

Мажаева Ольга Александровна

**ДИАГРАММЫ «СОСТАВ-КОЛИЧЕСТВО ЭЛЕКТРИЧЕСТВА»
В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ СПЛАВОВ
ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

САМАРА — 2015

Работа выполнена на кафедре «Аналитическая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель: **РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна** доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **ИЛЬИН Константин Кузьмич** доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия» ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского»

ЛИПКИН Михаил Семёнович кандидат химических наук, доцент кафедры «Экология, технологии электрохимических производств и ресурсосбережения» ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Ведущая организация: **ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург**

Защита состоится «17» марта 2015 г. в 13 часов 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс: (846) 3322122; *e-mail*: orgchem@samgtu.ru. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации и должность.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <http://d21221705.samgtu.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.217.05,
кандидат химических наук _____

Е.А. Ивлева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Диаграммы «состав—свойство» являются основным инструментом физико-химического анализа различных систем сплавов. Так, диаграммы «состав—температура» (диаграммы состояния) используются для изучения процесса кристаллизации сплавов – выявления различных реакций (образования метастабильных и стабильных фаз; полиморфных, эвтектических и эвтектоидных превращений); для установления фазового состава сплавов; для нахождения теплот плавления фаз и компонентов. Поэтому разработка новых способов физико-химического анализа гетерогенных систем до настоящего времени является актуальной задачей.

Весьма перспективным в этом отношении оказался метод локального электрохимического анализа (ЛЭА), в котором в качестве основного источника информации выступают диаграммы «состав—ток». Морфология таких диаграмм позволяет оценить не только фазовый состав, но и кристаллическую структуру эвтектических и эвтектоидных образований; диаграммы могут быть использованы в ускоренных коррозионных испытаниях и в аналитической практике. При этом, для построения диаграмм «состав—ток» используют один из вариантов ЛЭА – локальную вольтамперометрию (ЛВА), где поляризацию поверхности сплава производят в потенциодинамическом режиме ($E = E_n + vt$). Гальваностатический ($i = const$) и потенциостатический ($E = const$) режимы поляризации до настоящего времени практически не использовались.

Одновременно установлено, что интегральная характеристика процесса растворения фазы, то есть количество электричества, является не менее информативным параметром.

Цель работы: Разработка кулонометрического варианта ЛЭА гетерогенных сплавов.

Задачи работы

- разработать кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии (ЛВА) гетерогенных сплавов;
- разработать кулонометрический вариант локальной хронопотенциометрии (ЛХП) гетерогенных сплавов;
- разработать кулонометрический вариант локальной хроноамперометрии (ЛХА) гетерогенных сплавов;
- изучить морфологию диаграмм «состав—количество электричества» гетерогенных сплавов в условиях ЛХП;
- изучить морфологию диаграмм «состав—количество электричества» гетерогенных сплавов в условиях ЛХА.

Научная новизна

Впервые получены следующие результаты:

- установлено аналитическое выражение для количества электричества, пошедшего на процесс растворения фазы из матрицы гетерогенного сплава в условиях ЛВА;

- установлено аналитическое выражение для количества электричества, пошедшего на процесс растворения фазы из матрицы гетерогенного сплава в условиях ЛХП;

- установлено аналитическое выражение для количества электричества, пошедшего на процесс растворения фазы из матрицы гетерогенного сплава в условиях ЛХА;

- изучена взаимосвязь диаграмм «состав—количество электричества» с кристаллической структурой эвтектики гетерогенных сплавов в условиях ЛХП;

- изучена взаимосвязь диаграмм «состав—количество электричества» с кристаллической структурой эвтектики гетерогенных сплавов в условиях ЛХА;

- предложен кулонометрический вариант элементного и фазового анализа гетерогенных сплавов в условиях ЛВА.

Практическая значимость: Выявленные закономерности анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях ЛХП и ЛХА вносят заметный вклад в развитие физико-химического анализа металлических систем сплавов. Разработанные приемы могут быть использованы в аналитической практике (кулонометрический вариант ЛВА), а предложенный способ сравнительной оценки коррозионной устойчивости гетерогенных сплавов в ускоренных коррозионных испытаниях (ЛХП и ЛХА).

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы были представлены на XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011), VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА–2012» (Уфа, 2012), Всероссийской научной молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск, 2012), 10-й международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013)» (Санкт-Петербург, 2013), II Съезде аналитиков России (Москва, 2013), X Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Самара, 2013).

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 9 работ, в числе которых 3 статьи (из перечня ВАК) и 6 тезисов докладов, из них 2 опубликованы в сборниках трудов международных конференций.

Участие в финансируемых научно-исследовательских работах (НИР):

- «Разработка кулонометрического варианта локального электрохимического анализа металлов и тонкопленочных металлических структур» в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009—2013 годы» (ГК от 14 сентября 2012 г. № 14.В37.21.1193);

- «Исследование физико-химических свойств поверхности нано- и супрамолекулярных систем» в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности по заданию № 2014/199 за 2014 год (№ 1778).

Личный вклад соискателя: Диссертант лично участвовал в проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации результатов исследования, формулировании выводов.

Основные положения, выносимые на защиту

- уравнения концентрационных кривых $Q_i = f(C_i)$ для гетерогенных сплавов, полученных в условиях ЛВА, ЛХП и ЛХА;

- результаты исследования процесса анодного растворения гетерогенных сплавов в условиях ЛХП и ЛХА;
- кулонометрический вариант элементного и фазового анализа гетерогенных сплавов методом ЛВА;
- способ сравнительной оценки коррозионной устойчивости гетерогенных сплавов методом ЛХП и ЛХА.

Объем и структура работы: Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и списка условных обозначений. Материалы работы изложены на 113 страницах и включают 35 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 139 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, определены цели и задачи исследования.

В первой главе представлен критический обзор литературы по электрохимическим методам исследования твердофазных объектов, в том числе и термических сплавов.

Во второй главе представлена техника эксперимента и методические аспекты работы. Поляризационные кривые поверхности гетерогенных сплавов получали в двухэлектродной прижимной электролитической ячейке специальной конструкции, заполненной фоновым электролитом (1М NaClO₄). Для поляризации поверхности использовали потенциостат-гальваностат IPC-Pro M в режиме линейнорастущего напряжения ($E=E_n+vt$), гальваностатическом ($i=const$) и потенциостатическом ($E=const$) режимах. В качестве сплавов исследовали металлические гетерогенные системы эвтектического типа Zn-Cd и Pb-Sb, полученные путем сплавления чистых металлов в пирексовых вакуумированных ампулах.

Рассмотрены способы расчета количества электричества (Q_i) во всех трех режимах поляризации.

В третьей главе рассмотрен кулонометрический вариант ЛВА гетерогенных сплавов. Локальный электрохимический анализ и исследование поверхности сплавов обычно проводят в потенциодинамическом режиме ($E=E_n+vt$), используя в качестве электрохимического сигнала парциальный ток растворения фаз сплава (i_ϕ)¹. Стабильность данной электрохимической характеристики во времени, при этом, оказывает решающее влияние на воспроизводимость измерений. Повысить воспроизводимость можно с помощью интегральной характеристики – количества электричества (Q_ϕ) под кривой растворения фазы из матрицы сплава – рис. 1.

Ранее было установлено, что предпочтительным в этом случае является кулонометрический вариант ЛЭА. В данном способе информационным сигналом является количество электричества, пошедшее на растворение фазы сплава. Также характер концентрационной кривой $Q_i = f(C_i)$ не должен меняться. Для

¹ Слепушкин, В.В., Рублинецкая, Ю.В. Локальный электрохимический анализ [Текст] / В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 312 с. – ISBN 978-5-9221-1251-2.

подтверждения этого положения на рис. 2 а и б представлены концентрационные зависимости $i_{Zn} = f(C_{Zn})$ и $Q_{Zn} = f(C_{Zn})$, служащие для определения содержания цинка в термических сплавах Zn-Cd с использованием метода локальной вольтамперометрии (ЛВА).

В случае локальной вольтамперометрии, для максимальных токов растворения металла (i_m) и количества электричества (Q_m) найдены следующие соотношения¹:

$$i_m = \left(\frac{Dv}{\pi R_o} \right)^{1/3} (4nFSC_H)^{2/3} \quad (1)$$

и

$$Q_m = \left(\frac{D}{\pi} \right)^{2/3} \left(\frac{2R_o}{v} \right)^{1/3} (2nFSC_H)^{4/3}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии ионов металла, см²/с; R_o – омическое сопротивление раствора электролита, Ом; v – скорость развертки напряжения, В/с; n – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея, Кл/моль; S – площадь участка поверхности металла, выделенная прижимной ячейкой, см²; C_H – растворимость соли металла, моль/см³.

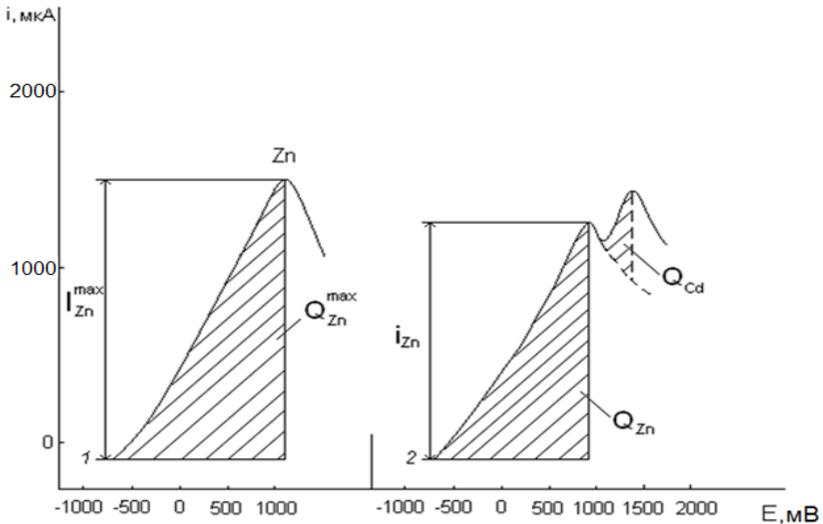


Рис. 1. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1М NaClO₄: 1 – цинк; 2 – сплав Zn-Cd (60% Zn, 40% Cd).

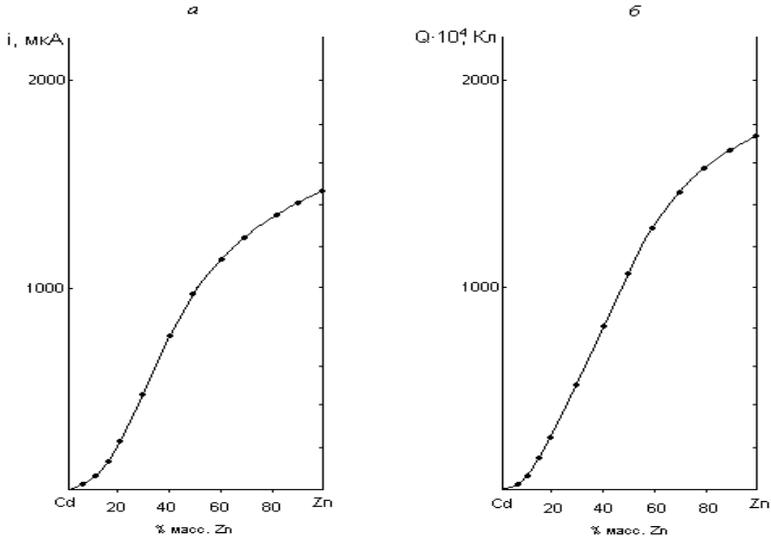


Рис. 2. Диаграммы «состав—ток» (а) и «состав—количество электричества» (б) для процесса анодного растворения цинка из матрицы сплавов Zn-Cd в 1М NaClO₄: а — эксперимент, • уравнение (7); б — эксперимент; • уравнение (8).

Из представленных уравнений (1) и (2) видно, что максимальный ток растворения металла прямо пропорционален количеству электричества, пошедшего на его растворение:

$$i_m = KQ_m, \quad (3)$$

где

$$K = \left(\frac{\pi}{2D} \right)^{1/3} \left(\frac{v}{nFSR_O C_H} \right)^{2/3}. \quad (4)$$

Для процесса растворения цинка в растворе 1М NaClO₄ $D_{Zn}^{2+} = 0,703 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $v = 0,006(6)$ В/с, $n = 2$, $S = 0,00708$ см², $R_O = 1200$ Ом, $C_{Zn(ClO_4)_2} = 0,003$ моль/см³, $K = 7403$ мкА/Кл.

Исходя из экспериментальной кривой на рис. 1, кр. 1, $K = 8316$ мкА/Кл, причем величина коэффициента K не меняется с составом сплава. Следовательно, концентрационная кривая $Q_i = f(C_i)$ для сплавов аналогична выявленной ранее¹ зависимости $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$:

$$i_{\phi_i} = \frac{I_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_j}}{\gamma_{\phi_i}} (a \cdot C_{\phi_i} + b)} \quad (5)$$

$$Q_{\phi_i} = \frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} (a \cdot C_{\phi_i} + b)}, \quad (6)$$

или, с учетом (1) и (2),

$$i_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{Dv}{\pi R_o}\right)^{1/3} (4nFSC_H)^{2/3}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} (a \cdot C_{\phi_i} + b)} \quad (7)$$

и

$$Q_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{D}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{2R_o}{v}\right)^{1/3} (2nFSC_H)^{4/3}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} (a \cdot C_{\phi_i} + b)} \quad (8)$$

с одинаковыми параметрами распределения фаз a и b .

Так, для процесса растворения цинка из матрицы эвтектических сплавов Zn-Cd при содержании цинка в сплавах от 0 до 20% масс. Zn (доэвтектические сплавы) $a = -0,615$; $b = 12,4$; при содержании цинка в сплавах от 20 до 100% масс. (заэвтектические сплавы) $a = 0,00083$; $b = 0,5$.

Из представленного материала следует, что возможен безэталонный способ кулонометрического варианта локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов¹.

Преобразовав выражение (6) относительно концентрации одного из компонентов сплава имеем:

$$C_{\phi_i} = \frac{1}{2a} \left[100a - b + \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \left(1 - \frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{Q_{\phi_i}} \right) + \left\{ \left[100a - b + \frac{\gamma_{\phi_j}}{\gamma_{\phi_i}} \left(1 - \frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{Q_{\phi_i}} \right) \right]^2 + 400ab \right\}^{1/2} \right], \quad (9)$$

где γ_{ϕ_i} , γ_{ϕ_j} – плотности фаз гетерогенного сплава, г/см³; Q_{ϕ_i} – количество электричества, пошедшее на растворение фазы из матрицы сплава, Кл (рис. 1, кр. 2).

Из кр. 2, рис. 1 видно, что для определения состава сплава целесообразно использовать количество электричества, пошедшее на растворение электроотрицательной фазы (Q_{Zn}), т.к. для расчета (Q_{Cd}) электроположительной фазы необходимо знать кривую спада электроотрицательного компонента – рис. 1, кр. 2. Это неизбежно внесет дополнительную погрешность в результаты.

В таблице 1 приведены результаты определения состава термических сплавов Zn-Cd, полученные с помощью кулонометрического варианта ЛВА. Из таблицы 1 очевидно, что кулонометрические измерения дают более надежные результаты анализа.

Таблица 1. Результаты определения состава сплавов Zn-Cd в 1М NaClO₄

($Q_{Zn}^{max} = 0,1752$ Кл; $\gamma_{Zn} = 7,133$ г/см³, $\gamma_{Cd} = 8,64$ г/см³; $n = 5$; $P = 0,95$)

Химический метод, % масс. Zn	ЛВА по току		ЛВА по количеству электричества	
	% масс. Zn	Ст. откл. S, % масс.	% масс. Zn	Ст. откл. S, % масс.
30,0	30,3 ± 1,0	0,8	30,1 ± 0,6	0,5
40,0	39,8 ± 1,0	0,8	40,0 ± 0,6	0,5
60,0	60,5 ± 1,6	1,3	61,1 ± 1,4	1,1
70,0	69,9 ± 1,6	1,3	68,8 ± 1,4	1,1
90,0	90,6 ± 1,6	1,3	90,2 ± 1,4	1,1

Был также апробирован кулонометрический вариант ЛВА сплавов Pb-Sb, в котором информационным сигналом является количество электричества (Q_{ϕ_i}) под кривой растворения фазы из матрицы сплава – см. рис. 3.

В случае растворения свинца из матрицы сплавов Pb-Sb в качестве концентрационной кривой используется зависимость $Q_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$, представленная на рис. 4 (б).

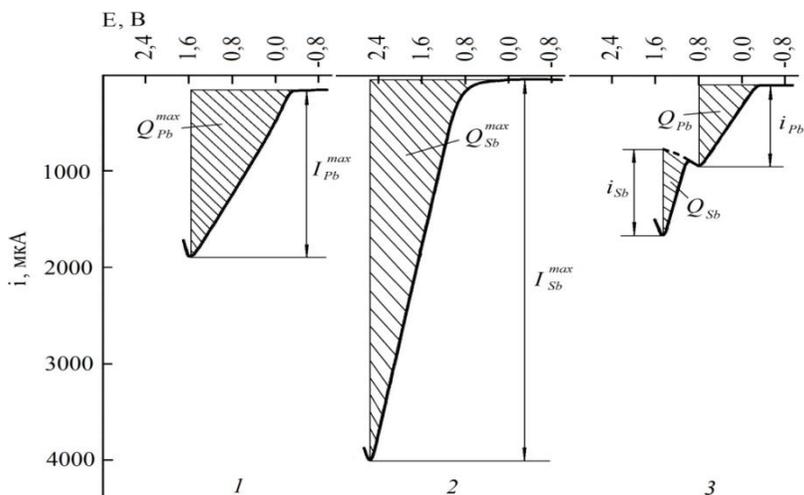


Рис. 3. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1М NaClO₄: 1 – свинец, 2 – сурьма, 3 – сплав Pb-Sb (56,6% Sb).

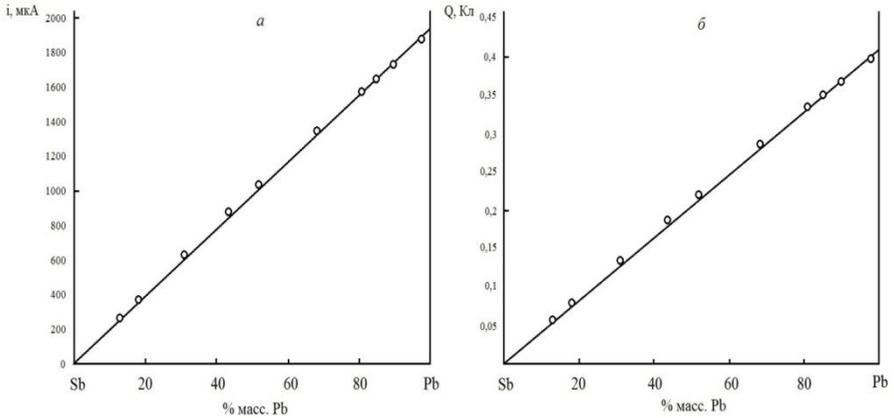


Рис. 4. Диаграммы «состав—ток» (а) и «состав—количество электричества» (б) для процесса анодного растворения свинца из матрицы сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄: а — эксперимент, • уравнение (10); б — эксперимент, • уравнение (11).

Очевидно, что данная зависимость аналогична по характеру кривой $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ — см. рис. 4 (а, б) и описывается уравнением, выведенным ранее¹ для эвтектических систем сплавов с аномальной эвтектикой:

$$i_{\phi_i} = \frac{I_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot K_{\phi_i}} \quad (10)$$

и

$$Q_{\phi_i} = \frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot K_{\phi_i}}, \quad (11)$$

где i_{ϕ_i} — парциальный ток растворения фазы, мкА; $I_{\phi_i}^{\max}$ — максимальный ток растворения чистой фазы, мкА; Q_{ϕ_i} — количество электричества, пошедшее на растворение фазы из матрицы сплава, Кл; $Q_{\phi_i}^{\max}$ — количество электричества, пошедшее на растворение чистой фазы, Кл; C_{ϕ_i} , C_{ϕ_j} — содержание фаз в сплаве, % масс.; γ_{ϕ_i} , γ_{ϕ_j} — плотности фаз, г/см³; K_{ϕ_i} — коэффициент распределения фазы в матрице сплава. Коэффициент K_{ϕ_i} находят по экспериментальным данным, используя преобразование уравнений (10) и (11).

Для сплавов среднее значение коэффициента распределения свинца в матрице сплава $K_{Pb} = 0,53$. Очевидно, что такой коэффициент распределения должен быть и в случае кулонометрического варианта ЛВА, так как природа сплава и механизм

растворения те же. Этот факт подтверждается результатами, представленными в таблице 2.

В данном случае ЛВА применимы выражения (3) и (4). Для процесса растворения свинца в растворе 1М NaClO₄ ($D_{Pb}^{2+} = 0,945 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $\nu = 0,006(6)$ В/с; $n = 2$; $S = 0,00283$ см²; $R_O = 1200$ Ом; $C_{Pb(ClO_4)_2} = 0,011$ моль/см³), $K_{Pb} = 5227$ мкА/Кл. Исходя из экспериментальных данных, $K_{Pb} = 4712$ мкА/Кл, то есть значения сопоставимы. Причем, величина коэффициента не меняется с составом сплава.

С учетом (1) и (2) общее выражение для концентрационных кривых $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ и $Q_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ можно представить следующим образом (см. уравнения (7) и (8)):

$$i_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{D\nu}{\pi R_O}\right)^{1/3} (4nFSC_H)^{2/3}}{1 + \frac{C_{\phi_i}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_i}} \cdot K_{\phi_i}} \quad (12)$$

и

$$Q_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{D}{\pi}\right)^{2/3} \left(\frac{2R_O}{\nu}\right)^{1/3} (2nFSC_H)^{4/3}}{1 + \frac{C_{\phi_i}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_i}} \cdot K_{\phi_i}} \quad (13)$$

Из представленного материала следует, что возможен безэталоновый способ кулонометрического варианта ЛВА гетерогенных сплавов Pb-Sb.

Таблица 2. Парциальные токи растворения свинца (i_{Pb}) и количество электричества (Q_{Pb}), затраченное на его растворение из матрицы гетерогенных сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄ ($I_{Pb}^{\max} = 1920$ мкА; $Q_{Pb}^{\max} = 0,4075$ Кл;

$\gamma_{Sb} = 6,69$ г/см³; $K_{Pb} = 0,53$)

Содержание свинца в сплаве, % масс.	Ток, мкА		Количество электричества, Кл	
	Эксперимент	Теория, ур. (10)	Эксперимент	Теория, ур. (11)
97,49	1830	1877	0,3973	0,3983
89,45	1750	1736	0,3645	0,3685
84,63	1640	1650	0,3449	0,3504
80,54	1560	1576	0,3282	0,3349
68,00	1340	1349	0,2771	0,2865
51,63	1080	1043	0,2104	0,2213
43,34	880	883	0,1766	0,1874
30,80	600	636	0,1255	0,1350
17,90	400	375	0,0729	0,0796
12,80	260	270	0,0522	0,0573

Преобразовав уравнение (11) относительно концентрации одного из компонентов сплава, имеем:

$$C_{\phi} = \frac{100}{1 + \frac{1}{K_{\phi}} \cdot \frac{\gamma_{\phi}}{\gamma_{\phi_1}} \left(\frac{Q_{\phi}^{\max}}{Q_{\phi}} - 1 \right)} \quad (14)$$

В таблице 3 представлены результаты определения состава термических сплавов Pb-Sb, полученные с помощью кулонометрического варианта ЛВА. Очевидно, что кулонометрические измерения дают более воспроизводимые результаты.

Таблица 3. Результаты определения состава сплава Pb-Sb в 1M NaClO₄
 ($Q_{Pb}^{\max} = 0,4075$ Кл; $\gamma_{Pb} = 11,336$ г/см³; $\gamma_{Sb} = 6,69$ г/см³; $K_{Pb} = 0,53$; $n = 5$; $P = 0,95$)

Химический метод, % масс. Pb	ЛВА по току		ЛВА по количеству электричества	
	% масс. Pb	Ст. откл. S, % масс.	% масс. Pb	Ст. откл. S, % масс.
15,9	15,8±0,1	0,1	16,0±0,1	0,1
30,8	29,9±1,5	1,2	30,5±1,1	0,9
43,3	43,1±0,5	0,4	43,0±0,4	0,3
60,9	60,5±0,8	0,7	60,8±0,6	0,4
86,7	86,5±0,7	0,5	86,8±0,3	0,2

В четвертой главе рассмотрен кулонометрический вариант локальной хронопотенциометрии (ЛХП) гетерогенных сплавов. На рис. 5, в качестве примера, представлены типичные хронопотенциограммы чистых металлов (цинка и кадмия), а также их сплавов в 1M NaClO₄. В отсутствие тока в цепи потенциал рабочего электрода, то есть поверхности цинка и кадмия, относительно графитового электрода сравнения равен -0,95 В и -0,60 В соответственно. Учитывая, что потенциал графитового электрода (корпус ячейки) постоянен и равен +0,20 В относительно НВЭ¹, потенциалы поверхности цинка и кадмия равны -0,75 В и -0,40 В, то есть близки к равновесным потенциалам металлов. Протекание тока поляризации через электрохимическую ячейку вызывает смещение потенциала рабочего электрода (E) в более положительную область:

$$E = E_p + \frac{RT}{\beta n F} \ln \frac{i}{i_0} + iR_0, \quad (15)$$

где E_p – равновесное значение электродного потенциала металла; i – ток поляризации; i_0 – ток обмена электрохимической реакции, протекающей на электроде; β – коэффициент переноса анодного процесса; n – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея; R_0 – омическое сопротивление раствора электролита.

Цинк при этом начинает растворяться при потенциале 0,150 В, а кадмий при 0,535 В. Расчеты, произведенные по уравнению (15), исходя из следующих данных

($i = 0,6 \cdot 10^{-3}$ А; $\beta_{Zn} = 0,5$; $\beta_{Cd} = 0,311$; $i_{O^{Zn}} = 8,3 \cdot 10^{-7}$ А ; $i_{O^{Cd}} = 10 \cdot 10^{-7}$ А; $R_O = 1200$ Ом), дают 0,141 В и 0,582 В соответственно.

По мере протекания процесса потенциал сдвигается в положительную область, так как вблизи поверхности электрода увеличивается концентрация ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} . По достижении в приэлектродном слое насыщенной концентрации $Zn(ClO_4)_2$ и $Cd(ClO_4)_2$ на поверхности электрода формируется пассивная солевая пленка, и напряжение в цепи резко возрастает. На поляризационной кривой растворения металла (рис. 5) формируется площадка, для которой справедливы следующие соотношения¹:

$$\tau_m = \frac{4D}{\pi} \left(\frac{nFSC_H}{i} \right)^2 \quad (16)$$

и

$$Q_m = \frac{4D}{\pi \cdot i} (nFSC_H)^2, \quad (17)$$

где τ_m – переходное время растворения чистого металла; Q_m – количество электричества, которое затрачено на растворение металла; D – коэффициент диффузии ионов металла; S – площадь электрода; C_H – концентрация насыщенного раствора соли металла; i – ток поляризации.

В ходе экспериментов выяснилось, что для наиболее точного нахождения τ_m удобно применение дифференциальной формы поляризационных кривых, построенных при помощи соответствующего программного обеспечения в комплекте прибора IPC-Pro M.

Для цинка и кадмия переходное время растворения в 1М $NaClO_4$ составляло 188 с и 200 с соответственно. Расчеты, произведенные по уравнению (16), исходя из следующих данных ($i = 0,6 \cdot 10^{-3}$ А; $D_{Zn^{2+}} = 0,703 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $D_{Cd^{2+}} = 0,7 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $S = 0,0048$ см²; $C_H \approx 0,003$ моль/см³), дают 192 с и 191 с соответственно.

Таким образом, растворение чистых металлов (цинка и кадмия) происходит, в условиях ЛХП, при достаточно отличающихся потенциалах. Поэтому можно предположить, что на поляризационных кривых (рис. 5) растворения гетерогенных сплавов цинк-кадмий будут иметь место две площадки потенциалов растворения компонентов сплава, что и наблюдается в действительности. Однако этот факт был отмечен не для всех сплавов.

При концентрации цинка в сплаве менее 30% масс. участок, соответствующий растворению цинка, практически не проявляется на поляризационной кривой (рис. 5), хотя стационарный потенциал соответствует равновесному потенциалу цинка. Следовательно, нельзя построить полную диаграмму «состав—время растворения» или «состав—количество электричества», характеризующую механизм анодного растворения гетерогенных сплавов цинк-кадмий в условиях ЛХП (рис. 6).

Между тем, суммарная характеристика растворения сплавов ($I_m = i_{Zn} + i_{Cd}$) и ($Q_m = Q_{Zn} + Q_{Cd}$), представленная на рис. 6, показывает, что морфология диаграммы «состав—количество электричества» идентична диаграмме «состав—ток анодного растворения», полученной в условиях локальной вольтамперометрии (ЛВА)¹. Этот

факт указывает на сходный механизм анодного растворения фаз сплавов цинк-кадмий в условиях ЛХП и ЛВА.

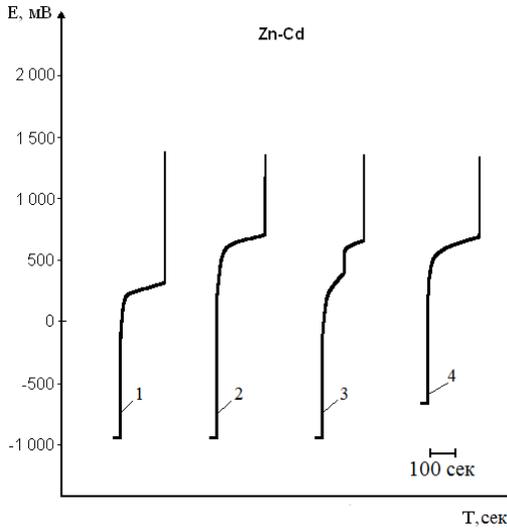


Рис. 5. Хронопотенциограммы металлов и сплавов в 1М NaClO₄ (ЛХП, $i = 0,6$ мА): 1 – Zn; 2 – Zn-Cd (10% масс. Zn); 3 – Zn-Cd (50% масс. Zn); 4 – Cd.

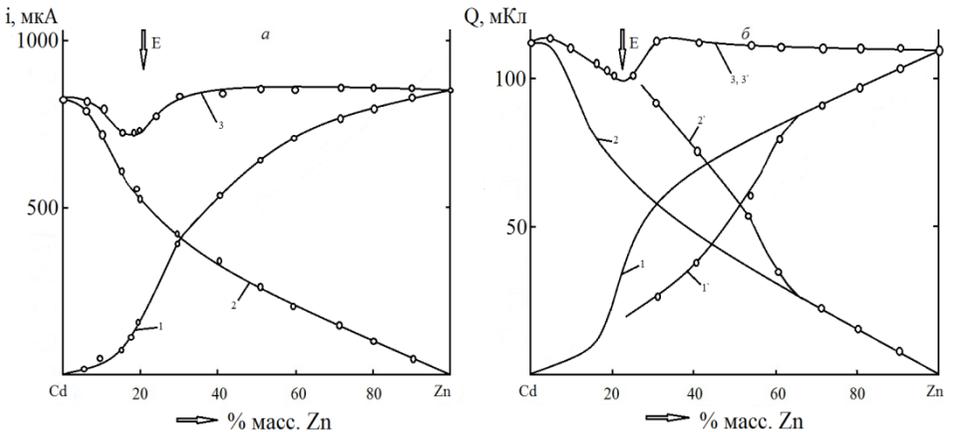


Рис. 6. Диаграммы «состав—ток» (а) и «состав—количество электричества» (б), полученные в условиях ЛВА ($v = 400$ мВ/мин) и ЛХП ($i = 0,6$ мА) для процесса растворения сплавов Zn-Cd в 1М NaClO₄: 1, 1' – i_{Zn} , Q_{Zn} ; 2, 2' – i_{Cd} , Q_{Cd} ; 3, 3' – $i_{Zn} + i_{Cd}$, $Q_{Zn} + Q_{Cd}$; – теория, уравнения (4) и (5); • эксперимент.

Очевидно, что зависимости $i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ и $Q_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$ могут быть представлены уравнениями (5) и (6).

Результаты, представленные в таблицах 4 и 5, подтверждают наше предположение о сходном механизме растворения сплавов Zn-Cd в условиях ЛВА и ЛХП. То есть, по механизму анодного процесса сплавы можно разделить на две группы – доэвтектические (E+Cd) и заэвтектические (E+Zn).

Таблица 4. Парциальные токи растворения цинка (i_{Zn}) и кадмия (i_{Cd}) из матрицы гетерогенных сплавов Zn-Cd в 1М NaClO₄ в условиях ЛВА ($I_{Zn}^{max} = 808$ мкА; $I_{Cd}^{max} = 786$ мкА; $\gamma_{Zn} = 7,133$ г/см³; $\gamma_{Cd} = 8,65$ г/см³; $a_{Zn} = -0,2375$ и $b_{Zn} = 7,3$ при $C_{Zn} < 28,5\%$ масс.; $a_{Zn} = 0$ и $b_{Zn} = 0,525$ при $C_{Zn} > 28,5\%$ масс.; $a_{Cd} = 0$ и $b_{Cd} = 1,775$ при $C_{Cd} < 70,5\%$ масс.; $a_{Cd} = -0,0629$ и $b_{Cd} = 6,225$ при $C_{Cd} > 70,5\%$ масс.)

Содержание цинка в сплаве, % масс.	Токи растворения, мкА			
	Цинк, i_{Zn}		Кадмий, i_{Cd}	
	Эксперимент ¹	Теория, ур. (5)	Эксперимент ¹	Теория, ур. (5)
4,94	8	8	780	774
10,00	39	21	752	730
15,90	45	49	647	647
17,94	77	65	618	613
19,01	109	75	580	595
30,00	386	402	401	409
40,00	485	490	336	323
50,00	560	564	272	249
60,00	637	627	188	186
70,00	678	682	137	130
80,00	720	729	75	82
90,00	771	771	37	38

Каждой группе сплавов соответствуют свои параметры распределения a_{ϕ_i} и b_{ϕ_i} . Для доэвтектических сплавов (E+Cd) растворение цинка происходит из тонкой структуры эвтектики (E), которая затрудняет процесс растворения фазы цинка. В условиях ЛВА это приводит к существенному уменьшению коэффициентов активности растворяющейся фазы и уменьшению токов растворения¹.

В условиях ЛХП матричный эффект настолько силен, что на хронопотенциограмме рис. 5, кр. 2 площадка цинка не проявляется вовсе. Таким образом, по экспериментальным кривым $E = f(\tau)$ невозможно определить Q_{Zn} , а

возможен лишь теоретический расчет – таблица 5. Для заэвтектических сплавов (E+Zn), процесс растворения цинка облегчается за счет первичных кристаллов Zn, поэтому на хронопотенциограммах $E = f(\tau)$ проявляются две площадки растворения цинка и кадмия – рис. 5, кр. 3.

Таблица 5. Количество электричества, пошедшее на растворение фаз из матрицы гетерогенных сплавов Zn-Cd в 1M NaClO₄ в условиях ЛХП ($Q_{Zn}^{max} = 110$ мКл; $Q_{Cd}^{max} = 112$ мКл; $\gamma_{Zn} = 7,133$ г/см³; $\gamma_{Cd} = 8,65$ г/см³; $a_{Zn} = -0,2375$ и $b_{Zn} = 7,3$ при $C_{Zn} < 28,5\%$ масс.; $a_{Zn} = 0$ и $b_{Zn} = 0,525$ при $C_{Zn} > 28,5\%$ масс.; $a_{Cd} = 0$ и $b_{Cd} = 1,775$ при $C_{Cd} < 70,5\%$ масс.; $a_{Cd} = 0,0629$ и $b_{Cd} = 6,225$ при $C_{Cd} > 70,5\%$ масс.)

Содержание цинка в сплаве, % масс.	Количество электричества, мКл					
	Цинк, Q_{Zn}		Кадмий, Q_{Cd}		Сплав, $Q_{Zn}+Q_{Cd}$	
	Эксп-т	Теория, ур. (6)	Эксп-т	Теория, ур. (6)	Эксп-т	Теория, ур. (6)
4,94	-	1	-	111	113	112
10,00	-	3	-	104	107	107
15,90	-	7	-	92	100	99
17,94	-	9	-	88	96	97
19,01	-	10	-	85	95	95
30,00	20	55	92	58	112	113
40,00	38	67	74	46	112	113
50,00	60	77	53	36	113	113
60,00	83	85	29	26	112	111
70,00	92	93	20	19	112	112
80,00	99	99	11	12	110	111
90,00	104	105	6	6	110	111

Как видно из экспериментальных и расчетных данных (рис. 5, таблица 5), сильный матричный эффект продолжает сказываться и для заэвтектических сплавов (от ≈ 30 до 60% масс. Zn). В результате имеем заниженные значения для количества электричества в случае электроотрицательного компонента (Zn) и завышенные – для электроположительного компонента (Cd). И только при содержании цинка в сплаве более $\approx 60\%$ масс. экспериментальные и теоретические данные совпадают.

В то же время, зависимости суммарного тока растворения сплава ($I_{Zn-Cd} = i_{Zn} + i_{Cd}$) и суммарного количества электричества ($Q_{Zn-Cd} = Q_{Zn} + Q_{Cd}$) от состава идентичны – рис. 6. Таким образом, как и в случае ЛВА^I, метод ЛХП можно с успехом использовать для сравнительной оценки коррозионной устойчивости

сплавов одной металлической системы. Исходя из характера суммарной кривой $Q_{Zn-Cd} = f(C_{Zn})$, сплав эвтектического состава будет обладать повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с остальными сплавами системы, что и наблюдается в действительности¹.

Аналогичные результаты получены для гетерогенных сплавов Pb-Sb. На хронопотенциограммах сплавов, содержащих менее 30% масс. Pb, вследствие сильного матричного эффекта, площадка свинца отсутствует. Так же, как и в случае сплавов Zn-Cd, имеют место заниженные, по сравнению с расчетными, значения количества электричества, пошедшего на растворение свинца из матрицы сплава, и завышенные значения – для сурьмы, в широком интервале составов >30% масс. Pb – см. таблицу 6.

Таблица 6. Количество электричества, пошедшее на растворение фаз из матрицы гетерогенных сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄ в условиях ЛХП ($Q_{Pb}^{max} = 208$ мКл; $Q_{Sb}^{max} = 580$ мКл; $\gamma_{Pb} = 11,337$ г/см³; $\gamma_{Sb} = 6,69$ г/см³; $a_{Pb} = 0$ и $b_{Pb} = 0,53$; $a_{Sb} = -0,1448$ и $b_{Sb} = 16,7$)

Содержание свинца в сплаве, % масс.	Количество электричества, мКл					
	Свинец, Q_{Pb}		Сурьма, Q_{Sb}		Сплав, $Q_{Pb}+Q_{Sb}$	
	Эксп-т	Теория, ур. (6)	Эксп-т	Теория, ур. (6)	Эксп-т	Теория, ур. (6)
12,80	-	29	-	429	465	458
19,00	-	43	-	344	396	387
30,80	23	69	250	211	273	280
43,34	57	95	166	120	223	215
51,63	80	113	125	82	205	195
59,02	98	128	87	57	185	185
69,16	125	148	50	34	175	182
75,50	142	161	33	23	175	184
80,54	157	171	25	14	182	185
84,63	170	179	18	10	188	189

В то же время, расчетные и экспериментальные значения для суммарного количества электричества ($Q_{Pb} + Q_{Sb}$) практически совпадают, а характер изменения $Q_{Pb} + Q_{Sb}$ с составом сплавов идентичен суммарной кривой $i_{Pb} + i_{Sb}$ токов растворения сплавов Pb-Sb в условиях ЛВА (рис. 7).

Следовательно, метод ЛХП можно использовать для экспрессной оценки коррозионной устойчивости сплавов металлической системы.

В пятой главе рассмотрен кулонометрический вариант локальной хроноамперометрии (ЛХА) гетерогенных сплавов.

На рис. 8 представлены типичные хроноамперограммы чистых металлов (свинца и сурьмы), а также их сплавов в растворе 1М NaClO₄. Это поляризационные кривые $i = f(t)$, снятые в двухэлектродной ячейке в 1М NaClO₄, при определенном значении поляризующего напряжения (2 В).

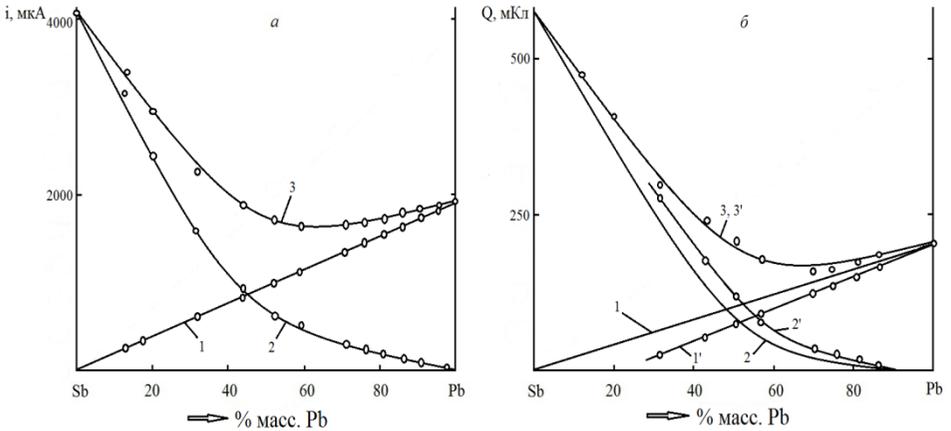


Рис. 7. Диаграммы «состав—ток» (а) и «состав—количество электричества» (б), полученные в условиях ЛВА ($v = 400$ мВ/мин) и ЛХП ($i = 0,6$ мА) для процесса растворения сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄: 1, 1' — i_{Pb} , Q_{Pb} ; 2, 2' — i_{Sb} , Q_{Sb} ; 3, 3' — $i_{Pb} + i_{Sb}$, $Q_{Pb} + Q_{Sb}$; — теория, уравнения (5) и (6); • эксперимент.

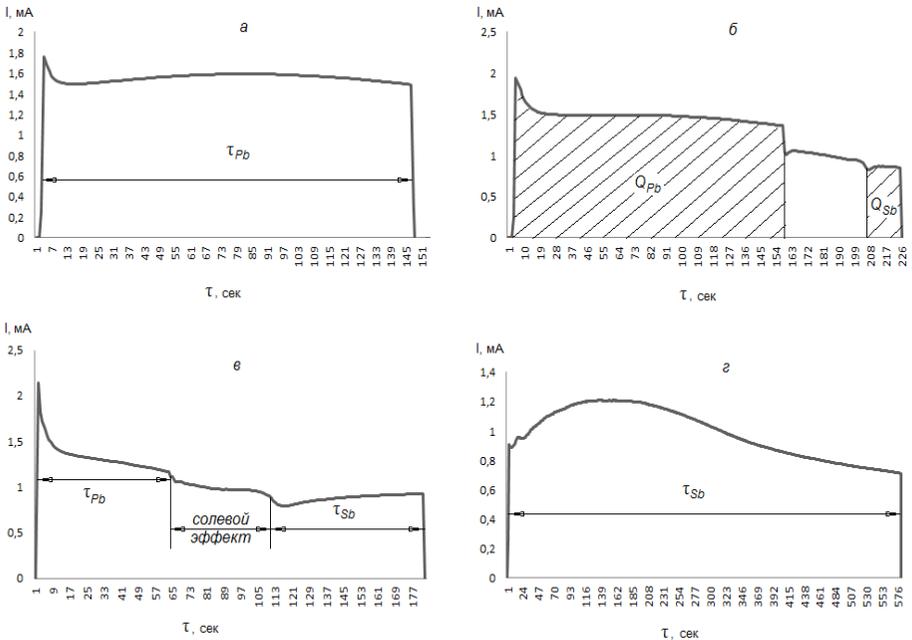


Рис. 8. Хроноамперограммы чистых Pb и Sb, а также сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄, $E = 2$ В: а) Pb; б) Pb = 96,9%; в) Pb = 50,8%; г) Sb.

При наложении потенциала на хроноамперограммах наблюдается бросковый ток ($i_{t \rightarrow 0}$), величина которого определяется следующим выражением¹:

$$i_{t \rightarrow 0} = i_O \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} (\Delta E - i_{t \rightarrow 0} R_O) \right], \quad (18),$$

где i_O – ток обмена реакции, А; β – коэффициент переноса; n – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея; $\Delta E = E - E_p$, В; E – величина постоянного напряжения, приложенного к ячейке, В; R_O – омическое сопротивление раствора электролита, Ом.

После броскового тока на хроноамперограммах наблюдаются: площадка, соответствующая процессу растворения металла с выделенного прижимной ячейкой участка поверхности, и достаточно резкий спад тока, обусловленный наступлением пассивного состояния поверхности электрода за счет выпадения солевой пленки или за счет истощения поверхности растворяющейся фазой.

Электрохимической характеристикой процесса растворения металлов и сплавов в условиях ЛХА является время растворения (t) и количество электричества (Q), затраченное на этот процесс, см. рис. 8. При растворении чистых металлов эти параметры могут быть описаны уравнениями¹:

$$t_m = \frac{4D}{\pi} \left(\frac{nFSC_H R_O}{\Delta E} \right)^2 \quad (19),$$

и

$$Q_m = \frac{4DR_O}{\pi \Delta E} (nFSC_H)^2, \quad (20),$$

где D – коэффициент диффузии ионов металла, см²/с; S – площадь электрода, см²; C_H – концентрация насыщенного раствора соли металла, моль/см³.

Результаты расчетов, произведенных по уравнениям (19) и (20) для процесса растворения чистого свинца в 1М NaClO₄, представлены в таблице 7. Очевидно, что расчеты и экспериментальные данные находятся в хорошем согласии друг с другом.

Таблица 7. Параметры процесса растворения Pb в 1М NaClO₄ в условиях ЛХА ($D_{Pb^{2+}} = 0,945 \cdot 10^{-5}$ см²/с; $n = 2$; $S = 0,00283$ см²; $R_O = 1200$ Ом; $C_{Pb(ClO_4)_2} = 0,011$ моль/см³)

Потенциал поляризации E , В	Скачок потенциала $\Delta E = E - E_p$, В	Время растворения t , сек		Количество электричества Q , мКл	
		Эксп-т	Расчет, ур. (19)	Эксп-т	Расчет, ур. (20)
1	1,13	510	517	450	461
2	2,13	140	138	250	245
3	3,13	60	64	170	167

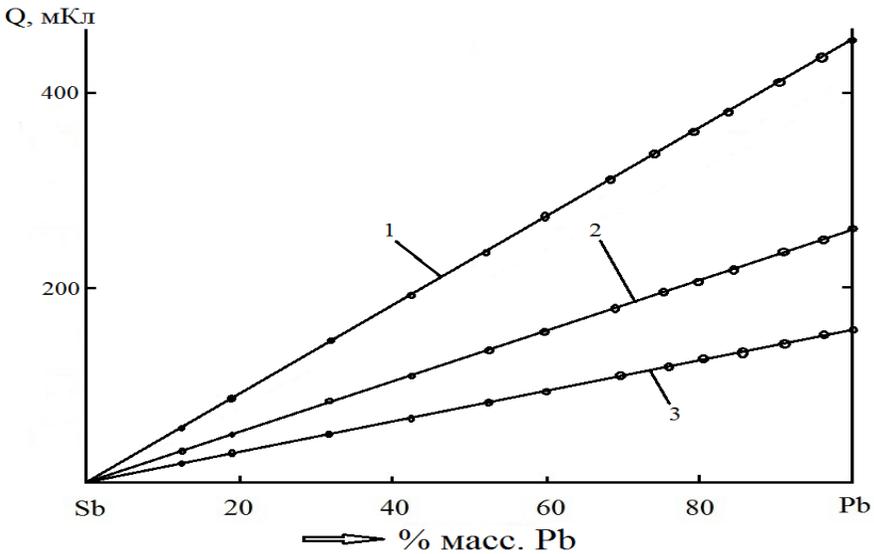


Рис. 9. Количество электричества, пошедшее на растворение Pb, для процесса растворения сплавов Pb-Sb в 1M NaClO₄ при различных потенциалах поляризации: 1 – E = 1 В; 2 – E = 2 В; 3 – E = 3 В.

При поляризации сплавов Pb-Sb на хроноамперограммах рис. 8 проявляются два участка растворения компонентов гетерогенной системы. Величина этих участков соответствует содержанию металла в сплаве. В качестве примера на рис. 9 приводятся зависимости количества электричества, пошедшего на растворение электроотрицательного компонента сплава (Pb) от его содержания при различных потенциалах поляризации.

Очевидно, что общий характер концентрационных кривых $Q_{Pb} = f(C_{Pb})$ не зависит от величины потенциала и выражается в прямой во всем диапазоне содержаний, которая также отмечена для процесса растворения Pb из матрицы гетерогенных сплавов Pb-Sb в условиях локальной вольтамперометрии (ЛВА)¹. Следовательно, зависимости $Q_{Pb} = f(C_{Pb})$ и $Q_{Sb} = f(C_{Sb})$ должны находиться уравнением, выведенным ранее¹ для эвтектических систем сплавов – см. уравнение (6). Этот вывод подтверждают диаграммы «состав—ток», построенные по экспериментальным и расчетным данным (см. рис. 10). Они практически совпадают.

Таким образом, как и в случае ЛВА и ЛХП, метод ЛХА можно использовать для сравнительной оценки коррозионной устойчивости сплавов системы Pb-Sb. Исходя из характера суммарной кривой $Q_{Pb-Sb} = f(C_{Pb})$, сплав с содержанием сурьмы ~ 30% масс. будет обладать повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с остальными сплавами системы. Такие сплавы нашли применение в типографском деле.

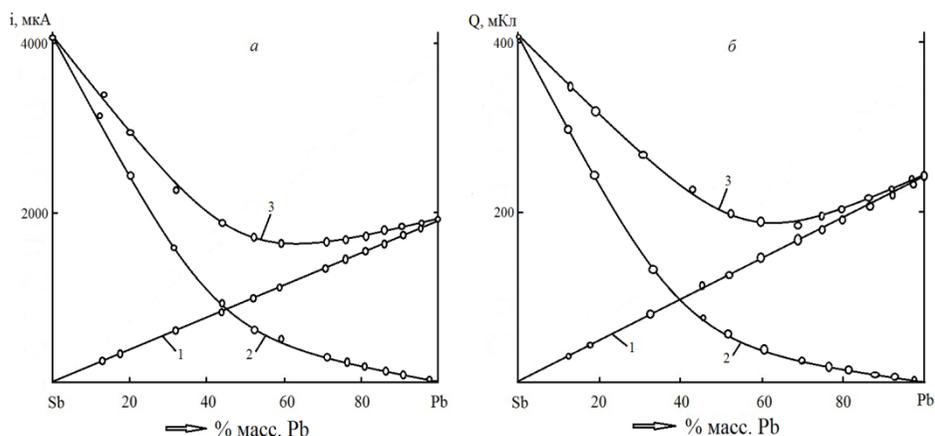


Рис. 10. Диаграммы «состав—ток» (а) и «состав—количество электричества» (б), полученные в условиях ЛХА ($E = 2$ В) для процесса растворения сплавов Pb-Sb в 1М NaClO₄: 1 — i_{Pb} , Q_{Pb} ; 2 — i_{Sb} , Q_{Sb} ; 3 — $i_{Pb} + i_{Sb}$, $Q_{Pb} + Q_{Sb}$; — теория, уравнения (5) и (6); • эксперимент.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии (ЛВА) гетерогенных сплавов Zn-Cd и Pb-Sb. На основании установленной зависимости количества электричества от тока растворения построены диаграммы «состав—количество электричества», которые идентичны диаграммам «состав—ток анодного растворения».
2. Предложены уравнения, описывающие морфологию диаграмм «состав—количество электричества». Установлена взаимосвязь диаграмм с кристаллическим строением эвтектики. Так, для сплавов с нормальным типом кристаллической структуры эвтектики, концентрационная зависимость $Q_i = f(C_i)$ имеет S-образный вид (сплавы Zn-Cd). Выявленные закономерности использованы для кулонометрического анализа состава гетерогенных сплавов Zn-Cd и Pb-Sb, а также для экспрессной оценки их коррозионной стойкости.
3. Рассмотрен кулонометрический вариант локальной хронопотенциометрии (ЛХП) гетерогенных сплавов. Изучен механизм анодного растворения сплавов в условиях ЛХП. Построены диаграммы «состав—количество электричества», которые существенно отличаются по морфологии от диаграмм «состав—ток», полученных в условиях ЛВА. Причиной этого является сильный матричный эффект, наблюдаемый при растворении гетерогенных сплавов с малым содержанием электроотрицательного компонента. В результате процесс растворения электроотрицательной фазы сплава маскируется процессом растворения электроположительной фазы. Диаграмма «состав—количество электричества» имеет искаженный вид.

4. Установлено, что суммарная кривая ($Q_{Me1} + Q_{Me2}$) на диаграмме «состав—количество электричества» соответствует характеру суммарной кривой ($i_{Me1} + i_{Me2}$) на диаграмме «состав—ток», полученной в условиях ЛВА. Эта особенность использована для разработки способа экспрессной оценки коррозионной устойчивости сплавов металлической системы методом ЛХП.

5. Рассмотрен кулонометрический вариант локальной хроноамперометрии (ЛХА) гетерогенных сплавов. Изучен механизм анодного растворения сплавов в условиях ЛХА, который идентичен механизму растворения гетерогенных сплавов в условиях ЛВА. Построены диаграммы «состав—количество электричества», которые идентичны диаграммам «состав—ток», полученным в условиях ЛВА. Предложены уравнения, описывающие морфологию диаграмм «состав—количество электричества». Выявленные закономерности использованы для экспрессной оценки коррозионной устойчивости сплавов данной металлической системы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Рублинецкая, Ю.В., Мажаева, О.А., Слепушкин, В.В. Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов / Ю.В. Рублинецкая, О.А. Мажаева, В.В. Слепушкин // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2012. – Т.55, № 9. – С. 20—22.
2. Мажаева, О.А., Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В. Локальная хронопотенциометрия гетерогенных сплавов / О.А. Мажаева, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т.86, № 7. – С. 1074.
3. Мажаева, О.А., Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В., Коврига, Ю.П. Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов свинец—сурьма / О.А. Мажаева, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Ю.П. Коврига // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56, № 11. – С. 41—44.
4. Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В., Мажаева, О.А. Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов / Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, О.А. Мажаева // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. В четырех томах. – 2011. – Т.4. – С. 496.
5. Мажаева, О.А., Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В., Коврига, Ю.П. Локальная хронопотенциометрия гетерогенных сплавов / О.А. Мажаева, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Ю.П. Коврига // Химия под знаком "СИГМА": исследования, инновации, технологии. Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции. – 2012. – С. 358.
6. Мажаева, О.А., Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В., Коврига, Ю.П. Локальная хроноамперометрия гетерогенных сплавов / О.А. Мажаева, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Ю.П. Коврига // ЭМА-2012: материалы VIII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа. – 2012. – С. 103.
7. Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В., Ильиных, Е.О., Мажаева, О.А., Гукин, А.Е. Локальный электрохимический анализ металлических поверхностей / Ю.В.

Рублинецкая, В.В. Слепушкин, Е.О. Ильиных, О.А. Мажаева, А.Е. Гукин // Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2013): труды 10-й международной научно-технической конференции. – 2013. – С. 707—708.

8. Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В., Мажаева, О.А. Диаграммы "состав-количество электричества" в локальном электрохимическом анализе сплавов / Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин, О.А. Мажаева // X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу: сборник трудов. В двух томах. – 2013. – Т.2. – С. 54—59.

9. Мажаева, О.А., Рублинецкая, Ю.В., Слепушкин, В.В. Кулонометрический вариант локального электрохимического анализа гетерогенных сплавов / О.А. Мажаева, Ю.В. Рублинецкая, В.В. Слепушкин // II Съезд аналитиков России: тезисы докладов. – 2013. – С. 313.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета
Д 212.217.05 ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический
университет
(протокол № 32 от 30.12.2014 г.)
Заказ № _____ Тираж 100 экз.
Формат 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет
Отдел типографии и оперативной печати
443100 г. Самара ул. Молодогвардейская, 244