

Список литературы

1. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242.
2. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Ж. научн. и прикл. fotogr. и кинематографии. 1981. Т. 26. № 1. С. 61.
3. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В., Капариха А. В. // Там же. № 3. С. 197.
4. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Там же. 1984. Т. 29. № 4. С. 293.
5. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 1. С. 84.
6. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 2. С. 5.
7. Д жей м с Т. Теория фотографического процесса. Л., 1980.
8. Позняк С. К., Логинова Н. В., Кулак А. И., Шевченко Г. П. Бесеребряные и необычные фотографические процессы: Тез. докл. IV Всесоюз. конференц. Суздаль. 1984. С. 96.
9. Кулак А. И., Соколов В. Г., Свиридов В. В. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1979. № 3. С. 3.
10. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М., 1953.
11. Логинова Н. В., Шевченко Г. П., Свиридов В. В., Кухарева М. С. А. с. 1073744 СССР // БИ. 1984. № 6.
12. Чибисов К. В. Химия фотографических эмульсий. М., 1975.

УДК 541.135

П. П. ЖУК, А. А. ВЕЧЕР,
Х. Х. МЕБИУС, Ш. ЯКОБС

ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Pt-Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}-ZrO₂-ГАЗОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

При практическом использовании электрохимических устройств с твердыми электролитами имеет место целый ряд проблем. Применимость электрохимических ячеек с кислородионпроводящими твердыми электролитами ограничена областью высоких температур (900—2000 К). Поляризационные сопротивления электродов электрохимических ячеек с твердыми электролитами, резко возрастающие с уменьшением температуры, значительно уменьшаются при использовании промежуточных электродных слоев со смешанной кислородионно-электронной проводимостью [1, 2].

Электроды с оксидными промежуточными слоями Zr — Y — U — O и Zr — Yb — U — O со смешанной проводимостью исследованы в электрохимических устройствах с твердыми электролитами [3—5]. Мощность электролизной ячейки при использовании промежуточного электродного слоя состава Zr_{0,82}Yb_{0,10}U_{0,08}O_{1,95+x} возросла более, чем в три раза (0,690 Вт/см² по отношению к 0,220 Вт/см² для ячейки с Pt-электродами при 1173 К) [3].

Все исследованные электродные материалы со смешанной проводимостью применимы только при высоких температурах (> 1100 К). Исследования последних лет показали, что образцы системы BiO_{1,5} — TbO_{1,75} наряду с высокой кислородионной обладают значительной электронной проводимостью и стабильной структурой [6].

Целью настоящей работы было исследование поляризационных свойств Pt-электродов с промежуточными электродными слоями смешанного проводника состава Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5} на твердоэлектролитной керамике на основе стабилизированного оксида циркония.

Экспериментальная часть

Исходный оксид Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5} получен твердофазной реакцией из оксидов BiO_{1,5} (ч. д. а.) и TbO_{1,75} (> 99,9 %, Switzerland) в течение 20—25 ч на воздухе при 1100—1200 К.

Для поляризационных исследований служили сегменты твердоэлектролитной керамики $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$ в устройствах специальной конструкции [7, 8]. Перед нанесением электродных слоев сегмент протравливался в фосфорной кислоте (10 мин при 353 К) и смеси плавиковой, азотной и молочной кислот (1:3:10, 10 мин при 338 К) для удаления примесей Al_2O_3 и SiO_2 и отжигались при 1300 К. Готовилась специальная паста из мелкодисперсного $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$ (<1 мкм) и нитроцеллюлозной связки Диосап и равномерно наносилась на исследуемый электрод (ИЭ) поверхности твердого электролита. Вжигание исследуемого электродного слоя проводилось на воздухе при 1310—1320 К в течение 1—2 ч. На ввоженный слой, а также на поверхность противоэлектрода (ПЭ) наносилась Pt-паста и вжигалась при 1100—1150 К в течение 1—2 ч. В качестве электрода сравнения (СЭ) использовалась Pt (10 мг/см²), нанесенная по описанной выше методике. ИЭ и СЭ покрывались платиновой сеткой с токосъемами. Поляризационные исследования проводились с помощью измерений плотность тока — перенапряжение в зависимости от плотности тока через исследуемый электрод (ИЭ) и противоэлектрод (ПЭ). Перенапряжение измерялось: между исследуемым электродом (ИЭ) и электродом сравнения (СЭ). Проводились исследования поляризационных свойств платиновых электродов с промежуточными электродными слоями состава $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$ в зависимости от толщины электродного слоя, температуры (773—1173 К) и парциального давления кислорода (10^5 —1 Па).

Ячейки обрабатывались также переменным током (50 Гц, $j=0,4$ —1,8 А/см², 6 В, $T=1123$ —1223 К) и для стабилизации характеристик электрода ячейка выдерживалась 24 ч при 1073—1123 К и измерения поляризационных характеристик повторялись.

Результаты и их обсуждение

Рассчитанные из измерений плотность тока — перенапряжение (вблизи электродного равновесия $\eta=0$ —10 мВ) поляризационные сопротивления (r_p) представлены на рис. 1 в зависимости от температуры и толщины электродного слоя. Из рисунка видно, что поляризационное сопротивление электрода заметно уменьшается при использовании промежуточного электродного слоя $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$. Уменьшение поляризационных сопротивлений достигалось при температурах ниже 873 К только при плотности электродного слоя $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$ больше, чем 30 мг/см².

Интересный результат получен при использовании тонких (10 мг/см²), расплавленных на поверхности твердого электролита электродных слоев $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$: поляризационное сопротивление значительно меньше, чем для Pt-электродов, особенно при низких температурах. Плавление электродного слоя на основе оксида висмута сопровождается реакцией с ма-

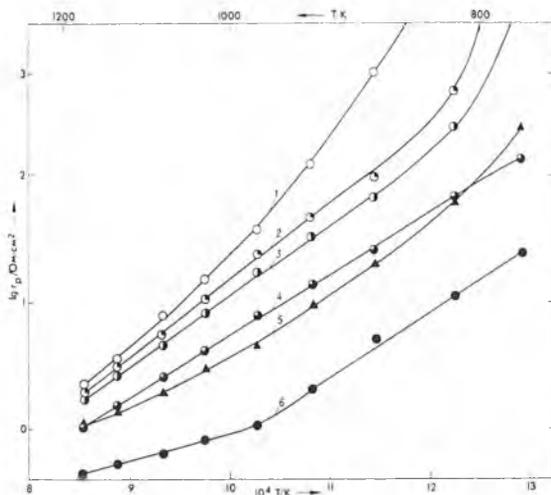


Рис. 1. Зависимость поляризационного сопротивления r_p от температуры:

- 1 — Pt, 10 мг/см²; 2 — Pt, 10 мг/см², $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$, 16,3 мг/см²; 3 — Pt, 10 мг/см², $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$, 25,7 мг/см²; 4 — Pt, 15 мг/см², $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$, 35 мг/см²; 5 — Pt, 20 мг/см², $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$, 35 мг/см²; 6 — Pt, 10 мг/см², $Bi_{0,8}Tb_{0,2}O_{1,5}$ (распл.), 12 мг/см²

териалом твердого электролита и трудно контролируемым процессом испарения $\text{BiO}_{1,5}$.

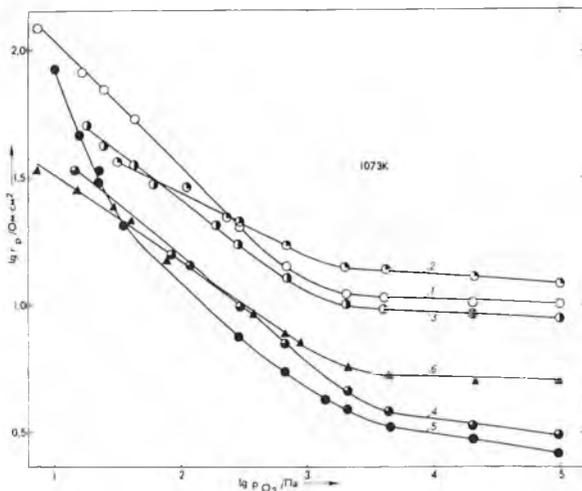


Рис. 2. Зависимость поляризационного сопротивления r_p от парциального давления кислорода P_{O_2} :

1 — Pt, 10 мг/см²; 2 — Pt, 10 мг/см², $\text{Bi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{1,5}$, 16,3 мг/см²; 3 — Pt, 10 мг/см², $\text{Bi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{1,5}$, 25,7 мг/см²; 4 — Pt, 15 мг/см², $\text{Bi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{1,5}$, 35 мг/см²; 5 — Pt, 20 мг/см², $\text{Bi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{1,5}$, 35 мг/см²; 6 — Pt, 10 мг/см², $\text{Bi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ (распл.), 12 мг/см²

На рисунке можно выделить две области влияния парциального давления кислорода: больше $3 \cdot 10^3$ Па (3 об. % O_2) — незначительное увеличение поляризационного сопротивления, меньше $3 \cdot 10^3$ Па — заметное увеличение поляризационного сопротивления с уменьшением парциального давления кислорода.

Изотермы поляризационного сопротивления могут быть описаны уравнениями $r_p = A + B P_{\text{O}_2}^{-n}$, где n составляет 1/2 для Pt-электродов с промежуточными слоями состава $\text{Bi}_{0,8}\text{Tb}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ со смешанной проводимостью. Ход изотерм поляризационных сопротивлений соответствует наблюдаемому ранее для Pt-электродов и Pt-электродов с промежуточными электродными слоями $\text{Zr}_{0,2}\text{Y}_{0,2}\text{U}_{0,6}\text{O}_{1,9+x}$ со смешанной кислородионной и электронной проводимостью [8]. Однако энтальпии активации поляризации составляли 44—260 кДж/мол и приписывались различным механизмам поляризации. Вероятно, лимитирующей стадией электродного процесса, определяющей величину поляризационного сопротивления, является диссоциация молекулярного кислорода на двухфазных границах электрод — газ и твердый электролит — газ.

В области парциальных давлений кислорода $P_{\text{O}_2} > 3 \cdot 10^3$ Па, где имеет место отсутствие зависимости поляризационного сопротивления от парциального давления кислорода, нет затруднений электродному процессу из газовой фазы: атомарный кислород постоянно восполняется на электродах за счет диффузии, адсорбции и диссоциации молекулярного кислорода из газовой фазы. Чем больше поляризационное сопротивление, тем в меньшей степени протекают электродные процессы и соответственно шире область парциальных давлений кислорода, где не имеет место концентрационная поляризация.

Обработка электродов переменным током не привела к существенному улучшению поляризационных сопротивлений, что наблюдалось ранее для Pt-электродов [8].

Молярные энтальпии активации поляризации, рассчитанные из линейной регрессии $\ln r_p$ от $1/T$, уменьшаются с увеличением толщины электродного слоя и составляют 49—161 кДж/мол. Молярная энтальпия активации электродной поляризации Pt-электрода хорошо согласуется с литературными данными [8].

Рассчитанные из измерений плотность тока — перенапряжение при 1073 К в различных газовых фазах изотермические поляризационные сопротивления представлены на рис. 2 в двойных логарифмических координатах в зависимости от парциального давления кислорода.

Список литературы

1. Möbius H.-H., Rohland B. // Z. Chem. 1966. B. 6. N 2. S. 158.
2. Rohland B., Möbius H.-H. // Naturwiss. 1968. B. 55. N 5. S. 227.
3. Tannenberger H., Berghe P. Festelektrolyt mit Elektrode. Пат. ФРГ 2551936. Оубл. 20.05.77.
4. Berghe P., Tannenberger H. Die Kathode und den Elektrolyten umfassender Teil eines Brennstoffelementes. Пат. ФРГ 2723873. Оубл. 08.12.77.
5. Berghe P., Tannenberger H. Die Kathode und den Electrolyten umfassender Teil eines Brennstoffelementes. Пат. ФРГ 2723872. Оубл. 08.12.77.
6. Shuk P., Jakobs S., Möbius H.-H. // Z. allg. anorg. Chem. 1985. B. 524. N 5. S. 144.
7. Hartung R., Kürschner U., Nicolaou M., Möbius H.-H. // Z. phys. Chem. 1974. B. 255. N 2. S. 401.
8. Hartung R. // Z. phys. Chem. 1979. B. 260. N. 2. S. 259.

УДК 621.762 : 541.16 : 539.3

Г. И. САМАЛЬ, А. С. СКОРОПАНОВ, А. А. ВЕЧЕР,
Е. В. ЗВОНАРЕВ, Н. П. ГРЕБНЕВ, Л. И. ФРАЙМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАСЫЩЕНИЯ УГЛЕРОДОМ ПОРОШКОВЫХ ЛЕГИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

В последнее время возрос интерес к исследованию физико-химических свойств порошковых материалов, при этом большое внимание уделяется порошковым композициям на основе железа [1, 2]. Результаты исследования физико-химических свойств материалов этого типа свидетельствуют о принципиальной возможности создания на их основе износостойких изделий, не уступающих изделиям из компактных сплавов, а иногда и превышающих их. Однако вопросы массопереноса в процессе изготовления изделий из различных композиционных материалов освещены недостаточно [3, 4].

С целью выявления характера структурообразования и особенностей науглероживания порошковых легированных сталей в настоящей работе была изучена диффузия углерода при цементации порошковых материалов с добавками меди, цинка, олова и сурьмы. Методом радиоактивных индикаторов исследовали влияние химического состава и плотности материала, а также температуры насыщения на диффузионную подвижность углерода при цементации и характер распределения его по толщине диффузионных слоев.

Исходными материалами служили порошки железа марки ПЖ4М, высоколегированной стали ПХ30-1 с добавками меди, сурьмы, цинка и олова (в виде порошков латуни и бронзы). Гранулометрический состав порошков 150—200 мкм. Образцы изготавливали путем приготовления шихты, прессования, спекания, доуплотнения, повторного спекания и отжига. Относительная плотность образцов составляла 75—95 %. Науглероживание проводили в твердом карбюризаторе (уголь древесный 55 вес. %, сода кальцинированная 20 вес. % и силикокальций 25 вес. %), в который вводили радиоактивный изотоп ^{14}C .

Насыщение осуществляли в интервале температур 1173—1323 К в течение 1,5—5,0 ч. Каждый последующий опыт проводили с обновлением карбюризатора на 25—30 %. Исходный карбюризатор предварительно обезвоживался при 380—410 К в течение 1—1,5 ч. Одновременно в идентичных условиях отжигалось по 4—6 образцов. Для проведения послыдного радиометрического анализа с поверхности науглероженных образцов сошлифовывали параллельные слои. Интегральную радиоактивность образцов определяли на радиометре ДП-100 с торцевым счетчиком Т-25-БФЛ. Так как применяемый изотоп углерода ^{14}C имеет мягкое β -излучение, измеряемую интегральную радиоактивность образца считали пропорциональной концентрации атомов в приповерхностном слое.

Полагая, что поток углерода в процессе насыщения является постоянным, а диффузия протекает в полубесконечное пространство, коэффици-