

УДК 669.17

ТАЪСИРИ НЕОДИМ БА КИНЕТИКАИ ОКСИДШАВИИ ХҶЛАИ Zn0.5Al¹Фирузи Ҳамроқул, ²И.Н. Ганиев, ²З.Р. Обидов¹Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи Садриддин Айни²Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ

Дар ин мақола натиҷаҳои тадқиқоти таъсири неодим ба кинетикаи оксидшавии ҳулаи Zn0.5Al пешниҳод шудааст. Хусусият ва суръати оксидшавӣ аз омилҳои зиёде вобаста мебошанд. Омилҳои муҳимтарин ин коркарди сатҳ, муҳит, сохтор, ҳарорат, вақт ва таркиби компонентҳои ҳула мебошанд. Кинетикаи оксидшавии ҳулаи Zn0.5Al ба ҳулаҳои неодимдошта вобаста аз ҳароратҳо ва вақти таҳқиқот фарқ мекунад. Таъсири иловаҳои неодим ба кинетикаи оксидшавии ин ҳула назаррас аст. Бо зиёдшавии миқдори неодим (0.01÷1.0%) дар ҳулаи Zn0.5Al кинетикаи оксидшавии он афзоиш меёбад. Қимати энергияи фаъолкунандаи раванди оксидшавӣ барои ҳулаҳо коҳиш меёбад.

Калидвожаҳо: неодим, ҳулаи Zn0.5Al, кинетикаи оксидшавӣ, ҳарорат ва вақти тадқиқот, энергияи фаъолкунандаи раванди оксидшавӣ.

ВЛИЯНИЕ НЕОДИМА НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn0.5Al**Фирузи Ҳамроқул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов**

В данной статье представлены результаты исследования влияния неодима на кинетику окисления сплава Zn0.5Al. Характер и скорость окисления зависят от множества факторов. К числу наиболее важных относятся обработка поверхности, окружающая среда, структура, температура, время и состав компонентов сплава. Кинетика окисления сплава Zn0.5Al и сплавов, содержащих неодим, различается в зависимости от температуры и времени исследования. Влияние добавок неодима на кинетику окисления данного сплава является значительным. С увеличением содержания неодима (0.01÷1.0%) в сплаве Zn0.5Al кинетика его окисления ускоряется. Значение энергии активации процесса окисления для таких сплавов уменьшается.

Ключевые слова: неодим, сплав Zn0.5Al, кинетика окисления, температура и время опыта, энергия активации процесса окисления.

INFLUENCE OF NEODYMIUM ON THE OXIDATION KINETICS OF THE Zn0.5Al ALLOY**Firuzi Hamroqul, I.N. Ganiev, Z.R. Obidov**

This article presents the results of a study on the effect of neodymium on the oxidation kinetics of the Zn0.5Al alloy. The nature and rate of oxidation depend on numerous factors. The most important among them are surface treatment, environment, structure, temperature, time, and the composition of the alloy components. The oxidation kinetics of the Zn0.5Al alloy and neodymium-containing alloys vary depending on the temperature and duration of the study. The influence of neodymium additives on the oxidation kinetics of this alloy is significant. As the neodymium content increases (0.01÷1.0%) in the Zn0.5Al alloy, its oxidation kinetics accelerate. The activation energy of the oxidation process for such alloys decreases.

Keywords: neodymium, Zn0.5Al alloy, oxidation kinetic, the temperature and duration of the study, activation energy of the oxidation process.

Муқаддима

Маълумот оид ба устувории пайвастагиҳои металлӣ шаҳодат аз он медиҳанд, ки амалан ҳеҷ як металл ҳула дар муҳити газӣ қомилан инертӣ боқӣ намондад. Пайгирона, назарияи кинетикӣ пеш аз ҳама сулоҳот оиди рафти реаксияро дар тӯли вақт баррасӣ мекунад, яъне вазифаи аввал ба ҷустуҷӯи баҳамалоқамандӣ байни суръати оксидшавӣ ва вақт равона шудааст. Вазифаи дуввум ба баррасии сулоҳот оиди дар қадом дараҷаи рӯйпуш, ки ҳангоми таъсири мутақобилаи металлҳо ё ҳулаҳо бо газ ба вучуд меоянд, қобилиятнокии муҳофизатии он мавҷуд аст, бахшида шудааст. Ба ибораи дигар, дар ин ҷо метавон ба сулоҳот оиди механизм ва суръати афзоиши ташаккули қабати оксидӣ дучор шуд [1-3].

Механизми оксидшавӣ хусусиятҳои оксидшавии қабатҳои оксидиро барои ҳамагуна ҳамгириҳои металл-газ; таркиб ва сохтори пайвастагиҳои устуворе, ки дар чунин ҳамгирӣ ташаккул меёбанд; ҳолати энергетикӣ дар сатҳи марз; ҳолати энергетикӣ дар дохили мавод ва пайвастагиҳои металлро дар сатҳ, ки дар шароити оддӣ дар дохили мавод ноустувор мебошанд, дар бар мегирад [4-6].

Мавод ва усулҳои тадқиқот

Дар раванди оксидшавии баландҳарорат, хусусият ва суръати оксидшавӣ аз омилҳои зиёде вобаста мебошанд. Аз байни омилҳои муҳимтарини онҳо ин коркарди сатҳ, таркиби муҳит, сохтор, ҳарорат, вақт ва таркиби компонентҳои ҳула мебошанд. Азбаски оксидшавӣ дар асл як ҳодисаи сатҳӣ аст, зарур аст, ки ба омодаسازی сатҳи намунаҳо ҳангоми гузаронидани таҷрибаҳо диққати зиёд дода шавад. Одатан, барои ин гуна таҷрибаҳо намунаҳои зиёде лозиманд, бинобар ин муҳим аст, ки усули омодаسازی онҳо сода ва такроршавандагии натиҷаҳоро таъмин кунад. Барои санҷиши бунёди, дар ҳолати идеалӣ бояд чунин шароите мавҷуд бошад, ки зимни тайёркунии намунаҳо набояд пардаҳои оксидӣ дар сатҳи онҳо ҳосил шаванд, ки ба равиши оксидшавӣ ҳангоми гузаронидани таҷрибаҳо таъсиррасон бошанд. Суръати оксидшавии сатҳи бодикқат коркардшудаи ҳула (махсусан дар марҳилаи ибтидоӣ) нисбат ба сатҳи ноҳамвор камтар аст.

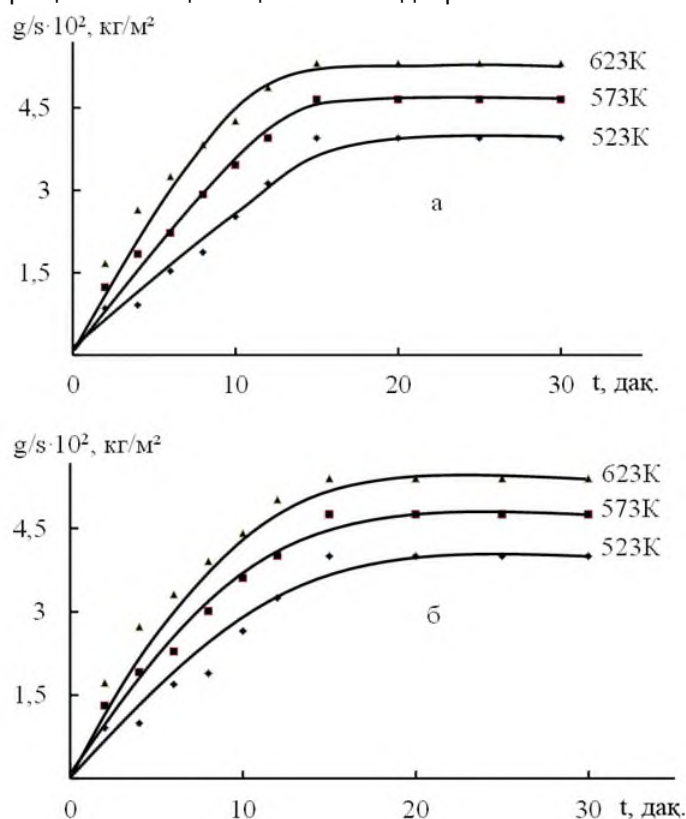
Ҳаллу фасли техникӣ, ки ҷангоми тарҳрезии ҳулаҳо қабул карда мешаванд, бояд истеҳсоли маснуоти рехтагариро мутобиқ ба стандартҳои ГОСТ ва талаботи техникӣ муайяншуда бо ташкили назорати сифати маҳсулот таъмин намоянд. Бинобар ин, барои ҳосилкунии ҳулаҳо аз металлҳои зерини руҳи (Zn) гранулшакл – ХТ (ГОСТ 24231-80), алюминийи (Al) А7 (ГОСТ 11069-2001), неодими (Nd) НМ1 (ТУ 4840205-72) истифода намудем. Лигатураи системаи Al-Nd (10%) пешакӣ дар кӯраи СНВЭ-1.3.1/16ИЗ ҳосил карда шуд. Пас аз гарм кардани кӯра, руҳ ва алюминий ғудохта шуда, сипас ин лигатураҳо алоҳида ворид карда шуданд. Дар ҳудуди ҳарорати 750–850°C ғудохта бодикқат омехта карда шуда, намунаҳои ҳула рехта шуданд. Барои тадқиқоти кинетикаи оксидшавии ин ҳулаҳо усули термогравиметрӣ [7-9] истифода карда шуд. Таркиби фазаҳои оксидҳои дар сатҳи ҳулаҳо ҳосилшуда бо усули рентгенофазаӣ [10] муайян карда шуд.

Натиҷаҳои тадқиқот ва муҳокима

Ҳулаи Zn0.5Al-ро бо неодим ҷавҳаронӣ карда, оксидшавии ин ҳулаҳоро дар ҳудудҳои ҳарорати 523–623K тадқиқ намудем. Марҳилаҳои ибтидоии раванд бо ташаккули пардаҳои тунук дар сатҳи ҳулаҳо оғоз гардида, ин нуқтаҳои таҷрибавӣ дар хати рост бо қонуниятҳои хатӣ ба рёчаи кинетикаи оксидшавӣ мувофиқ мешаванд. Суръати оксидшавӣ ҷангоми баҳамтаъсирии ҳулаҳои таҳқиқшаванда бо ҳаво миёни ҳулаи Zn0.5Al ва ҳулаҳои неодимдошта дар ҳама ҳароратҳо фарқ мекунад, ки барои ҳулаҳои неодимдошта каме баландтар аст. Бо баландшавии ҳарорат вазни сатҳии намунаҳои ҳула дар марҳилаи 15 дақиқаи аввал афзоиш меёбад. Бо ғайбшавии қабати муҳофизатии оксидӣ ин раванд зудтар қатъ мегардад. Қачхатиҳои оксидшавӣ барои ҳар як намунаи ҳула хусусияти гиперболии равандро нишон доданд (расми 1).

Дар мисоли оксиди ZnO бояд қайд кард, ки буғҳои ноустувори руҳ бо оксиген вокуниш карда, зарраҳои ZnO ҳосил мекунанд, ки онҳо дар оксиди ковокии неодим таҳшин шуда, ба он ворид мешаванд. Бо ташаккули ZnO, ковокиҳо ва тарқишҳо тадриҷан пур мешаванд, ки дар натиҷа як қабати зичи берунии ZnO ташаккул меёбад. Баъди анҷоми ин марҳила, қабати ZnO ҳамчун пардаи муҳофизатӣ амал карда, суръати оксидшавӣ минбаъд бо суръати диффузияи руҳ тавассути қабати ZnO муайян карда мешавад.

Баландшавии ҳарорат ба афзоиши суръати оксидшавии ҳамаи ҳулаҳои тадқиқшуда оварда мерасонад, ки ин ҳолат дар афзоиши миқдорҳои неодими дар ҳула буда низ дида мешавад (ҷадвали 1). Инро инчунин вобастагии миёни энергияи фаъолкунии раванд ва суръати оксидшавии он тасдиқ мекунанд. Ин қонуниятро метавон бо хусусияти сохтори қабати сатҳӣ ва қобилияти адсорбсионии элементҳои ҷавҳаронӣ низ шарҳ дод.



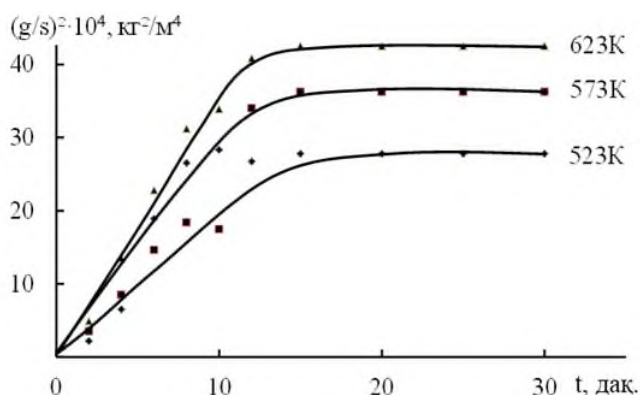
Расми 1 – Қачхатиҳои кинетикаи оксидшавии ҳулаҳои Zn0.5Al (а) ва Zn0.5Al, ки бо 0.01 (б) неодим ҷавҳаронидашуда.

Чадвали 1 – Тағйирёбии нишондиҳандаҳои равандҳои оксидшавӣ дар хӯлаҳои бо неодим чавхаронидашудаи $Zn_{0.5}Al$

Нишондиҳандаҳои равабдҳои оксидшавӣ	Иловаҳои неодиm дар ҳӯлаи Zn0.5Al, %-и вазиъ					
	-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Ҳарорат, К	523	523	523	523	523	523
Суръати ҳақиқӣ К·10 ⁴ , кг/м ² ·с	3.68	3.72	3.83	3.87	4.07	4.18
Ҳарорат, К	573	573	573	573	573	573
Суръати ҳақиқӣ К·10 ⁴ , кг/м ² ·с	3.91	3.99	4.04	4.16	4.50	4.67
Ҳарорат, К	623	623	623	623	623	623
Суръати ҳақиқӣ К·10 ⁴ , кг/м ² ·с	4.11	4.17	4.28	4.35	4.91	5.00
Энергияи фаъолкуни Q, кҶ/мол	168.4	165.3	160.6	157.2	152.0	145.9

Ҳангоми баррасии оксидшавии таркибҳои хӯла, пеш аз ҳама мақсаднок аст, ки муқоисаи энергияи ғаёолкунии ташаккулёбии пайвастагӣҳо дар шакли пардаҳои муҳофизатии зимни оксидшавӣ бавҷӯдоянда ва мавҷудияти онҳо дар баррасии ҳарорати муайян имконпазир бошад, муайян карда шавад, ки кадом аз таркиб ё компонентҳои хӯла назар ба дигараш бо шиддат оксид мешавад. Аз ин рӯ, назарияи оксидшавии муосир асосан механизмҳои, ки интиқоли компонентҳои хӯлаҳои тавассути қабатҳои сатҳӣ яхела ва когерентӣ муайян мекунад, баррасӣ мекунад. Дар раванди оксидшавии баландҳароратӣ як механизм метавонад тадриҷан ба механизми дигар гузарад, ки он аз ғафсии парда, вақт ва ҳарорат вобаста аст. Ин механизм ғафшшавии пардаҳои пешбинӣ мекунад, ки онро диффузия дар натиҷаи мавҷудияти градиенти консентратсионӣ муайян мекунад. Азбаски пардаи сатҳӣ аз катионҳо ва анионҳо иборат аст, чунин диффузия тавассути ин парда бояд ҳамзамон бо диффузияи электронҳо дар ҳамон самте, ки диффузияи катионҳо, ё дар муқобилсамтии диффузияи анионҳо амалӣ шавад. Бо ғафшшавии пардаҳои, ки ҳангоми оксидшавии системаҳои металлӣ хӯлаҳо ба вҷӯд меоянд, вобастагии гиперболий як қонунияти муваққатӣ мешавад, ки бештар дар амалия дучор меояд. Механизми ин оксидшавӣ нисбат ба дигар механизмҳо беҳтар фаҳмида шуда, муҳимтар аз механизмҳои гуногуни оксидшавӣ дар амалия буда, асосноктар боқӣ мемонад, зеро он барои бисёр хӯлаҳои техникӣ дар шароити истифодабарӣ мувофиқ аст. Илова ба ин, барои баҳодиҳии сифатии дараҷаи тағйирёбии консентратсияи компонентҳои хӯла дар сатҳ метавон аз қиматҳои муқоисавии суръати оксидшавӣ ва энергияи ғаёолкунии тамоми раванд истифода намуд.

Қаҷхатиҳои оксидшавии ҳӯлаи мазкур дар координатаҳои графиги мураббаи ин раванд хатҳои ростро нишон наредиханд (расми 2), ки ин мувофиқати механизми раванд ба намуди гипербола хос аст. Муодилаҳои математикии полиномҳои ин қаҷхатҳо дар ҷадвали 2 оварда шудааст.



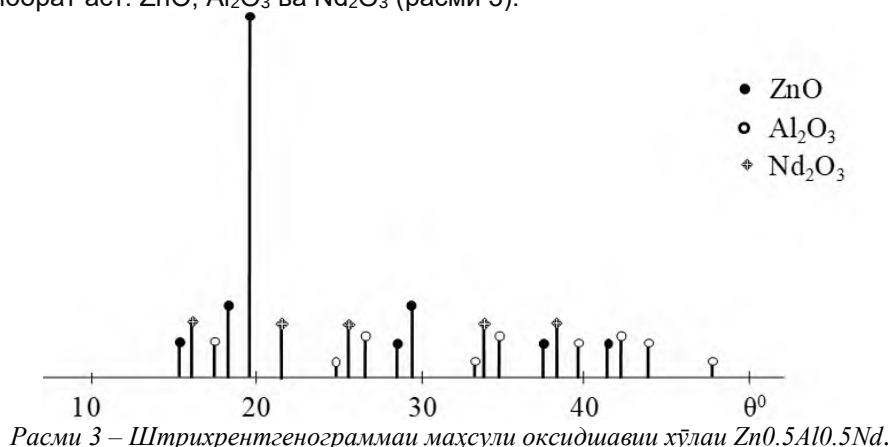
Расми 2 - Качхатҳои мураббаи кинетикаи оксидшавии хӯлаи $Zn_{0.5}Al_{1.0}Nd_{0.5}$.

Чадвали 2 – Полиномҳои қачхатҳои кинетикии апроксиматсияшудаи оксидшавии хӯлаи Zn0.5Al бо иловаи неодим

Иловаи Nd дар хӯла, %-и вазнӣ	Ҳарорат, К	Муодилаи полиномиалии қачхатҳои оксидшавии намунаҳои хӯла	Зариби регрессия, R ²
-	523	$g_s = -0.001t^4 - 0.001t^3 + 0.010t^2 - 0.176t$	0.9870
	573	$g_s = -0.001t^4 - 0.001t^3 + 0.020t^2 - 0.471t$	0.9854
	623	$g_s = -0.001t^4 - 0.001t^3 + 0.044t^2 - 0.786t$	0.9813
1.0Nd	523	$g_s = -0.001t^4 - 0.024t^3 + 0.272t^2 - 0.422t$	0.9974
	573	$g_s = -0.001t^4 - 0.028t^3 + 0.338t^2 - 0.612t$	0.9950
	623	$g_s = -0.001t^4 - 0.033t^3 + 0.354t^2 - 0.931t$	0.9971

Умуман, дар сатҳи хӯла ҳангоми ҳароратҳои баландтарин қабатҳои оксидии миёнамуштаҳкам ташаккул меёбанд, ки онҳоро бо ҳурдтарин қимати тавсеаи ҳаттӣ тавсиф мекунам. Яке аз далелҳои муҳимро метавон дар мисоли таъсири як қатор омилҳо ва шиддатҳои дохилӣ ба шикасти қабати оксидӣ ва ташаккули шароит барои ҷараёни реаксияи оксидшавии баландҳароратӣ нишон дод. Далели дигар ин дараҷаи тозагии ҳар як компоненти таркиби хӯлаҳо мебошад, зеро дар системаҳои бисёркомпонентӣ механизми ҷараёни оксидшавӣ хеле мураккаб аст. Дар ин ҳолат, муҳим аст, ки аввал равандҳои синтези хӯлаҳоро ҳангоми ташаккули маҳлули саҳт, эвтектика ё дигар пайвастагӣҳо таҳлил кунем. Ҳамзамон, нақши муҳими безътирозро маҳсули гуногуни оксидшавии хӯлаҳо, консентратсияи металлҳо дар хӯла, хусусият ва таъсири онҳо ба O₂ ва ғайра мебозанд. Бо ин консентратсияҳо инчунин энергияи фаъолкунандаи раванди оксидшавӣ низ самаранок тағйир меёбад.

Аз муқоисаи нишондиҳандаҳои равандҳои оксидӣ бармеояд, ки ҳар қадар миқдори неодим дар хӯлаи асосӣ зиёд бошад, ҳамон қадар суръати оксидшавии он баландтар ва энергияи фаъолкунии раванд пасттар мешавад. Ин махсусан дар мавриди хӯлаи 1.0% неодимдошта возеҳ мушоҳида мегардад. Ҳам барои хӯлаи асосӣ ва ҳам барои хӯлаҳои неодимдошта суръати оксидшавӣ бо баландшавии ҳарорат меафзояд. Барои хӯлаҳои неодимдошта коҳишёбии энергияи фаъолкунии ин раванд дида шуда (ҷадвали 1), маҳсули оксидшавӣ аз оксидҳои зерин иборат аст: ZnO, Al₂O₃ ва Nd₂O₃ (расми 3).



Расми 3 – Штрихтеннограммаи маҳсули оксидшавии хӯлаи Zn0.5Al0.5Nd.

Таҳлили шабоҳати натиҷаҳои афзоиши вазн (расми 1) ва афзоиши оксидҳо (расми 3) нишон медиҳад, ки раванди оксидшавӣ асосан ба афзоиши қабати оксидҳо баробар аст. Дар ҷараёни афзоиш, ки суръати он бо суръати диффузия муайян карда мешавад, ғафсии қабатҳои гуногун аз суръати нисбии диффузия дар онҳо ва градиенти консентратсияи химиявӣ вобаста аст. Агар диффузия тавассути як қабат бо суръати баланд ҷараён гирад, он қабат нисбатан ғафс мешавад. Баръакс, агар суръати диффузия дар қабат нисбат ба суръати он дар фазаҳои ҳамсоя хеле ҳурд бошад, ғафсии қабат метавонад ҷунон ночиз бошад, ки онро таҷрибавӣ муайян кардан мушкул аст. Илова бар ин, агар вобастагии ҳарорати афзоиши қабатҳои гуногун яксон набошад, ғафсии нисбии қабатҳо ҳамчун функсияи ҳарорат амал мекунад.

Хулоса

Ҳангоми ба хӯлаи Zn0.5Al ворид намудани неодим бо миқдорҳои аз 0.01 то 1.0% суръати оксидшавии он афзоиш ёфта, энергияи фаъолкунандаи раванди оксидшавӣ коҳиш меёбад. Ин ҳолат бештар ба хӯлаҳое, ки дар таркибашон 0.5 ва 1.0% неодим доранд, хос аст. Дар натиҷаи оксидшавии хӯлаҳо дар сатҳи онҳо пардаҳои оксидии гуногун ба вуҷуд меоянд, ки аз оксидҳои зерин иборатанд: ZnO, Al₂O₃ ва Nd₂O₃.

Муҳаррир: Ғузиёв Ҷ.Ғ. – д.и.т., профессори Донишгоҳи миллии Тоҷикистон.

Адабиёт

- Кечин, В.А. Цинковые сплавы / В.А. Кечин, Е.Я. Люблинский. – М.: Металлургия, 1986. – 247 с.
- Лепинских, Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Китаев, А.А. Белоусов. – М.: Наука, 1979. – 116 с.

3. Обидов, З.Р. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного бериллием, магнием и празеодимом // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 29-36.
4. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn5Al, легированного бериллием и магнием / З.Р. Обидов // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2015. – № 32(58). – С. 52-55.
5. 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.
6. Обидов, З.Р. Влияние pH среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием / З.Р. Обидов // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 9. – С. 1306-1312.
7. Биркс, Н. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Н. Биркс, Дж. Майер. – М.: Металлургия, 1987. – 184 с.
8. 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.
9. Кубашевский, О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Металлургия, 1975. – 365 с.
10. Васильев, Е.К. Качественный рентгеноструктурный анализ / Е.К. Васильев, М.С. Назмансов. – Н.: Наука. Сибирское отд., 1986. – 200 с.

МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН-СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ-INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Фирузи Ҳамроқул докторанти PhD	Фирузи Ҳамроқул PhD докторант	Firuzi Hamroqul PhD doctoral student
Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини АМИТ	Институт химии им. В.И. Никитина НАНТ	Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin of NAST
E-mail: firuzih@mail.ru		
TJ	RU	EN
Ғаниев Изатулло Наврузович	Ғаниев Изатулло Наврузович	Ganiev Izatullo Navruzovich
Академики Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор	Академик Национальной академии наук Таджикистана, доктор химических наук, профессор	Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Doctor of Chemical Sciences, Professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi
E-mail: ganiev48@mail.ru		
TJ	RU	EN
Обидов Зиёдулло Раҳматович	Обидов Зиёдулло Раҳматович	Obidov Ziyodullo Rahmatovich
Доктори илмҳои химия, профессор	Доктор химических наук, профессор	Doctor of Chemical Sciences, Professor
Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ	Таджикский технический университет имени академика М.С. Осими	Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi
E-mail: obidovzr@gmail.com		