% показано, что щёлочноземельные металлы, особенно кальций и стронций эффективно играют роль модификатора, изменяющие литую структуру базового сплава (рисунок 4.9).

В целом, представленные в данной главе результаты потенциодинамического исследования выполнены в коррозионно-активных средах. В качестве коррозионно-активной среды избраны различные электролиты. Наблюдается смещение электрохимических потенциалов в область отрицательных значений. Установлено, что электродные потенциалы исходного сплава по мере роста добавки щёлочноземельных металлов и концентрации хлорид- и гидроксид-ионов в электролитах HCl, NaCl и NaOH смещаются в область потенциалов с отрицательными значениями. Определено, что цинковые сплавы, легированные щёлочноземельными металлами (0.01÷0.1 мас.%), наиболее устойчивы к питтинговой коррозии в указанных коррозионно-активных средах. Сплавы, легированные щёлочноземельными металлами при сравнении с исходным сплавом, обладают наименьшую скорость электрохимической коррозии. Исследованные новые анодные сплавы рекомендуются как защитных покрытий углеродистых стальных изделий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### *Основные результаты и выводы:*

1. Термогравиметрическим методом исследовано влияние добавок щёлочноземельного металла (Ca, Sr, Ba) на кинетику высокотемпературного окисления сплава Zn0.5Al, в воздушной среде. Установлено, что легирующих добавок кальция и стронция (по 0.01÷0.1 мас.%) в интервале температур 523÷623 К значительно уменьшают окисляемость сплава Zn0.5Al, а добавки бария несколько увеличивают склонность его к окислению [2-А, 3-А, 7-А, 9-А].

2. Выявлено, что с увеличением порядкового номера металла из групп щелочноземельных металлов наблюдается несколько уменьшение энергии активации окисления сплавов [2-А, 3-А, 7-А, 9-А].

3. Методом рентгенофазового анализа идентифицирован фазовый состав оксидных плёнок, образующихся на поверхности сплавов при окислении. Установлено, что при окислении изученных сплавов образуются: ZnO; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; CaO; SrO; BaO; ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [2-А, 9-А].

4. Потенциостатическим методом установлено, что добавки Ca, Sr и Ba (0.01÷0.1 мас.%) в 2–3 раза снижают скорость коррозии сплава Zn0.5Al в кислых (pH=1; 2; 3), нейтральных (pH=6,8-7) и щелочных (pH=10; 11; 12) растворах электролитов HCl (0.1; 0.01; 0.001н.); NaCl (3.0; 0.3; 0.03%) и NaOH (0.001; 0.01; 0.1н.) [1-А, 3-А, 4-А, 6-А, 8-А, 10-А].

5. Потенциодинамическим исследованием (2 мВ/с) установлено повышения анодной устойчивости сплава Zn0.5Al, легированного кальцием, стронцием и барием в диапазоне pH=3÷10 [1-А, 3-А, 4-А, 6-А, 8-А, 10-А].

6. Методом металлографического анализа показано модифицирующее воздействие щёлочноземельного металла на структуру сплава Zn0.5Al. Выявлено, что кальций и стронций, чем барий более эффективно измельчают литую структуру сплава Zn0.5Al [3-А].

7. Разработанные составы анодных сплавов защищены патентом Республики Таджикистан (№ TJ 1081) [5-А]. Экономический эффект составляет 8.5\$ США за счёт улучшения долговечности углеродистых стальных изделий.

### *Рекомендации по практическому использованию результатов*

#### *исследования:*

- результаты выполненного исследования рекомендуются для использования в области физической химии, химической технологии, материаловедении и металлургии;
- сплавы  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием, стронцием и барием рекомендуются как анодных защитных покрытий для повышения анодной устойчивости и увеличения срока службы углеродистых стальных конструкций и изделий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### *Список использованных источников:*

- [1]. Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
- [2]. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – М.: Металлургия, 1988. – 528 с.
- [3]. Пономарева, А.А. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом / А.А. Пономарева, Б.И. Пучков. – М.: Цветметинформация, 1977. – 51 с.
- [4]. Виткин, А.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали / А.И. Виткин, И.И. Тейндл. – М.: Металлургия, 1971. – 494 с.
- [5]. Проскуркин, Е.В. Новые виды защитных покрытий из цинка и его сплавов с алюминием / Е.В. Проскуркин, Н.А. Каряка. – М.: И-т Черметинформация, 1990. – 36 с.
- [6]. Lin, K.L. Correlation of microstructure with corrosion and electrochemical behaviours of the bath-type hot-dip Al-Zn coatings: Part 1. Zn and 5% Al-Zn coatings / K.L. Lin, C.F. Yang, J.T. Lee // Corrosion. – 1991. – V. 47. – N 4. – P. 9-13.
- [7]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 276, МПК С22С 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №0900343; заявл. 19.05.09; опубл. 02.12.09, Бюл. 56, 2009.– 2 с.
- [8]. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 309, МПК С22С 18/00; 18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. 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 С22С 18/00;

18/04. Цинк-алюминиевый сплав / З.Р. Обидов; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Р.Н. Амини, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева / №1000423; заявл. 23.02.10; опубл. 16.03.10, Бюл. 57, 2010.– 2 с.

[11]. Малый патент Республики Таджикистан № ТЖ 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 № ТЖ 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 № ТЖ 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 № ТЖ 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 bath-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 «гальвалом» на стальных трубах в горячей водопроводной воде / Ю.Я. Андреев, Я.Н. Липкин, С.В. Самаричев // Труды 3-го Международного симпозиума по алюмоцинковым покрытиям. – 1991.

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

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

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

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

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

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

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

[27]. Вол, А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем / А.Е. Вол. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литер. – 3-х том - 1, 1976. – 755 с.

[28]. 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.

[29]. Обидов, З.Р. Анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием, в кислых, нейтральных и щелочных средах / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М. Разози // Мат. Респ. науч. конф. «Молодежь и современная наука». – Комитет молодежи, спорта и туризма при Правительстве Республики Таджикистан. – 2011. – С. 376-379.

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

[31]. 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». – Днепрпетровск. Украина. – 2011. – С. 171-177.

[32]. 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.

[33]. 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.

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

[35]. 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.

[36]. Амини, Р.Н. Анодное поведение сплава Zn55Al, легированного магнием, в среде электролита NaCl / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Матер. IV Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2010. – С. 138-140.

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

[38]. 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.

[39]. 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.

[40]. 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.

[41]. 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.

[42]. 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.

[43]. 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.

[44]. 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.

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

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

[47]. Амонова, А.В. Влияние добавок скандия на анодное поведение сплава Zn5Al в среде электролита NaCl / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Вестник Таджикского технического университета.– 2010.– № 1(9).– С. 40-43.

[48]. 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.

[49]. 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.

[50]. 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.

[51]. 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.

[52]. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на коррозионно-электрохимическое поведение цинк-алюминиевых сплавов, легированных празеодимом / З.Р. Обидов, С.Д. Алиханова, Н.И. Ганиева, А.В. Амонова // Материалы Международной науч.- практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии».– Абишевские чтения.– Караганда. Казахстан. – 2011.– С. 178-180.

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

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

[55]. 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.

[56]. 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.

[57]. 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.

[58]. 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.

[59]. 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.

[60]. Одинаева, Н.Б. Влияние индия на потенциал свободной коррозии сплава Zn+0.5% Al, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, Ф.Р. Сафарова, З.Р. Обидов // Сб. матер. межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». – ТНУ. – 2013. – С. 30-32.

[61]. 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.

[62]. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5%Al, легированного индием и таллием, в нейтральной среде / Н.Б. Одинаева, У.Ш. Якубов, З.Р. Обидов // Сб. статей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – Ч. 1. – Пенза. – 2017. – С. 30-32.

[63]. 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.

[64]. Одинаева, Н.Б. Анодное поведение сплава Zn+0.5%Al, легированного таллием, в среде электролита NaCl / Н.Б. Одинаева, Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Сб. матер. респ. науч.-практ. конф. «Проблемы материаловедения в Республике Таджикистан». – Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан. – 2016. –

С. 77-79.

[65]. 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.

[66]. 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.

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

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

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

[70]. Сафарова, Ф.Р. Анодное поведение сплава  $Zn5Al$ , легированного таллием, в среде электролита  $NaCl$  / Ф.Р. Сафарова, Д.С. Бободжонов, З.Р. Обидов // Сб. статей межд. научно-практ. конф. «Научные достижения и открытия современной молодёжи». – в 2-х частях. – Ч.1. – Пенза. – 2017. – С. 249-251.

[71]. 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.

[72]. Сафарова, Ф.Р. Влияние элементов подгруппы галлия на коррозионное поведение сплавов  $Zn_{5}Al$  и  $Zn_{0.5}Al$ : дисс. ... канд. техн. наук: 05.17.03 / Сафарова Фарзона Раджабалиевна. – Душанбе, 2019. – 146 с.

[73]. 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.

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

[75]. 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.

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

[77]. Туфанов, Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов / Д.Г. Туфанов. – М.: Металлургия, 1982. – 352 с.

[78]. Amini, R.N. Influence of beryllium and magnesium on enthalpy of dissolution of  $Zn_{55}Al$  and  $Zn_{5}Al$  alloys / R.N. Amini, A.V. Badalov, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov // Materials International conference on «Calorimetry and thermal effects in catalysis». – Montpellier. France. – 2012. – P. 128.

[79]. Воробьева, Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств / Г.Я. Воробьева. – М.: Химия. – 1975. – 816 с.

[80]. Обидов, З.Р. Энтальпия растворения сплавов  $Zn_{5}Al$  и  $Zn_{55}Al$ , легированных бериллием / З.Р. Обидов, Р.Н. Амини, М.Б. Разози и др. // Сб. матер. Межд. конф. «Достижения высшей школы». – Белгород, 2011. – Т. 30. – С. 10-13.

[81]. Сафарова, Ф.Р. Кинетика окисления сплава  $Zn_{5}Al$ , легированного галлием, в твёрдом состоянии / Ф.Р. Сафарова, И.Н. Ганиев, Н.Б. Одинаева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 3. – С. 258-264.

[82]. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава  $Zn+0.5\% Al$ , легированного таллием, в твердом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – Таджикский технический университет им. М.С. Осими. – 2018. – № 1 (41). – С. 113-119.

[83]. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава  $Zn+0.5\% Al$ , легированного индием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, И. Латипов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2017. – № 4 (169). – С. 90-98.

[84]. Одинаева, Н.Б. Высокотемпературное окисление сплава  $Zn+0.5\% Al$ , легированного галлием, в твёрдом состоянии / Н.Б. Одинаева, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.Р. Сафарова, М. Максудов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2018. – Т. 61. – № 2. – С. 165-171.

[85]. Обидов, З.Р. Кинетика окисления сплавов  $Zn_{5}Al$  и  $Zn_{55}Al$ , легированных скандием / З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87. – № 4. – С. 717-719.

[86]. Амонова, А.В. Кинетика окисления сплава  $Zn_{55}Al$ , легированного иттрием кислородом газовой фазы / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, С.Д. Алиханова, З.Р. Обидов // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан». – Душанбе, 2012. – С. 8-9.

[87]. Амонова, А.В. Влияния иттрия на кинетику окисления сплава  $Zn_{5}Al$  / А.В. Амонова, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. // Матер. Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроение и методика их преподавания». – Таджикский Государственный педаг. универс. им. С. Айни. – 2012. – С. 20-24.

[88]. Алиханова, С.Д. Кинетика окисления сплавов  $Zn_{5}Al$  и  $Zn_{55}Al$ ,

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

[89]. 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.

[90]. Obidov, Z.R. Effect of scandium doping on the oxidation resistance of Zn5Al and Zn55Al alloys / Z.R. Obidov, A.V. Amonova, I.N. Ganiev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87. – N 4. – P. 702-703.

[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 Zn5Al, легированного бериллием, кислородом газовой фазы / Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.Бердиев // Матер. Респ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – ТТУ им. М.С. Осими. – 2011. – С. 131-133.

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

[95]. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn55Al, легированного бериллием, кислородом газовой фазы /Р.Н. Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.Э.Бердиев // Матер. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства». – ТТУ им. М.Осими. – 2011. – С. 48-50.

[96]. Амини, Р.Н. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного магнием, кислородом газовой фазы /Р.Н.Амини, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И.Ганиева // Мат. Респ. науч.-техн. конф. «Методы повышения качество и целесообразности процессов производства».– ТТУ им. М.Осими.– 2011.– С. 52-53.

[97]. 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.

[98]. Алиев, Д.Н. Кинетика окисления твердого сплава Zn5Al, легированного стронцием / Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Матер. Межд. науч.практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии». – Абишевские чтения. Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева. – 2011. – С. 160-162.

[99]. Ганиев, И.Н. Окисление сплава Zn5Al, легированного барием, кислородом газовой фазы / И.Н. Ганиев, Д.Н. Алиев, Н.И. Ганиева, З.Р. Обидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 381-385.

[100]. 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.

[101]. Алиев, Д.Н. Окисление сплава Zn55Al, легированного стронцием, кислородом газовой фазы / Д.Н. Алиев, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Н.И. Ганиева // Вестник технологический университет Таджикистана. – 2014. – Т. 1 (22). – С. 8-11.

[102]. Рахимов, Ф.А. Физико-химические свойства сплава Zn5Al с хромом, марганцем и молибденом: дисс. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Рахимов Фируз Акбарович. – Душанбе, 2019. – 140 с.

[103]. 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.

[104]. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов /

Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.

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

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

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

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

[109]. 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>

[110]. 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

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

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

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

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

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

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

[117]. Постников, Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы / Н.С.

Постников. – М.: Металлургия, 1976. – 301 с.

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

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

[120]. 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.

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

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

[123]. 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.

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

[125]. 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.

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

*Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:*

[1-А]. Назаров, О.Н. Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения сплава  $Zn_{0.5}Al$  с барием, в нейтральной среде / О.Н. Назаров, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, Ф.А. Рахимов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2019. – № 3. –

С. 176-182.

[2-А]. **Назаров, О.Н.** Окисление цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного стронцием, в твердом состоянии / О.Н. Назаров, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев, Ю.Ф. Баходуров // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2020. – № 4. – С. 208-216.

[3-А]. Обидов, З.Р. Высокотемпературная и электрохимическая коррозия сплава  $Zn_{0.5}Al$ , легированного кальцием, в различных средах (High Temperature and Electrochemical Corrosion of  $Zn_{0.5}Al$  Alloy Doped with Calcium in Various Media) / З.Р. Обидов, Р.Амини, **О.Н. Назаров**, И.Н.Ганиев и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология (Russian Journal Chemical & Chemical Technology). Scopus.– 2020.– Т. 63.– Вып. 11.– С. 20-26.

[4-А]. **Назаров, О.Н.** Влияние добавок бария на коррозионное поведение цинкового сплава  $Zn_{0.5}Al$  / О.Н. Назаров // Вестник Таджикского государственного педагогического университета. Серия естественных наук. – 2022. – № 2 (14). – С. 173-177.

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

[6-А]. **Назаров, О.Н.** Влияние бария на анодное поведение сплава  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием / О.Н. Назаров, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Ю.Ф. Баходуров, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-теор. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2020. – С. 74-77.

[7-А]. **Назаров, О.Н.** Окисление сплава  $Zn_{0.5}Al$  с кальцием / О.Н. Назаров, И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев, Ю.Ф. Баходуров, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-теор. конф. «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2020. – С. 77-80.

[8-А]. **Назаров, О.Н.** Влияние стронция на анодное поведение цинкового

сплава Zn0.5Al / О.Н. Назаров, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2020. – С. 211-212.

[9-А]. **Назаров, О.Н.** Окисление цинкового сплава Zn0.5Al, легированного барием / О.Н. Назаров, И.Н. Ганиев, Ю.Ф. Баходуров, З.Р. Обидов // Мат. Респ. конф. с международным участием «Комплексные соединения и аспекты их применения». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2021. – С. 48-51.

[10-А]. **Назаров, О.Н.** Анодное поведение цинкового сплава Zn0.5Al с кальцием / О.Н. Назаров, И.Н. Ганиев, Ю.Ф. Баходуров, З.Р. Обидов // Мат. Респ. конф. с международным участием «Комплексные соединения и аспекты их применения». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2021. – С. 52-55.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
<b>ШАҲОДАТНОМА</b>		
Шахрванд	Назаров О.Н.	
муаллифи ихтирои	<i>Хулаи руҳ-алюминий</i>	
Ба ихтироъ нахустпатенти	№ ТҶ 1081	лода шудааст.
Дораидан нахустпатент	Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Ҳаммуаллиф(он)	Ҳакимов И.Б., Ҷобиров У.Р., Фирӯзи Ҳамрокул, Обидов З.Р., Ғаниев И.Н., Олимов Н.С., Амонова А.В., Ҷайлоев Ҷ.Х., Ширинов М.Ч., Рахимов Ф.А.	
Аввалияти ихтироъ	20.01.2020	
Таърихи рузи пешниҳоди ариза	20.01.2020	
Аризаи №	2001388	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	с. 2020 ба қайд гирифта шуд	
Нахустпатент	эътибор дорад аз 20 январи с. 2020 то 20 январи 2030с.	
	Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку иёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот ба конуягузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад.	
ДИРЕКТОР		М. Исмоилзода

**«Утверждаю»**  
Директор Института технологии  
и инновационного менеджмента  
в городе Куляб  
А.Н. Шоев  
03 2022г.



### **АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

**патентов № TJ 1081 от 20.01.2020г., № TJ 1116 от 10.04.2020г.**

Мы, ниже подписавшиеся, д.х.н., профессор Обидов З.Р., старший преподаватель кафедры общей и аналитической химии Хакимов Искандар Бозорович от Института технологии и инновационного менеджмента в городе Куляб, заведующий лабораторией неорганической химии Таджикского национального университета Назаров Одилджон Нусратович с одной стороны и к.т.н., главный инженер научно-исследовательского отделения Института технологии и инновационного менеджмента в городе Куляб Кучаров Махмадамин Сатторович с другой стороны, заключили настоящий акт о том, что в научно-исследовательское отделение указанного института, проведены опытно-промышленные испытания и приняты к внедрению запатентованные под №№ TJ 1081, 1116 изобретения, «Цинк-алюминиевый сплав».

С 10-го января по 10 марта 2022 года, в течение 2 месяца на территории указанного отделения были проведены испытания опытных образцов легированных третьим компонентом цинк-алюминиевых сплавов, составы, которых соответствуют вышеуказанным патентам, предназначенных в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии углеродистых стальных изделий, конструкций и сооружений. Для проверки антикоррозионной защиты сплава-покрытия, испытания опытных образцов диаметром 8 мм и длиной 140 мм проведены в камере солевого тумана. Установлено, что антикоррозионной стойкости анодных защитных покрытий увеличивается в 2-3 раза.

Экономический эффект от использования данных изобретений, как анодного покрытия на 1 м<sup>2</sup> защищаемой поверхности стали составляет 8.5 долларов США, за счёт улучшения долговечности стальных изделий и продления срока их службы.

Кучаров М.С.

Обидов З.Р.

Хакимов И.Б.

Назаров О.Н.

