

**АКАДЕМИЯИ МИЛЛИИ ИЛМҲОИ ТОҶИКИСТОН
МДИ «ИНСТИТУТИ КИМИЁИ БА НОМИ В.И. НИКИТИН»**

Бо ҳуқуқи дастнавис



ВБД 66.018.8+669.17

ББК 30.3.37

X-18

ФИРУЗИ ҲАМРОҚУЛ

**РАФТОРИ АНОДӢ ВА ОКСИДШАВИИ
ХӢЛАИ $Zn_{0.5}Al$, КИ БО СЕРИЙ, ПРАЗЕОДИМ
ВА НЕОДИМ ҶАВҲАРОНИДАШУДА**

АВТОРЕФЕРАТИ

**диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмӣ
доктори фалсафа (PhD) – доктор аз рӯйи ихтисоси
6D071000 – Маводшиносӣ ва технологияи маводи нав
(6D071001.02 – саноати мошинсозӣ)**

Душанбе – 2025

Диссертатсия дар озмоишгоҳи маводҳои ба коррозия устувори МДИ «Институти кимиёи ба номи В.И. Никитин»-и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

Роҳбари илмӣ:

Обидов Зиёдулло Раҳматович – доктори илмҳои химия, дотсент, мудири кафедраи технологияи истеҳсолоти химиявии Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ

Муқарризони расмӣ:

Назарзода Хайрулло Холназар – доктори илмҳои техникӣ, профессор, профессори кафедраи «Математикаи олӣ ва фанҳои табиатшиносӣ»-и Донишгоҳи давлатии тиҷорати Тоҷикистон

Мирпочаев Хуршед Абдумуминович – номзоди илмҳои техникӣ, сармутахассиси Муассисаи давлатии «Пажӯҳишгоҳи илмӣ-таҳқиқотии металлургия»-и ҚСҚ «Ширкати алюминийи тоҷик»

Муассисаи пешбар:

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон,
кафедраи «Технологияи истеҳсолоти химиявӣ»

Ҳимояи диссертатсия 5 сентябри соли 2025, соати 9⁰⁰ дар ҷаласаи шурои диссертатсионии 6D.КОА–028 назди Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ баргузор мегардад. Суроға: 734042, ш. Душанбе, хиёбони академикҳо Рачабовҳо, 10. E-mail: adlia69@mail.ru

Бо муҳтавои диссертатсия ва автореферат тавассути китобхона ва сомонаи Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ www.ttu.tj шинос шудан мумкин аст.

Автореферат «___» _____ соли 2025 фиристода шудааст.

Котиби илмӣ
шурои диссертатсионӣ,
н.и.т., дотсент



Бабаева А.Ҳ.

МУҚАДДИМА

Мубрамии мавзӯи таҳқиқот. Саноати муосири мошинсозӣ, техникаи кайҳонӣ, электроника ва техникаи ҳисоббарорӣ, радиотехника ва энергетикаи ҳастай талаб менамоянд, ки маводҳои пешрафтатар бо доираи васеи хосиятҳои махсуси истифодабарӣ сохта шаванд. Дар байни ин маводҳо, маводҳои ғайриорганикӣ, ки аз гуруҳҳои гуногун иборатанд – металлӣ, оксидӣ, композитсионӣ ва бо таъинотҳои гуногуни функционалӣ, нақши асосиро мебозанд. Хусусан дар даҳсолаҳои охир металшиносӣ бо суръати зиёд инкишоф ёфта истодааст.

Масъалаҳои муҳофизати конструксияҳо, иншоот ва маснуот аз пӯлодҳои карбондор ва чӯянҳо аз коррозия дар маводшиносии муосир калидӣ мебошанд ва барои саноати металлургӣ, мошинсозӣ, асбобсозӣ, химиявӣ ва сохтмонӣ аҳамияти хеле муҳим доранд.

Барои инкишоф ва тақвиятдиҳии равандҳои технологӣ, татбиқи схемаҳои нави технологӣ дар асоси дастовардҳои охиринаи илмӣ ва техникӣ, сохтани конструксияҳои нав барои мошинҳо ва дастгоҳҳои сермахсул, навҳои гуногуни маводҳои химиявии устувор, ба гармӣ тобовар ва ба гармӣ устувор лозим аст. Ин маводҳо бояд дорои мустаҳкамии баланди механикӣ буда, зимни истифодабарӣ дар ҳудуди васеи фишорҳо ва ҳароратҳо дар шароити таъсири муҳитҳои коррозсионии гуногуншакли агрессивӣ коршоям бошанд.

Дар техникаи муосир маводҳои баландҳароратӣ васеъ истифода мешаванд, ки бо муқовимати баланд ба оксидшавӣ, мустаҳкамӣ ҳангоми кашиш ва ғайраҳо фарқ мекунанд. Ин ва дигар талаботҳо ҳангоми таҳқиқотҳои металшиносӣ ва металлургии руйпӯшҳои ҳифзкунанда бояд ба назар гирифта шаванд. Дар ҳоле, ки ҳӯлаҳои ба гармӣ устувор ва ба гармӣ тобовари сохташуда муқовимати баланд ба оксидшавиро надоранд, вале дорои дигар хусусиятҳои муҳими технологӣ мебошанд.

Дарачаи таҳқиқи мавзӯи илмӣ. Дар айни замон адабиёти тоҷикӣ ва хориҷӣ бо як қатор монографияҳо ва мақолаҳои арзишманд, ки ба гуруҳҳои алоҳидаи ҳӯлаҳои металии чавҳаронидашуда бахшида шудаанд, ғанӣ гардидааст. Дар онҳо сохтори атомӣ ва электронии металлҳо ва фазаҳои ҳӯлаҳои металлӣ, феноменологӣ ва механизмҳои атомии табдилоти фазаӣ, инчунин назарияҳои диффузия ва нақши сохторҳои атомӣ, нуқсонҳои панҷараҳо ва микросохторҳо дар падидаҳои диффузия баррасӣ шудаанд. Маводҳои аслии таҷрибавӣ ва назариявӣ оиди баҳамтаъсироти коррозсионии ҳӯлаҳои конструксионӣ бо муҳитҳои коррозсионӣ оварда шудаанд. Кинетикаи баҳамтаъсироти онҳо навишта шудааст. Принципҳои асосии чавҳаронии ҳӯлаҳо бо мақсади камкунии суръати ҳалшавии онҳо дар муҳитҳои коррозсионӣ-фаъол баён шудаанд. Ба қонуниятҳои пайдоиши сохторҳои кристаллӣ ва микросохторҳо таваҷҷуҳи хоса дода шудааст.

Дар шумори фазаҳои баррасишуда пайвастагиҳои металлӣ бо хосиятҳои аълои физикавӣ-химиявӣ, гармофизикӣ, механикӣ, коррозсионӣ-электрохимиявӣ

ва технологӣ зикр шудаанд. Қисми асосии таҳқиқот ба рафтори коррозионии маводҳои металлӣ дар муҳитҳои коррозионӣ-фаъоли гуногун бахшида шудааст. Барои ҳар як муҳити коррозионӣ тавсифи рафтори коррозионии маводҳо ва соҳаҳои истифодаи онҳо баён шудааст. Фарогирии васеи муҳити коррозионӣ, ҳулаҳои металлӣ, шароити истифодабарии онҳо ва соҳаҳои татбиқ дар ҳамгирӣ бо баёни қонуниятҳои асосии равандҳои коррозионӣ ба мутахассисон имкон медиҳад, ки ҳуларо ҳамчун руйпӯши ҳифзкунанда ҳангоми сохтани техникаи нав дуруст интихоб намоянд.

Техникаи муосир ба сифат ва хосиятҳои ҳулаҳои металлӣ, инчунин ба эътимоднокии механизмҳои аз онҳо сохташаванда талаботи афзояндаро тақозо менамояд. Таркибҳои нави ҳулаҳо беист сохта мешаванд, речаҳои технологии наваз коркард мешаванд ва речаҳои технологии мавҷуда тақмил меёбанд, ки дарёфти хосиятҳои муқарраршударо таъмин мекунанд. Ин ҳулаҳо бояд муқовимати баланди оксидшавӣ дошта, маснуоти номбаршударо аз коррозия ҳифз намоянд. Айни замон, ҳулаҳои Zn ва Zn-Al-ро ҳамчун руйпӯшҳои муҳофизатии пӯлоди карбондор васеъ истифода мебаранд.

Маводҳои олиии конструксионӣ ё фавқулмавудҳо вучуд надоранд, бинобар ин, вазифаи асосии таҳқиқотчиён ин гузаронидани санҷишҳои озмоишгоҳӣ барои дарёфти маводи дурнамо ва сипас таҳқиқи ба коррозия устувории онҳо дар шароити таҷрибавӣ барои муайянкунии тағйироти миқдории хосиятҳои номбарнамудаи ин маводҳо бо мурури замон мебошад. Маълумотҳое, ки дар натиҷаи гузаронидани санҷишҳои хеле заҳматталаб ва таҳқиқи қиматҳои миқдорӣ ба даст меоянд, имкон медиҳанд, ки аз маводи дурнамо беҳтаринаш интихоб карда шаванд, ки хосиятҳояш қобилияти коршоямии ашё ва маснуотро дар шароитҳои гуногун таъмин намояд. Ингуна кор хатари техникаро ҳангоми истифодаи маводи тавсияшуда барои мақсадҳои истифодабарӣ хеле кам мекунад, гарчанде ки онро пурра аз байн намебарад. Танҳо дар натиҷаи таҷрибаи истифодабарии саноатӣ метавон эътимоднокии маводи таҳияшударо пурра муайян намуд.

Дар таҳқиқоти мазкур диққат дода шудааст, ки ҳулаҳои нави анодии ба коррозия устувори руҳ бо алюминий ва металлҳои нодирзаминии зерғуруҳи серий ҳамчун руйпӯшҳои муҳофизатии маснуот ва конструкцияҳои аз пӯлоди карбондор сохташуда коркард карда шаванд. Барои ин зарур аст, ки таҳқиқоти мукаммали рафтори анодӣ ва оксидшавии ҳулаҳо дар муҳити коррозионӣ-фаъол гузаронида шаванд.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳои илмӣ. Рисолаи диссертатсионӣ барои ҳалли ҳадафи стратегияи ҷорум оид ба рушди саноати химиявӣ, металлургӣ ва мошинсозӣ дар асоси ашёи хоми маҳаллӣ мусоидат мекунад. Натиҷаҳои рисолаи диссертатсионӣ ба ҳалли вазифаҳои ҷудогонаи "Стратегияи миллии рушди Тоҷикистон барои давраи то соли 2030" ва марҳилаи аввали он, ки дар "Барномаи рушди миёнамуҳлати Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2016-2020" шомил шудаанд, равона гардидааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот – коркард ва омӯзиши тағйирот дар рафтори анодӣ ва оксидшавии хӯлаи металли $Zn_{0.5}Al$ ҳангоми ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогонаи он бо иловагҳои Ce , Pr ва Nd .

Вазифаҳои таҳқиқот:

- синтези хӯлаи сечандаи металлӣ тавассути ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогонаи таркиби $Zn_{0.5}Al$ бо иловагҳои Ce , Pr ва Nd ;
- таҳлили таркибҳои элементӣ ва фазаӣ ва тағйирот дар микросохторҳои хӯлаҳои синтезшуда;
- таҳқиқи тағйирёбиҳо дар рафтори анодӣ ва оксидшавии хӯлаҳои синтезшудаи таҳқиқмешуда дар муҳитҳои фаъоли коррозсионӣ;
- муайян намудани соҳаи татбиқи хӯлаҳои металли $Zn_{0.5}Al-Ce(Pr,Nd)$.

Объекти таҳқиқот: рух – Zn (Ц0-хт.), алюминий – Al (А7-ттехн.), серий – Ce (CeЭО-хт.), празеодим – Pr (ПрМ1-хт.), неодим – Nd (НМ1-хт.) ва лигатураҳои $AlCe_{10}$, $AlPr_{10}$ ва $AlNd_{10}$ (аз рӯйи %-и вазн).

Мавзӯи таҳқиқот: амалиёти синтез ва таҳлили таркибҳо ва микросохторҳои намунаҳои хӯлаи сечанда; омӯзиши хосиятҳо ва коркарди рӯйпушҳои зиддикоррозсионӣ аз хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо Ce , Pr ва Nd .

Методҳои таҳқиқот: металлографӣ, потенциостатикӣ, микрорентгеноспектралӣ, рентгенофазавӣ, термогравиметрӣ.

Марҳилаҳои таҳқиқот: синтези хӯлаи сечандаи металлӣ тавассути ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогонаи таркиби $Zn_{0.5}Al$ бо иловаҳои Ce , Pr ва Nd ; таҳлили таркибҳо ва микросохторҳои намунаҳои алоҳидаи хӯлаи сечандаи синтезшуда; таҳқиқи тағйирёбиҳо дар рафтори зиддикоррозсионии оксидшавӣ ва устувории анодии хӯлаҳои синтезшуда дар муҳитҳои фаъоли коррозсионии гуногун.

Пойгоҳи иттилоотии таҳқиқот: Ҳангоми иҷрокунии ҳамаи таҷрибаҳои илмӣ-амалии таҳқиқотҳо асбобҳои сертификатсияшудаи зеринро истифода намудем, ба мисли микроскопҳои SEM ва ERGOLUX, потенциостати ПИ-50.1, дастгоҳи рентгении ДРОН-2.0 ва тарозуи термогравиметрӣ.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот:

- ҳангоми ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогонаи хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо иловаҳои микдории Ce , Pr ва Nd ва таҳқиқи хӯлаҳои зикрнамуда дар муҳитҳои фаъоли коррозсионӣ беҳтаршавии устувории зиддикоррозсионии анодӣ маълум карда шудааст;
- ҳангоми коркард, муносибгардонӣ ва таҳқиқоти коррозсионии хӯлаи сечандаи таркибҳои камҷавҳаронидашуда тағйироти бештари назарраси қиматҳои мусбии потенциалҳои коррозсионӣ-анодии онҳо дар муқоиса нисбат ба хӯлаи дукомпонента аниқ карда шудааст;
- ҳангоми муқоисаи графикаи тағйирёбии суръати коррозия ва тасвири микросохторҳои таркибҳои камҷавҳаронидашуда нишон дода шудааст, ки воридкунии $0,01 \div 0,1\%$ Ce , Pr ва Nd ба хӯлаи дучандаи $Zn_{0.5}Al$ қобилияти тағйирдиҳии шаклҳои гуногуни сохтори донавии онро зоҳир намуда, ба назаррас камкунии (1,5-3,5 маротиба) суръати коррозияи фаъоли он оварда мерасонад;
- ҳангоми таҳқиқи равандҳои оксидшавии баҳамтаъсироти сахтфазавии хӯлаи

металлии $Zn_{0.5}Al$ бо Ce , Pr ва Nd коҳиши назарраси суръати оксидшавии баландҳароратии он аниқ карда шудааст;

- ҳангоми оксидшавии сахтфазавии хӯлаҳо бо таркибҳои муносибшуда аз рӯйи вақт ва ҳарорат дар муҳити озмоишӣ, механизми афзоиши қабати оксидӣ дар асоси қонуни гиперболикии расман кинетикӣ асоснок карда шудааст.

Асосҳои назариявии таҳқиқоти диссертатсиониро корҳои таҳқиқотии асосӣ, ки дар системаҳои сохт, сохторҳосилкунӣ, ташаккулёбии қабати оксидӣ-муҳофизатӣ, таҷрибагузарониҳои микросохторӣ, анодӣ, расман-кинетикӣ ва дигар хусусиятҳои муҳими хӯлаи як-, ду- ва сечанда баррасӣ мешаванд, ташкил медиҳанд.

Аҳамияти амалии таҳқиқот:

- хӯлаҳои дучанда ва сечанда бо таркибҳои зерин ҳосил карда шуданд, %-и вазн: рух (99,5) – алюминий (0,5); рух (боқимонда) – алюминий (0,5) – серий (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1); рух (боқимонда) – алюминий (0,5) – празеодим (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1); рух (боқимонда) – алюминий (0,5) – неодим (0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1);

- ҳадди меъёрии самараноки ҷавҳаронии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ дар алоҳидагӣ бо 0,01÷0,1% Ce , Pr ва Nd аниқ карда шудааст; таркиби хӯла муносибгардонӣ шуда, хосиятҳои гуногуни он таҳқиқ шуда ва 2 патенти ҚТ (ТJ1079, ТJ1081) гирифта шудааст;

- самаранокии иқтисодӣ ба маблағи 112 сомони 70 дирам (9.4\$ ИМА) аз ҳисоби рӯйпушкунӣ ҳамвори рӯйпушҳои хӯлавӣ дар $1m^2$ сатҳи рӯйпушкардашудаи муҳофизатии новачаҳои пӯлодии ноқилгузар, ки ин таҷриба дар давоми моҳҳои январ-март соли 2022 дар корхонаи ҚДММ "Ноқили ТАлКо", ш. Душанбе бомуваффақият санҷида шуда буд, ба даст оварда шудааст.

Нуктаҳои асосӣ, ки ба ҳимоя пешниҳод карда мешаванд:

- натиҷаҳои ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогона, микротаҳлили рентгенӣ ва сохтори хӯлаи металлии $Zn_{0.5}Al$ бо иловаҳои микдории гуногуни Ce , Pr , Nd ;

- натиҷаҳои таҳқиқи тағйироти назаррас дар рафтори зиддикоррозионии оксидшавӣ ва устувории анодии хӯлаҳои ҳосилкардашуда дар муҳитҳои фаъоли коррозионии гуногун.

- натиҷаҳои санҷиши таркибҳои камҷавҳаронидашудаи муносибкардашудаи хӯла ҳамчун рӯйпуш, ки барои муҳофизати зиддикоррозионии анодии маснуоти пӯлодии карбондор пешниҳод карда шудаанд.

Дарачаи эътимоднокии таҳқиқоти иҷрокардашуда. Методологияи омӯзиш ва асбобҳои истифодашуда ба талаботи илмӣ-таҳқиқотии муосир мутобиқат мекунад, ки дар амалия васеъ озмуда шудаанд. Натиҷаҳои дарёфтнамуда тавассути муқоисакунӣ маълумотҳои ин таҳқиқот бо таҳқиқотҳои, ки дигар олимон иҷро кардаанд, дар самти маводшиносӣ мувофиқ карда шудааст.

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ. Диссертатсия дар мутобиқат бо соҳаи ихтисоси 6D071000 барои ҳимоя пешниҳод шудааст. Дар матни диссертатсия, тибқи бандҳои 1, 2, 3, 4 ва 9, ҷанбаҳои илмӣ-амалии таҳқиқот мутобиқ ба шиносномаи ихтисоси 6D071000 (6D071001.02 – саноати мошинсозӣ) инъикос ёфтаанд.

Саҳми шахсии довталаб ҳамаи марҳилаҳои иҷрокунии таҳқиқоти диссертатсиониро, оғоз аз интихоби мавзӯи диссертатсия, интихоби объектҳои таҳқиқот, таҳлили амиқи адабиёт, таъйини ҳадаф ва вазифаҳои тадқиқот, коркарди натиҷаҳои таҷрибавӣ аз рӯйи мавзӯи диссертатсия ва анҷоми он то коркарди маҳсулоти нав бо сифатҳои олий барои ниёзи соҳаҳои гуногуни саноатро, дар бар мегирад.

Тасвиби натиҷаҳои таҳқиқот дар диссертатсия. Натиҷаҳои дар диссертатсия воридкардашуда дар конфронси ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии «Омодасозии кадрҳои техникӣ дар шароитҳои саноатикунони мамлакат», ДДОТ ба номи С. Айнӣ (ш.Душанбе, 2020); конфронси ҷумҳуриявии илмӣ-амалии «Суолоти мубрами илмҳои табиӣ ва технологияҳо», ДСРТ (ш.Душанбе, 2020); III конфронси байналмилалӣ илмӣ-амалии «Рушди илмҳои химия ва соҳаҳои истифодабарии онҳо», ДМТ (ш.Душанбе, 2021); конфронси ҷумҳуриявии илмӣ-амалии «Нақши илмҳои табиӣ, дақиқ ва риёзӣ дар омодасозии омӯзгорон, муҳандисон ва кадрҳои илмӣ муосир», ДДОТ ба номи С. Айнӣ (ш.Душанбе, 2021) ва конфронси ҷумҳуриявии илмӣ-амалии «Масъалаҳои муосири илмҳои табиӣ», ДСРТ (ш.Душанбе, 2021) тасвиб шуданд.

Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия. Аз рӯйи натиҷаҳои таҳқиқоти диссертатсионӣ 8 мақолаҳо дар маҷаллаҳо, ки аз ҷониби КОА назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон тавсия шудаанд ва 5 мақолаҳо дар маводҳои конфронсҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ нашр шудааст. 2 патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст.

Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия аз муқаддима, чор боб, хулосаҳо, рӯйхати адабиёт ва замима иборат аст. Рисола аз 138 саҳифа иборат буда, 27 ҷадвал, 35 расм ва 123 номгӯи манбаи адабиётро дар бар мегирад.

МАЗМУНИ АСОСИИ РИСОЛАИ ДИССЕРТАТСИОНӢ

Дар муқаддима масъалаҳои мавҷуда дар коркарди маводи навтарин, таҷҳизот, технологияҳо ва рӯйпӯшҳои муҳофизатӣ ва хусусиятҳои маводшиносии онҳо, ҳифзи зиддикоррозионӣ ва татбиқи онҳо дар соҳаҳои муосири электротехника, мошинсозӣ ва ғайра мақсаднок баён шудаанд. Дастовардҳои илмӣ-амалии олимони аз Тоҷикистон ва хориҷи кишвар дар соҳаи таҳқиқоти ҳамаҷонибаи системаҳои металли хӯлаҳои ҷавҳаронидашудаи Zn-Al баррасӣ гардидаанд. Зарурати гузаронидани як қатор таҳқиқотҳо дар самти мазкур асоснок карда шуда, ва алоқамандии таҳқиқот бо стратегияҳо ва барномаҳои давлатӣ қайд карда шудааст.

Боби 1-уми диссертатсия: «Рафтори анодӣ ва оксидшавии хӯлаҳои ҷавҳаронидашудаи Zn-Al ва рӯйпӯшҳои муҳофизатӣ дар асоси онҳо» ба шарҳ ва таҳлили адабиёт оид ба ташаккули баҳамтаъсироти байнифазаӣ, сохтори гетерогенӣ, фазаҳои оксидӣ ва таҳқиқи тағйирот дар рафтори анодӣ ва оксидшавии хӯлаҳои металли ҷавҳаронидашудаи Zn-Al дар муҳитҳои коррозионии гуногун бахшида шудааст. Ҳамчунин дар таҳлили адабиёт хусусиятҳо оид ба хосиятҳо ва усулҳои истифодабарии ин хӯлаҳо ҳамчун рӯйпӯшҳои муҳофизатии пӯлод тавзеҳ дода шудааст.

Муҳаққиқони хориҷӣ ва тоҷик маълум кардаанд, ки ҷавҳаронии хӯлаҳои

руҳ бо дигар металлҳо имкон медиҳад, ки хосиятҳои гуногуни онҳо – қобилияти муҳофизатӣ, қобилияти инъикосдиҳӣ, устувории коррозсионӣ, қобилияти кафшершавӣ ва ғайраҳоро ба таври назаррас беҳтар шаванд. Хусусан, дар муҳити саноатӣ хӯлаҳое, ки бо қалъагӣ, хром ва махсусан бо кобалт ва никел ҷавҳаронида шудаанд, нисбат ба хӯлаҳои руҳ бештар назаррас дорои устуворӣ ба коррозия мебошанд. Хосиятҳои хӯлаҳои руҳ вобаста аз миқдори компонентҳо дар хӯла ва концентратсияи онҳо метавонанд тағйир ёбанд. Сохтани рӯйпушҳои бисёрқабата дар асоси Zn ва Al имкон медиҳад, ки системаҳои хӯлаҳои рӯйпушҳое, ки дорои хосиятҳои мусбӣ мебошанд, ҳосил карда шаванд, ки ҳангоми рӯйпушкунӣ аз рӯйпушҳои якқабата ҳосил кардан номумкин аст. Рӯйпушҳои секомпонента дар асоси Zn ва Cu, ки бо Sn, Ni, Cd ва дигар металлҳо ҷавҳаронида шудаанд, коркард карда шудааст. Ин гуна хӯлаҳо дорои сахтии баланд, тобовар ба ғасурдашавӣ ва хубчаспакӣ ҳангоми кафшерӣ мебошанд. Онҳоро барои муҳофизат аз ғасурдашавӣ ҳангоми соиши пайвастиҳои кандакории дақиқ истифода мебаранд. Тақсонҳои ҷиллодиҳанда, ки 5-20% Zn, 50-70% Cu ва 15-30% Sn доранд, барои ҷойгузини нукра ва тилло истифода мешаванд. Аммо аз ҷиҳати қобилияти муҳофизатӣ онҳо аз хӯлаҳои дучандаи намуди Zn-Sn(Cd, Ni) пасттаранд. Аз байни хӯлаҳои дучанда ва сечанда, хӯлаҳои Zn-Al ва ҷавҳаронидашудаи Zn-Al бо дигар металлҳо ояндадортар мебошанд, ки дар раванди коркарди сатҳи маснуоти пӯлодӣ васеъ истифода мешаванд; дорои сохтори хурддонаҳо ва камроғ мебошанд. Соҳаҳои татбиқи ин рӯйпушҳои хӯлаҳои муҳофизатӣ аз мошинсозӣ то энергетикаро дар бар мегиранд.

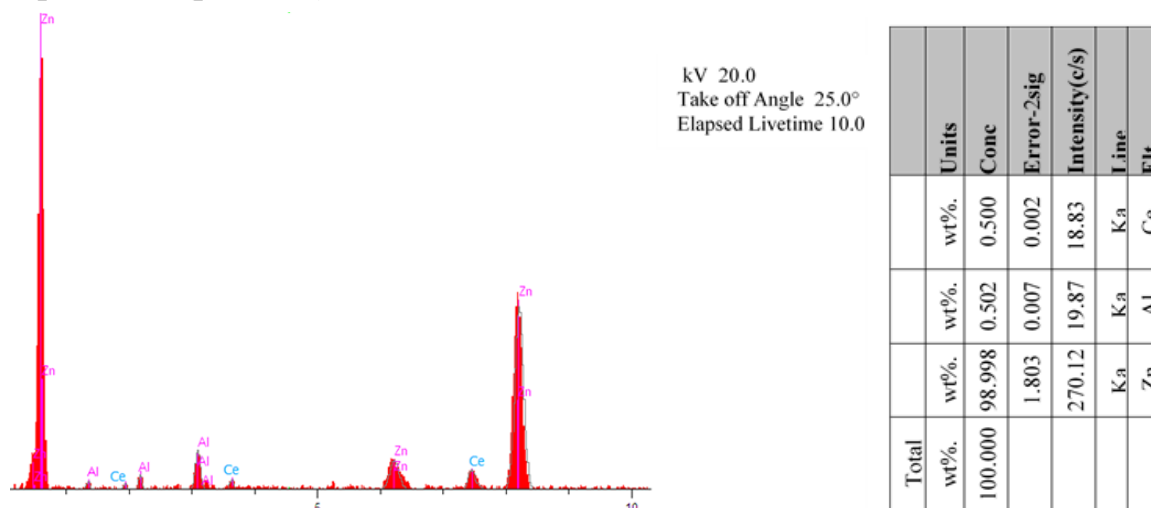
Ҳангоми таҳлили шарҳи адабиёт зарурати амиқтар коркарди тасаввуроти илмӣ оид ба хусусият ва механизмҳои ташаккули хӯлаҳои нав ҳамчун рӯйпушҳои металли муҳофизатӣ ошкор карда шудааст. Ҳамзамон бо ҳалли вазифаҳои амалӣ, ҷамъоварӣ ва хулосабарории маълумоти таҷрибавӣ, тасаввуроти назариявӣ дар ин соҳаи маводшиносӣ инкишоф меёбад, ки махсусан барои тақвиятдиҳии хосиятҳои беназири таҷрибавии хӯлаҳои коркардмешуда чун рӯйпушҳои металли муҳофизатӣ дар маълумот оид ба сохтори электронӣ, таркиби фазаӣ, қонуниятҳои бунёдии тағйирот дар рафтори анодӣ, оксидшавии онҳо вобаста аз сохтор, таркиби миқдорӣ ва амсоли инҳо муҳим мебошанд. Мубрамияти банақшагирии ин таҳқиқот аз иртиботи баҳамалоқамандии равандҳои амалии ташаккули хӯлаҳои нави коркардмешуда, чун рӯйпушҳои металли муҳофизатӣ ва микро- ва макросохторҳо, сохт, хусусиятҳои анодӣ ва кинетикии компонентҳои таркибии онҳо бармеояд.

Таҳлили элементҳои алоҳида барои ҷавҳаронии хӯла ва мушкилоти вобаста ба маълумоти нашршудаи онҳо қобилияти муайянкунии самтҳои синтези таркибҳои хӯлаи металли $Zn_{0.5}Al$ -ро бо металлҳои зерин, чун серий, празеодим ва неодим ошкор менамояд, ки ин қайдкунии нуктаҳои зеринро низ имконпазир месозад: дар соҳаи коркарди ин пайвастиҳои хӯлаҳо таъсири онҳо ба тағйироти устувории анодӣ ва оксидшавии баландҳароратӣ тамоман омӯхта нашудааст; қонуниятҳои амалан муҳофизатии ин хӯлаҳо; ташаккули қабатҳои муҳофизатӣ дар сатҳ; вобастагии қобилияти муҳофизатӣ аз реча ва шароити гармкунӣ, устуворӣ ба оксидшавии баландҳароратӣ ва анодӣ;

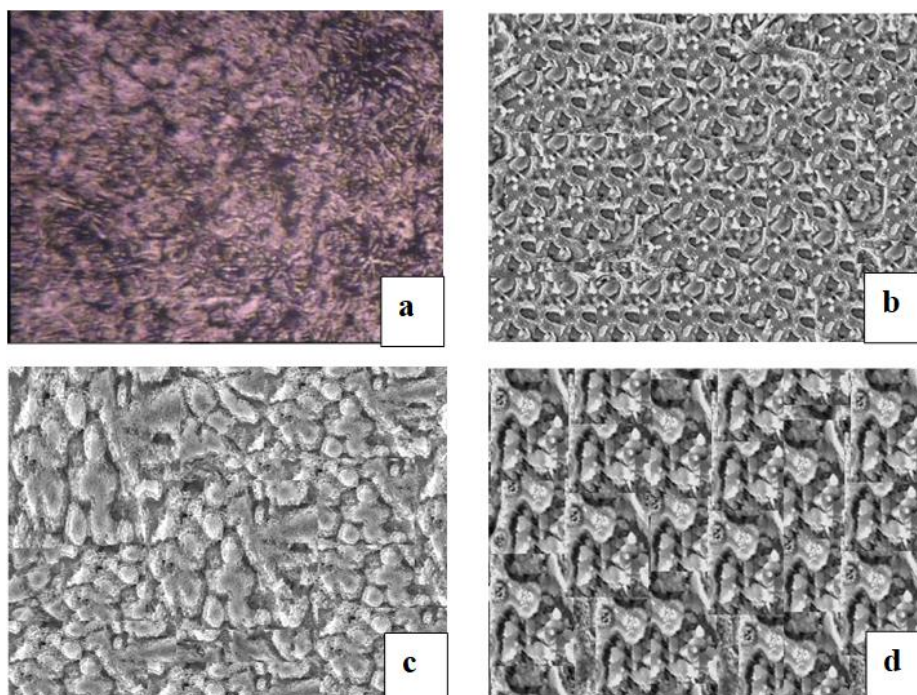
муҳофизати зиддикоррозионӣ ва устуворӣ ба коррозия дар муҳитҳои барангехта; баҳамтаъсирот дар системаҳои рӯйпушҳои хӯлави – пӯлод.

Боби 2-и диссертатсия «Маводҳо ва методҳои таҳқиқоти илмӣ-таҷрибавӣ» ба навишти методологияи синтези хӯлаи металли сечанда тавассути ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогонаи таркиби $Zn_{0.5}Al$ бо иловагҳои Ce, Pr ва Nd; таҳлилҳои микрорентгеноспектралӣ, рентгенофазавӣ ва металлографии таркибҳои элементӣ ва фазавӣ ва тағйирёбӣ дар микросохтори хӯлаҳо ва таҳқиқоти потенциостатикӣ ва термогравиметрии тағйирот дар рафтори анодӣ ва оксидшавии хӯлаҳои синтезшуда бахшида шудааст.

Тибқи маълумоти микроскопи SEM (AIS2100) дурустии миқдори Ce дар хӯла аниқ карда шудааст (расми 1). Аз тасвири микросохторҳо, ки бо микроскопи ERGOLUX AMC аксбардорӣ шудааст, дида мешавад, ки ҷавҳаронии хӯла бо Ce, Pr ва Nd ба тағйирдиҳии андозаи сохтори донашаклии $Zn_{0.5}Al$ муассир таъсирнок аст (расми 2).



Расми 1. – Таҳлили ренгеноспектралӣ таркиби хӯлаи $Zn_{0.5}Al_{0.5}Ce$



Расми 2. – Микросохторҳои ($\times 500$) хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ (a) бо 0.05% Ce(b), Pr(c) ва Nd(d)

Боби 3-и диссертатсия «Рафтори анодии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$, ки бо серий, празеодим ва неодим ҷавҳаронидашуда, дар муҳитҳои коррозионӣ-фаъол» ба таҳқиқоти коррозионӣ-электрохимиявӣ тағйирот дар рафтори анодии хӯлаҳои ҷавҳаронидашуда дар муҳитҳои коррозионии фаъол бахшида шудааст.

Коррозия дар рафтори анодии хӯла вобаста аз таъсироташ бисёршакл аст. Равандҳое, ки барои вайроншавии коррозионӣ масъуланд, дар баҳамтаъсирот ва шароитҳои гуногун якхел намегузаранд. Хусусан, сатҳи хӯла на ҳамеша ба ҳамлаи якхелаи муҳити барангехтаи коррозияи умумӣ дучор мегардад. Бисёр вақт ин раванд дар минтақаҳои алоҳида, баъзан хурд, мутамарказ шуда, ва вайроншавӣ хусусияти гуногунрангии возеҳро пайдо мекунад. Бузургии талафоти коррозионӣ, яъне миқдори ҳосилшудаи маҳсули коррозия, наметавонад ҳамчун ченаки хатари коррозия хизмат кунад. Хатарнокии намудҳои гуногуни коррозия дар алоқамандӣ бо тавсеаи назарраси навъҳои хӯлаҳои конструксионии ба коррозия тобовар ва шадидтаршавии шароитҳои истифодабарии онҳо хеле афзоиш ёфтааст.

Дар натиҷаи ин моҳияти равандҳои анодӣ ва катодии табдилоти химиявӣ, ки аз рӯйи механизми электрохимиявӣ ҷараён мегиранд, худро ҳамчун равандҳои электродии мустақил пешбарӣ мекунанд, вале суръати онҳо аз концентратсияи компонентҳои амалкунанда ва бузургии заряди сатҳи металлӣ, ё дақиқтараш аз ҷаҳиши потенциал дар қисмати сатҳии хӯла ва маҳлули электролит вобаста аст. Аммо ин вобастагӣҳо гуногунанд: суръати раванди анодӣ бо афзоиши потенциал зиёд шуда, вале суръати раванди катодӣ кам мешавад. Дар ин моҳияти ишорашуда инчунин имкони ҷудошавии фазой дар сатҳи электродҳои хӯлавӣ – анод ва катодно ба вучуд меояд. Ҳамчунин ин равандҳо метавонанд якҷоя дар сатҳи электроди хӯлавӣ гузашта, услуби худро нигоҳ доранд, яъне қонуниятҳои ба ҳар кадоми онҳо хосро ҳангоми гузариши алоҳидаи онҳо амалӣ кунанд.

Муайянкунии потенциал ҳангоми омӯзиши коррозияи озоди ($E_{кор.оз}$) намунаи электродии хӯла, ҷӣ дар муҳити коррозионии таҳқиқшаванда ва ҷӣ дар беиштироки ҷараёни коррозионӣ барои аниқкунии баъдӣ ва коркарди хусусиятҳои коррозионӣ-электрохимиявӣ дар рафтори анодии хӯла омили муҳиме мебошад. Бе аниқкунии ин қимат, наметавон поляризатсияи катодӣ ва анодиро ҳангоми ҷенкуниҳои потенциостатикӣ дар иштироки ҷараёни коррозионӣ дар ячейкаи асбоби ҷенкунӣ–импульсии потенциостат идома дод.

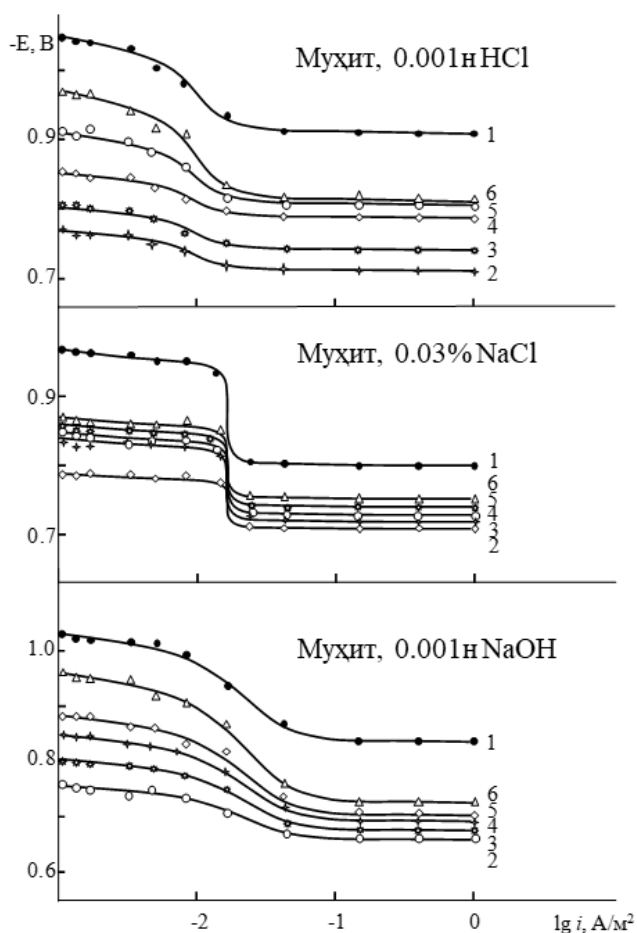
Фарқи қиматҳои $E_{кор.оз}$ –ро ҳангоми ҷараёни коррозияи озод дар муҳитҳои фаъоли коррозионии гуногун, аз рӯйи вақти озмоиши намунаҳои хӯла аниқ намудем. Мавҷудияти HCl ва $NaOH$ дар муҳит дар муқоиса бо мавҷудияти $NaCl$ дар муҳит фарқи қиматҳои потенциалро назаррас тағйир медиҳад. Бештар майлкунии мусбии қиматҳои $E_{кор.оз}$ дар муҳити таҳқиқотии $NaCl$ мушоҳида мешаванд. Бо афзоиши концентратсияи серий дар хӯла, ба самти манфӣ майлкунии қиматҳои потенциал ба вучуд меояд, вале бо гузашти вақт потенциал доимӣ мегардад (ҷадвали 1). Ҳолати тағйирнаёбии қиматҳои потенциал бо маҳсули коррозия алоқаманд аст, ки дар раванди коррозияи озод пардаи муҳофизатиро ташкил медиҳанд.

Ҷадвали 1. – Тағйирёбии $E_{кор.оз.}$ аз рӯи вақт барои хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо серий

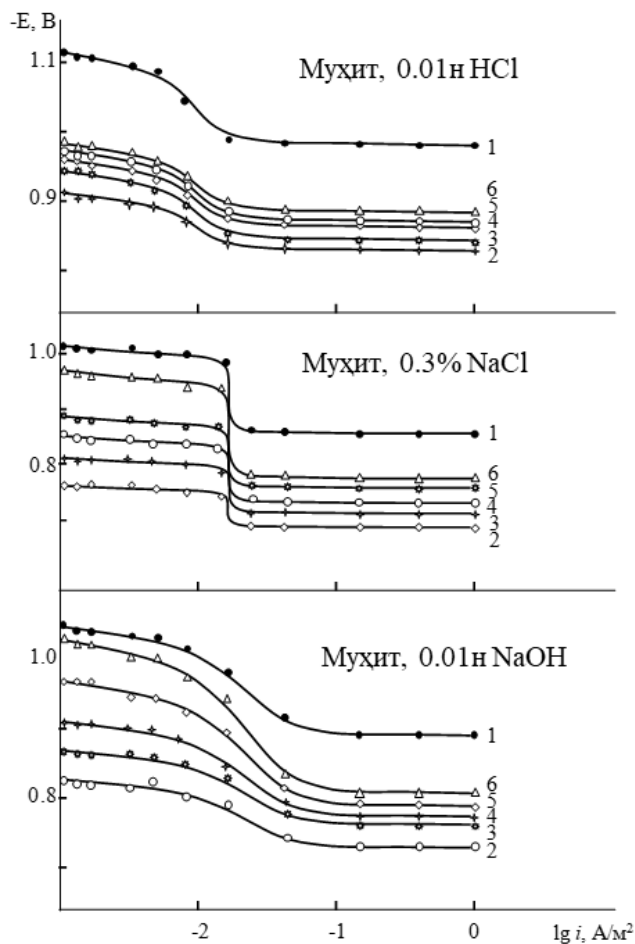
Вақти таҷрибаҳо, дақ.	Миқдори иловаҳои серий дар хӯла, %-и вазнӣ					
	-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
	Муҳити коррозсионӣ, 0.01н-и HCl					
1/3	1.123	0.820	0.865	0.904	0.920	0.944
2/3	1.122	0.848	0.893	0.912	0.938	0.950
1	1.117	0.740	0.777	0.817	0.836	0.855
5	1.115	0.745	0.788	0.825	0.843	0.862
15	1.111	0.760	0.761	0.764	0.770	0.771
30	1.110	0.730	0.740	0.780	0.850	0.860
40	1.110	0.848	0.893	0.912	0.938	0.950
60	1.110	0.848	0.893	0.912	0.938	0.950
Муҳити коррозсионӣ, 0.3%-и NaCl						
1/3	1.035	0.830	0.863	0.867	0.898	0.924
2/3	1.034	0.828	0.863	0.866	0.897	0.923
1	1.033	0.826	0.862	0.864	0.896	0.923
5	1.031	0.821	0.859	0.862	0.892	0.911
15	1.023	0.813	0.847	0.856	0.882	0.902
30	1.007	0.736	0.780	0.827	0.860	0.941
45	1.007	0.736	0.780	0.827	0.860	0.941
60	1.007	0.736	0.780	0.827	0.860	0.941
Муҳити коррозсионӣ, 0.01н-и NaOH						
1/3	1.056	0.778	0.823	0.873	0.928	0.988
2/3	1.055	0.788	0.830	0.883	0.938	0.998
1	1.050	0.690	0.735	0.785	0.840	0.865
5	1.050	0.697	0.744	0.792	0.848	0.870
15	1.049	0.662	0.663	0.665	0.672	0.673
30	1.048	0.750	0.770	0.790	0.880	0.890
35	1.048	0.788	0.830	0.883	0.938	0.998
60	1.048	0.788	0.830	0.883	0.938	0.998

Хӯлаҳое, ки дар таркибашон серий ва празеодим доранд, ҳамчун электроди таҳқиқшаванда дар ячейка мебошанд, ки барои ченкуниҳои поляризатсионӣ ва бо барқ–потенциал дар координатаҳои I_{gi} – E поляризатсия мешаванд. Агар электродро анодӣ ҳангоми зичии ҷараёни доимӣ поляризатсия кунем, онгоҳ потенциали коррозсионии он дар аввал зуд ба самти мусбӣ майл намуда, тавассути максималӣ мегузарад ва сипас нисбатан суст ба қимати доимии манфӣ наздик мешавад. Хати Тафелии рост бо афтиши 0,12В-ро дар натиҷаи гузоштани қимати аниққардашудаи $E_{кор.оз.}$ чун функсияи логарифми зичии ҷараёни коррозия дарёфт намудем. Ҳангоми ченкунии потенциодинамикӣ (2мВ/с) дар тири абсциса I_{gi} (А/м²) ва дар тири ордината E (В)-ро ҷойгир намудем, ки қиматҳо аз боло ба поён кам мешаванд. Қачхатҳои анодӣ, ки ҳангоми поляризатсия аз қимати аниққардашудаи потенциали коррозия дарёфт карда шудаанд, ҳалшавии ғайбӣ

ва ҳолати устувории анодиро ҳангоми пассиватсия тавсиф мекунанд. Аз рӯи қачхатҳои анодии дарёфтнамуда барои ҳӯлаҳо, ки шакли монанд барои ҳарду системаҳои ҳӯлаи ҷавҳаронидашударо доранд, метавон тағйирёбиҳои мусбиро дар хусусиятҳои анодии онҳо, дар электролити қавӣ-фаъоли NaCl тавсиф намуд. Самараи бузурги устувории зиддикоррозиони анодӣ бо ҷавҳаронии ҳӯла бо иловагӣҳои ками Ce ва Pr дарёфт мешавад. Барои ҳӯлаҳои мазкур бештар ҳалшавии фаъол ва камтар устувории анодӣ дар электролитҳои қавӣ-фаъоли HCl ва NaOH хос аст (расм 3, 4). Пайгирифта, метавон муҳокима намуд: агар ҳӯла ба таври яқсон коррозия шавад, пас бузургиҳои миёнаи зичии ҷараёни коррозия вобаста аз вақт дорои қиматҳои якхела дар тамоми қисматҳои сатҳ мебошанд. Бо дақиқии кофӣ, метавон ташаккулёбии питтингҳоро чун коррозияи яқсон дар муҳити коррозиони гуногун барои ҳӯлаи саҳт бо сатҳи нисбатан ҳамвор амалан баррасӣ намуд. Ин аз он ҷиҳат дуруст аст, ки ҳангоми ҷенкуниҳои поляризатсионӣ бо дақиқие, ки барои методи потенциостатикӣ хос аст, ягон фарқият аз қонуниятҳои коррозияи яқсон мушоҳида намешавад.



Расми 3. – Қачхатҳои анодӣ ҳангоми поляризатсияи потенциодинамикӣ ҳӯлаи $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ бо Ce , %-и вазнӣ:
1 – $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$; 2 – 0.01 Ce ; 3 – 0.05 Ce ;
4 – 0.1 Ce ; 5 – 0.5 Ce ; 6 – 1.0 Ce



Расми 4. – Қачхатҳои анодӣ ҳангоми поляризатсияи потенциодинамикӣ ҳӯлаи $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$ бо Pr , %-и вазнӣ:
1 – $\text{Zn}_{0.5}\text{Al}$; 2 – 0.01 Pr ; 3 – 0.05 Pr ;
4 – 0.1 Pr ; 5 – 0.5 Pr ; 6 – 1.0 Pr

Қаҷхатҳои анодӣ ҳангоми поляризатсия тағйирёбии суръати нишондиҳандаҳои равандҳои коррозияро вобаста аз зичии ҷараён ва бузургии потенциалҳои коррозияро инъикос мекунад. Дар натиҷаи мушкилоти алоҳида, раванди коррозияи метавонад бо ягон суръати муайян танҳо ҳангоми майлқунии мутобиқи потенциал аз қимати мувозинатӣ ҷараён гирад. Дида мешавад, ки дар тамоми мавқеъҳои таҳқиқшудаи потенциалҳо, ки аз потенциали коррозия ҳам манфӣ ва ҳам мусбӣ майл намудаанд, ки майлқунии ҳар яке аз ин потенциалҳо ҳамон айнан вобастагии хоси Тафелиро аз потенциал ва ҷараёни коррозия, ки барои равандҳои коррозияи-электрохимиявӣ хос аст, нигоҳ медорад (расмҳои 3, 4, ҷадвали 2).

Муқоисаи маълумоти шабеҳ дар мисоли як таркиби ҳӯлаи ҷавҳарониданашудаи $Zn_{0.5}Al$ ва ҳӯлаи ҷавҳарониданашудаи $Zn_{0.5}Al+0.01Ce$ нишон медиҳад, ки фарқият дар хусусиятҳои коррозияи ин ҳӯлаҳо, ки якҷанд тартибҳои бузургиро дар муҳити фаъоли коррозияи $NaCl$ дарёфт мекунад, на танҳо бо фарқият дар бузургии $i_{кор} \cdot 10^2$, ки наздики 0.055 барои $Zn_{0.5}Al$ ва 0.024 A/m^2 барои $Zn_{0.5}Al+0.01Ce$ ташкил дода, балки фарқиятро низ дар қиматҳои $E_{п.х.}$, ки 0.900 ва 0.700 В-ро ташкил медиҳанд, мутаносибан зоҳир менамоянд. Ҷавҳаронии ҳӯла бо серий устувории онро ба коррозия зиёд мекунад. Ин ҳолат барои ҳӯлаҳои бо Pr ва Nd ҷавҳарониданашуда низ дида мешавад (ҷадвали 2).

Ҷадвали 2. – Тағйирёбии нишондиҳандаҳои равандҳои коррозияи дар рафтори анодии ҳӯлаҳои ҷавҳарониданашудаи системаҳои $Zn_{0.5}Al-Ce(Pr, Nd)$

Нишондиҳандаҳои равандҳои коррозияи	Миқдори иловаҳои элементҳо дар ҳӯлаи $Zn_{0.5}Al$, %-и вазнӣ						
	-	0.01Ce	1.0Ce	0.01Pr	1.0Pr	0.01Nd	1.0Nd
	Муҳити коррозияи, 0.1н-и HCl						
$-E_{кор.оз.}, В$	1.190	0.900	0.980	0.942	0.995	0.953	1.008
$-E_{кор.оз.}, В$	1.195	0.905	0.985	0.951	1.000	0.960	1.022
$-E_{п.х.}, В$	1.030	0.790	0.925	0.888	0.946	0.900	0.981
$-E_{реп.}, В$	1.036	0.775	0.938	0.898	0.959	0.906	0.999
$i_{кор} \cdot 10^2, A/m^2$	0.178	0.072	0.081	0.104	0.123	0.105	0.123
$K \cdot 10^3, г/м^2 \cdot с$	2.17	0.88	0.99	1.27	1.50	1.28	1.50
Муҳити коррозияи, 3%-и $NaCl$							
$-E_{кор.оз.}, В$	1.070	0.813	0.908	0.822	1.032	0.864	1.063
$-E_{кор.оз.}, В$	1.086	0.820	0.924	0.844	1.052	0.880	1.080
$-E_{п.х.}, В$	0.900	0.700	0.771	0.704	0.784	0.800	0.879
$-E_{реп.}, В$	0.904	0.712	0.789	0.722	0.800	0.811	0.885
$i_{кор} \cdot 10^2, A/m^2$	0.055	0.024	0.036	0.028	0.040	0.030	0.047
$K \cdot 10^3, г/м^2 \cdot с$	0.67	0.29	0.44	0.34	0.48	0.37	0.57
Муҳити коррозияи, 0.1н-и $NaOH$							
$-E_{кор.оз.}, В$	1.210	0.920	0.983	0.952	1.000	0.963	1.018
$-E_{кор.оз.}, В$	1.216	0.926	0.992	0.984	1.050	0.990	1.074
$-E_{п.х.}, В$	0.920	0.735	0.775	0.900	0.990	0.913	0.999
$-E_{реп.}, В$	0.936	0.748	0.795	0.911	1.002	0.925	1.014
$i_{кор} \cdot 10^2, A/m^2$	0.133	0.073	0.082	0.067	0.087	0.110	0.126
$K \cdot 10^3, г/м^2 \cdot с$	1.62	0.89	1.00	0.82	1.06	1.34	1.54

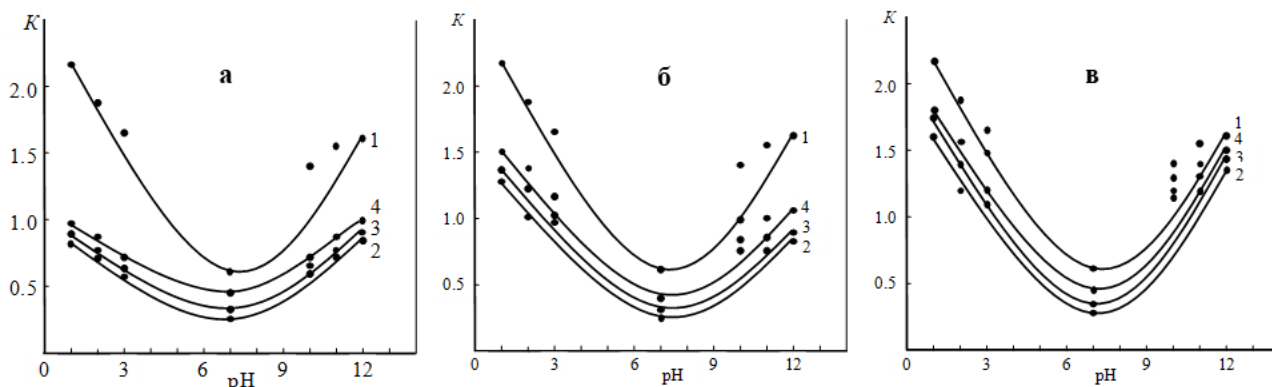
Потенсиали $E_{п.х.}$ нишондиҳандаи хеле арзишманди хусусияти устувории хӯла ба коррозияи питтингӣ (яксон) мебошад, аммо ду норасоӣ дорад: метавонад на танҳо аз хусусияти хӯла ва таркиби коррозионии муҳит, балки аз ҳолати сатҳи хӯла низ хеле тағйир ёбад; питтингҳое, ки ҳангоми тағйирёбиҳо дар қиматҳои $E_{кор.} \geq E_{п.х.}$ ба вуҷуд меоянд, метавонанд ҳангоми потенциалҳои ($E_{кор.}$) нисбат ба питтингҳосилшавӣ ($E_{п.х.}$) – то потенциали репассивии ($E_{реп.}$) питтингҳо манфитар дар умум афзоиш ёбанд, ки дар раванди ченкунии поляризатсионӣ ҳангоми ба самти баргашт майлқунии потенциалро муайян мекунанд. Ғайр аз ин, $E_{реп.}$ дар фарқият бо $E_{п.х.}$ аз ҳолати хӯла вобаста нест, ки ин онро ҳамчун хусусият барои устувории хӯла ба коррозияи гуногуннамуд муҳим месозад (ҷадвали 2).

Устуворӣ ба коррозияро метавон бо бузургии нишондиҳандаи суръати коррозия тавсиф намуд. Ҳангоми таҳқиқоти коррозионӣ-электрохимиявии рафтори намунаҳои гуногуни хӯла дар муҳитҳои коррозионии ғайр барои ҳисобқунии суръати коррозия ва баҳодиҳии устувории онҳоро ба зидди коррозия нишондиҳандаи чараёни коррозия – зичии чараёне, ки ба суръати раванди коррозионии додашуда мутобиқ аст, истифода намудем.

Суръати коррозияи махсуси $Zn0.5Al$ дар электролити кислотагии ғайрӣ (0.1н) HCl вобаста аз таркиби коррозионии pH-и (1) муҳит $2.17 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ ро ташкил дода, ва ин бузургӣ барои дигар таркибҳои хӯла чунин қиматҳоро мутаносибан нишон медиҳад: 0.88 ва $0.99 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ барои хӯлаҳои 0.01 ва 1.0% серийдошта (расми 5а), 1.27 ва $1.50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ барои 0.01 ва 1.0% празеодимдошта (расми 5б), 1.28 ва $1.50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ барои 0.01 ва 1.0% неодимдошта (расми 5в).

Дар электролити ишқории ғайрӣ (0.1н) $NaOH$ вобаста аз таркиби коррозионии pH-и (12) муҳит бузургии мазкур барои $Zn0.5Al$ $1.62 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ ро ташкил дода, барои дигар намунаҳои хӯла бо чунин нишондодҳо тағйир меёбад: 0.89 ва $1.00 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ барои хӯлаҳои дар таркибаш 0.01 ва 1.0% серийдошта (расми 5а), 0.82 ва $1.06 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ барои 0.01 ва 1.0% празеодимдор (расми 5б) ва 1.34 ва $1.54 \text{ г/м}^2 \cdot \text{соат}$ барои 0.01 ва 1.0% неодимдор (расми 5в).

Самаранокии баланди зиддикоррозионии намунаҳои хӯла дар муҳити ($pH=7$) нейтралӣ (3%) $NaCl$ мушоҳида мегардад. Ҷавҳаронии хӯла бо иловагиҳои ками Ce , Pr ва Nd қобилияти камқунии суръати коррозияи онро то $1.5\text{--}3$ маротиба нишон медиҳад (расми 5).

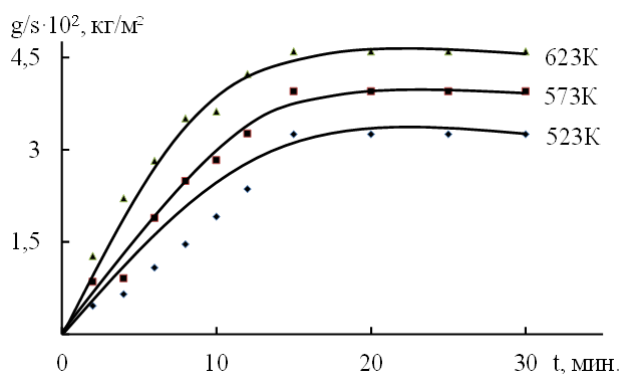


Расми 5. – Таъсири pH-и таркиби муҳити коррозионӣ дар тағйирёбии суръати коррозияи (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{с.}$) хӯлаҳои $Zn0.5Al+Ce$ (а), $Zn0.5Al+Pr$ (б) ва $Zn0.5Al+Nd$ (в). Мавҷудияти Ce , Pr ва Nd (бо 0.01% (2); 0.1% (3); 1.0% (4)) дар хӯлаи $Zn0.5Al$ (1)

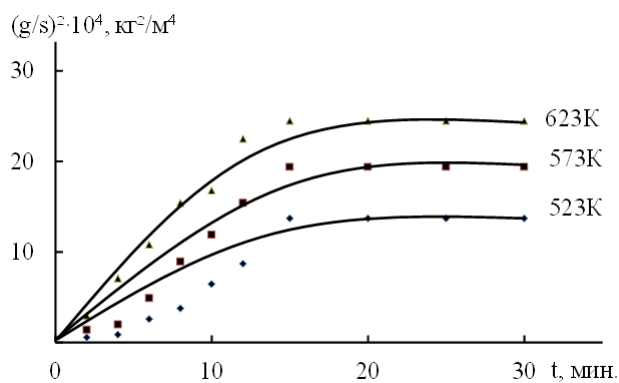
Боби 4-и диссертатсия «Оксидшавии баландҳароратии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$, ки бо серий, празеодим ва неодим ҷавҳаронидашуда, дар ҳолати сахт» ба таҳқиқоти термогравиметрии суръати оксидшавии хӯлаҳои мазкур дар ҳароратҳои гуногуни баланд бахшида шудааст.

Дар раванди оксидшавии баландҳарорат, хусусият ва суръати оксидшавӣ аз омилҳои зиёде вобаста мебошанд. Аз байни омилҳо муҳимтарини онҳо ин коркарди сатҳ, таркиби муҳит, сохтор, ҳарорат, вақт ва таркиби компонентҳои хӯла мебошанд. Азбаски оксидшавӣ дар асл як ҳодисаи сатҳӣ аст, зарур аст, ки ба оморасозии сатҳи намунаҳо ҳангоми гузаронидани таҷрибаҳо диққати зиёд дода шавад. Одатан барои ингуна таҷрибаҳо намунаҳои зиёде лозиманд, бинобар ин муҳим аст, ки усули оморасозии онҳо содда ва такроршавандагии натиҷаҳо таъмин кунад. Барои санҷиши бунёдӣ, 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 хӯла (махсусан дар марҳилаи ибтидоӣ) нисбат ба сатҳи ноҳамвор камтар аст.

Муқовимати хӯлаҳо ба оксидшавӣ дар ҳароратҳои гуногуни баланд аз хосиятҳои муҳофизатии пардаҳое, ки компонентҳои таркибии хӯлаҳоро мепӯшонанд, вобаста аст. Барои зиёдкунии хосиятҳои муҳофизатии он, хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо элементҳои зергуруҳи серий ҷавҳаронида шуд. Қиматҳои аниқкардашуда, аз рӯйи рафти қадҳатҳои раванди оксидшавӣ, фарқиати назарраси суръати оксидшавиро вобаста аз ҳарорат барои хӯлаҳои зикршуда тасдиқ мекунад. Қонуни ҳатфӣ ҳангоми оксидшавӣ ва ташаккули пардаи оксидии сатҳӣ дар хӯлаҳо дар марҳилаи аввал то давомнокии 15 дақиқа ҳолати худро нигоҳ дошта, сипас қадҳатҳои раванди оксидшавӣ амалӣ гардида, қонунияти афзоиш дар пурра ташаккули пардаҳои муҳофизатии сатҳӣ назаррас ба намуди гиперболий тағйир меёбад. Барои тасдиқи механизми оксидшавӣ, қадҳатҳои мураббаъ бо қиматҳои кинетикии раванди оксидшавӣ сохта шуданд. Аппроксиматсияи полиномиалии қадҳатҳо далели мавҷудияти механизми гиперболаро дар раванди оксидшавӣ тасдиқ мекунад. Ҳангоми иловакунии Се ба хӯлаи металли дучандаи $Zn_{0.5}Al$ камшавии оксидшавӣ мушоҳида гардид (расмҳои 6, 7, ҷадвалҳои 3, 4).



Расми 6. – Қадҳатҳои суръати оксидшавии хӯлаи $Zn_{0.5}Al_{0.01}Ce$



Расми 7. – Қадҳатҳои мураббаъи суръати оксидшавии хӯлаи $Zn_{0.5}Al_{1.0}Ce$

Ҷадвали 3. – Тағйирёбии нишондиҳандаҳои равандҳои оксидшавӣ дар ҳӯлаи бо серий ҷавҳаронидашудаи $Zn_{0.5}Al$

Нишондиҳандаҳои равандҳои оксидшавӣ	Иловаҳои серий дар ҳӯлаи $Zn_{0.5}Al$, %-и вазнӣ					
	-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Ҳарорат, К	523	523	523	523	523	523
Суръати ҳақиқӣ $K \cdot 10^4$, $кг/м^2 \cdot с$	3.68	2.27	2.41	2.50	2.75	2.99
Ҳарорат, К	573	573	573	573	573	573
Суръати ҳақиқӣ $K \cdot 10^4$, $кг/м^2 \cdot с$	3.91	2.48	2.63	2.73	2.93	3.11
Ҳарорат, К	623	623	623	623	623	623
Суръати ҳақиқӣ $K \cdot 10^4$, $кг/м^2 \cdot с$	4.11	2.66	2.87	2.91	3.02	3.26
Энергияи фаъолкунӣ Q , кҶ/мол	168.4	186.9	184.0	180.7	176.8	175.0

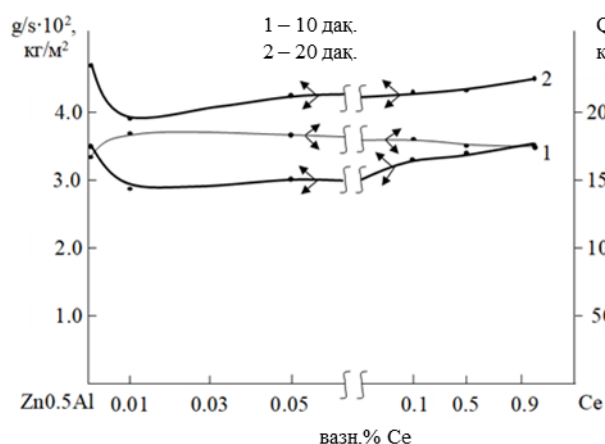
Ҷадвали 4. – Полиномҳои қачхатҳои кинетикии аппроксиматсияшудаи оксидшавии ҳӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо иловаҳои Ce , Pr ва Nd

Иловаи металл дар ҳӯла, %-и вазнӣ	Ҳарорат, К	Муодилаи полиномиалии қачхатҳои оксидшавии намунаҳои ҳӯла	Зариби ҳамгирӣ, R
-	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
1.0Ce	523	$g_s = -0.001t^4 - 0.011t^3 + 0.237t^2 - 0.244t$	0.9962
	573	$g_s = -0.001t^4 - 0.015t^3 + 0.268t^2 - 0.687t$	0.9941
	623	$g_s = -0.001t^4 - 0.018t^3 + 0.307t^2 - 0.899t$	0.9980
1.0Pr	523	$g_s = -0.001t^4 - 0.021t^3 + 0.359t^2 - 0.330t$	0.9970
	573	$g_s = -0.001t^4 - 0.023t^3 + 0.370t^2 - 0.759t$	0.9955
	623	$g_s = -0.001t^4 - 0.024t^3 + 0.381t^2 - 0.968t$	0.9983
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

Ҳангоми баррасии оксидшавии таркибҳои ҳӯла, пеш аз ҳама мақсаднок аст, ки муқоисаи энергияи фаъолкунии ташаккулёбии пайвастагиро дар шакли пардаҳои муҳофизатии зимни оксидшавӣ бавучудоянда ва мавҷудияти онҳо дар баррасии ҳарорати муайян имконпазир бошад, муайян карда шавад, ки кадом аз таркиб ё компонентҳои ҳӯла назар ба дигараш бо шиддат оксид мешавад. Илова ба ин, барои баҳодихии сифатии дараҷаи тағйирёбии консентратсияи компонентҳои ҳӯла дар сатҳ метавон аз қиматҳои муқоисавии суръати

оксидшавӣ ва энергияи фаъолкунии тамоми раванд истифода намуд. Барои маълумкунии ин қонуният изохрон сохта шуд, ки тағйироти динамикиро дар қиматҳои таҷрибавӣ ҳосилшудаи суръати оксидшавӣ ва энергияи фаъолкунӣ дар давоми вақт (10-20 дақиқа) ва ҳарорати миёна (573K) нишон медиҳад. Тибқи маълумоти изохрони сохтасиҷа, таъсири Се ба оксидшавии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо концентратсияҳои 0.01; 0.05 ва 0.1% самаранок аст. Бо ин концентратсияҳо инчунин энергияи фаъолкунии раванди оксидшавӣ низ самаранок тағйир меёбад. Гарчанде, ки таркибҳои дигари ҷавҳаронии хӯла бо серий низ равиши раванди оксидшавиро мусбӣ тағйир медиҳанд, вале аз рӯи қиматҳои аниқшудаи мутлақӣ худ ба таркиби $Zn_{0.5}Al$ наздик мебошанд (расми 8).

Таҳлили қиматҳо, ки аз рӯи қиматҳои ҳисобшудаи K ва Q ҷамъбандӣ шудаанд, баҳодиҳии устувории хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ -ро, ки бо Се ва Pr ҷудоғона ҷавҳаронида шудааст, ба оксидшавӣ имконпазир мекунад. Ҳамингуна қиматҳои мутлақӣ нишондиҳандаҳои равандҳои оксидшавӣ, ки гуногунанд, новобаста аз он, ки дар шароити таҷрибавии якхела аниқ шудаанд, ба таври назаррас фарқ мекунад. Хӯлаҳои бо Nd ҷавҳаронидашуда хусусияти ноустуворро ба оксидшавӣ нишон медиҳанд. Энергияи зарурии фаъолкунии раванд барои хӯлаҳо мувофиқи схема зиёд мешавад: $Nd \rightarrow Pr \rightarrow Ce$ (расми 9, ҷадвали 5).



Расми 8. – Графики изохронаи оксидшавии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ -Се

Расми 9. – Графики суръати оксидшавии ($K \cdot 10^4$, $kg/m^2 \cdot c$) ҳангоми муқоисаи хӯлаҳои ҷавҳаронидашудаи $Zn_{0.5}Al$ -Ce(Pr,Nd) (c , %-и вазн)

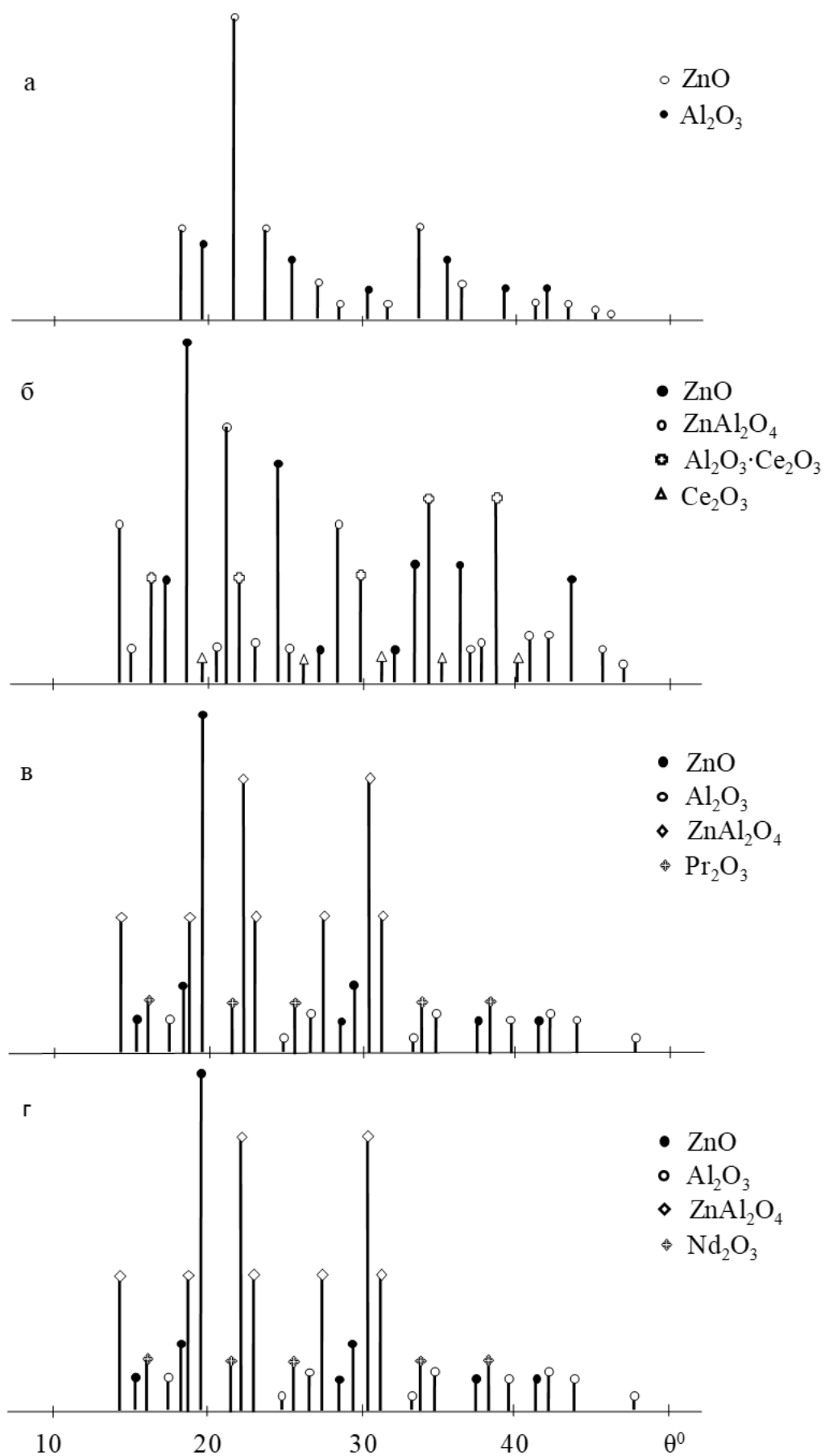
Ҷадвали 5. – Қиматҳои ҳисобкардашудаи энергияи фаъолкунии раванди оксидшавии хӯлаи бо Се, Pr ва Nd ҷавҳаронидашудаи $Zn_{0.5}Al$

Микдори иловаҳо, %-и вазнӣ	Компоненти ҷавҳаронидашудаи хӯла $Zn_{0.5}Al$			
	-	Ce	Pr	Nd
	Энергияи фаъолкунӣ Q , кҶ/мол			
-	168.4	-	-	-
0.01	-	186.9	183.6	165.3
0.05	-	184.0	180.3	160.6
0.1	-	180.7	177.4	157.2
0.5	-	176.8	172.0	152.0
1.0	-	175.0	169.8	145.9

Назарияи оксидшавии муосир асосан механизмҳое, ки интиқоли компонентҳои ҳӯлаҳоро тавассути қабатҳои сатҳии якхела ва когерентӣ муайян мекунад, баррасӣ мекунад. Дар раванди оксидшавии баландҳароратӣ як механизм метавонад тадричан ба механизми дигар гузарад, ки он аз ғафсии плёнка, вақт ва ҳарорат вобаста аст. Ин механизм ғафсшавии пардаҳоро 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 ғафсшавии пардаҳое, ки ҳангоми оксидшавии системаҳои металли хӯлаҳо ба вучуд меоянд, вобастагии гиперболий як қонунияти муваққатӣ мешавад, ки бештар дар амалия дучор меояд. Механизми ин оксидшавӣ нисбат ба дигар механизмҳо бештар фаҳмида шуда, муҳимтар аз механизмҳои гуногуни оксидшавӣ дар амалия буда, асосноктар боқӣ мемонад, зеро он барои бисёр хӯлаҳои техникӣ дар шароити истифодабарӣ мувофиқ аст.

Дар ин таҳқиқот, пас аз марҳилаҳои ибтидоӣ, қонунҳои хаттии оксидшавӣ асосан ба вобастагии гиперболикӣ мегузаранд. Суръати раванд каме кам мешавад (ҷадвали 3, расми 9), ки ин бо ташаккули қабати оксидҳои содда ва мураккаби таҷрибавӣ муайяншуда (расми 10) ҳангоми оксидшавии ҳарорати баланд алоқаманд аст. Дар ин ҳолат, суръати раванд аллакай бо суръати диффузия маҳдуд мешавад. Қоҳиши суръат ва гузариши марҳилаи ибтидоии хаттӣ ба гиперболикӣ, аз қачхатҳо (расмҳои 6, 7) дида мешавад, бо ташаккули як қатор оксидҳо (расми 10) шарҳ дода мешавад. Сохтори хӯлаҳо метавонад ба гармитобоварии онҳо якчанд таъсир расонад, гарчанде, ки суръати оксидшавӣ то ба дараҷае аз намуди панҷараи кристаллии хӯла вобаста аст. Андозаи дона низ метавонад ба гармитобоварии хӯлаҳо таъсир расонад. Ҳар қадаре, ки андозаи донаи хӯлаҳои серий- ва празеодимдошта хурдтар бошад, ҳамон қадар муқовимати онҳо ба оксидшавӣ нисбат ба хӯлаҳои неодимдошта баландтар аст. Азбаски раванди оксидшавӣ аксар вақт байни донаҳо мегузарад, гузариши он дар сохтори майдадонагӣ мушкултар мешавад (расм 2, 9). Аз ин рӯ, бо пешгирии афзоиши донаҳо дар шароити истифодабарии маснуот ва конструксияҳо, муқовимати хӯлаҳоро ба оксидшавӣ беҳбуд кардан мумкин аст.

Таҳқиқотҳо нишон доданд, ки қонуниятҳои хаттии ибтидоӣ ва гиперболии минбаъдаи марҳилавии оксидшавӣ афзоиши қабатҳои оксидҳоро берун аз андозаҳои аввалияи намунаҳои хӯла, асосан дар натиҷаи диффузияи ионҳои металлӣ ва диффузияи дутарафа, инъикос мекунад. Гузариш ба марҳилаи ниҳоии оксидшавӣ, ки дар фосилаи ҳароратҳои таҳқиқшуда бо пайдоиш ва афзоиши қабати дохилии оксид дар сатҳи ибтидоии хӯла, ба қонуни гиперболии суръат хос аст. Ташаккули ин қабат бо камшавии тадриҷии нақши диффузияи ионҳои металлӣ дар раванди оксидшавии баландҳароратӣ, ки дар натиҷаи ташаккули холигии назаррас, ки ҷараёни катионҳоро дар як марҳилаи муайян пурра қатъ карда, бо афзоиши диффузия ва воридшавии оксиген тавассути оксид ба асоси металли хӯла шарҳ дода мешавад. Афзоиши қабати дохилӣ дар фосилаи ҳароратҳои таҳқиқшуда тибқи қонуни гипербола амалӣ мегардад.



Расми 10. – Штрихрентгенограммаи оксидҳои сода ва мураккаб ҳангоми оксидшавии хӯлаи Zn_{0.5}Al(а) бо 0.1%-и Ce(б), Pr(в) ва Nd(г)

ХУЛОСАҶО

1. Бо методи потенциостатикӣ рафтори анодии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо серий, празеодим ва неодим таҳқиқ шудааст. Иловаҳои компоненти сеюм ($0.01 \div 1.0\%$ Ce, Pr, Nd) суръати коррозияи хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ –ро дар муҳитҳои гуногуни HCl, NaCl ва NaOH то 1.5–3 маротиба кам мекунад [1-М, 6-М, 8-М, 14-М].

2. Потенциалҳои коррозия, пitting-ҳосилшавӣ ва репассивии хӯлаҳои бо элементҳои зергуруҳи серий чавҳаронидашуда ба самти мусбӣ майл мекунад. Гузариш ба ҳолати устувори ғайрифавол барои хӯлаҳои сечандаи таҳқиқшуда хос аст [2-М, 7-М, 13-М].

3. Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои анодии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ аз миқдори элементҳои зергуруҳи серий ва pH-и муҳит аниқ карда шудааст. Иловаҳои серий, празеодим ва неодим устувории хӯлаи анодии $Zn_{0.5}Al$ –ро ба коррозия дар ҳудуди pH-и муҳит аз 3 то 10 баланд мекунад [1-М, 6-М, 8-М].

4. Бо методи термогравиметрӣ кинетикаи оксидшавии баландҳароратии хӯлаҳои саҳти системаҳои $Zn_{0.5}Al$ -Ce(Pr,Nd) таҳқиқ шудааст. Раванди оксидшавӣ аз рӯи механизми гипербола мегузарад, суръати ҳақиқӣ дорои тартиби 10^{-4} ҳаст [3-М, 5-М, 12-М].

5. Иловаҳои серий ва празеодим оксидшавии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ –ро кам мекунад. Воридкунии неодим ($0.01 \div 1.0\%$) ба хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ кинетикаи оксидшавиро афзоиш медиҳад, ки ба оксидшавии хӯлаҳо манфӣ таъсир мекунад [3-М, 5-М];

6. Бо таҳлили рентгенофазавӣ маҳсули оксидшавӣ, ки дар сатҳи хӯлаҳои мазкур ҳосил мешаванд, омӯхта шудааст. Ҳангоми оксидшавӣ оксидҳои соддаи ZnO , Al_2O_3 , Ce_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3 ва мураккаби $ZnAl_2O_4$ и $Al_2O_3 \cdot Ce_2O_3$ ҳосил мешаванд [4-М, 11-М, 15-М].

7. Бо таҳлили металлографӣ микросохторҳои хӯлаи $Zn_{0.5}Al$, ки бо серий, празеодим ва неодим чавҳаронидашуда, омӯхта шудааст. Чавҳаронии хӯлаи дучанда ($Zn_{0.5}Al$) бо компоненти сеюм (Ce, Pr, Nd) ба тағйирёбии андозаи донаҳои сохтори хӯлаҳо самаранок таъсир мерасонад [6-М, 7-М].

8. Таркибҳои муносиби коркардшудаи хӯлаҳои сечанда бо ду патентҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон (№ТJ1079, 1081) ҳифз карда шудааст. Хӯлаҳо ба сифати рӯйпӯшҳои анодӣ барои баландбардории устувории маснуот аз пӯлоди карбондор ва чӯян ба зидди коррозия тавсия мешаванд [9-М, 10-М].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот:

1. Натиҷаҳои таҳқиқоти санҷишии иҷрокардашуда барои мутахассисон дар соҳаҳои маводшиносӣ ва муҳофизат аз коррозия, галванотехника, металлургия, инчунин барои маводшиносон ва коргарон, ки ба масъалаҳои муҳофизати маснуоти пӯлодӣ ва конструксияҳо аз вайроншавии коррозионӣ машғуланд, тавсия мешаванд.

2. Хӯлаҳои нави коркардшудаи $Zn_{0.5}Al$ бо серий, празеодим ва неодим ҳамчун рӯйпӯшҳои анодии муҳофизатӣ барои баландбардории устуворӣ ба коррозия ва зиёдкунии муҳлати хизмати конструксияҳо, иншоот ва маснуоти пӯлодии карбондор ва чӯян тавсия мешаванд.

ИНТИШОРОТ АЗ РЎӢИ МАВЗӢИ ДИССЕРТАТСИЯ

Мақолаҳои дар маҷаллаҳои илмӣ тавсиянамудаи ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашршуда:

[1-М]. **Фирузи Хамрокул**. Влияние добавок празеодима на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислой среде / Ф. Хамрокул, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. РИНЦ. – 2021. – № 3-4 (11-12). – С. 334-338.

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

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

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

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

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

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

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

Ихтироот:

[9-М]. Малый патент Республики Таджикистан №ТЈ1079. Цинк-алюминиевый сплав / **Фирузи Хамрокул**; заявители и патентообладатели: У.Р. Джобиров, Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. / № 2001388; заявл. 20.01.20, опубл. 15.04.20, бюл. 159, 2020. – 3 с.

[10-М]. Малый патент Республики Таджикистан №ТЈ1081. Цинк-алюминиевый сплав / **Фирузи Хамрокул**; заявители и патентообладатели: Ф. Хамрокул, У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. / №2001388; заявл. 20.01.20, опубл. 15.04.20, бюл. 159, 2020. – 3 с.

Мақолаҳои дар маводи конфронсҳо нашршуда:

[11-М]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние празеодима на кинетику окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Подготовка технических кадров в условиях индустриализации страны». Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни. – Душанбе. – 2020. – С. 15-16.

[12-М]. **Фирузи Хамрокул.** Окисление цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного неодимом, в твердом состоянии / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2020. – С. 277-278.

[13-М]. **Фирузи Хамрокул.** Анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$ с церием, в среде $NaCl$ / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. III Межд. науч.-практ. конф. «Развитие химической науки и области их применения». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2021. – С. 66-70.

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

[15-М]. **Фирузи Хамрокул.** Влияние церия на окисляемость сплава $Zn_{0.5}Al$ / Ф. Хамрокул, У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Роль естественных, точных и математических наук в подготовке современных научных кадров, инженеров и преподавателей». Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни. – Душанбе. – 2021. – С. 208-209.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМЕНИ В.И. НИКИТИНА»**

На правах рукописи

УКД 66.018.8+669.17

ББК 30.3.37

X-18



ФИРУЗИ ХАМРОКУЛ

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

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
доктора философии (PhD) – доктора по специальности
6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов
(6D071001.02 - машиностроительная промышленность)**

Душанбе – 2025

Диссертация выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» ГНУ «Институт химии им. В.И. Никитина» Национальной академии наук Таджикистана.

Научный руководитель:

Обидов Зиёдулло Рахматович – доктор химических наук, доцент, заведующего кафедры «Технология химических производств» Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими

Официальные оппоненты:

Назарзода Хайрулло Холназар – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Высшая математика и естественных дисциплин» Таджикского государственного университета коммерции

Мирпочаев Хуршед Абдумуминович – кандидат технических наук, главный специалист Государственного учреждения «Научно-исследовательский институт металлургии» ОАО «Таджикская алюминиевая компания»

Ведущая организация:

Таджикский национальный университет, кафедра «Технология химических производств»

Защита диссертации состоится 5 сентября 2025 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 6D.КОА–028 при Таджикском техническом университете имени академика М.С. Осими по адресу: 734042, г. Душанбе, пр. академиков Раджабовых, 10. E-mail: adlia69@mail.ru

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими www.ttu.tj

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент**



Бабаева А.Х.

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

Степень изученности научной темы. В настоящее время таджикская и зарубежная литература обогатилась рядом ценных монографий и статей, посвященных отдельным группам легированных металлических сплавов. Рассмотрены атомная и электронная структура металлов и фаз металлических сплавов, феноменология и атомные механизмы фазовых превращений, а также теории диффузии и роль атомной структуры, дефектов решетки и микроструктуры в явлениях диффузии. Приведен в основном оригинальный экспериментальный и теоретический материал о коррозионном взаимодействии конструкционных сплавов с коррозионными средами. Описана кинетика их взаимодействия. Изложены основные принципы легирования сплавов в целях снижения их скорости растворения в коррозионно-активных средах. Особое внимание уделено закономерностям возникновения кристаллических структур и микроструктур. В числе рассматриваемых фаз находятся металлические соединения с замечательными физико-химическими, теплофизическими,

механическими, коррозионно-электрохимическими и технологическими свойствами. Основная часть работы посвящена коррозионному поведению металлических материалов в различных коррозионно-активных средах. Для каждой коррозионной среды дается характеристика коррозионного поведения материалов и область их применения. Довольно широкий охват коррозионных сред, металлических сплавов, условий их эксплуатации и областей применения в сочетании с изложением основных закономерностей коррозионных процессов позволит специалистам сделать правильный выбор сплава как защитного покрытия при создании новой техники.

Современная техника предъявляет возрастающие требования к качеству и свойствам металлических сплавов, а также надежности изготавливаемых из них механизмов. Непрерывно создаются новые композиции сплавов, разрабатываются новые и совершенствуются существующие технологические режимы, обеспечивающие получение заданных свойств. Эти сплавы должны обладать высоким сопротивлением окислению и защищать вышеуказанных изделий от коррозии. На сегодняшнее время стали широко применять Zn и Zn-Al сплавов в качестве защитных покрытий углеродистой стали.

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

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

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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель исследования – разработка и изучение изменений в анодном поведении и окисляемости металлического сплава $Zn_{0.5}Al$ при его объёмном и отдельном легировании с добавками Ce, Pr и Nd.

Задачи исследования:

- синтез тройного металлического сплава путём объёмного и отдельного легирования состава $Zn_{0.5}Al$ добавками Ce, Pr и Nd;
- анализ элементного и фазового составов и изменений микроструктуры синтезированных исследуемых сплавов;
- исследование изменений в анодном поведении и окисляемости синтезированных исследуемых сплавов в активных коррозионных средах;
- определение области применения металлических сплавов $Zn_{0.5}Al-Ce(Pr,Nd)$.

Объект исследования: цинк – Zn (Ц0-хч.), алюминий – Al (А7-техч.), церий – Ce (CeЭО-хч.), празеодим – Pr (PrM1-хч.), неодим – Nd (NM1-хч.) и лигатуры $AlCe_{10}$, $AlPr_{10}$, $AlNd_{10}$ (по мас%).

Предмет исследования: проведение синтеза и анализа составов и микроструктуры образцов тройного сплава, изучение свойства и разработка противокоррозионных покрытий из сплава $Zn_{0.5}Al$ с Ce, Pr, Nd.

Методы исследования: металлографические, потенциостатические, микрорентгеноспектральные, рентгенофазовые, термогравиметрические.

Этапы исследования: синтез тройного металлического сплава путём объёмного и отдельного легирования состава $Zn_{0.5}Al$ добавками Ce, Pr и Nd; анализ составов и микроструктуры отдельных образцов синтезированного тройного сплава; исследование изменений в противокоррозионном поведении окисляемости и анодной устойчивости синтезированных сплавов в различных активных коррозионных средах.

Информационная база исследования. При выполнении все научно-практических экспериментов исследований использовали сертифицированные следующие приборы, как микроскопы SEM и ERGOLUX, потенциостата ПИ-50.1, рентгеновская аппаратура ДРОН-2,0 и термогравиметрические весы.

Научная новизна исследований:

- при объёмном и отдельном легировании сплава $Zn_{0.5}Al$ количественными добавками Ce, Pr и Nd и исследовании упомянутых сплавов в активных коррозионных средах выявлено улучшения их противокоррозионной анодной устойчивости;
- при разработке, оптимизации и коррозионном исследовании низколегированных составов трёхкомпонентного сплава установлено наиболее существенное изменение их положительных значений коррозионно-анодных потенциалов по сравнению двухкомпонентного сплава;
- при сравнении графика изменения скорости коррозии и изображения микроструктуры низколегированных составов сплава показано, что введение по $0,01 \div 0,1\%$ Ce, Pr и Nd в двойном сплаве $Zn_{0.5}Al$ способствует его изменения разнovidной формы зеренной структуры и приводит к существенному понижению (1,5-3,5 раза) скорость его активной коррозии;

- при исследовании окислительных процессов твёрдофазного взаимодействия металлического сплава $Zn_{0.5}Al$ с Ce, Pr и Nd установлено существенное понижение скорости его высокотемпературной окисления;

- при твердофазной окисляемости сплавов с оптимизированным составом во времени и температуры в испытываемой среде обоснован механизм роста оксидного слоя на основе гиперболического закона формальной кинетики.

Теоретическую основу диссертационного исследования составили основные труды, анализируемые в системе строения, структурообразования, формирования оксидно-защитной плёнки, экспериментирования микроструктурных, анодных, формально-кинетических и других важнейших характеристик одно-, двух- и трёхкомпонентного сплава.

Практическая значимость исследования:

- получено двойной и тройной сплав следующего состава, мас%: цинк(99,5)-алюминий(0,5), цинк(остальное)-алюминий(0,5)-церий(по 0,01;0,05;0,1;0,5;1), цинк(остальное)-алюминий(0,5)-празеодим(по 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1), цинк(остальное)-алюминий(0,5)-неодим(по 0,01;0,05;0,1;0,5;1);

- установлено эффективные пределы легирования сплава $Zn_{0.5}Al$ по 0,01÷0,1% Ce, Pr, Nd; оптимизирован состав сплава, изучено его различные свойства и получено 2 патента РТ (TJ1079, TJ1081);

- получено экономический эффект на сумму 112 сомони 70 дирам (9.4\$ США) за счёт нанесения равномерного сплавного покрытия на $1m^2$ покровной защищаемой поверхности кабельных стальных лотков успешно испытанных в период январь-март месяцев 2022 года на предприятии ООО “Ноқили ТАлҚо” г.Душанбе.

Основные положения, которые выносятся на защиту:

- результаты объёмного и отдельного легирования, рентгено- и структурного микроанализов металлического сплава $Zn_{0.5}Al$ с различными количественными добавками Ce, Pr, Nd;

- результаты исследования существенных изменений в противокоррозионном поведении окисляемости и анодной устойчивости полученных сплавов в различных активных коррозионных средах;

- результаты испытания низколегированных оптимизированных составов сплава как покрытия, предназначенного для анодной противокоррозионной защиты углеродистых стальных изделий.

Степень достоверности выполненных исследований. Методологии изучения и использованные приборы соответствуют современным научно-исследовательским требованиям, которым широко апробировались на практике. Полученные результаты посредством сопоставления данных исследований, выполненными другими учеными обсуждались в материаловедческом направлении.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация в соответствии с формулой специальности 6D071000 представлена к защите. В тексте диссертации отражены согласно пунктам 1,2,3,4 и 9 научно-

практические аспекты исследования, выполненного в соответствии паспорту специальности 6D071000 (6D071001.02-машиностроительная промышленность).

Личный вклад соискателя охватывает все этапы проведения диссертационного исследования, начиная от выбора темы диссертации, подбора объектов исследований, углубленного анализа литературы, постановка цели и задачи исследования, обработки экспериментальных опытов по тематике диссертации и заканчивая до разработки нового продукта с высокими качествами для нужд различных отраслей промышленности.

Апробация результатов исследования в диссертации. Результаты, включенные в диссертации апробировались на: Респуб. научн.-теорет. конфер. «Подготовка технических кадров в условиях индустриализации страны». ТГПУ им. С.Айни(г.Душанбе, 2020); Респуб. научн.-практич. конфер. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». РТСУ (г.Душанбе, 2020); III Междунар. научн.-практич. конфер. «Развитие химической науки и области их применения». ТНУ (г.Душанбе, 2021); Респуб. научн.-практич. конфер. «Роль естественных, точных и математических наук в подготовке современных научных кадров, инженеров и преподавателей». ТГПУ им. С.Айни (г.Душанбе, 2021); Респуб. научн.-практич. конфер. «Современные проблемы естественных наук». РТСУ (г.Душанбе, 2021).

Публикации по теме диссертации. По результатам диссертационного исследования была опубликована 8 статей в журналах, рекомендуемых ВАК при Президенте Республики Таджикистан и 5 статей в материалах республиканских и международных конференций. Получено 2 патента Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводы, списка литературы и приложения. Работа изложена на 138 страницах, включает 27 таблиц, 35 рисунка и 123 наименование источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Во введении целесообразно изложены существующие проблемы в разработке новейших материалов, оборудования, технологий и защитных покрытий и их материаловедческие характеристики, противокоррозионной защиты и применение в современной электротехнике, машиностроении и т.д. Анализирована научно-практические достижения учёных из Таджикистана и за рубежом в сфере комплексных исследований металлических систем легированных Zn-Al сплавов. Обоснована необходимость проведения ряд исследований в указанном направлений и отмечена связь исследований с государственными стратегиями и программами.

Глава 1 диссертации «Анодное поведение и окисление легированных Zn-Al сплавов и защитных покрытий на их основе» посвящена обзору и анализу литературы по формированию межфазного взаимодействия, гетерогенной структуры, оксидных фаз и исследованию изменений в анодном поведении и окисляемости легированных Zn-Al металлических сплавов в различных коррозионных средах. Также в обзоре литературы даны характеристики о свойстве и способах применения этих сплавов как защитных покрытий стали.

Зарубежные и таджикские исследователи выявили, что легирование цинковых сплавов другими металлами позволяет значительно улучшить их различные свойства – защитную способность, отражательную способность, коррозионную стойкость, способность к свариванию и т.д. В частности, в промышленной атмосфере сплавы, легированные оловом, хромом и особенно кобальтом и никелем, имеют значительно большую коррозионную стойкость, чем цинковые. Свойства цинковых сплавов могут изменяться в зависимости от количества компонентов в сплаве и их концентрации. Создание многослойных покрытий на основе Zn и Al позволяет получать систему сплавов-покрытий, сочетающую в себе такие положительные свойства, которые нельзя получить при нанесении однослойных покрытий. Разработаны трехкомпонентные покрытия на основе Zn и Cu, легированные Sn, Ni, Cd и другими металлами. Сплавы этого типа имеют повышенную твердость, износостойкость, хорошо паяются. Их применяют для защиты от износа при трении точных резьбовых соединений. Блестящие осадки, содержащие 5-20%Zn, 50-70%Cu и 15-30%Sn применяются для имитации серебра и золота. Однако по защитной способности они уступают двойным сплавам типа Zn-Sn(Cd, Ni). Из двойных и тройных сплавов перспективными являются сплавы Zn-Al и Zn-Al, легированные другими металлами, что получили широкое применение в процессе поверхностной обработки стальных изделий покрытием; обладают более мелкозернистой структурой и менее пористы. Области применения этих сплавных защитных покрытий охватывает от машиностроения до энергетики.

При анализе обзора литературы выяснено, что необходима более глубокая разработка научных представлений о природе и механизмах образования новых сплавов как металлических защитных покрытий. Одновременно с решением практических задач, накоплением и обобщением экспериментальных данных развиваются теоретические представления в указанной области материаловедения, особенно важные для совершенствования уникальных эксплуатационных свойств разрабатываемых сплавов как металлических защитных покрытий на базе информации об их электронном строении и фазовом составе, фундаментальных закономерностях изменений в анодном поведении и окисляемости их в зависимости от строения, количественного состава, структуры и т.п. Актуальность планируемых этих работ следует из тесной взаимосвязи практических процессов формирования разрабатываемых новых сплавов как металлических защитных покрытий и их микро- и макроструктуры, строения, анодных и кинетических характеристик компонентов состава.

Анализ отдельных элементов для легирования сплава и проблемы по опубликованным данным способствует определению направлений синтеза составов металлического сплава $Zn_{0.5}Al$ со следующими металлами, как церий, празеодим и неодим, что позволяет также отметить следующее: в области разработки этих соединений сплавов вообще не было изучено их влияние на изменение анодной устойчивости и высокотемпературной окисляемости; закономерности защитного действия этих сплавов; формирование защитных слоев на поверхности; зависимости защитного действия от режима и условий

нагрева; стойкостью к анодному и высокотемпературному окислению; противокоррозионной защиты и коррозионной стойкостью в агрессивных средах; взаимодействие в системах сплавное покрытие – сталь.

Глава 2 диссертации «Материалы и методы научно-экспериментальных исследований» посвящена описанию методологии синтеза тройного металлического сплава путём объёмного и отдельного легирования состава $Zn_{0.5}Al$ добавками Ce, Pr и Nd; микрорентгеноспектрального, рентгенофазового и металлографического анализов элементного и фазового составов и изменения в микроструктуре сплавов; потенциостатического и термогравиметрического исследований изменений в анодном поведении и окисляемости синтезированных сплавов.

По данным микроскопа SEM (AIS2100) установлена точность содержания Ce в сплаве (рис.1). По изображению микроструктуры, снятие на микроскопе ERGOLUX AMC, видно, что легирование сплава с Ce, Pr, Nd эффективно сказывается на изменении размера зеренной структуры $Zn_{0.5}Al$ (рис.2).

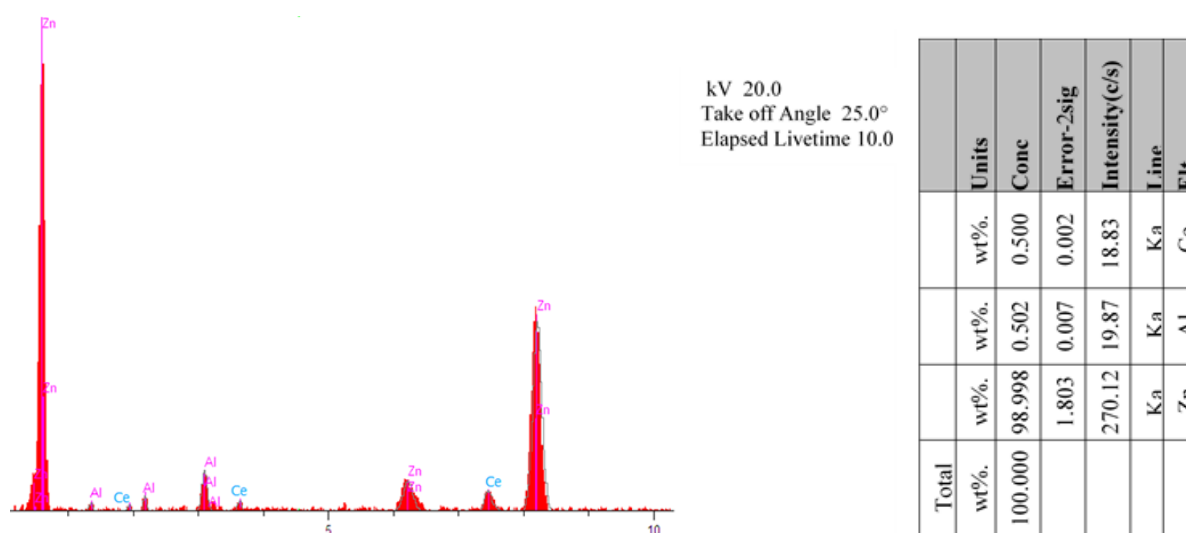


Рисунок 1. – Рентгеноспектральный анализ состава сплава $Zn_{0.5}Al_{0.5}Ce$

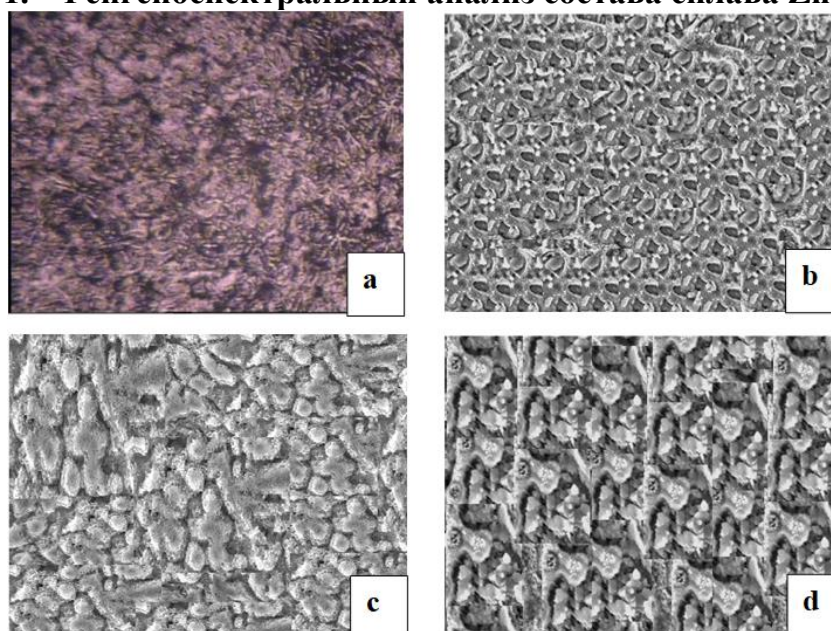


Рисунок 2. – Микроструктуры ($\times 500$) сплава $Zn_{0.5}Al$ (a) с 0.05% Ce(b), Pr(c) и Nd(d)

Глава 3 диссертации «Анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом, в коррозионно-активных средах» посвящена коррозионно-электрохимическому исследованию изменений в анодном поведении легированных сплавов в активных коррозионных средах.

Коррозия в анодном поведении сплава многообразна в своем проявлении. Процессы, ответственные за коррозионное разрушение, в различных воздействиях и условиях протекают неодинаково. В частности, поверхность сплава далеко не всегда подвергается равномерной атаке агрессивной среды общей коррозии. Нередко процесс оказывается сосредоточенным на отдельных, иногда незначительных участках, и разрушение носит ярко выраженный разнovidный характер. Величина коррозионных потерь, т.е. количество образовавшихся продуктов коррозии, не может служить мерой опасности коррозии. Опасность разных видов коррозии сильно возросла в связи со значительным расширением ассортимента конструкционных коррозионностойких сплавов и ужесточением условий их эксплуатации.

Вследствие этой особенности анодного и катодного процессов химического превращения, протекающего по механизму электрохимии, представляют собой самостоятельные электродные процессы, но их скорости зависят от концентрации реагирующих компонентов и величины заряда металлической поверхности, или, точнее, от скачка потенциала на границе сплава с раствором электролита. Однако эти зависимости различны: скорость анодного процесса увеличивается с ростом потенциала, а скорость катодного процесса уменьшается. В указанной особенности заложена также возможность пространственного разделения на поверхностях сплавных электродов – аноде и катоде. Также могут совместно протекать на поверхности сплавного электрода, сохраняя при этом свою индивидуальность, т.е. следуя тем же закономерностям, которые свойственны каждой из них при раздельном протекании.

Установление потенциала при изучении свободной коррозии ($E_{св.кор}$) электродного образца сплава, как в испытываемой коррозионной среде, так и в отсутствие коррозионного тока является значимым критерием для последующей установления и обработки коррозионно-электрохимических характеристик в анодном поведении сплава. Без нахождения его значения никак нельзя продолжить катодную и анодную поляризацию при потенциостатических измерениях в присутствии коррозионного тока на ячейку измерительно-импульсного прибора – потенциостат.

Разность значений $E_{св.кор}$ при протекании свободной коррозии в различной активной коррозионной среде установили во времени испытания образцов сплава. Содержание HCl и $NaOH$ в среде по сравнению содержания $NaCl$ в среде заметно изменяет разность значений потенциала. Наиболее положительные сдвиги значений $E_{св.кор}$ наблюдаются в испытываемой среде $NaCl$. При росте концентрации церия в сплаве происходит отрицательное смещение значений потенциала, а со временем потенциал становится стационарным (табл.1). Неизменное состояние значений потенциала связано с продуктами коррозии, которые формируют защитную плёнку в процессе свободной коррозии.

Таблица 1. – Изменения $E_{св.кор}$ во времени для сплава Zn0.5Al с церием

Время опытов, мин.	Количество добавки церия в сплаве, мас%					
	-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
	Коррозионная среда, 0.01н HCl					
1/3	1.123	0.820	0.865	0.904	0.920	0.944
2/3	1.122	0.848	0.893	0.912	0.938	0.950
1	1.117	0.740	0.777	0.817	0.836	0.855
5	1.115	0.745	0.788	0.825	0.843	0.862
15	1.111	0.760	0.761	0.764	0.770	0.771
30	1.110	0.730	0.740	0.780	0.850	0.860
45	1.110	0.848	0.893	0.912	0.938	0.950
60	1.110	0.848	0.893	0.912	0.938	0.950
Коррозионная среда, 0.3% NaCl						
1/3	1.035	0.830	0.863	0.867	0.898	0.924
2/3	1.034	0.828	0.863	0.866	0.897	0.923
1	1.033	0.826	0.862	0.864	0.896	0.923
5	1.031	0.821	0.859	0.862	0.892	0.911
15	1.023	0.813	0.847	0.856	0.882	0.902
30	1.007	0.736	0.780	0.827	0.860	0.941
45	1.007	0.736	0.780	0.827	0.860	0.941
60	1.007	0.736	0.780	0.827	0.860	0.941
Коррозионная среда, 0.01н NaOH						
1/3	1.056	0.778	0.823	0.873	0.928	0.988
2/3	1.055	0.788	0.830	0.883	0.938	0.998
1	1.050	0.690	0.735	0.785	0.840	0.865
5	1.050	0.697	0.744	0.792	0.848	0.870
15	1.049	0.662	0.663	0.665	0.672	0.673
30	1.048	0.750	0.770	0.790	0.880	0.890
45	1.048	0.788	0.830	0.883	0.938	0.998
60	1.048	0.788	0.830	0.883	0.938	0.998

Сплавы, содержащие церий и празеодим, являются исследуемым электродом в ячейке для поляризационных измерений и поляризуется током – потенциал в координатах $lgi - E$. Если электрод поляризовать анодно при постоянной плотности тока, то его коррозионный потенциал сначала быстро смещается в направлении положительности, проходит через максимум и затем сравнительно медленно приближается к более отрицательному стационарному значению. Тафелевскую прямую с наклоном 0,12В получали в результате нанесения установившегося значения $E_{св.кор}$ как функции логарифма плотности тока. При потенциодинамических (2мВ/с) измерениях по оси абсцисс откладывали lgi (А/м²), а по оси ординат E (В), значение которого снижается сверху вниз. Анодные кривые, снятые при поляризации от установившегося значения потенциала коррозии, характеризуют активное растворение и

состояние анодной устойчивости при пассивации. По полученным анодным кривым сплавов, обладающим подобную форму для обеих легированных систем сплава, можно охарактеризовать положительных изменений в их анодной характеристики, в сильно активной электролите NaCl. Большой эффект анодной противокоррозионной устойчивости достигается легированием сплава малыми добавками Ce и Pr. Для упомянутых сплавов характерен наиболее активное растворение и менее анодной устойчивости в сильно активных электролитах HCl и NaOH (рис.3, 4). Следовательно, можно обсудить следующее: если сплав корродирует равномерно, то усредненные во времени величины плотности тока имеют одинаковые значения на всех участках поверхности. С достаточным приближением можно рассматривать образование питтингов как равномерную коррозию в различную коррозионную среду практически твердого сплава со сравнительной гладкой поверхностью. Это справедливо в том смысле, что при поляризационных измерениях с точностью, присущей данному потенциостатическому методу, не наблюдаются какие-либо отклонения от закономерностей равномерной коррозии.

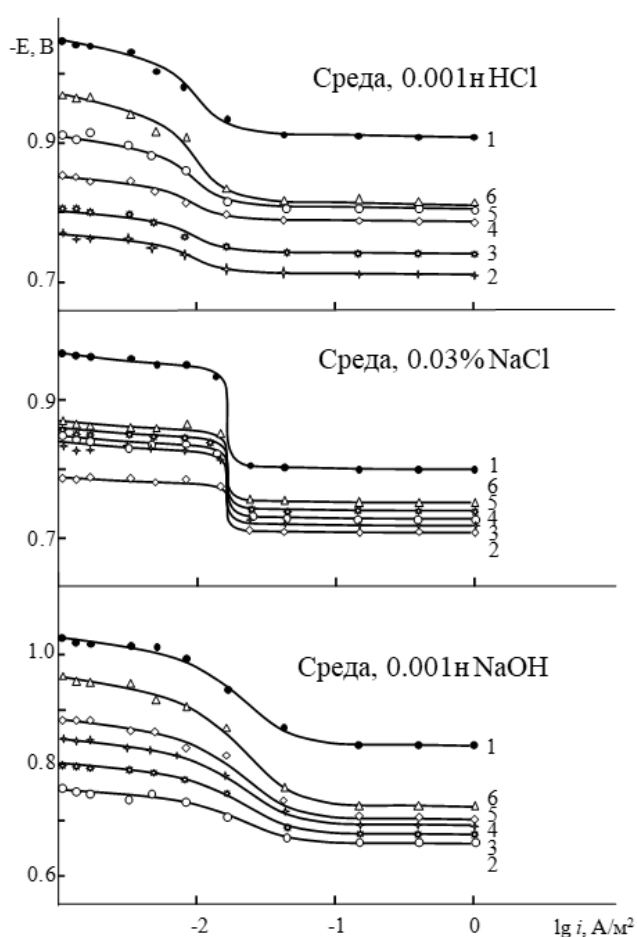


Рисунок 3. – Анодные кривые при потенциодинамической поляризации сплава Zn0.5Al с Ce, мас%:
1 – Zn0.5Al; 2 – 0.01Ce; 3 – 0.05Ce;
4 – 0.1Ce; 5 – 0.5Ce; 6 – 1.0Ce

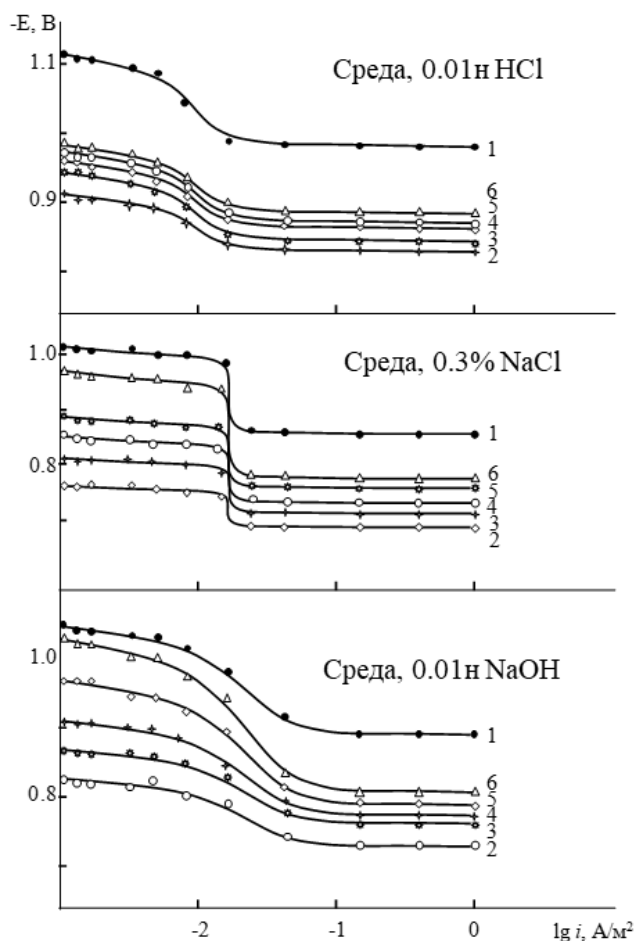


Рисунок 4. – Анодные кривые при потенциодинамической поляризации сплава Zn0.5Al с Pr, мас%:
1 – Zn0.5Al; 2 – 0.01Pr; 3 – 0.05Pr;
4 – 0.1Pr; 5 – 0.5Pr; 6 – 1.0Pr

Анодные кривые при поляризации отражают изменение скорости показателей коррозионных процессов в зависимости от плотности тока и величины потенциалов коррозии. Вследствие затрудненности отдельных коррозионный процесс может идти с какой-либо определенной скоростью только при соответствующем сдвиге потенциала от равновесного значения. Видно, что во всей исследованной области потенциалов, лежащей как отрицательнее, так и положительнее потенциала коррозии, смещение каждой из этих потенциалов сохраняет одну и ту же, характерную для коррозионно-электрохимических процессов, тафелевскую зависимость от потенциала и тока коррозии (рис.3, 4, табл.2).

Сопоставление аналогичных данных для примера одного состава нелегированного Zn0.5Al и легированного Zn0.5Al+0.01Ce показывает, что различие в коррозионных характеристиках этих сплавов, достигающих нескольких порядков величины в активной коррозионной среде NaCl, обусловлено не только различием в величинах $i_{кор.} \cdot 10^2$, близких 0.055 для Zn0.5Al и 0.024 А/м² для Zn0.5Al+0.01Ce, но и различием в значениях $E_{п.о.}$, составляющем 0.900 и 0.700 В, соответственно. Легирование сплава церием повышает его коррозионную стойкость. Это положение наблюдается и для легированных Pr и Nd сплавов (табл.2).

Таблица 2. – Изменение показателей коррозионных процессов в анодном поведении легированных сплавов систем Zn0.5Al-Ce(Pr,Nd)

Показатели коррозионных процессов	Количество добавки элементов в сплаве Zn0.5Al, мас%						
	-	0.01Ce	1.0Ce	0.01Pr	1.0Pr	0.01Nd	1.0Nd
	Коррозионная среда, 0.1н HCl						
- $E_{св.кор.}$, В	1.190	0.900	0.980	0.942	0.995	0.953	1.008
- $E_{кор.}$, В	1.195	0.905	0.985	0.951	1.000	0.960	1.022
- $E_{п.о.}$, В	1.030	0.790	0.925	0.888	0.946	0.900	0.981
- $E_{реп.}$, В	1.036	0.775	0.938	0.898	0.959	0.906	0.999
$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	0.178	0.072	0.081	0.104	0.123	0.105	0.123
$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	2.17	0.88	0.99	1.27	1.50	1.28	1.50
Коррозионная среда, 3% NaCl							
- $E_{св.кор.}$, В	1.070	0.813	0.908	0.822	1.032	0.864	1.063
- $E_{кор.}$, В	1.086	0.820	0.924	0.844	1.052	0.880	1.080
- $E_{п.о.}$, В	0.900	0.700	0.771	0.704	0.784	0.800	0.879
- $E_{реп.}$, В	0.904	0.712	0.789	0.722	0.800	0.811	0.885
$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	0.055	0.024	0.036	0.028	0.040	0.030	0.047
$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	0.67	0.29	0.44	0.34	0.48	0.37	0.57
Коррозионная среда, 0.1н NaOH							
- $E_{св.кор.}$, В	1.210	0.920	0.983	0.952	1.000	0.963	1.018
- $E_{кор.}$, В	1.216	0.926	0.992	0.984	1.050	0.990	1.074
- $E_{п.о.}$, В	0.920	0.735	0.775	0.900	0.990	0.913	0.999
- $E_{реп.}$, В	0.936	0.748	0.795	0.911	1.002	0.925	1.014
$i_{кор.} \cdot 10^2$, А/м ²	0.133	0.073	0.082	0.067	0.087	0.110	0.126
$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	1.62	0.89	1.00	0.82	1.06	1.34	1.54

Потенциал $E_{п.о.}$ является очень ценной показательной характеристикой устойчивости сплава к питтинговой (равномерной) коррозии, но имеет двумя недостатками: может сильно меняться не только от природы сплава и коррозионного состава среды, но и от состояния поверхности сплава; питтинги, возникающие при изменении в значениях $E_{корр.} \geq E_{п.о.}$, могут в общем случае развиваться и при потенциалах ($E_{корр.}$) более отрицательных, чем питтингообразования ($E_{п.о.}$) – вплоть до потенциала репассивации ($E_{реп.}$) питтингов, определяемого в процессе поляризационных измерений при обратном направлении смещения потенциала. Кроме того, $E_{реп.}$ в отличие от $E_{п.о.}$, не зависит от состояния сплава, что делает его важной объективной характеристикой устойчивости сплава к разнотипной коррозии (табл.2).

Коррозионную стойкость можно охарактеризовать по величине показателя скорости коррозии. При коррозионно-электрохимических исследованиях поведения различных образцов сплава в активных коррозионных средах для расчёта скорости коррозии и оценки их коррозионной стойкости использовали токовый показатель коррозии – плотность тока, соответствующая скорости данного коррозионного процесса.

Скорость собственной коррозии $Zn0.5Al$ достигает $2.17 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ в активной кислой (0.1н) электролите HCl от коррозионного состава pH (1) среды, а эта величина для других составов сплава показывает следующие значения, соответственно 0.88 и $0.99 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ для 0.01 и 1.0% церийсодержащих (рис.5а), 1.27 , $1.50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ для 0.01 , 1.0% празеодимсодержащих (рис.5б) и 1.28 , $1.50 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ для 0.01 , 1.0% неодимсодержащих (рис. 5в) сплавов.

В активной щелочной (0.1н) электролите $NaOH$ от коррозионного состава pH (12) среды упомянутая величина $Zn0.5Al$ достигает $1.62 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ и изменяется для других образцов сплава со следующими показаниями, соответственно 0.89 и $1.00 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ для 0.01 и 1.0% церийсодержащих (рис. 5а), 0.82 , $1.06 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ для 0.01 , 1.0% празеодимсодержащих (рис.5б) и 1.34 , $1.54 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ для 0.01 , 1.0% неодимсодержащих (рис.5в) сплавов.

Наибольший противокоррозионный эффект образцов сплава наблюдается в нейтральной (3%) среде $NaCl$ (pH=7). Легирование сплава малыми добавками Ce , Pr и Nd способствует уменьшению его скорости коррозии в 1,5-3 раза (рис.5).

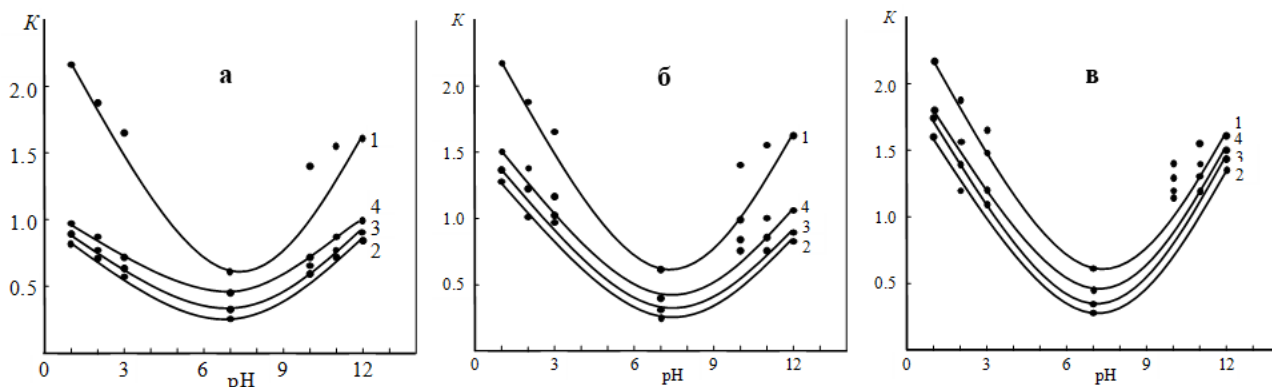


Рисунок 5. – Влияние pH состава коррозионной среды на изменение скорости коррозии (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) сплавов $Zn0.5Al+Ce$ (а), $Zn0.5Al+Pr$ (б) и $Zn0.5Al+Nd$ (в). Содержание Ce , Pr и Nd (по 0.01% (2); 0.1% (3); 1.0% (4)) в сплаве $Zn0.5Al$ (1)

Глава 4 диссертации «Высокотемпературное окисление сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии» посвящена термогравиметрическому исследованию скорости окисления упомянутых сплавов при различных высоких температурах.

В процессе высокотемпературного окисления характер и скорость окисления зависят от многих факторов. Среди них наиболее важными являются обработка поверхности, состав среды, структура, температура, время и состав компонентов сплава. Так как окисление является по сути дела поверхностным явлением, большое внимание нужно обращать на подготовку поверхности образцов при проведении опытов по окислению. Обычно для этих опытов требуется множество образцов, поэтому важно, чтобы способ их приготовления был прост и обеспечивал воспроизводимость результатов. Для фундаментального испытания в идеальном случае необходима такая условия, при которой на поверхности образцов в процессе изготовления не должно образовываться плёнки, могущей повлиять на ход окисления при опытах. Скорость окисления тщательно обработанной поверхности сплава (особенно в начальный период) меньше, чем грубо обработанной поверхности.

Сопротивление сплавов окислению при различных высоких температурах зависит от защитных свойств плёнки, покрывающей компонентов состава сплав. Для увеличения её защитных свойств сплав $Zn_{0.5}Al$ легировали элементом из цериевой подгруппы. Установленные данные, по ходу кривых окислительных процессов, подтверждают о значительной разнице скоростей окисления от температуры для упомянутых сплавов. Линейный закон при окислении и образовании поверхностной оксидной плёнки на сплавах сохраняется на первоначальном этапе вплоть до 15 минут, а затем следует замедление окислительного процесса и закономерности роста в плотном формировании защитных поверхностных пленок существенно изменяется в виде гиперболой. Для подтверждения механизма окисления построено кривые с кинетическими квадратичными данными окислительного процесса. Полиномиальная аппроксимация кривых подтверждает факт о существование гиперболического механизма в процессе окислении. При добавлении Се в двойном металлическом сплаве $Zn_{0.5}Al$ наблюдалось уменьшение окисляемости (рис.6, 7, табл.3, 4).

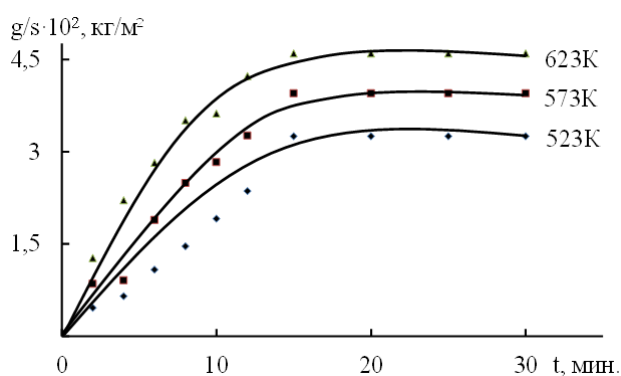


Рисунок 6. – Кривые скорости окисляемости сплава $Zn_{0.5}Al_{0.01}Ce$

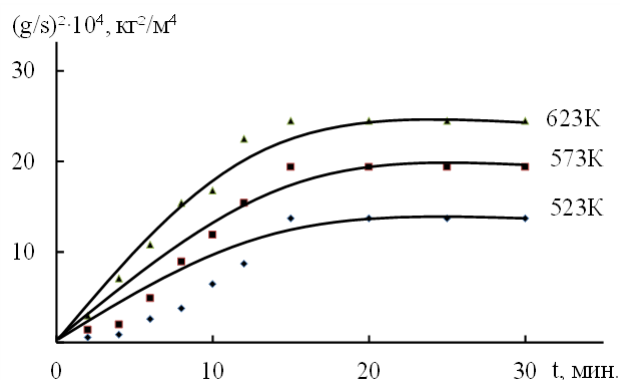


Рисунок 7. – Кривые квадратичной скорости окисляемости сплава $Zn_{0.5}Al_{1.0}Ce$

Таблица 3. – Изменение показателей окислительных процессов в легированном церием сплаве Zn0.5Al

Показатели окислительных процессов	Добавки церия в сплаве Zn0.5Al, мас%					
	-	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
Температура, К	523	523	523	523	523	523
Истинная скорость $K \cdot 10^4$, кг/м ² ·с	3.68	2.27	2.41	2.50	2.75	2.99
Температура, К	573	573	573	573	573	573
Истинная скорость $K \cdot 10^4$, кг/м ² ·с	3.91	2.48	2.63	2.73	2.93	3.11
Температура, К	623	623	623	623	623	623
Истинная скорость $K \cdot 10^4$, кг/м ² ·с	4.11	2.66	2.87	2.91	3.02	3.26
Энергия активации Q, кДж/моль	168.4	186.9	184.0	180.7	176.8	175.0

Таблица 4. – Полиномиальное аппроксимирование кинетическими кривыми окисляемости сплава Zn0.5Al с добавкой Ce, Pr и Nd

Добавка металла в сплаве, мас%	Температура, К	Полиномиальные уравнения кривых окисляемости образцов сплава	Коэффициент корреляции, R
-	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
1.0Ce	523	$g_s = -0.001t^4 - 0.011t^3 + 0.237t^2 - 0.244t$	0.9962
	573	$g_s = -0.001t^4 - 0.015t^3 + 0.268t^2 - 0.687t$	0.9941
	623	$g_s = -0.001t^4 - 0.018t^3 + 0.307t^2 - 0.899t$	0.9980
1.0Pr	523	$g_s = -0.001t^4 - 0.021t^3 + 0.359t^2 - 0.330t$	0.9970
	573	$g_s = -0.001t^4 - 0.023t^3 + 0.370t^2 - 0.759t$	0.9955
	623	$g_s = -0.001t^4 - 0.024t^3 + 0.381t^2 - 0.968t$	0.9983
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

При рассмотрении окисляемости составов сплава прежде всего целесообразно, сравнивая энергии активации образования соединений в форме защитных пленок, образуемых при окислении, существование которых возможно при рассматриваемой определенной температуре, определить, какой из состава или компонентов сплава будет окисляться интенсивнее других. Кроме того, для качественной оценки степени изменения концентрации компонентов

сплава на поверхности можно использовать сопоставленные данные о скоростях окисления и энергии активации всего процесса. Для выявления этой закономерности было построено изохроны, показывающие динамическое изменение в экспериментально полученных значениях скорости окисления и энергии активации во времени (10-20 мин.) и средней температуры (573K). По данным построенного изохрона влияние Ce на окисляемость сплава $Zn_{0.5}Al$ благотворно при концентрациях 0.01; 0.05 и 0.1%. При этих концентрациях также благотворно изменяется и активационные энергии окислительного процесса. Хотя и другие легирующие составы церием сплава также положительно изменяют ход окислительного процесса, но по своим абсолютным установленным значениям близкие к составу $Zn_{0.5}Al$ (рис.8).

Проанализировать данные, обобщённые по вычисленным значениям K и Q , представляется возможным оценить стойкости отдельных легированных Ce и Pr сплава $Zn_{0.5}Al$ к окислению. Абсолютные же значения показателей окислительных процессов, определенные разными, сильно различаются, не смотря на идентичных условий опытов. Легированные сплавы с Nd показывают неустойчивую характеристику к окислению. Необходимая энергия активации процесса повышается для сплавов по схеме: $Nd \rightarrow Pr \rightarrow Ce$ (рис.9, табл.5).

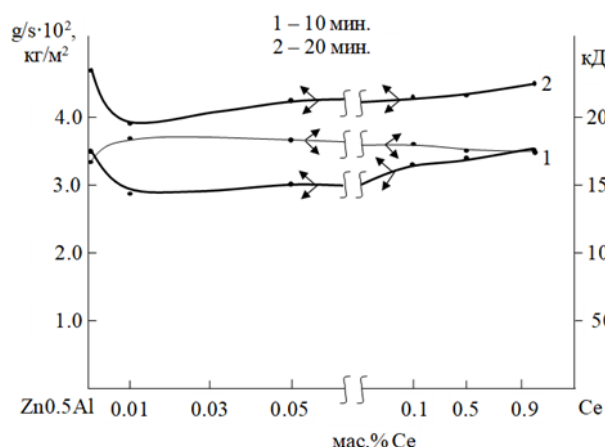


Рисунок 8. – График изохроны окисляемости сплава $Zn_{0.5}Al$ -Ce

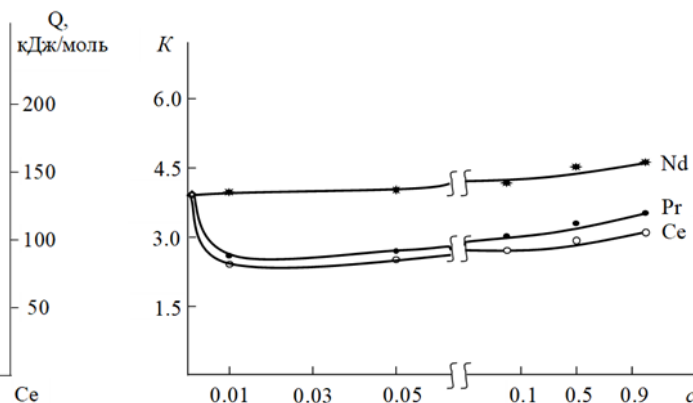


Рисунок 9. – График скорости окисляемости ($K \cdot 10^4$, кг/м²·с) при сравнении легированных сплавов $Zn_{0.5}Al$ -Ce(Pr, Nd) (c , мас%)

Таблица 5. – Вычисленные значения энергии активации в процессе окисления легированного Ce, Pr и Nd сплава $Zn_{0.5}Al$

Количество добавки, мас%	Легирующий компонент сплава $Zn_{0.5}Al$			
	-	Ce	Pr	Nd
	Энергия активации Q , кДж/моль			
-	168.4	-	-	-
0.01	-	186.9	183.6	165.3
0.05	-	184.0	180.3	160.6
0.1	-	180.7	177.4	157.2
0.5	-	176.8	172.0	152.0
1.0	-	175.0	169.8	145.9

Современная теория окисления рассматривает в основном механизмы, определяющие перенос компонентов сплава через однородные и когерентные поверхностные слои. В процессе высокотемпературного окисления один механизм может постепенно переходить в другой, зависящий от толщины плёнки, времени и температуры. Этот механизм предполагает утолщение плёнки, определяемое диффузией вследствие наличия концентрационного градиента. Поскольку плёнка состоит из катионов и анионов, такая диффузия через плёнку должна сопровождаться одновременной диффузией электронов в том же направлении, что и диффузия катионов, или в противоположном направлении диффузии анионов. По мере утолщения образующихся при окислении металлических систем сплавов плёнок гиперболическая зависимость становится временной закономерностью, чаще всего встречающейся на практике. Механизм этого окисления остаётся наиболее обоснованным, лучше других понимаемым и самым важным на практике из различных механизмов окисления, поскольку он применим ко многим техническим сплавам в условиях эксплуатации.

В этом исследовании по истечении начальных периодов линейные законы окисления переходят в основном в гиперболические зависимости. Скорость процесса несколько уменьшается (табл.3, рис.9), что связано с образованием слоя экспериментально установленных простых и сложных оксидов (рис.10) при высокотемпературном окислении. В этом случае скорость процесса лимитируется уже скоростью диффузии. Замедление скорости и смена начальной линейной на гиперболическую обусловлены, как видно из кривых (рис.6, 7), образованием ряда оксидов (рис.10). Некоторое влияние на жаростойкость сплавов может оказывать их структура, хотя скорость окисления в небольшой степени зависит от типа кристаллической решетки сплава. Величина зерна также может оказывать влияние на жаростойкость сплавов. Сопротивление окислению церий- и празеодимсодержащих сплавов тем выше, чем меньше размер зерна по сравнению с неодимсодержащих сплавов. Поскольку процесс окисления часто протекает между зёрнами, то при мелкозернистой структуре он более затруднен (рис.2, 9). Поэтому, принимая меры по предотвращению роста зерна в условиях эксплуатации изделий и конструкций, можно повысить сопротивляемость сплавов окислению.

Исследования показали, что начальный линейный и последующий на более поздних стадиях гиперболический законы окисления отражают рост слоев оксидов вне первоначальных размеров образцов сплава главным образом вследствие диффузии металлических ионов, а также двухсторонней диффузии. Переход к конечной стадии окисления, характеризующейся в интервале изученных температур гиперболическим законом скорости, вызван появлением и ростом расположенного ниже первоначальной поверхности сплава внутреннего слоя оксида. Образование последнего обусловлено постепенным уменьшением роли диффузии металлических ионов в процессе высокотемпературного окисления вследствие образования значительной полости, прерывающей полностью поток катионов на определенной стадии, а также увеличением диффузии и проникновением кислорода через оксидную в металлическую основу сплава. Рост внутреннего слоя в исследованном интервале температур протекает по гиперболическому закону.

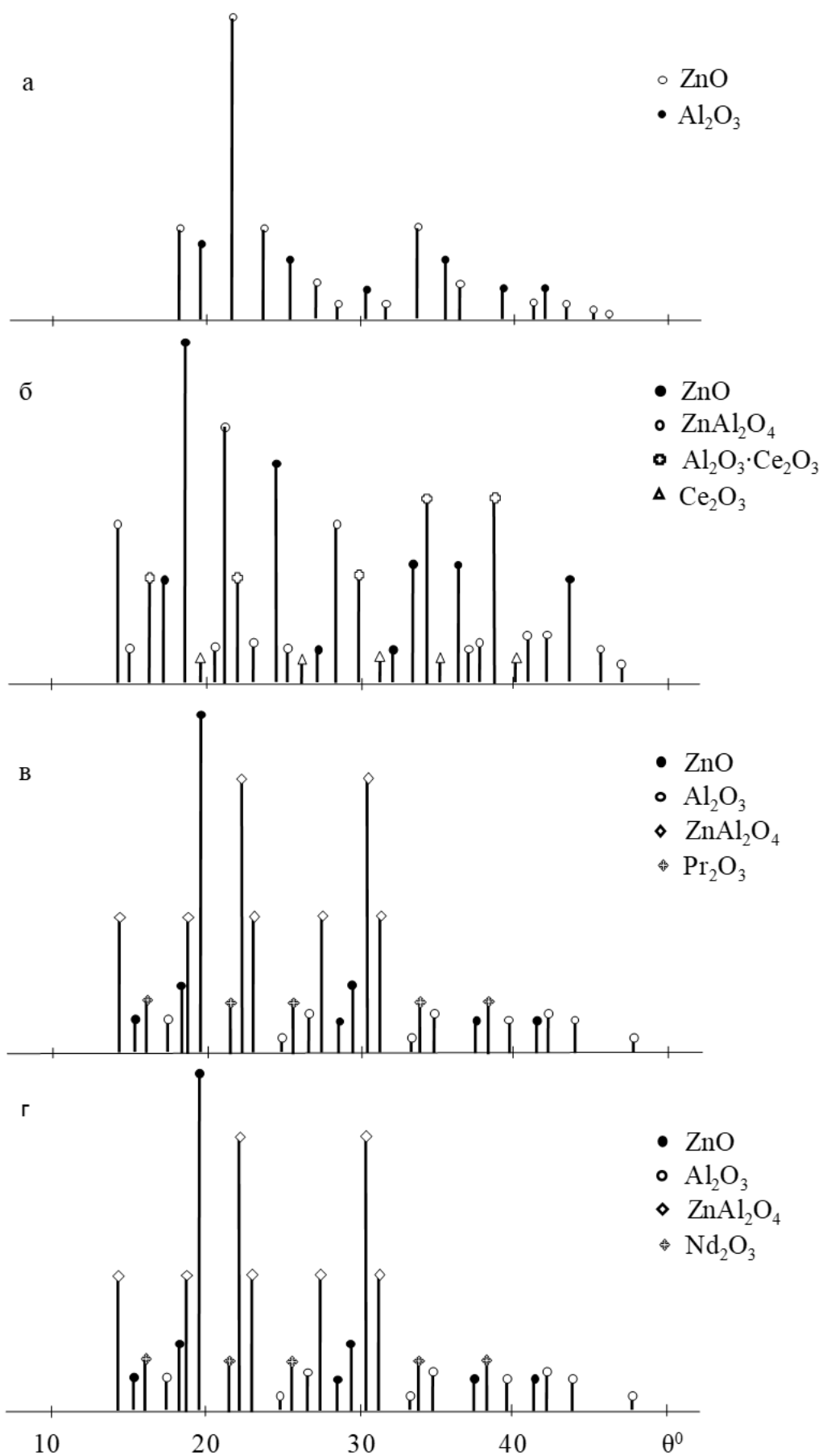


Рисунок 10. – Штрихрентгенограмма простых и сложных оксидов при окислении сплава Zn_{0.5}Al (а) с 0.1% Ce (б), Pr (в) и Nd (г)

ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

8. Разработанные оптимальные составы тройных сплавов защищены двумя патентами Республики Таджикистан (№ТJ1079, 1081). Сплавы рекомендуются в качестве анодного покрытия для повышения стойкости изделия из углеродистой стали и чугуна к коррозии [9-А, 10-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

1. Результаты выполненного экспериментального исследования рекомендуются для специалистов в области материаловедения и защита от коррозии, гальванотехнике, металлургии, а также материаловедов и производителей, занимающихся проблемами защиты стальных изделий и конструкций от коррозионного разрушения;

2. Разработанные новые сплавы $Zn_{0.5}Al$ с церием, празеодимом и неодимом рекомендуются как анодных защитных покрытий для повышения коррозионной стойкости и увеличения срока службы углеродистых стальных и чугунных конструкций, изделий и сооружений.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

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

[1-A]. Фирузи Хамрокул. Влияние добавок празеодима на анодное поведение цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, в кислой среде / Ф. Хамрокул, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов, И.Н. Ганиев // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. РИНЦ. – 2021. – № 3-4 (11-12). – С. 334-338.

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

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

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

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

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

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

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

Изобретений:

[9-A]. Малый патент Республики Таджикистан №TJ1079. Цинк-алюминиевый сплав / Фирузи Хамрокул; заявитель и патентообладатель: У.Р. Джобиров, Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. / № 2001388; заявл. 20.01.20, опубл. 15.04.20, бюл. 159, 2020. – 3 с.

[10-A]. Малый патент Республики Таджикистан №TJ1081. Цинк-алюминиевый сплав / Фирузи Хамрокул; заявитель и патентообладатель: Ф. Хамрокул, У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов и др. / №2001388; заявл. 20.01.20, опубл. 15.04.20, бюл. 159, 2020. – 3 с.

Статьи, опубликованные в материалах конференций:

[11-А]. Фирузи Хамрокул. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава $Zn_{0.5}Al$ / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Подготовка технических кадров в условиях индустриализации страны». Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни. – Душанбе. – 2020. – С. 15-16.

[12-А]. Фирузи Хамрокул. Окисление цинкового сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного неодимом, в твердом состоянии / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов, А.В. Амонова // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы естественных наук и технологий». Российско-Таджикский (Славянский) университет. – Душанбе. – 2020. – С. 277-278.

[13-А]. Фирузи Хамрокул. Анодное поведение сплава $Zn_{0.5}Al$ с церием, в среде $NaCl$ / Ф. Хамрокул, И.Н. Ганиев, З.Р. Обидов // Сб. матер. III Межд. науч.-практ. конф. «Развитие химической науки и области их применения». Таджикский национальный университет. – Душанбе. – 2021. – С. 66-70.

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

[15-А]. Фирузи Хамрокул. Влияние церия на окисляемость сплава $Zn_{0.5}Al$ / Ф. Хамрокул, У.Р. Джобиров, И.Н. Ганиев, М.Ч. Ширинов, З.Р. Обидов // Сб. матер. Респ. науч.-практ. конф. «Роль естественных, точных и математических наук в подготовке современных научных кадров, инженеров и преподавателей». Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни. – Душанбе. – 2021. – С. 208-209.

АННОТАТСИЯ

ба диссертатсияи Фирузи Хамроқул дар мавзӯи «Рафтори анодӣ ва оксидшавии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$, ки бо серий, празеодим ва неодим ҷавҳаронидашуда» барои дарёфти дараҷаи илмӣ доктори фалсафа (PhD) – доктор аз рӯйи ихтисоси 6D071000 – Маводшиносӣ ва технологияи маводи нав (6D071001.02 – саноати мошинсозӣ)

Калимаҳои калидӣ: ҷавҳаронии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо Ce , Pr ва Nd , поляризатсияи потенциодинамикӣ, нишондиҳандаҳои равандҳои коррозионӣ, электролитҳои кислотагӣ ва ишқорӣ, суръати коррозия, рафтори анодӣ, оксидшавии баландҳароратӣ, суръати оксидшавӣ, энергияи фаёлшавӣ, пардаҳои оксидӣ.

Дар диссертатсия масъалаҳои мавҷуда дар коркарди маводи навтарин, таҷҳизот, технологияҳо ва рӯйпӯшҳои муҳофизатӣ ва хусусиятҳои маводшиносии онҳо, ҳифзи зиддикоррозионӣ ва татбиқи онҳо дар соҳаҳои муосири электротехника, мошинсозӣ ва ғайра мақсаднок баён шудаанд. Дастовардҳои илмӣ-амалии олимони аз Тоҷикистон ва хориҷи кишвар дар соҳаи таҳқиқоти ҳамачонибаи системаҳои металлӣ хӯлаҳои ҷавҳаронидашудаи $Zn-Al$ баррасӣ гардидаанд. Зарурати гузаронидани як қатор таҳқиқотҳо дар самти мазкур асоснок карда шуда, ва алоқамандии таҳқиқот бо стратегияҳо ва барномаҳои давлатӣ қайд карда шудааст.

Мақсади таҳқиқот ин коркард ва омӯзиши тағйирот дар рафтори анодӣ ва оксидшавии хӯлаи металлӣ $Zn_{0.5}Al$ ҳангоми ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогонаи он бо иловагҳои Ce , Pr ва Nd мебошад.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот. Ҳангоми ҷавҳаронии ҳаҷмӣ ва ҷудогонаи хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ бо иловаҳои миқдории Ce , Pr ва Nd ва таҳқиқи хӯлаҳои зикрнамуда дар муҳитҳои фаёли коррозионӣ беҳтаршавии устувории зиддикоррозионии анодӣ маълум карда шудааст. Ҳангоми коркард, муносибгардонӣ ва таҳқиқоти коррозионии хӯлаи сечандаи таркибҳояш камҷавҳаронидашуда тағйироти бештари назарраси қиматҳои мусбии потенциалҳои коррозионӣ-анодии онҳо дар муқоиса нисбат ба хӯлаи дукомпонента аниқ карда шудааст. Ҳангоми муқоисаи графикаи тағйирёбии суръати коррозия ва тасвири микросохторҳои таркибҳои камҷавҳаронидашуда нишон дода шудааст, ки воридкунии $0,01 \div 0,1\%$ Ce , Pr ва Nd ба хӯлаи дучандаи $Zn_{0.5}Al$ қобилияти тағйирдиҳии шаклҳои гуногуни сохтори донавии онро зоҳир намуда, ба назаррас камкунии ($1,5-3,5$ маротиба) суръати коррозияи фаёли он оварда мерасонад. Ҳангоми таҳқиқи равандҳои оксидшавии баҳамтаъсироти саҳтфазавии хӯлаи металлӣ $Zn_{0.5}Al$ бо Ce , Pr ва Nd коҳиши назарраси суръати оксидшавии баландҳароратии он аниқ карда шудааст. Ҳангоми оксидшавии саҳтфазавии хӯлаҳо бо таркибҳои муносибшуда аз рӯйи вақт ва ҳарорат дар муҳити озмоишӣ, механизми афзоиши қабати оксидӣ дар асоси қонуни гиперболикии расман кинетикӣ асоснок карда шудааст.

Аҳамияти амалии таҳқиқот. Хӯлаҳои дучанда ва сечанда бо таркибҳои зерин ҳосил карда шуданд, %-и вазн: рух ($99,5$) – алюминий ($0,5$); рух (боқимонда) – алюминий ($0,5$) – серий ($0,01$; $0,05$; $0,1$; $0,5$; 1); рух (боқимонда) – алюминий ($0,5$) – празеодим ($0,01$; $0,05$; $0,1$; $0,5$; 1); рух (боқимонда) – алюминий ($0,5$) – неодим ($0,01$; $0,05$; $0,1$; $0,5$; 1). Ҳадди меъёрии самараноки ҷавҳаронии хӯлаи $Zn_{0.5}Al$ дар алоҳидагӣ бо $0,01 \div 0,1\%$ Ce , Pr ва Nd аниқ карда шудааст; таркиби хӯла муносибгардонӣ шуда, хосиятҳои гуногуни он таҳқиқ шуда ва 2 патенти ҚТ (ТJ1079, ТJ1081) гирифта шудааст. Самаранокии иқтисодӣ ба маблағи 112 сомони 70 дирам ($9,4\$$ ИМА) аз ҳисоби рӯйпушкунӣ ҳамвори рӯйпӯшҳои хӯлавӣ дар $1m^2$ сатҳи рӯйпушкардашудаи муҳофизатии новачаҳои пӯлоди ноқилӣ, ки ин таҷриба дар давоми моҳҳои январ-март соли 2022 дар корхонаи ҚДММ "Ноқили ТАЛКО", ш. Душанбе бомуваффақият санҷида шуда буд, ба даст оварда шудааст.

Соҳаи истифодабарӣ: металлургӣ, мошинсозӣ, галванотехника.

АННОТАЦИЯ

к диссертации Фирузи Хамрокул на тему «Анодное поведение и окисление сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного церием, празеодимом и неодимом», на соискание ученой степени доктора философии (PhD) – доктора по специальности 6D071000 – Материаловедение и технология новых материалов (6D071001.02-машиностроительная промышленность)

Ключевые слова: легирование сплава $Zn_{0.5}Al$ с Ce, Pr и Nd, потенциодинамическая поляризация, показатели коррозионных процессов, кислые и щелочные электролиты, скорость коррозии, анодное поведение, высокотемпературная окисления, скорость окисления, энергия активации, оксидные плёнки.

В диссертации целесообразно изложены существующие проблемы в разработке новейших материалов, оборудования, технологий и защитных покрытий и их материаловедческие характеристики, противокоррозионной защиты и применение в современной электротехнике, машиностроении и т.д. Анализирована научно-практические достижения учёных из Таджикистана и за рубежом в сфере комплексных исследований металлических систем легированных Zn-Al сплавов. Обоснована необходимость проведения ряд исследований в указанном направлении и отмечена связь исследований с государственными стратегиями и программами.

Цель исследования – разработка и изучение изменений в анодном поведении и окисляемости металлического сплава $Zn_{0.5}Al$ при его объёмном и отдельном легировании с добавками Ce, Pr и Nd.

Научная новизна исследований. При объёмном и отдельном легировании сплава $Zn_{0.5}Al$ количественными добавками Ce, Pr и Nd и исследовании упомянутых сплавов в активных коррозионных средах выявлено улучшения их противокоррозионной анодной устойчивости. При разработке, оптимизации и коррозионном исследовании низколегированных составов трёхкомпонентного сплава установлено наиболее существенное изменение их положительных значений коррозионно-анодных потенциалов по сравнению двухкомпонентного сплава. При сравнении графика изменения скорости коррозии и изображения микроструктуры низколегированных составов сплава показано, что введение по 0,01÷0,1% Ce, Pr и Nd в двойном сплаве $Zn_{0.5}Al$ способствует его изменения разнovidной формы зеренной структуры и приводит к существенному понижению (1,5-3,5 раза) скорость его активной коррозии. При исследовании окислительных процессов твёрдофазного взаимодействия металлического сплава $Zn_{0.5}Al$ с Ce, Pr и Nd установлено существенное понижение скорость его высокотемпературной окисления. При твердофазной окисляемости сплавов с оптимизированным составом во времени и температуры в испытываемой среде обоснован механизм роста оксидного слоя на основе гиперболического закона формальной кинетики.

Практическая значимость исследования. Получено двойной и тройной сплав следующего состава, мас%: цинк(99,5)-алюминий(0,5), цинк(остальное)-алюминий(0,5)-церий(по 0,01;0,05;0,1;0,5;1), цинк(остальное)-алюминий(0,5)-празеодим(по 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1), цинк(остальное)-алюминий(0,5)-неодим(по 0,01;0,05;0,1;0,5;1). Установлено эффективные пределы легирования сплава $Zn_{0.5}Al$ по 0,01÷0,1% Ce, Pr, Nd; оптимизирован состав сплава, изучено его различные свойства и получено 2 патента РТ (ТJ1079, ТJ1081). Получено экономический эффект на сумму 112 сомони 70 дирам (9.4\$ США) за счёт нанесения равномерного сплавного покрытия на 1м² покровной защищаемой поверхности кабельных стальных лотков успешно испытанных в период январь-март месяцев 2022 года на предприятии ООО “Ноқили ТАлКо” г.Душанбе.

Область применения: металлургия, машиностроение, гальванотехника.

ANNOTATION

to the dissertation of Firuzi Hamroqul on the topic «Anodic behavior and oxidation of Zn_{0.5}Al alloy, doped with cerium, praseodymium and neodymium», for the degree of doctor of philosophy (PhD) – doctor in a speciality 6D071000 – Materials and technology of new materials (6D071001.02-in mechanical engineering)

Key words: alloying of Zn_{0.5}Al alloy with Ce, Pr, and Nd, potentiodynamic polarization, corrosion process indicators, acidic and alkaline electrolytes, corrosion rate, anodic behavior, high-temperature oxidation, oxidation rate, activation energy, oxide films.

The dissertation appropriately presents existing issues in the development of new materials, equipment, technologies, and protective coatings, along with their material science characteristics, corrosion protection, and applications in modern electrical engineering, mechanical engineering, etc. It analyzes the scientific and practical achievements of researchers from Tajikistan and abroad in the field of comprehensive studies of metallic systems alloyed with Zn-Al alloys. The necessity of conducting further research in this area is substantiated, and the connection between these studies and state strategies and programs is highlighted.

Research Objective – the development and study of changes in the anodic behavior and oxidizability of the Zn_{0.5}Al metallic alloy during its bulk and separate alloying with Ce, Pr, and Nd additives.

Scientific Novelty of the Research. The bulk and separate alloying of the Zn_{0.5}Al alloy with quantitative additions of Ce, Pr, and Nd, along with the study of these alloys in active corrosive environments, revealed improvements in their anodic corrosion resistance. During the development, optimization, and corrosion study of low-alloy compositions of the three-component alloy, the most significant changes in their positive corrosion-anodic potential values compared to the two-component alloy were identified. A comparison of the corrosion rate variation graph and microstructure images of low-alloy compositions demonstrated that introducing 0.01–0.1% Ce, Pr, and Nd into the Zn_{0.5}Al binary alloy alters the grain structure and significantly reduces its active corrosion rate by 1.5–3.5 times. The study of oxidative processes in the solid-phase interaction of the Zn_{0.5}Al metallic alloy with Ce, Pr, and Nd established a significant reduction in its high-temperature oxidation rate. The solid-phase oxidation of alloys with optimized compositions over time and temperature in the test environment justified the oxide layer growth mechanism based on the hyperbolic law of formal kinetics.

Practical Significance of the Research. The study resulted in the production of binary and ternary alloys with the following composition (wt%): zinc (99.5) – aluminum (0.5); zinc (balance) – aluminum (0.5) – cerium (0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1); zinc (balance) – aluminum (0.5) – praseodymium (0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1); zinc (balance) – aluminum (0.5) – neodymium (0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1). The effective alloying limits of Zn_{0.5}Al with 0.01–0.1% Ce, Pr, and Nd were determined; the alloy composition was optimized, its various properties were studied, and two patents of the Republic of Tajikistan (TJ1079, TJ1081) were obtained. An economic effect of 112 somoni 70 diram (9.4\$ USD) was achieved due to the application of a uniform alloy coating on 1 m² of the protected surface of cable steel trays, which were successfully tested from January to March 2022 at the “Noqili TALCO” LLC enterprise in Dushanbe.

Application area: metallurgy, mechanical engineering, galvanotechnic.

