

Рисунок 1 – Изменение концентрации цинка в процессе электроэкстракции

Анализ данных микроскопических исследований полученного порошка цинка показал, что электролиз при плотности тока 15 А/дм^2 позволяет получать порошок цинка с более мелкими зернами, в отличие от порошка цинка, полученного при плотности тока 30 А/дм^2 . Однако, порошок, полученный при плотности тока 30 А/дм^2 имеет более однородную структуру.

УДК 546.02/.05

М.А. Осипенко, асп.;
 А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук;
 Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук;
 И.И. Курило, доц., канд. хим. наук
 (БГТУ, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ AZ31-XLi В 0,05 М РАСТВОРЕ NaCl

Магний и его сплавы благодаря своим уникальным физико-химическим и механическим свойствам получили широкое применение во многих областях промышленности. Однако высокая химическая активность магния ограничивает его использование. Это объясняется тем, что естественная оксидная пленка магния довольно тонкая и не обеспечивает достаточной защиты от коррозии. Наиболее широкое промышленное применение получили алюмосодержащие магниевые сплавы серии AZ (система Mg–Al–Zn). Легирование сплавов магния алюминием и цинком способствует увеличению их коррозионной устойчивости и улучшению ряда физико-механических свойств. Одним из эффективных способов получения сверхлегких сверхпластичных материалов является легирование магния литием. Легирование магния литием приводит к значительному снижению плотности полученных сплавов ($1,3–1,6 \text{ г/см}^3$) и, следовательно, к повышению удельных характеристик их механических свойств.

Целью работы было изучение влияния содержания лития в составе сплава AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %) на его коррозионную устойчивость в 0,05 М растворе хлорида натрия.

Оценку коррозионной стойкости сплавов проводили с использованием потенциостата/гальваностата PGSTAT 302N (Methrom Autolab), оснащенного модулем импеданса FRA32M. В исследованиях в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а вспомогательного электрода – платиновую сетку. Активная площадь рабочего электрода – 1 см^2 . Для всех исследований объем коррозионной среды составлял 60 см^3 .

Потенциодинамические поляризационные кривые (ПК) снимали в диапазоне потенциалов от -300 до $+700$ мВ относительно стационарного потенциала при скорости развертки потенциала 1 мВ/с .

Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот 10^5 – 10^{-2} Гц с амплитудой колебаний тока 10 мВ . Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программы ZView 3,2 с.

На рис. 1 показана динамика изменения потенциала разомкнутой цепи ($E_{\text{рц}}$) исследуемых магниевых сплавов в 0,05 М NaCl в течение 1000 с. Для всех образцов резкого падения значений $E_{\text{рц}}$, которое свидетельствует о быстром разрушении пассивной пленки, не наблюдалось. Анализ данных показывает, что для магниевого сплава AZ31 в 0,05 М растворе NaCl начальное значение $E_{\text{рц}}$ составляло около $-1,55 \text{ В}$ и в процессе измерения увеличивалось примерно до $-1,50 \text{ В}$.

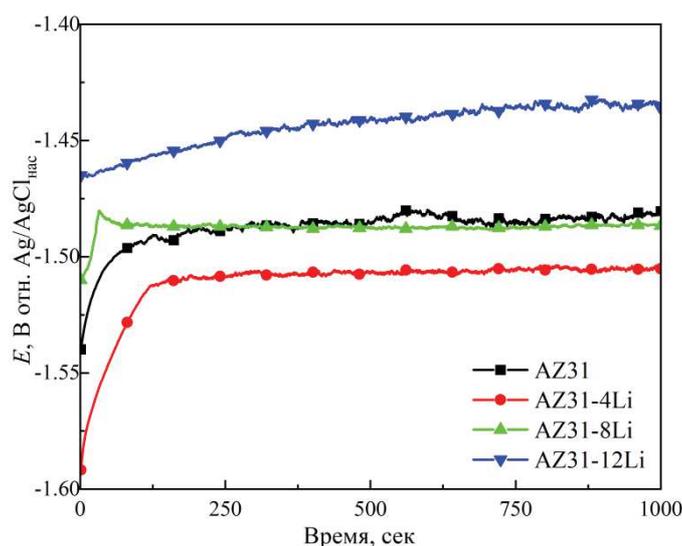


Рисунок 1 – Эволюция $E_{\text{рц}}$ исследуемых сплавов в зависимости от времени экспозиции в 0,05 М растворе NaCl

На рис. 2 представлены результаты импедансной спектроскопии в виде диаграмм Найквиста образцов сплавов магния AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl. На диаграммах можно выделить два характерных участка: высокочастотную ёмкостную петлю и низкочастотную индуктивную петлю, что согласуется с данными других исследователей [1]. Наличие в диапазоне высоких и средних частот ёмкостной петли характеризует поведение двойного электрического слоя и сопротивление поверхностной оксидной пленки, что связано с протеканием химических и электрохимических реакций на поверхности образца. Наличие индуктивной петли при низких частотах может быть обусловлено различными причинами: релаксацией адсорбированных анионов продуктов коррозии, таких как $Mg(OH)_{ads}^+$ или $Mg(OH)_2$ [2]; ускорением процесса анодного растворения или растворением защитной пассивной пленки.

Эквивалентная схема, используемая для подбора спектров импеданса, показана на вставке рис. 2; результаты подбора приведены в табл. 1. В этой схеме R1, CPE1 – сопротивление и элемент постоянной фазы, характеризующий барьерные свойства пленки поверхности образца покрытой продуктами коррозии; R2, CPE2 – сопротивление и элемент постоянной фазы, характеризующий процесс переноса заряда на границе раздела металл/электролит; R3 – сопротивление, связанное с процессом индуктивности; L – индуктивность. Элемент постоянной фазы (CPE) был использован из-за неоднородности и шероховатости поверхности.

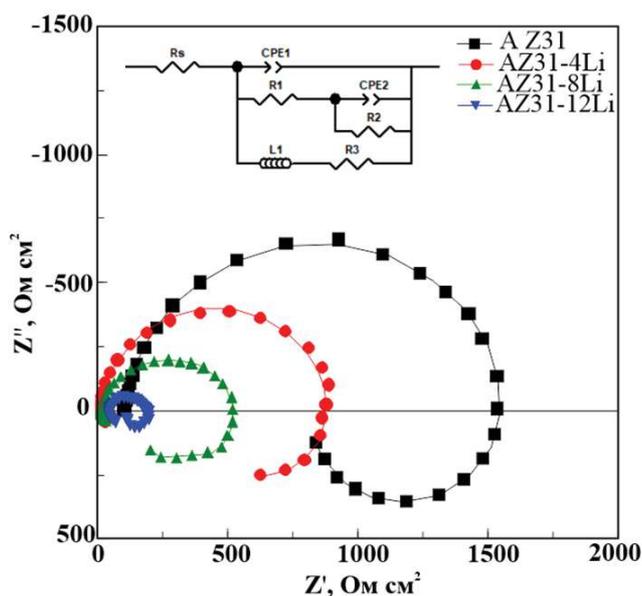


Рисунок 2 – Диаграмма Найквиста сплава AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl

Таблица – Подбор параметров эквивалентной схемы

Сплав	R_1 , Ом·с М ²	R_2 , Ом·с М ²	R_3 , Ом·с см ²	R_p , Ом·с М ²	CPE1, Ом·см ⁻² ·с ⁻ⁿ	n_1	CPE2, Ом·см ⁻² ·с ⁻ⁿ	n_2	L, Гн·см ²
AZ31	97,5	1341	1299	682,6	$1,06 \cdot 10^{-6}$	0,96	$8,1 \cdot 10^{-6}$	0,95	1370
AZ31-4Li	20	850	300	223,1	$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,95	$1,94 \cdot 10^{-6}$	0,85	650
AZ31-8Li	10	502,4	$\frac{135}{5}$	107,2	$2,976 \cdot 10^{-6}$	0,84	$4,64 \cdot 10^{-6}$	0,88	450
AZ31-12Li	5	145	51,1	38,1	$9,45 \cdot 10^{-5}$	0,75	$1,82 \cdot 10^{-5}$	0,65	341

Как правило, для расчета эффективности ингибирования можно использовать расчет сопротивления поляризации (R_p). Для используемой схемы с учетом того, что частота стремится к нулю, R_p можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (1)$$

На рис. 3 представлены ПК исследуемых сплавов магния AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl. Как видно из представленных данных, с увеличением содержания лития в исследуемых сплавах наблюдается смещение потенциала коррозии в область электроположительных значений.

Анализ тафельских участков ПК показал, что по мере увеличения содержания лития в сплаве от 0 до 12 масс. % наблюдается увеличение угла наклона (b_k) тафельского участка катодной кривой, что может быть вызвано подщелачиванием приэлектродной области. В свою очередь анализ величин коэффициентов b_a показывает, что они характеризуются низкими значениями, указывающими на процесс активного растворения компонентов исследуемых сплавов.

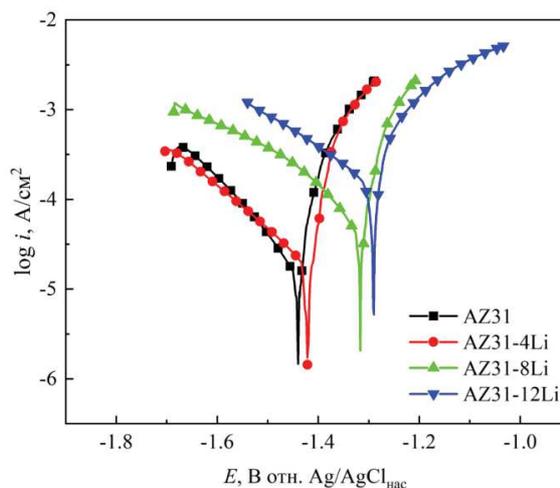


Рисунок 3 – Поляризационные кривые сплава AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl

Таким образом, комплексные электрохимические исследования образцов сплавов AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %) показали, что с ростом содержания лития в структуре магниевого сплава их коррозионная устойчивость значительно снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. King, N. Birbilis, J. R. Scully. Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study. – *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 121. – P. 394–406. Doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.124.

2. G. Baril, N. Pébère. Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. – *Corros. Sci.* – 2001. – Vol. 43. – No. 3. – P. 471–484. Doi: 10.1016/S0010-938X(00)00095-0.

УДК 544.228+537.31/.32

Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
С.В. Шевченко, доц., канд. хим. наук;
М.В. Морозов, студ.; Я.Ю. Журавлева, асп.;
А.Н. Филютчик, студ.; А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

КАТИОНДЕФИЦИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ $\text{NdBa(Fe,Co,Cu)}_2\text{O}_{5+\delta}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Слоистые перовскитоподобные сложные оксиды $\text{RBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{R} - \text{Y}$, редкоземельный элемент (РЗЭ), M' , M'' – $3d$ -металл) в последнее время рассматривают в качестве перспективных материалов для создания электродов твердооксидных топливных элементов [1]. Особое место среди них занимает слоистый феррокупрокобальтит неодима–бария, обладающий комплексом интересных свойств [2]. Ранее нами было изучено влияние частичного замещения бария стронцием [3], кальцием [4] или магнием [5] на структуру и физико-химические свойства двойного перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

В данной работе исследовано влияние дефицита катионов в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ на кристаллическую структуру и электротранспортные свойства полученных фаз.

Образцы $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0,95}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0,90}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые в стехиометрических соотношениях смешивали в мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 1 ч) в среде этанола, прессовали и отжигали на воздухе в