

Целью данной работы является изучение ионообменных свойств фосфата олова (IV), модифицированного с процессе сорбции.

Для достижения поставленной цели нами были изучены сорбционные свойства аморфного и кристаллического фосфатов олова (IV) при введении модификаторов методом апплицирования. В качестве модификаторов были использованы растворы лимонной, борной, муравьиной и уксусной кислот различной концентрации (10^{-1} -1М). Концентрация исходных растворов солей щелочных металлов составила 20 мг/дм^3 , время сорбции - 6 ч. По истечении времени сорбции было определено содержание ионов щелочных металлов в данных растворах. Установлено, что оптимальными концентрациями кислот, при которых процент сорбции максимален, являются: 10^{-5} М (борная, уксусная), 10^{-3} М (муравьиная), 10^{-1} М (лимонная). Проведено сопоставление показателей сорбции ионов щелочных металлов при оптимальных значениях концентраций модификаторов. Исходя из полученных данных следует, что сорбция на кристаллических образцах при введении модификатора методом апплицирования, чем для аморфных. Аморфные образцы немодифицированного фосфата олова (IV) обладают более высокими сорбционными свойствами, по сравнению с кристаллическими образцами, за счет большого количества полостей различного размера. Введение модификатора нарушает упорядоченность кристаллической структуры, и за счет этого сорбция на кристаллических образцах гораздо выше. Было доказано, что введение растворов данных кислот в момент сорбции повышает сорбционную способность данных образцов по отношению к ионам лития примерно в 10 раз (по сравнению с немодифицированными образцами).

Наиболее приемлемыми модификаторами являются уксусная и борная кислоты, показатели сорбции для которых выше по сравнению с другими модификаторами (как при введении их в момент синтеза, так и при введении их в момент сорбции).

РОЛЬ СУБСТРУКТУРЫ Fe_3C ЭВТЕКТОИДНОГО СПЛАВА В АНОДНОМ И САМОРАСТВОРЕНИИ В ПЕРХЛОРАТНОЙ СРЕДЕ

Денисов И.С., Салтыков С.Н.

Липецкий государственный технический университет
398600, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

Электрохимическое растворение лежит в основе коррозионных процессов железоуглеродистых сплавов, современных технологий электрохимической обработки конструкционных сталей, а также методов металлографического травления. В качестве фонового электролита при

изучении электрохимического растворения железоуглеродистых сплавов часто применяют перхлоратную среду, однако ее влияние на механизм электрохимического растворения мало изучено. В тоже время, при изучении анодного поведения железоуглеродистых сплавов учитывают то, что скорость растворения феррита намного выше, чем цементита, и влиянием последнего на кинетику электрохимического растворения сплава часто пренебрегают. Представляет интерес выяснить роль цементитной составляющей при электрохимическом растворении железоуглеродистого сплава в перхлоратной среде, что и составило цель настоящей работы.

Эвтектоидный сплав со структурой пластинчатого перлита (У8) шлифовали и полировали до зеркального блеска. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с объемным перемешиванием рабочего раствора перхлората натрия (рН 4.0). Потенциалы приведены относительно хлорид серебряного электрода сравнения. Потенциостатическую поляризацию продолжали в течение 4 мин, а поверхность электрода после каждого измерения оценивали на оптическом (МИМ-8М) и сканирующем зондовом (Solver Pro P47) микроскопе. Исходная шероховатость отдельной цементитной пластины не превышала 1 нм (R_a).

Методом атомно-силовой микроскопии выявлено изменение рельефа цементитных пластин эвтектоидного сплава при анодном и саморастворении в перхлоратной среде. В обоих случаях, зарождение очагов электрохимического растворения Fe_3C происходит на дефектах пластины. Наиболее уязвимы блочные границы Fe_3C ($R_a = \pm 30$ нм) и плоскости, содержащие планарные дефекты [1] ($R_a = \pm 5$ нм). При саморастворении, в пределах одного блока Fe_3C происходит нерегулярное формирование очагов, глубина которых за 15 минут саморастворения составляет $1 \div 2$ нм. При потенциостатической поляризации ($-0,45$ В), очаги локализуются по периметру пластины Fe_3C . Глубокое продольное разрушение по блочным границам Fe_3C фиксировалось нами при потенциалах, положительнее $-0,2$ В, а распад Fe_3C с образованием аморфного углерода - при потенциалах положительнее $+0,2$ В.

Таким образом, при изучении электрохимического растворения железоуглеродистых сплавов, необходимо учитывать дефектное строение цементитной фазы, влияние которого существенно даже в условиях электрохимически прогнозируемой инертности Fe_3C . При потенциалах, близких потенциалам свободной коррозии железоуглеродистых сплавов, растворение Fe_3C по реакции: $Fe_3C + 4H_{ал} \leftrightarrow 3Fe + CH_4$ [2], начинается в местах наибольшего скопления дефектов.

1. Яковлева И.Л., Карькина Л.Е., Хлебникова Ю.В., Счастливец В.М. // Физика металлов и металловедение. 2005. Т.92. №3. с.77.

2. Коростелева Т.К., Подобаев Н.И., Девяткина Т.С. и др. // Защита металлов. 1982. Т.18. №4. с.551.

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ Cu НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Sm, Nd)

Журавлева Т.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

Перовскиты с дефицитом по кислороду являются слоистыми оксидами, электрические, магнитные и транспортные свойства которых имеют сильную взаимосвязь с их структурой. Резкое перекрытие вакантных 3d-орбиталей катионов переходных металлов и 2p-орбиталей анионов кислорода играет ключевую роль в поведении таких оксидов как $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{LnBaMn}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. Среди них составы $\text{LnBaMe}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln – редкоземельный элемент, Me – 3d-металл), обладают достаточно высокой термоэдс и подвижностью ионов кислорода в своей структуре, поэтому могут применяться в качестве катодных материалов в твердооксидных топливных элементах [1], мембран в устройствах для сепарации газов и в газовых сенсорах [2]. В зависимости от соотношения энергии расщепления слоев и энергии межатомного обмена катионы кобальта Co^{3+} и Co^{4+} могут существовать в низкоспиновом, среднеспиновом или высокоспиновом состоянии. При низкой температуре энергетически более предпочтительны низкоспиновые и среднеспиновые состояния, в то время как увеличение температуры может сопровождаться переходом в более высокие спиновые состояния [3].

В последние годы также активно исследуются смешанные системы $\text{LnBaMe}^{\prime}\text{Me}^{\prime\prime}\text{O}_{5+\delta}$, где позицию В на равных занимают разные 3d-металлы (Me', Me''=Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [4]. Влияние соотношения разных переходных элементов на свойства системы также представляет интерес для исследования. Поэтому в данной работе рассмотрены электрофизические и механотермические свойства кобальтитокупратов $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Sm, Nd; x=0, 0.1...1).

Образцы состава $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Ln=Sm, Nd; x=0, 0.1...1) были приготовлены по стандартной методике твердофазного синтеза. Однофазность образцов была подтверждена результатами рентгенофазового анализа, согласно которым орторомбическая структура кубической решетки кобальтитов переходит в тетрагональную при введении даже небольшого количества меди. Объем элементарной ячейки увеличивается