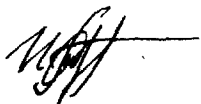


На правах рукописи



ТРОФИМОВ Игорь Сергеевич

УДК 541.135.3:546.42 + 546.42'131'21

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ С
УЧАСТИЕМ СТРОНЦИЯ НА ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ В
ХЛОРИДНЫХ И ОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ
РАСПЛАВАХ**

Специальность 02.00.05 – электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2006

Работа выполнена на кафедре «Технологии электрохимических производств» в Новомосковском институте Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Волкович Анатолий Васильевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Лебедев Владимир Александрович

кандидат химических наук, ст. научн. сотр.
Чемезов Олег Владимирович

Ведущая организация: Ковровская государственная
технологическая академия, г. Ковров

Защита состоится « 14 » июня 2006 г. в 13-00 ч. на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 в Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: 620219, г. Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 22

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке УрО РАН

Автореферат разослан « 3 » мая 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



— Анфиногенов А.И.

Актуальность работы. Металлический стронций применяется для производства сплавов, используемых как раскислители и модификаторы в черной и цветной металлургии в качестве геттера в вакуумной аппаратуре. Одним из основных методов получения металлического стронция, его сплавов является электролиз расплавленных солевых смесей с катодами из легкоплавких металлов. Однако, вопросам кинетики процессов, протекающих на жидкометаллических электродах, в расплавах с высоким содержанием хлорида стронция не уделялось внимания. Наличие в солевой фазе оксидов в значительной мере осложняет процесс электролиза. Электродные процессы в таких расплавах практически не изучены. Отсутствуют сведения о термодинамических свойствах жидких сплавов систем Al-Sr и Cd-Sr. В связи с изложенным, актуальным является исследование процессов, протекающих при катодном выделении стронция на жидких цинке, алюминии, кадмии и при анодном растворении стронциевых сплавов в богатых стронцийсодержащих хлоридных и смешанных хлоридно-оксидных расплавах, а так же изучение термодинамических свойств жидких сплавов стронций-алюминий и стронций-кадмий.

Цель работы. Исследование электрохимического поведения стронция при электролизе стронцийсодержащих хлоридно-оксидных расплавов с жидким цинковым, алюминиевым и кадмиевым электродами.

Научная новизна.

- методом Э.д.с. впервые определены термодинамические характеристики жидких сплавов системы Cd-Sr и Al-Sr в области температур 963–1013 К и 973–1073 К соответственно.

- проведено систематическое изучение процессов, протекающих на жидком цинковом, алюминиевом и кадмиевом катодах в расплавах $(K-Na)Cl_{жк}-26 \text{ мол. \% } SrCl_2$, $(K-Na)Cl_{жк}-26 \text{ мол. \% } SrCl_2+SrO$ при температуре 973 К и изменении концентрации оксида стронция от 1 мол. % до его растворимости.

- исследовано анодное растворение сплавов Zn-Sr, Cd-Sr и в стронцийсодержащих хлоридных и хлоридно-оксидных расплавах.

- установлено влияние времени электролиза, плотности тока, содержания SrO на выход по току стронция в катодный сплав при электролизе хлоридных и хлоридно-оксидных расплавов.

Практическая значимость. Результаты по термодинамическим свойствам жидких сплавов систем Cd-Sr и Al-Sr, полученные впервые, согласно требованиям ИЮПАК, можно считать ориентировочными. Они могут быть использованы в расчетах для получения предварительных сведений о коэффициентах диффузии и значениях диффузионного слоя в металлических сплавах. Сведения о выходах по току стронция и электродных процессах, протекающих в стронцийсодержащих хлоридных и хлоридно-оксидных расплавах могут быть использованы для организации технологических процессов получения стронция и его сплавов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Екатеринбург 2004); Всероссийской конферен-

ции «Химия твердого тела функциональные материалы»; IV семинаре СО РАН–УрО РАН (Екатеринбург 2004); XVI Международной конференции молодых ученых по химической технологии «МКХТ–2004» (Москва 2004); II Международной конференции «Металлургия цветных и редких металлов» (Красноярск, 2003); научно–практической конференции «Теория и практика электрохимической технологии» (Екатеринбург 2003); IV, V, VI, VII научно–технической конференции молодых ученых и аспирантов Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева (Новомосковск, 2002, 2003, 2004, 2005); Научно–технической конференции Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева (Новомосковск 2004);

Публикации. Основные материалы диссертации опубликованы в 3 статьях и 17 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованных источников. Изложена на 121 стр., включает 38 рис., 18 табл. Список цитируемой литературы содержит 131 название.

Содержание работы.

Во **введении** обосновывается целесообразность и актуальность работы, и формулированы задачи исследования.

В **первой главе** приведен литературный обзор, позволяющий охарактеризовать состояние вопроса об электрохимическом поведении стронция в хлоридных и оксидно–хлоридных расплавах на основе хлоридов щелочных металлов с участием жидкометаллических электродов. Из литературного обзора следует, что вопросу исследования катодных процессов не уделялось достаточного внимания, о чем свидетельствует ограниченное число публикаций. О поведении стронция в оксидно–хлоридных расплавах публикаций не обнаружено. Имеющиеся сведения о термодинамических свойствах сплавов системы стронций–алюминий относятся к температурам выше 1100 К. Опубликованные значения растворимости стронция в жидком алюминии противоречивы. Сведений о термодинамических характеристиках сплавов системы стронций–кадмий в литературе не обнаружено.

Во **второй главе** представлена методика подготовки исходных солей, схема электрохимической ячейки, а так же методика проведения экспериментов.

В **третьей главе** представлены результаты исследования методом э.д.с. термодинамических свойств жидких сплавов систем Sr–Al и Sr–Cd в интервале температур 973–1073 К и 963–1013 К соответственно. Концентрационные зависимости потенциалов для жидких гомогенных сплавов получены обработкой экспериментальных данных методом наименьших квадратов с 95 % доверительной вероятностью и представлены в табл. 1. Для интервала температур 973–1073 К получено уравнение линии ликвидус системы Sr–Al $\ln X_{L+SrAl_4} = 0,44 - 3566 \cdot T^{-1} \pm 0,003$. Так при температурах 973, 998, 1023,

Таблица 1

Коэффициенты уравнений изотерм вида $E=a+b\ln X$ и параметры КФПЭД

Система	Т, К	E=a+blnX		$-\ln \bar{X}$	$-\bar{E}, B$	n	$S_0^2 \cdot 10^{-6}, B^2$
		-a	-b				
Sr-Al	973	3,206	0,0414	4,8218	3,006	8	1,41
	998	3,198	0,0423	5,1587	2,980	12	1,98
	1023	3,182	0,0418	4,9709	2,974	9	2,40
	1048	3,167	0,0414	5,5310	2,938	12	0,70
	1073	3,154	0,0420	5,1389	2,938	7	2,86
Sr-Cd	963	3,094	0,0435	5,4786	2,855	6	0,76
	973	3,078	0,0431	5,2740	2,851	10	0,51
	993	3,068	0,0439	4,9452	2,851	9	0,21
	1003	3,063	0,0450	4,8067	2,846	11	0,98
	1013	3,051	0,0450	4,8530	2,833	11	0,60

1048, 1073 К растворимость стронция в жидком алюминии составляет: 3,97; 4,35; 4,75; 5,16; 5,59 мол. % соответственно. Полученные значения отличаются от литературных данных на 0,07 логарифмической единицы, что позволяет считать их оценочными. Получены эмпирические уравнения политерма коэффициентов активности в области Генри вида

$$\text{для системы Sr-Al} \quad \ln \gamma = 3,049 - 12264 \cdot T^{-1} \pm 0,03 \quad (1)$$

$$\text{для системы Sr-Cd} \quad \ln \gamma = 1,680 - 14385 \cdot T^{-1} \pm 0,05 \quad (2)$$

Таблица 2

Изменение парциально-молярных величин энергии Гиббса, энтальпии и энтропии стронция в сплавах с кадмием и алюминием при 973 К

Функция	Sr-Al	Sr-Cd	Функция	Sr-Al	Sr-Cd
$\Delta \bar{H}_{Sr}^{обр}$ кДж/моль	-174,9	-119	$\Delta \bar{H}_{Sr}^{изб}$ кДж/моль	-102	-119
$\Delta \bar{S}_{Sr}^{обр}$ Дж/моль·К	-60,2	-25,7	$\Delta \bar{S}_{Sr}^{изб}$ Дж/моль·К	-25,4	-14,0
$\Delta \bar{G}_{Sr}^{обр}$ кДж/моль	-116,3	-144,0	$\Delta \bar{G}_{Sr}^{изб}$ кДж/моль	-78,0	-105,9

Термодинамические характеристики жидких сплавов Sr-Al и Sr-Cd (табл. 2) свидетельствуют о сильном межчастичном взаимодействии компонентов. В системе Sr-Cd взаимодействие сильнее, чем в системе Sr-Al.

В четвертой главе приведены результаты изучения катодной поляризации жидкометаллических электродов в хлоридных и окисно-хлоридных

расплавах. Поляризационные кривые снимали коммутаторным методом. Электродом сравнения служил хлорный электрод.

Типичные поляризационные кривые жидких цинкового, кадмиевого, оловянного и алюминиевого электродов в расплаве $(K-Na)Cl_{96}-26$ мол. % $SrCl_2$ при температуре 973 К показаны на рис. 1

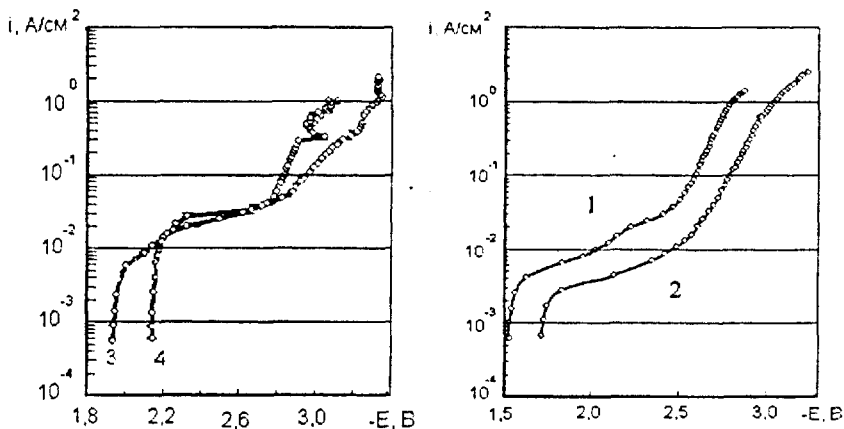


Рис. 1 Поляризация жидких оловянного (1), кадмиевого (2) цинкового (3), алюминиевого (4) катодов в расплаве $(K-Na)Cl_{96}-26$ мол. % $SrCl_2$

Стационарные потенциалы оловянного, кадмиевого, цинкового и алюминиевого электрода равны: $-1,53$, $-1,72$, $-1,94$, $-2,14$ В соответственно. При плотности тока до $(7-12) \cdot 10^{-3}$ А/см² на поляризационных кривых имеются практически вертикальные участки, соответствующие токам коррозии. С ростом катодной плотности тока при потенциале $-(2,1-2,2)$ В наблюдается волна, отвечающая перезаряду ионов стронция



Более размытая волна перезаряда ионов стронция на оловянном (кривая 1) и кадмиевом (кривая 2) катодах, по сравнению с цинковым (кривая 3) и алюминиевым (кривая 4) катодом связана с тем, что из-за более электроотрицательных потенциалов коррозии цинка и алюминия протекает более интенсивно, чем олова и кадмия. Сумма плотностей тока коррозии и плотности тока перезаряда составляет остаточную плотность тока ($i_{ост}$). С ростом плотности поляризующего тока выше $i_{ост}$ потенциалы электродов достигают величин, отвечающих началу разряда ионов стронция с образованием сплавов, который протекает с деполяризацией. Для жидких цинкового, кадмиевого, оловянного и алюминиевого катодов потенциалы начала сплавообразования равны $-2,77$, $-2,61$ $-2,48$ и $-2,82$ В соответственно.

На поляризационной кривой цинкового катода (рис. 1, кривая 3) при плотностях поляризующего тока, превышающих $0,3 \text{ А/см}^2$ наблюдаются скачки потенциала электрода, которые достигают $0,12 \text{ В}$. Это связано с тем, что за время импульса поляризации скорость разряда ионов стронция превышает скорость диффузии стронция с поверхности в глубь сплава. Поверхностный слой катода обогащается стронцием. Потенциал электрода смещается в более электроотрицательную сторону. После отключения тока, за счет диффузии стронция в объем жидкого цинка, концентрация его в поверхностном слое электрода снижается и потенциал катода принимает более электроположительные значения. Когда на поверхности цинкового катода образуется пересыщенный раствор стронция в цинке, становится возможным образование твердой фазы интерметаллического соединения SrZn_{13} . Ее образование сопровождается фазовой поляризацией (η). В сплавах системы $\text{Sr}-\text{Al}$, в которых растворимость стронция при 973 К примерно в 15 раз выше (3,98 мол. %), а коэффициент активности почти на 1,5 порядка выше ($6,8 \cdot 10^{-5}$) по сравнению со сплавом $\text{Sr}-\text{Zn}$, пересыщение жидких сплавов наступает при более высоких плотностях тока ($0,8 \text{ А/см}^2$) и при потенциалах близких к началу разряда ионов натрия с образованием сплава. Поэтому на кривой 4 (рис. 1) не наблюдаются скачки электродного потенциала. На жидком кадмиевом и оловянном электродах таких процессов не наблюдалось, так как системы $\text{Sr}-\text{Cd}$ и $\text{Sr}-\text{Sn}$ при 973 К характеризуются обширной областью гомогенного состояния (до 30 мол. % Sr).

Зависимость остаточной плотности тока от количества пропущенного электричества получена снятием $E-t$ кривых включения-отключения. В стационарном режиме диффузионного массопереноса скорость отвода субионов стронция в глубь расплава лимитирует скорость процесса перезаряда. Например, для ионов Sr^+ он выражается уравнением

$$i_{\text{пер}} = \frac{F \cdot D_{\text{Sr}^+} \cdot (C_{\text{Sr}^+}^s - C_{\text{Sr}^+}^0)}{\delta} \quad (4)$$

где D_{Sr^+} — коэффициент диффузии субионов стронция в электролите, δ — толщина диффузионного слоя электролита.

При пропускании тока, расплав насыщается субионами стронция. Уменьшение градиента концентрации ионов Sr^+ , как видно из выражения (4), приводит к уменьшению остаточной плотности тока. Зависимость остаточной плотности тока в электролите, насыщенном субионами стронция, для кадмия, цинка и алюминия, в интервале температур $973-1023 \text{ К}$, аппроксимируется соответственно уравнениями

$$\ln i_{\text{ост}} = 24,14 - 21,96 \cdot 10^3 T^{-1} \quad (5)$$

$$\ln i_{\text{ост}} = 13,64 - 11,70 \cdot 10^3 T^{-1} \quad (6)$$

$$\ln i_{\text{ост}} = 6,46 - 3,88 \cdot 10^3 T^{-1} \quad (7)$$

Если вести электролиз с $i_k > i_{\text{ост}}$ на 10^{-3} А/см² в течении времени, достаточном для установления стационарного режима диффузии стронция в жидком катоде (15 с), используя известные значения коэффициента диффузии стронция в металле катода, то можно рассчитать коэффициент активности стронция в металлической фазе по уравнению

$$E = E_p - \frac{RT}{nF} \ln \frac{2i\sqrt{\tau} \cdot A \cdot \gamma}{nF\sqrt{\pi D} \cdot d} \quad (8)$$

Результаты расчетов коэффициентов активности стронция из поляризационных измерений представлены в табл. 3.

Таблица 3

Оценка коэффициентов активности стронция в жидких сплавах с цинком, кадмием, оловом и алюминием различными методами при 973 К

Система,	$-E_{\text{нв}}, \text{В}$	$\Delta E, \text{В}$	Коэффициент активности	
			Расчет по уравнению (8)	литературные данные
Sr-Zn	2,770	0,868	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Sr-Cd	2,610	1,008	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-6*}$
Sr-Al	2,820	0,798	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,7 \cdot 10^{-5*}$
Sr-Sn	2,480	1,195	$6,6 \cdot 10^{-9}$	$3,8 \cdot 10^{-9}$

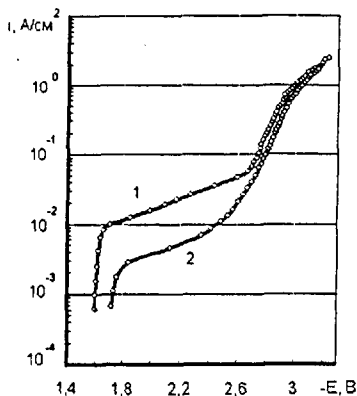


Рис. 2 Поляризация жидкого кадмиевого катода в расплаве $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{жк}} - 26 \text{ мол. \% SrCl}_2$
Температура, К: 1-1023, 2-973

Из табл. 3 видно, что величины коэффициентов активности стронция в разбавленных сплавах, определенные из поляризационных измерений удовлетворительно согласуются с величинами, полученными в настоящей работе (*) и литературными данными.

Влияние температуры на катодную поляризацию представлено на примере жидкого кадмиевого катода (рис. 2). Видно, что увеличение температуры приводит лишь к смещению потенциала электрода в область более электроположительных значений и увеличению остаточных токов от 0,021 до 0,057 А/см². Потенциал начала выделения стронция в сплав с кадмием становится более электроотрицательным от -2,61 до -2,66 В.

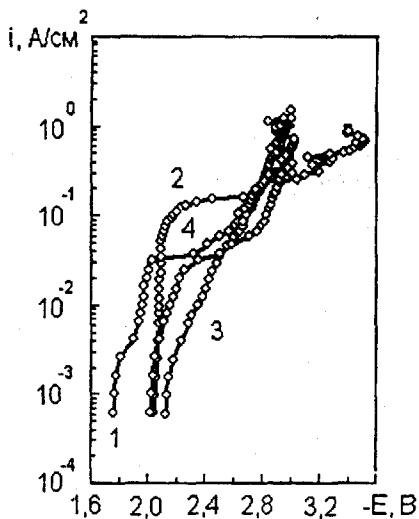


Рис. 3 Поляризация жидких кадмиевого (1), цинкового (2, 4) и алюминиевого (3) катодов в расплаве $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{жк}}$ 26 мол. % $\text{SrCl}_2\text{-SrO}$. Содержание SrO , мол. %: 1. 2. 3-3.6. 4-2.4

поверхности электродов, так же как и в хлоридных расплавах, восстанавливаются катионы металлов катода, но при более отрицательных потенциалах ($-1,640$, $-2,037$, $-2,285$ В соответственно для кадмиевого, цинкового и алюминиевого электродов при содержании в электролите 3,62 мол. % SrO). Плотность тока коррозии при этом возрастает, по сравнению с наблюдаемой в хлоридных расплавах (рис. 1). Остаточные плотности тока значительно возрастают с добавлением оксида стронция в расплав, принимая наибольшие значения в расплаве насыщенном по оксиду стронция (3,62 мол. %) при 973 К. Это связано с тем, что с перезарядом ионов стронция протекает реакция металлотермического восстановления образовавшихся на поверхности катодов соответствующих оксидов, например,



Подтверждением этого служит появление на поляризационной кривой цинкового и кадмиевого катодов второй волны при потенциалах $(-2,40\text{--}2,50\text{ В})$ и $(-1,90\text{--}2,20\text{ В})$ соответственно. На алюминиевом катоде стационарный потенциал электрода ($E = -2,14\text{ В}$) близок к потенциалу перезаряда ионов стронция ($-2,1\text{--}2,2\text{ В}$). Участка, отвечающего металлотермической реакции не наблюдается, так как восстановление Al_2O_3 стронцием возможно лишь в области потенциалов более отрицательных, чем выделение натрия из исследуемых электролитов. Поэтому на поляризационной кривой алюминиевого

В оксидно-хлоридных расплавах с ростом содержания оксида стронция стационарные потенциалы кадмиевого, цинкового и алюминиевого электродов смещаются в область более электроотрицательных значений на $0,04\text{--}0,1\text{ В}$ (рис. 3), по сравнению с хлоридными расплавами (рис. 1). Это можно объяснить понижением коэффициентов активности образующихся ионов кадмия, цинка и алюминия в оксидно-хлоридных расплавах. Учитывая невысокую растворимость CdO (0,026 мол. %), ZnO (0,022 мол. %) и Al_2O_3 (следовые количества) в расплаве $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{жк}}\text{-}26\text{ мол. \% SrCl}_2$, можно полагать, что конечными продуктами коррозии кадмия, цинка и алюминия в оксидно-хлоридных расплавах являются их твердые оксиды, образующиеся на поверхности жидких металлов. При катодной поляризации в области малых плотностей тока на

катода не наблюдается участка сплавообразования (рис. 3). При $i_k > i_{\text{ост}}$ потенциал электрода резко смещается в область электроотрицательных значений и достигает величин $-(3,30-3,40 \text{ В})$, отвечающих выделению натрия в данном электролите. Таким образом, алюминиевый катод в оксидно-хлоридных стронцийсодержащих расплавах ведет себя как индифферентный электрод. На жидких цинковом и кадмиевом катодах сплавообразование начинается при достижении потенциалов $-(2,8-3,0 \text{ В})$ и $-(2,65-3,1 \text{ В})$ соответственно (рис. 3). При этом их значения на $0,06-0,07 \text{ В}$ электроотрицательнее, чем в хлоридных электролитах. При дальнейшем росте плотности поляризующего тока на цинковом катоде наблюдаются скачки потенциала в области $-(2,9-3,0 \text{ В})$, как и в хлоридных электролитах.

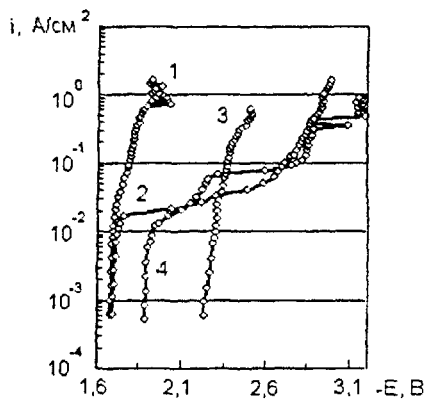


Рис. 4 Поляризация жидких Cd (1) и Zn (2) катодов, содержащих на поверхности соответственно таблетки CdO и ZnO и предварительно окисленных кадмия (3) и цинка (4) при 973 К

Стационарные потенциалы предварительно окисленных электродов в хлоридном расплаве (рис. 4, кривая 2, 4) имеют более электроположительные значения. Это связано с увеличением в приэлектродном слое концентрации ионов цинка, кадмия, как за счет их коррозии, так и за счет частичного растворения оксидов. На кривых наблюдаются две волны. Первая отвечает реакции перезаряда ионов стронция (3), вторая — протеканию металлотермической реакции (10). По сравнению с поляризацией чистого цинка и кадмия плотности остаточных токов возрастают до $0,11$ и $0,046 \text{ А/см}^2$ соответственно. Потенциалы начала восстановления ионов стронция смещаются на $0,06-0,07 \text{ В}$ в сторону электроотрицательных значений. Процесс сплавообразования стронция с кадмием и цинком протекает аналогично хлоридным расплавам. Для подтверждения протекания

металлотермической реакции проведена поляризация цинкового (рис. 4, кривая 2) и кадмиевого (рис. 4, кривая 1), электродов с помещенной на их поверхность таблеткой из прессованного оксида соответствующего металла ($0,2 \text{ г}$). Видно, что потенциалы электродов отвечают протеканию только металлотермической реакции ($-1,9 \text{ В}$ для CdO и $-2,5 \text{ В}$ для ZnO).

Пятая глава посвящена исследованию анодной поляризации кадмия, цинка и их сплавов в хлоридных и оксидно-хлоридных расплавах при температуре 973 и 1023 К.

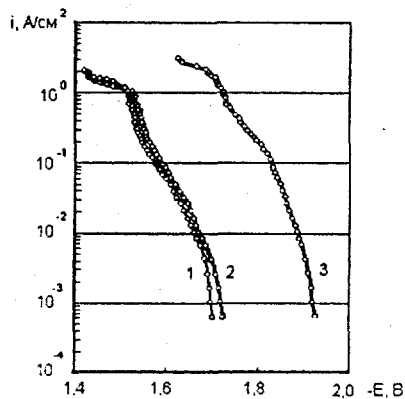


Рис. 5 Анодная поляризация кадмия (1, 2) и цинка (3) в расплаве $(K-Na)Cl_{\text{жв}}-26 \text{ мол. \% } SrCl_2$
Температура, К: 1 – 1023,
2, 3 – 973

На рис. 5 представлены типичные поляризационные кривые анодного растворения цинка и кадмия.

В интервале плотностей тока от $(4-10) \cdot 10^{-3}$ до $(1-2) \cdot 10^{-1} \text{ А/см}^2$ наблюдаются прямолинейные участки, уравнения которых, рассчитанные методом наименьших квадратов соответственно для кадмия и цинка, имеют вид

$$E = -1,502 + 0,041 \ln i \pm 0,002 \text{ В} \quad (11)$$

$$E = -1,734 + 0,041 \ln i \pm 0,003 \text{ В} \quad (12)$$

Валентность ионов кадмия и цинка, определенная по значениям предлогарифмических коэффициентов этих уравнений равна 2,02. При плотностях тока выше $2 \cdot 10^{-1} \text{ А/см}^2$ наблюдается изменение наклона поляризационных кривых. Это связано с тем, что при плотностях тока выше $2 \cdot 10^{-1} \text{ А/см}^2$ скорость образования Cd^{2+} и Zn^{2+} в прианодном слое электролита превышает скорость их

отвода в объем солевой фазы. Их накопление в прианодном слое приводит к изменению коэффициента активности. При плотностях поляризующего тока превышающих 1 А/см^2 потенциал анода резко смещается в область более электроположительных значений. В этих условиях прианодный слой расплава, обогащен ионами цинка и кадмия и растворение металлов происходит как в расплаве собственных хлоридов.

В интервале плотностей поляризующего тока $0,8-1,0 \text{ А/см}^2$ наблюдается уменьшение поляризации жидкометаллических электродов. При анодной поляризации жидких цинка и кадмия при высоких i_k происходит изменение межфазного натяжения на границе электрод–электролит. В результате возникает движение поверхностного слоя металла и прилегающего к нему слоя электролита. Движение последнего приводит к уменьшению концентрации потенциалопределяющих ионов кадмия или цинка в приэлектродном слое электролита. Следствием является заметное уменьшение анодной поляризации (рис. 5), по сравнению с тем, если бы отвод ионов цинка в глубину расплава осуществлялся только за счет диффузии.

Увеличение температуры от 973 до 1023 К не изменяет общего хода поляризационных кривых. Происходит лишь смещение потенциалов электрода в область более электроположительных значений. Возрастают токи коррозии до $7 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$. Валентность образующихся ионов кадмия, рассчитанная по тангенсу угла наклона прямолинейного участка, равна 1,97, то есть растворе-

ние металла сопровождается образованием преимущественно его двухвалентных ионов.

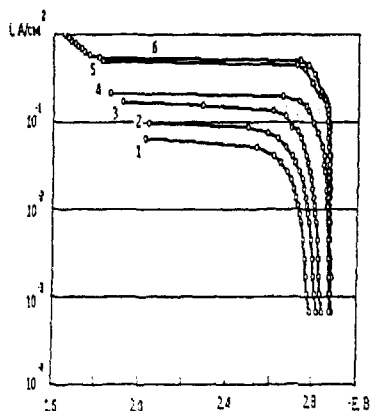


Рис. 6 Поляризация сплавов Sr-Zn в расплаве $(K-Na)Cl_{\text{жв}}$ -26 мол. % $SrCl_2$. Содержание стронция в сплаве, мол. дол. $\cdot 10^{-3}$: 1 - 0,43; 2 - 0,87; 3 - 1,31; 4 - 2,18; 5 - 4,35; 6 - 5,22

Во всех случаях при потенциалах положительнее $-2,70$ В, наблюдается их резкое смещение в область более электроположительных значений. Для системы Sr-Zn, при плотностях тока, предшествующих достижению предельной диффузионной плотности тока растворения стронция из сплава, наблюдается уменьшение поляризации, что так же связано с проявлением межфазной конвекции.

Используя уравнение (13) рассчитали толщину диффузионного слоя в

$$i_{\text{пр}} = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C^0}{\delta} \quad (13)$$

сплаве Sr-Zn, которая равна $(1,2-1,6)10^{-3}$ см. Значительно меньшее, чем рекомендуемое в литературе значение δ свидетельствуют о том, что в массоперенос вносит вклад движение поверхностного слоя металлической фазы.

Результаты измерения анодной поляризации сплавов стронция с цинком представлены на рис. 6. Видно, что с увеличением содержания стронция потенциал жидких гомогенных сплавов смещается в сторону более электроорицательных значений. Это связано с ростом активности стронция в металлической фазе. В области, предшествующей достижению предельной плотности тока ($0,04-0,12$ А/см²), наблюдается уменьшение поляризации. При переходе к насыщенным двухфазным сплавам системы Sr-Zn (кривые 5, 6), в которых активность стронция постоянна, потенциалы сплавов принимают практически одинаковые значения $-2,88$ В. До плотностей тока до $0,025-0,04$ А/см² потенциалы ионизации стронция из двухфазных сплавов Sr-Zn практически постоянны, что связано с постоянством коэффициента активности стронция в этих сплавах. При большей плотности поляризующего тока потенциалы сплавов смещаются в более электроположительную область.

Результаты анодного растворения кадмия, цинка и их сплавов со стронцием в оксидно-хлоридных расплавах приведены на рис. 7 и 8.

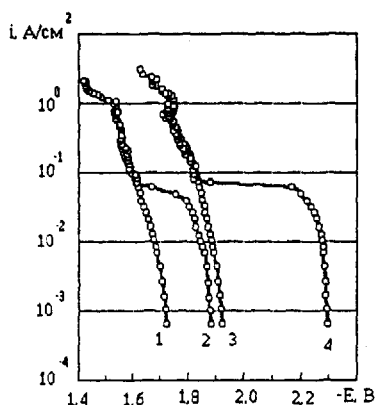


Рис. 7 Поляризация кадмия (1, 2) и цинка (3, 4) в расплаве $(K-Na)Cl_{эв}-26$ мол. % $SrCl_2-SrO$. Содержание SrO , мол. %: 1, 3 — 0, 2, 4 — 3,6

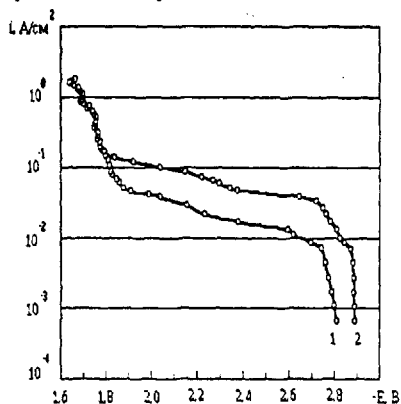


Рис. 8 Поляризация сплавов $SrZn$ в расплаве $(K-Na)Cl_{эв}-26$ мол. % $SrCl_2-SrO$. Содержание Sr в сплаве, мол. %: 1 — 0,087, 2 — 0,435

Стационарные потенциалы кадмия и цинка принимают более отрицательные значения $-1,886$ и $-2,298$ В соответственно (рис. 7). Возрастают плотности токов коррозии с $3 \cdot 10^{-3}$ до $0,01$ А/см² для кадмиевого и с $8 \cdot 10^{-3}$ до $0,015$ А/см² для цинкового электродов. При контакте цинка или кадмия с оксидно-хлоридным расплавом происходит реакция



Образующиеся оксиды цинка (кадмия), вследствие их малой растворимости в расплаве (0,023 мол. % ZnO и 0,029 мол. % CdO), осаждаются на поверхности металла, пассивируя ее. При плотностях поляризующего тока $0,05$ А/см² для кадмиевого и $0,07$ А/см² для цинкового электродов наблюдается участок предельной плотности тока депассивации кадмия и цинка. При плотностях тока выше $0,08$ А/см² ход поляризационных кривых аналогичен наблюдаемому в хлоридном электролите.

Введение в расплав оксида стронция (рис. 8) практически не изменяет хода анодных поляризационных кривых, по сравнению с хлоридным расплавом. Однако, при поляризации гомогенного сплава $Sr-Zn$ участок предельной диффузионной плотности тока проявляется при $0,04$ А/см². Двухфазный сплав $Sr-Zn$ (кривая 2) растворяется до плотности поляризующего тока $0,03$ А/см² без заметной поляризации. Предельная плотность тока растворения стронция из этого сплава составляет $0,06$ А/см². В области плотностей тока,

предшествующих предельной диффузионной плотности тока растворения Sr из сплава как для гомогенных, так и для двухфазных сплавов системы Sr-Zn наблюдается уменьшение поляризации анодов. Это так же свидетельствует о проявлении межфазной конвекции. На участках поляризационных кривых, предшествующих началу ионизации цинка или кадмия, наблюдается волна при потенциалах $-2,0-2,2$ В. В этой области потенциалов в оксидно-хлоридных расплавах, возможно образование оксида цинка или кадмия.

В шестой главе изучено влияние различных факторов на выход по току стронция в сплав с кадмием, цинком и алюминием в хлоридных и оксидно-хлоридных расплавах.

Влияние плотности тока на выход по току стронция в сплав с цинком и кадмием при температуре 973 К приведены на рис. 9. Количество электричества, пропущенного через расплав соответствовало получению сплава Sr-Zn с концентрацией стронция в сплаве с цинком 1,5 мол. %, в сплаве Sr-Cd 1 мол. %

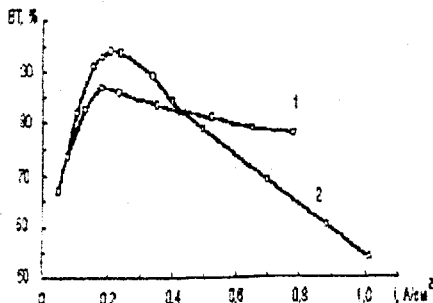


Рис. 9 Выход по току стронция в сплав с цинком (1) и кадмием (2) при электролизе расплава $(K-Na)Cl_{\text{жв}}-26$ мол. % $SrCl_2$

Максимальный выход по току стронция в сплав с цинком (87 %) и кадмием (93 %) получен при плотностях тока $0,18-0,23$ А/см² и $0,15-0,23$ А/см² соответственно на цинковом и кадмиевом электродах. При более высоких плотностях тока выход по току стронция в обоих случаях снижается. Для кадмиевого катода это связано с тем, что его потенциал смещается в область более электроотрицательных значений и достигает величин, соответствующих разряду ионов натрия. Доля последнего возрастает с увеличением i_k . На цинковом катоде выход по току стронция снижается из-за образования дендридов.

Влияние продолжительности электролиза на выход стронция по току при плотности тока $0,23$ А/см² показано на рис. 10 и 11.

Дифференциальный выход по току рассчитывать по уравнению

$$ВТ^* = \frac{m_n^{np} - m_m^{np}}{m_n^{теор} - m_m^{теор}} \quad (14)$$

где m_n — масса выделившегося стронция за время t_n , m_m — масса стронция за время t_m , $m^{теор}$ — рассчитанная масса стронция в сплаве.

Электролиз вели из расчета получения сплавов, содержащих 0,5–5 мол. % стронция.

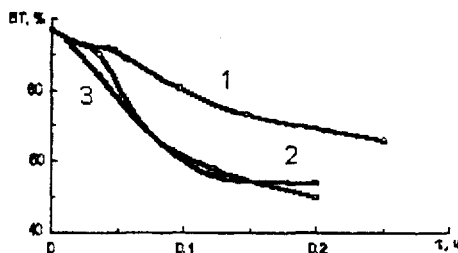


Рис. 10 Влияние времени электролиза на выход по току стронция в сплав с цинком 1 — эксперимент, 2 дифференциальный выход по току 3 — расчет

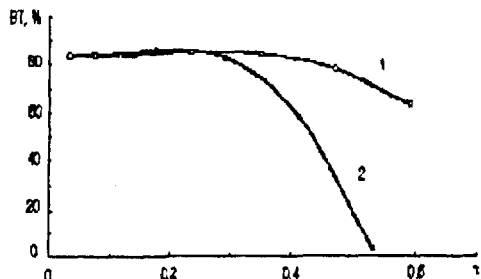


Рис. 11 Влияние времени электролиза на выход по току стронция в сплав с цинком 1 — эксперимент, 2 — дифференциальный выход по току

С увеличением продолжительности электролиза выход по току стронция в сплав с кадмием монотонно уменьшается с 94 до 66 % (рис. 10, кривая 1). Это связано с увеличением доли тока, идущего на разряд ионов натрия. Расчетная кривая, определенная по коэффициентам разделения Sr/Na , удовлетворительно согласуется с кривой 2. В случае цинкового катода (рис. 11) уменьшение выхода по току связано с многократным проявлением фазовой поляризации, в результате чего из-за роста на поверхности катода дендритов SrZn_{13} увеличивается площадь поверхности электрода. Фактическое значение плотности тока может снижаться вплоть до остаточной плотности тока. О чем свидетельствует уменьшение выхода по току стронция до нуля (рис. 11, кривая 2).

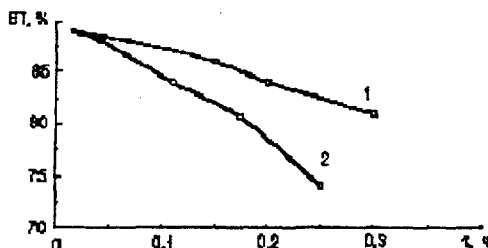


Рис. 12 Влияние времени электролиза на выход по току стронция в сплав с алюминием 1 — эксперимент, 2 дифференциальный выход по току

Результаты исследования выхода по току стронция в сплав с алюминиевым катодом при электролизе хлоридного расплава с плотностью тока $0,13 \text{ А/см}^2$ приведены на рис. 12

Видно, что с увеличением продолжительности электролиза выход по току стронция в алюминий уменьшается от 89 до 81 %, что связано с протеканием совместного восстановления ионов натрия. Однако, растворимость натрия в алюминии при 973 К равна 0,2

мол. % и уменьшается в присутствии стронция. Последнее приводит к тому, что выделившийся совместно со стронцием натрий не образует сплава, а переходит в солевую фазу.

При $i_k=0,23 \text{ A/cm}^2$ выход по току стронция в оксидно-хлоридном расплаве, содержащем от 3,62 до 1,2 мол. % SrO практически не превышал 2–5 %. Поэтому изучение выхода по току стронция от плотности тока и продолжительности электролиза проводили при содержании SrO равным 0,36 мол. %. Это связано с тем, что ионы цинка и кадмия, перешедшие в раствор в результате коррозии, взаимодействуют с ионами кислорода, образуя в электролите взвесь из мелкодисперсных оксидов. Поэтому, реакция металлотермического восстановления оксидов цинка и кадмия становится возможной не только на поверхности электрода, но и в объеме солевой фазы. Это требует дополнительного расхода субионов стронция. В результате резко возрастает расход электрического тока на перезаряд ионов стронция. При электролизе оксидно-хлоридного расплава не удалось получить алюмостронциевого сплава. Причина заключается в том, что на поверхности жидкого алюминия образуется труднорастворимая оксидная пленка пассивирующая поверхность электрода.

Результаты экспериментов по определению выхода по току стронция при электролизе расплава $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{жк}}$ –26 мол. % SrCl_2 –0,36 мол. % SrO при 973 К на жидком цинковом и кадмиевом катодах приведены на рис. 13.

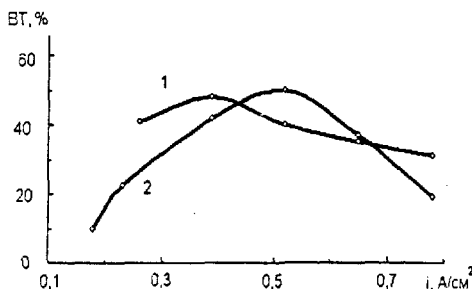


Рис. 13 Выход по току стронция в сплав с цинком (1) и кадмием (2) при электролизе расплава $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{жк}}$ –26 мол. % SrCl_2 –0,36 мол. % SrO

уменьшения выхода по току стронция в сплавах при $i_k > 0,39 (0,52) \text{ A/cm}^2$ аналогичны рассмотренным ранее в хлоридных расплавах.

Влияние продолжительности электролиза на выход по току стронция в сплав с кадмием и цинком при электролизе расплава $(\text{K-Na})\text{Cl}_{\text{жк}}$ –26 мол. % SrCl_2 –0,36 мол. % SrO с плотностью тока $0,39 \text{ A/cm}^2$ при 973 К. представлено на рис. 14.

Видно, что кривые 1 и 2 проходят через максимум. Максимальный выход по току стронция в сплав с цинком получен при $i_k=0,39 \text{ A/cm}^2$ и равен 48 %. Это почти в 2 раза меньше, чем в хлоридных расплавах (87 %) На кадмиевом катоде максимальный выход по току равен 50 % при плотности тока $0,52 \text{ A/cm}^2$, что так же почти в 2 раза меньше, чем при электролизе хлоридного электролита (92 %). Снижение выхода по току стронция в сплав с цинком и кадмием связано с ростом остаточной плотности тока. Причины

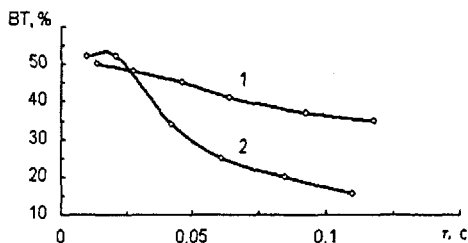


Рис. 14 Выход по току стронция в сплав с цинком (1) и кадмием (2) при электролизе расплава $(K-Na)Cl_{\text{жв}}$ —26 мол. % $SrCl_2$ —0,36 мол. % SrO , $i=0,39 \text{ A/cm}^2$

кая плотность тока становится значительно меньше рассчитанной на исходную геометрическую поверхность жидкого цинка.

В интервале плотностей тока $0,078\text{--}0,35 \text{ A/cm}^2$ при температуре 973 и 998 К изучено перенапряжение образования твердой фазы интерметаллического соединения $SrZn_{13}$ на жидком цинковом катоде. Параметры зарождения фазы $SrZn_{13}$ (A —работа по образованию единичного зародыша, n_k число зародышей в кристалле, X/X_0 —степень пересыщения) на жидком цинковом катоде представлены в табл. 4

Таблица 4

Параметры зарождения фазы $SrZn_{13}$ на жидком цинковом катоде				
T, К	$i, \text{ A/cm}^2$	$A \cdot 10^{20}, \text{ Дж}$	n_k	X/X_0
973	0,13	7,4	2,40	2,9
	0,26	5,9	1,60	4,5
	0,29	3,1	0,91	5,3
998	0,13	4,6	1,92	2,6
	0,26	1,8	1,14	3,8
	0,29	1,4	0,84	4,2

Приведенные данные находятся в удовлетворительном соответствии с известными величинами для зарождения твердой фазы интерметаллических соединений из пересыщенных цинковых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом э.д.с. впервые исследованы термодинамические характеристики жидких и двухфазных сплавов системы Sr—Al и жидких сплавов системы Sr—Cd в интервале температур 973–1073 и 963–1013 К соответственно. Определена растворимость стронция в жидком алюминии. Установлено, что

системы характеризуются значительным взаимодействием компонентов и отрицательным отклонением от идеальности. В системе стронций–кадмий взаимодействие компонентов более сильное, чем в системе стронций–алюминий. Получены эмпирические уравнения температурных зависимостей термодинамических характеристик жидких и двухфазных сплавов стронция с кадмием и жидких Sr–Cd сплавов. На основании рекомендации ИЮПАК сведения о растворимости стронция в жидком алюминии квалифицируются как оценочные.

2. При температуре 973 и 1023 К исследована катодная поляризация жидких кадмиевого, оловянного, цинкового и алюминиевого электродов в расплавах $(K-Na)Cl_{\text{жв}}$, $(K-Na)Cl_{\text{жв}}$ –2,6 мол. % $SrCl_2$ и $(K-Na)Cl_{\text{жв}}$ –26 мол. % $SrCl_2$. Показано, что величина остаточной плотности тока на перечисленных выше металлах увеличивается с увеличением концентрации ионов стронция в электролите. Показано, что разряд ионов стронция в хлоридных расплавах на жидкометаллических электродах протекает с деполяризацией в одну стадию по двухэлектронной схеме. Впервые установлено, что в области плотностей поляризующего тока, отвечающих образованию твердой фазы интерметаллического соединения, разряд ионов стронция сопровождается фазовой поляризацией.

3. Предложен метод оценки коэффициента активности стронция в сплавах с жидкими легкоплавкими металлами по поляризационным измерениям. Полученные значения коэффициентов активности стронция в сплавах с кадмием, оловом, цинком и алюминием удовлетворительно согласуются с величинами, определенными методом э.д.с и литературными данными.

4. Установлено, что в оксидно–хлоридных расплавах $(K-Na)Cl_{\text{жв}}$ –26 мол. % $SrCl_2$ – SrO величина остаточной плотности тока выше, чем в хлоридных электролитах и возрастает пропорционально концентрации оксида стронция в расплаве. Существенный вклад в величину остаточных плотностей тока вносит металлотермическое восстановление оксидных пленок на поверхности катодов. Разряд ионов стронция на цинковом, кадмиевом электродах протекает по двухэлектронной схеме и сопровождается деполяризацией. Как и в хлоридных расплавах имеет место фазовая поляризация в области образования двухфазных сплавов. Жидкий алюминиевый катод в оксидно–хлоридном расплаве ведет себя как индифферентный из-за образования на его поверхности трудно растворимой оксидной пленки.

5. Изучена анодная поляризация кадмиевого и цинкового электродов и их сплавов в $(K-Na)Cl_{\text{жв}}$ –26 мол. % $SrCl_2$ и KCl –26 мол. % $SrCl_2$. Показано, что цинк и кадмий переходят в электролит в подавляющем большинстве в виде двухвалентных ионов. Оценена толщина диффузионного слоя в жидких сплавах Sr–Cd и Sr–Zn при температуре 973 и 1013 К, которая составляет $2,2 \cdot 10^{-2}$ и $1,4 \cdot 10^{-3}$ см соответственно. Растворение стронция из сплавов сопровождается концентрационной поляризацией со стороны металлической

фазы. При достижении предельной диффузионной плотности тока растворения стронция начинается ионизация металла-растворителя. Растворение сплавов в расплаве $(K-Na)Cl_{жк}$ –26 мол. % $SrCl_2$ – SrO протекает аналогичным образом.

6. Изучено влияние катодной плотности тока и продолжительности электролиза на выход по току стронция в сплавы с цинком, кадмием и алюминием при электролизе расплава $(K-Na)Cl_{жк}$ –26 мол. % $SrCl_2$. Установлено, что с увеличением катодной плотности тока и продолжительности электролиза выход стронция по току в сплав описывается кривой с максимумом. Максимальная величина выхода по току стронция в сплав с цинком составляет 87 %, в сплав с кадмием–93 %, в сплав с алюминием–88 %. Получены сплавы $Sr-Zn$ с концентрацией стронция превышающей его растворимость в цинке при данной температуре. При температурах 973 и 998 К определены параметры зарождения твердой фазы интерметаллического соединения $SrZn_{13}$: величина максимального фазового перенапряжения, время достижения максимального перенапряжения образования твердой фазы, число атомов стронция в зародыше интерметаллического соединения $SrZn_{13}$, а так же величина работы по образованию единичного зародыша кристалла интерметаллического соединения и величина пересыщения жидкой фазы сплава. Так при 973 К величина работы по образованию единичного зародыша составила $7,4 \cdot 10^{-20}$ Дж.

7. В окисно-хлоридном электролите выход по току стронция в сплав с кадмием (48 %) и цинком (52 %) ниже, чем в хлоридном расплаве, что связано с протеканием реакции металлотермического восстановления оксидов кадмия (цинка) ионами стронция. На эти процессы расходуется дополнительное количество электричества, что приводит к снижению выхода по току стронция в сплав с данными металлами. На алюминиевом катоде в окисно-хлоридном расплаве стронций не выделяется в сплав, из-за образования на поверхности электрода трудно растворимой оксидной пленки.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях

1. Трофимов И.С., Горбачев А.Е., Журавлев В.И., Волкович А.В. Катодная поляризация окисленных цинка и кадмия в хлоридных расплавах. // Успехи химии и хим. технологии / Тез. докл. XVI Междунар. конф.–М.: РХТУ.–2002.–С. 121.
2. Трофимов И.С., Горбачев А.Е., Волкович А.В., Ермаков Д.С., Журавлев В.И. Влияние окисдных примесей на катодные процессы в хлоридных расплавах. // IV н.-т конф. молодых ученых и аспирантов / Тез. докл.–Новомосковск: НИ РХТУ.–2002.–С. 153–154.
3. Горбачев А.Е., Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С., Пишкин А.Е. Влияние оксидов на катодную поляризацию жидкого кадмия в расплавах хлоридов стронция. // V н.-т конф. молодых ученых и аспирантов / Тез. докл.–Новомосковск: НИ РХТУ.–2003.–С. 219.

4. Трофимов И.С., Волкович А.В., Журавлев В.И., Горбачев А.Е. Оценка коэффициентов активности щелочноземельных металлов в сплавах с кадмием и алюминием по поляризационным измерениям. // V н.-т конф. молодых ученых и аспирантов / Тез. докл.-Новомосковск: НИ РХТУ.-2003.-С. 226.
5. Горбачев А.Е., Трофимов И.С., Журавлев В.И., Волкович А.В., Сушенков В.П. Электродные процессы на жидком кадмии в барийсодержащем расплаве хлоридов калия и натрия. // V н.-т конф. молодых ученых и аспирантов / Тез. докл.-Новомосковск: НИ РХТУ.-2003.-С. 218.
6. Zhuravlev V.I., Volkovich A.V., Gorbachev A.E., Trofimov I.S. Estimation of depolarization at the allows formation by zink and cadmium with alkali-earth metals. // Metallurgy of non-ferrous and rare metals / Book of Abstracts of the 2-nd Int. Conf. (septem. 9-12) 2003.-Krasnoyarsk: INHT SB' RAS.-2003.-Vol. 2.-P. 91-93.
7. Журавлев В.И., Волкович А.В., Горбачев А.Е., Трофимов И.С. Процессы на жидком цинковом и кадмиевом электродах в барийсодержащих хлоридных и оксидно-хлоридных расплавах. // Теория и практика электрохим. технологий. / Тез. докл. н.-практич. конф.-Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.-2003.-С. 32-34.
8. Журавлев В.И., Волкович А.В., Горбачев А.Е., Трофимов И.С. Оценка коэффициентов активности кальция, стронция, бария в сплавах с цинком, кадмием, алюминием. // Тр. НИ РХТУ. Сер. Физическая химия и электрохимия. - Новомосковск: НИ РХТУ. - 2004.-Вып. 2 (12). - С. 11 - 22.
9. Журавлев В.И., Волкович А.В., Горбачев А.Е., Трофимов И.С. Перенапряжение фазообразования при выделении бария и стронция на жидком цинковом катоде. // Науч. конф. профессорско-преподават. состава и сотрудников НИ РХТУ / Тез. докл.-Новомосковск НИ РХТУ, 2004.-С. 211.
10. Журавлев В.И., Волкович А.В., Трофимов И.С., Горбачев А.Е. Анодная поляризация сплавов цинка, кадмия с барием и стронцием в хлоридных и оксидно-хлоридных расплавах. // Науч. конф. профессорско-преподават. состава и сотрудников НИ РХТУ / Тез. докл.-Новомосковск НИ РХТУ, 2004.-С. 210.
11. Трофимов И.С., Волкович А.В., Журавлев В.И., Сайгараев М.В. Фазовая поляризация при электролитическом получении сплавов стронция с цинком и алюминием. // VI н.-т. конф. молодых ученых, аспирантов / Тез. докл.-Новомосковск: НИ РХТУ, 2004, - С.164.
12. Журавлев В.И., Волкович А.В., Горбачев А.Е., Трофимов И.С. Анодная поляризация цинка, кадмия и их сплавов с барием и стронцием в барий-, стронцийсодержащих хлоридных и оксидно-хлоридных расплавах. // XIII Рос. конф. по физич. химии и электрохимии распл. и тв. электролитов / Тез. докл.-Екатеринбург: ИВТЭ Уро РАН.-2004.-Т.1.-С. 184-185.
13. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С., Казанцев Г.Н. Катодная поляризация при зарождении интерметаллидов в сплавах стронция с цинком и алюминием // XIII Рос. конф. по физич. химии и электрохимии распл. и тв.

электролитов / Тез. докл.–Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН.–2004.–Т.1.–С. 182–183.

14. В.И. Журавлев, А.В. Волкович, А.Е. Горбачев, И.С. Трофимов Термодинамические характеристики сплавов алюминия с барием и стронцием. Химия твердого тела и функциональные материалы // Сб. тез. докл. Всерос. конф. «ХТТ функциональн. материалы–2004» и IV сем. СО РАН–УрО РАН, Екатеринбург. 2004.–С. 135.

15. Трофимов И.С., Журавлев В.И., Волкович А.В. Сплавобразование при выделении стронция на жидких металлических катодах. // Успехи в химии и химической технологии / Сб. науч. тр.–М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004.–Т. 18.–№ 4.–С. 36–38.

16. Трофимов И.С., Журавлев В.И., Волкович А.В. Растворимость и термодинамические характеристики стронция в сплавах с алюминием. // VII н.–т. конф. молодых ученых, аспирантов / Тез. докл.–Новомосковск: НИ РХТУ, 2005.–Ч. 1.–С.136.

17. Трофимов И.С., Журавлев В.И., Волкович А.В. Оценка методом ЭДС термодинамических характеристик стронция в сплавах с жидким кадмием. // VII н.–т. конф. молодых ученых, аспирантов / Тез. докл.–Новомосковск: НИ РХТУ, 2005.–Ч. 1.–С.138.

18. Клешня Я.О., Волкович А.В., Журавлев В.И., Горбачев А.Е., Трофимов И.С. Пассивация жидких металлических электродов в оксидно-хлоридных расплавах. // VII н.–т. конф. молодых ученых, аспирантов / Тез. докл.–Новомосковск: НИ РХТУ, 2005.–Ч. 1.–С.137.

19. Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С., Горбачев А.Е. Процессы на жидкометаллических катодах при образовании двухфазных сплавов стронция, бария // Современные аспекты электрокристаллизации металлов / Тез. докл. конф. посвященной 80-летию со дня рождения академика. А.Н. Барабошкина.-Екатеринбург: УрО РАН, 2005.- С.12-13

20. Журавлев В.И., Волкович А.В., Трофимов И.С., Хоришко Б.А. Поляризация жидких металлических катодов в хлоридных и оксидно-хлоридных стронцийсодержащих расплавах //Изв. вузов: Химия и хим. технол.- 2005.-Т. 48,-вып. 11.-С.46-51

Автор работы выражает глубокую благодарность кандидату химических наук, доценту Журавлеву В.И. за консультативную помощь и полезное обсуждение результатов работы.



Тираж 100 экз.

Объем 1,3 п.л.

Заказ № 310/279.

Новомосковский институт Российского химико-технологического
университета им. Д.И. Менделеева

