

вации переноса практически не изменяется (~ 0.8 эВ). Очевидно, такое поведение объясняется эффектом разбавления непроводящим компонентом.

Использование растворной методики синтеза позволяет уменьшить размер зерен основного компонента, что приводит к лучшей сопрягаемости оксидной матрицы и нано-добавки. Исследования проводимости композитов на основе $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, полученного растворным методом, показали, что для состава с 10 мол.% Al_2O_3 при температурах ниже 600°C наблюдается увеличение общей проводимости почти на порядок величины по сравнению с $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, не содержащим добавки. При дальнейшем увеличении содержания Al_2O_3 электропроводность начинает снижаться. Таким образом, можно предполагать существование композитного размерного эффекта, однако требуются дальнейшие исследования, в частности, изучение влияния гетерофазной добавки на электропроводность при вариации парциального давления паров воды.

Термогравиметрические исследования показали, что в атмосфере влажного воздуха композиты способны интеркалировать воду. Для состава с 10 мол.% Al_2O_3 общее количество внедренной воды составило $\sim 60\%$ от теоретического предела гидратации. Эти данные подтверждают наличие протонов в структуре и позволяют предполагать доминирующий протонный транспорт при температурах ниже 500°C .

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 05-03-32799, CRDF.

ВЛИЯНИЕ pH НА ПАССИВАЦИЮ И ЛОКАЛЬНУЮ АКТИВАЦИЮ КАДМИЯ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

Викулова Е.В., Рылкина М.В.

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Потенциодинамическим методом изучено влияние pH на анодное поведение, пассивацию и локальную активацию кадмия в боратных буферных растворах, а также влияние хлорид-ионов на питтингостойкость кадмия. Исследования проводили на образцах кадмия (Cd , 98.4 масс. %) в боратных буферах с pH 6.55...8.26 без и в присутствии хлорид-ионов. Концентрацию NaCl (Cl^-) изменяли в пределах 10^{-5} - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Показано, что в слабо щелочной среде ($\text{pH} \geq 7.00$) кадмий устойчиво пассивен, тогда как в слабо кислой среде (pH 6.55) активно растворяется. Согласно анодным поляризационным кривым, циклическим вольт-амперограммам и зависимостям потенциалов пассивации от pH кадмий пассивен благодаря образованию на его поверхности труднорастворимого гидроксида $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Склонность кадмия к пассивации возрастает с уменьшением кислотности буферного раствора, поскольку снижается

растворимость $\text{Cd}(\text{OH})_2$. По мере увеличения pH фонового электролита в интервале от 7.00 до 7.78 потенциалы пассивации $E_{\text{п}}$ и полной пассивации $E_{\text{пп}}$, а также соответствующие им плотности тока незначительно уменьшаются.

Введение в раствор хлорид-ионов приводит к локальной активации кадмия, что сопровождается образованием питтингов на поверхности электрода. Склонность кадмия к пассивации в боратном буфере с pH 7.4 снижается по мере повышения Cl^- .

Локальная активация кадмия характеризуется двумя потенциалами, а именно, потенциалами питтингообразования $E_{\text{пт}}$ и пробоя $E_{\text{пр}}$. При высоких Cl^- депассивация кадмия наступает уже при потенциале коррозии, $E_{\text{пт}}$ практически не зависит от Cl^- . С увеличением содержания хлорид-ионов в электролите область пассивации сужается. Питтинги при $E > E_{\text{пт}}$ представляют собой мельчайшие блестящие ямки травления, тогда как при $E > E_{\text{пр}}$ поверхность кадмия покрыта темно серой матовой пленкой $\text{Cd}(\text{OH})_2$, а питтинги заполнены продуктами коррозии белого цвета.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С МЫШЬЯКОВИСТОЙ КИСЛОТОЙ И ЕЕ СОЛЯМИ

Гриб О.П., Смирнов С.В.

Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург

Устойчивым степеням окисления мышьяка «+3» и «+5» отвечают мышьяковистые (мета- и орто-) и мышьяковая кислоты. По силе мышьяковистые и мышьяковая кислота близки к соответствующим фосфористой и ортофосфорной кислотам. Соли этих кислот по растворимости также похожи. Подобно ортофосфатам, подавляющее большинство арсенатов металлов практически нерастворимы в воде. Обезвреживание соединений мышьяка(III) путем перевода их в менее токсичные соединения мышьяка(V) осуществляется с помощью сильных окислителей.

Целью данной работы является изучение процессов, протекающих при обезвреживании и очистке водных растворов от соединений мышьяка(III), с использованием имеющихся в литературных источниках термодинамических характеристик реагирующих соединений. В качестве реагента, выполняющего функции окислителя и, одновременно, образующего малорастворимый арсенат железа(III), выбраны ферраты(VI) натрия и калия. Моделирование проведено методами компьютерного