

ISSN 2409-5613

2014. vol.1. N 3

Chimica Techno Acta

 cta.urfu.ru



ISSN 2409-5613
2014. Vol. 1. N 3

Chimica Techno Acta



cta.urfu.ru



Международный журнал
Chimica Techno Acta
(«Процессы в химии
и химической технологии»)
издается в России

© Уральский федеральный
университет, 2014

International journal
Chimica Techno Acta
(Process in chemistry and
chemical technology)
issued in Russia

© Ural Federal University,
2014

Главный редактор

Ю. Ю. Моржерин (Россия)

Редакционный совет

И. С. Антипин (Россия)

А. В. Зайцев (Великобритания)

М. И. Зиниград (Израиль)

А. В. Иванов (Россия)

В. А. Островский (Россия)

Ю. О. Субботина (Канада)

Ж.-Дж. Фан (Китай)

Научные редакторы номера

А. Ю. Платонова

Зав. редакцией

Т. А. Пospelova

Учредитель – Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620083, Россия, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Editor-in-Chief

Yu. Morzherin (Russia)

Advisory Board

A. Ivanov (Russia)

A. Zaitsev (UK)

V. Ostrovskii (Russia)

M. Zinigrad (Israel)

J. Subbotina (Canada)

Zh.-J. Fan (China)

Zh.-J. Fan (China)

Production Editor

A. Yu. Platonova

Managing Editor

T. A. Pospelova

Founded by Ural Federal University named after the
first President of Russia B. N. Yeltsin
51, Lenin Av., 620083, Ekaterinburg, Russia

A New Journal Begins for Process Chemistry and Chemical Technology

A new journal begins today for process chemistry and chemical technology, one of the most innovative of industrial chemistry and chemical engineering. The papers in this first issue of *Chemical Techno Acta* demonstrate the quality of science and engineering involved in devising a manufacturing process for a new or existing chemical, and in solving the problems of scale-up from laboratory to pilot plant and beyond. Much of this work would probably have remained unpublished without the launch of *Chimica Techno Acta*.

The Editors have the support of an enthusiastic and committed Editorial Board, mostly industrially based from wide variety of backgrounds and countries. We do need your future support. We know of the excellent work being done in the chemical process the results are evident on a tonne scales but we need a second product from you: information on record. Ideally, Full papers with experimental details are to be the main format in *Chimica Techno Acta*, with Notes on shorter procedures which have been optimized and possibly scaled up being the second preference.

The Editors welcome further discussions with potential authors and readers, so please don't hesitate to contact us by web site or e-mail.

Morzherin, Yuri
Editors

Новый журнал по процессам в химии и химической технологии

Этим номером мы открываем новый журнал, посвященный процессам в химии и химической технологии, освещающий новые инновации в промышленной химии и химической инженерии.

Международный журнал *Chimica Techno Acta* публикует оригинальные статьи, письма в редакцию, обзоры и мини-обзоры по химии и химической технологии на русском и английском языках. Журнал также публикует рецензии и аннотации на новые книги, краткую информацию о научных конференциях по химии, материалы посвященные химикам-технологам.

В оригинальных статьях могут рассматриваться процессы в химии, химической технологии и промышленной химии, а также биологическое действие, физико-химические, квантово-химические и другие свойства в контексте с применением новых соединений и материалов. Обзор должен быть всеобъемлющим, критическим и описывать новейшие исследования в области химии и химической технологии.

Статьи этого журнала непосредственно доступны всем желающим, исходя из принципа, что свободный открытый доступ к результатам исследований способствует увеличению всеобщего знания.

Моржерин Юрий

Chimica Techno Acta

2014 | December | № 3

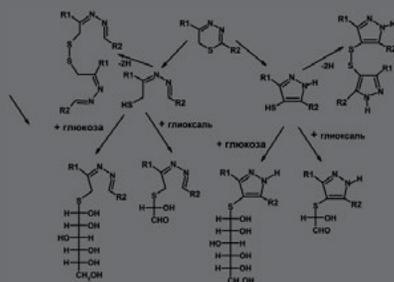
Scientific and Technical Journal
Established in 2014
Published three times a year

Chimica Techno Acta

2014 | Декабрь | № 3

Научно-технический журнал
Журнал основан в 2014 г.
Выходит три раза в год

83

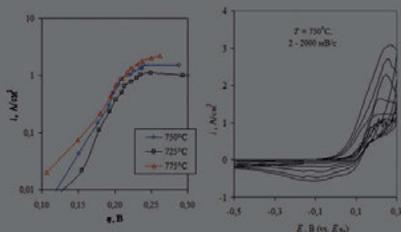


Саватеева Е.А., Емельянов В. В., Мусальникова А. В., Сидорова Л. П., Максимова Н. Е., Мочульская Н. Н., Черешнев В. А.
Серусодержащие гетероциклические соединения с потенциальной противодиабетической активностью

Savateeva E. A., Emelyanov V. V., Musalnikova A. V., Sidorova L. P., Maksimova N. E., Mochulskaia N. N., Chereshev V. A.

Sulfur-containing heterocyclic compounds with potential antidiabetic activity

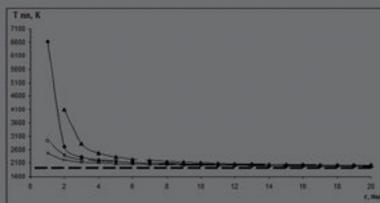
87



Татаренко К. В., Суздальцев А. В., Храмов А. П., Зайков Ю. П.
Анодный процесс на платине в расплаве на основе CaCl_2 -CaO

Tatarenko K. V., Suzdaltsev A. V., Kramov A. P., Zaikov Yu. P.
Anode process on platinum in CaCl_2 -CaO-based melt

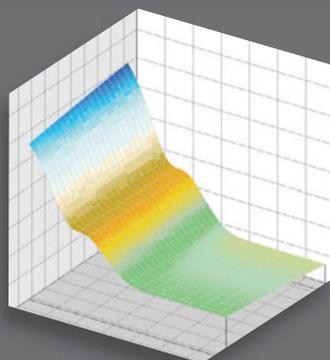
93



Бандин А. Е., Жуковский М. С., Безносюк С. А.
Компьютерное моделирование механизмов плавления наночастиц металлов различной формы

Bandin A. E., Zhukovsky M. S., Beznosyuk S. A.
Computer modeling of the mechanisms of melting metal nanoparticles of different shapes

98



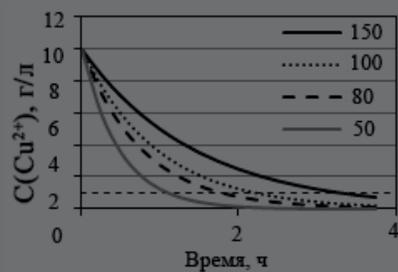
Форостьяная Н. А., Полепишина А. О.,
Марков В. Ф., Маскаева Л. Н.
Получение пленок твердых растворов системы CdS – PbS путем модификации поверхности пленки сульфида кадмия при выдержке в водном растворе соли свинца

Forostyanaya N. A., Polepishina A. O.,
Markov V. F., Maskaeva L. N.
Preparation of CdS - PbS solid solutions thin films by modifying of the cadmium sulfide film surface when it exposed to an aqueous solution of lead salt

104

Демина Е. Г., Даринцева А. Б., Мурашова И. Б.
Электрохимическое обезмеживание
медно-сульфатного электролита

Demina E. G., Darintseva A. B., Murashova I. B.
Electrochemical copper extraction from sulphate electrolyte



111

Яговцев А. В., Обабков Н. В.
Взаимодействие цирконистографитового материала
с расплавленным шлаком и воздушной средой

Jagovcev A. V., Obabkov N. V.
Interaction of ZG-refractory with mold flux and ambient air



Е. А. Саватеева¹, В. В. Емельянов¹,
А. В. Мусальникова¹, Л. П. Сидорова¹,
Н. Е. Максимова¹, Н. Н. Мочульская¹,
В. А. Черешнев^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 28.
E-mail: evvd@list.ru

²Институт иммунологии
и физиологии УрО РАН,
620049, Екатеринбург, ул. Первомайская, 106.

Серосодержащие гетероциклические соединения с потенциальной противодиабетической активностью*

Существенным звеном патогенеза сахарного диабета и его осложнений является неферментативное гликозилирование белков (НГБ). Однако современная эндокринология испытывает нехватку клинически эффективных лекарственных средств для его коррекции. Проведен скрининг 23 производных 1,3,4-тиадиазина на способность ингибировать реакцию НГБ *in vitro*, исследована взаимосвязь «структура – активность». Среди 23 соединений, подвергнутых скринингу, мы выделили 11 наиболее активных веществ, подавлявших накопление ФА на 20–70 %, против контроля. Лидерами среди этих веществ были соединения L-17, 2-Г-5-Ф и Н-10, снижавшие накопление ФА в 2–2,5 раза, по сравнению с контролем, и превосходившие по ингибирующей способности вещество сравнения G-SH. Таким образом, в проведенном исследовании впервые продемонстрирована способность ряда серосодержащих гетероциклических соединений класса 1,3,4-тиадиазинов ингибировать накопление начального продукта НГБ фруктозамина при инкубации бычьего сывороточного альбумина с глюкозой, проведена оценка взаимосвязи между структурой соединений и противогликозилирующей активностью. Выявленный биохимический механизм может иметь значение в реализации противодиабетической активности производных 1,3,4-тиадиамина.

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-04-31852-мол_а и средств Программы развития УрФУ на 2010–2020 гг.

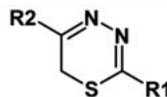
© Саватеева Е. А., Емельянов В. В., Мусальникова А. В., Сидорова Л. П., Максимова Н. Е., Мочульская Н. Н., Черешнев В. А., 2014

Введение

Возрастающая распространенность сахарного диабета (СД) в современном мире определяет высокую актуальность поиска новых противодиабетических средств с различными механизмами действия. Существенным звеном патогенеза СД и его осложнений является неферментативное гликозилирование белков спонтанная химическая реакция между карбонильными группами моносахаридов и аминогруппами белков. Нашими предыдущими исследованиями показана способность веществ, имеющих тиольную группу, ингибировать накопление начального продукта НГБ фруктозамина. В связи с этим представляет интерес исследовать противогликозилирующую актив-

ность веществ, способных трансформироваться в тиольные производные. К таким соединениям относятся 1,3,4-тиадиазины – шестичленные гетероциклические соединения, содержащие два атома азота и один атом серы [1].

Представители класса 1,3,4-тиадиазинов обладают различными видами фармакологической активности: антиагрегантной, антикоагулянтной, анестезирующей, гипометаболической, противовоспалительной, радиопротекторной [2, 3].



$R_1, R_2 = \text{Alk, Ar, Het}$

Результаты и обсуждение

В модельной системе в течение 7 недель инкубации происходит накопление фруктозамина (ФА), наиболее интенсивное – в первые 2 недели. Ингибиторы процесса снижают максимальный уровень накопления ФА и замедляют его достижение. Так, восстановленный глутатион (G-SH) снижал накопление ФА в 1,5–2 раза в первые 4 недели эксперимента. Однако к окончанию инкубации G-SH утрачивал ингибирующую активность, что, возможно, связано с окислением его тиольных групп [4].

Исследованные производные 1,3,4-тиадиазины обладали различной способностью блокировать накопление ФА в модельной системе (рис. 1). Среди 23 соединений, подвергнутых скринингу, мы выделили 11 наиболее активных веществ, подавлявших накопление ФА на 20–70 %, против контр-

оля. Лидерами среди этих веществ были соединения L-17, 2-Г-5-Ф и Н-10, снижавшие накопление ФА в 2–2,5 раза, по сравнению с контролем, и превосходившие по ингибирующей способности вещество сравнения G-SH.

Ингибирование реакции НГБ тиолами мы связываем с их способностью к образованию полуацеталей и тиоацеталей при взаимодействии с глюко-

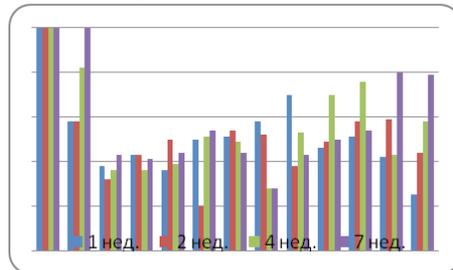


Рис. 1. Накопление фруктозамина при инкубации бычьего сывороточного альбумина с глюкозой и производными 1,3,4-тиадиазины, в процентах к уровню контрольного опыта

зой и промежуточными карбонильными продуктами НГБ [4, 5].

Окисление тиольной группы с образованием дисульфида является конкурирующим процессом, выводит тиолы из реакции с карбонильными соединениями и лишает их противогликозилирующей способности. В этих условиях преобладает образование ФА по аминогруппе G-SH, в связи с чем уровень ФА в модельной системе на поздних сроках инкубации повышался.

Механизм противогликозилирующего действия соединений класса 1,3,4-тиадиазина возможно связан с их способностью трансформироваться в SH-замещенные пиразолы, как это наблюдается при нагревании некоторых 1,3,4-тиадиазинов в кислых и щелочных средах [2, 3], или присоединять глюкозу к фрагменту тиадиазинового кольца после его раскрытия (рис. 2).

При анализе взаимосвязи «структура – противогликозилирующая активность» производных 1,3,4-тиадиазина установлено, что среди активных ингибиторов НГБ преобладали производные 5-арил-1,3,4-тиадиазина, содержащие амины и циклоалкиламины в положении 2 тиадиазинового кольца. Напро-

тив, среди веществ со слабой ингибирующей способностью преобладали 5-гетерил-1,3,4-тиадиазины.

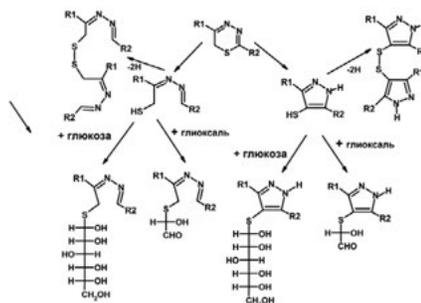


Рис. 2. Возможный механизм блокады НГБ производными 1,3,4-тиадиазина

Таким образом, в проведенном исследовании впервые продемонстрирована способность ряда серосодержащих гетероциклических соединений класса 1,3,4-тиадиазинов ингибировать накопление начального продукта НГБ фруктозамина при инкубации бычьего сывороточного альбумина с глюкозой, проведена оценка взаимосвязи между структурой соединений и противогликозилирующей активностью. Выявленный биохимический механизм может иметь значение в реализации противодиабетической активности производных 1,3,4-тиадиазина.

Экспериментальная часть

В данной работе впервые исследована способность 23 серосодержащих гетероциклических соединений класса 1,3,4-тиадиазинов блокировать реакцию НГБ. В модельной системе, включавшей бычий сывороточный альбумин (Sigma, США) в концентрации 5 г/л, D-глюкозу и исследуемое вещество в эквимольной концентрации 20 ммоль/л, определяли концентрацию первичного продукта НГБ фруктоза-

мина (ФА) спектрофотометрическим методом по реакции с тиобарбитуровой кислотой через 1, 2, 4 и 7 недель инкубации. В качестве вещества сравнения, содержащего тиольную группу, в тех же условиях использовали восстановленный глутатион (Merck, Германия). В контрольном опыте бычий сывороточный альбумин инкубировали с D-глюкозой без ингибиторов НГБ.

1. Pfeiffer W.-D. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, 2010, 9, 401.
2. Patent RU2157210.
3. Patent RU2379306.
4. Emeliyanov V. V., Savateeva E. A., Maksimova N. E., Mochulskaya N. N. Chershnev V. A. *Materials of the annual conference "Pharmacy and public health"*, 25 Feb 2010, Ekaterinburg, 27.
5. Emeliyanov V. V., Maksimova N. E., Mochulskaya N. N., Chershnev V. A. *Voprosy Boil. Medic. Pharm. Khimii*, 2010, (1), 3.



**E. A. Savateeva¹, V. V. Emelyanov¹, A. V. Musalnikova¹,
L. P. Sidorova¹, N. E. Maksimova¹, N. N. Mochulskaya¹,
V. A. Chershnev^{1,2}**

¹*Ural Federal University, 28, Mira street,
620002, Ekaterinburg.
E-mail: evvd@list.ru*

²*Institute of Immunology and Physiology UBRAS,
106, Pervomaiskaya street, 620049, Ekaterinburg*

Sulfur-containing heterocyclic compounds with potential antidiabetic activity

The essential link in the pathogenesis of diabetes mellitus and its complications is a non-enzymatic glycosylation of proteins. However, modern endocrinology lacks of clinically effective pharmaceuticals for its correction. The screening of 23 derivatives of 1,3,4-thiadiazine the ability to inhibit the reaction of non-enzymatic glycosylation of proteins *in vitro* was held, and 11 the most active compounds of them were selected, also the relationship «structure – activity» was investigated. An essential part of the pathogenesis of diabetes mellitus and its complications is non-enzymatic glycosylation of proteins. However, modern endocrinology lacks clinically effective medicines for its correction.

К. В. Татаренко¹, А. В. Суздальцев²,
А. П. Храмов^{1,2}, Ю. П. Зайков^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург; ул. Мира, 19.
E-mail: cyrilfex@yandex.ru

²Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН,
620990, Екатеринбург, ул. Академическая, 20.
E-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

Анодный процесс на платине в расплаве на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ *

Методами потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии получены новые экспериментальные данные о механизме и кинетике анодных процессов на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С. Приведены термодинамические значения разности потенциалов вероятных суммарных реакций в диапазоне исследуемых температур. При помощи потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии получены новые экспериментальные данные относительно механизма и кинетики анодного процесса на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С. Проведены термодинамические оценки вероятности протекания суммарных реакций при электролизе расплава на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ с использованием неуглеродного анода. Показано, что при высоких плотностях тока анодный процесс протекает преимущественно в условиях замедленной диффузии электроактивных частиц к аноду, а при низких плотностях (до 10 мА/см²) их разряду до атомарного и молекулярного кислорода предшествует стадия, которая может быть связана с адсорбцией атомов кислорода или с образованием оксидной пленки на поверхности платины. Для установления природы этой стадии необходимы дальнейшие исследования.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №12-03-31774 мол-А).

© Татаренко К. В., Суздальцев А. В., Храмов А. П., Зайков Ю. П., 2014

Введение

В последнее время резко возрос интерес к получению металлов и сплавов из оксидов при электролизе

расплавов на основе CaCl_2 при температуре 550–900 °С [1, 2]. Показана принципиальная возможность полу-

ния целевого продукта, однако остаются вопросы, связанные с выбором конструкционных и электродных материалов, которые будут определять стабильность и экологическую безопасность процесса. В настоящее время для электролиза расплавов на основе CaCl_2 используются графитовые аноды [1], на которых выделяются CO и CO_2 . Известно [3], что эти газы растворяются в CaCl_2 с образованием ионов CO_3^{2-} , которые могут разряжаться на катоде, понижая катодный выход по току и нарушая процесс в целом. В качестве альтернативного анодного материала могут быть использованы смеси оксидов [4–6]. Особенности механизма и кинетики анодного выделения кислорода на таких анодах в стационарном

режиме были хорошо исследованы ранее [6]. Показано, что анодный процесс лимитируют реакции адсорбционно-десорбционного характера на поверхности анода. Но поскольку полупроводниковые свойства оксидных анодов могут оказывать определенный вклад в анодное перенапряжение, механизм исследуемого процесса требует уточнения. Для этого необходимы дополнительные исследования, в том числе при помощи нестационарных электрохимических методов анализа.

Целью данной работы было исследование анодного процесса на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С методами потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в кварцевой ячейке (рис. 1), через которую продували очищенный аргон. Расплав массой 300 г (масс. %: 80,9 CaCl_2 -19,1 KCl) предварительно сушили от влаги постепенным нагреванием в течение суток, затем плавил и подвергали гальваностатическому предэлектролизу. В полученный расплав добавляли CaO , очищенный от влаги и CO_2 вакуумированием при 900 °С. Анодом служила Pt проволока (\varnothing 1 мм, $S_a = 0,65 \text{ см}^2$), катодом – Mo стержень ($S_k = 3 \text{ см}^2$), размещенный за алундовой диафрагмой. В качестве электрода сравнения использовали Pt проволоку, погруженную в насыщенный по CaO расплав того же состава в кварцевом чехле с атмосферой кислорода. Изменение разности потенциалов между Pt электродами при нулевом токе в течение 4 часов не превышало

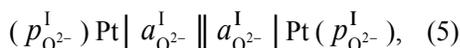
± 3 мВ. Температуру в печи задавали и поддерживали при помощи терморегулятора Варта ТП-703 и ХА термопар.

Потенциостатические поляризационные кривые и вольтамперограммы получали при помощи PGSTATAutoLAB 302N (EcoChemie, Netherlands) с учетом омического падения напряжения в измерительной цепи.

Для оценки вероятности протекания суммарных анодных реакций были произведены термодинамические расчеты, представленные в таблице. Исходя из полученных значений, напряжений разложения можно сделать предположение, что наиболее вероятными реакциями на Pt в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С будут выделение кислорода (1), окисление (4) и растворение Pt (3).

Результаты и обсуждение

В ходе измерений была проверена функция используемого электрода сравнения. Для этого измеряемые в течение 0,5–4 часов значения э. д. с. разомкнутой цепи при разных температурах сопоставляли с рассчитанными значениями э. д. с. гальванического элемента:



где $p_{O_2}^I, p_{O_2}^{II}$ – парциальное давление кислорода в чехле электрода сравнения и в ячейке (атм), $a_{O_2}^{I-}, a_{O_2}^{II-}$ –

активности кислород-содержащих частиц в расплаве электрода сравнения и ячейки (мол/см³). Значения разности потенциалов между Pt электродами были близки к значениям, рассчитанным по уравнению:

$$\Delta E^{I=0} = RT / 4F \ln((a_{O_2}^{II-})^2 p_{O_2}^I) / ((a_{O_2}^{I-})^2 p_{O_2}^{II}) \quad (6)$$

Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на Pt аноде в расплаве CaCl₂-KCl-CaO представлены на рис. 2. Предельная плотность тока на потенциостатических поляризационных кривых повышается с увеличением температуры, а также при повышении концентрации CaO в расплаве. Это указывает на диффузионный характер замедленной стадии исследуемого процесса при высоких плотностях тока.

Из особенностей поляризационных кривых можно отметить высокое перенапряжение (0,10–0,15 В) анодного процесса на Pt уже при низких плотностях тока (до 10 мА/см²). Это

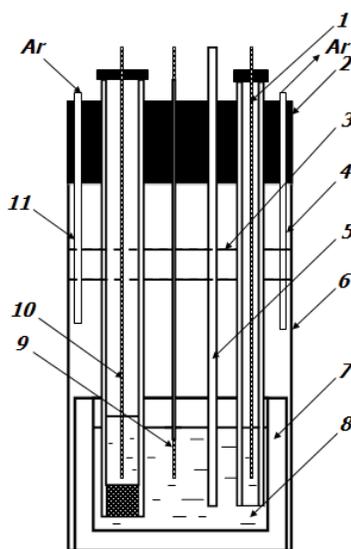


Рис. 1. Схема измерительной ячейки: 1 – молибденовый катод; 2 – пробка из вакуумной резины; 3 – защитные отражательные экраны из Ni; 4, 11 – газоходы; 5 – термопара в алундовом чехле; 6 – кварцевая ячейка; 7 – алундовый тигель; 8 – расплав; 9 – платиновый анод, экранированный алундовой трубкой; 10 – электрод сравнения

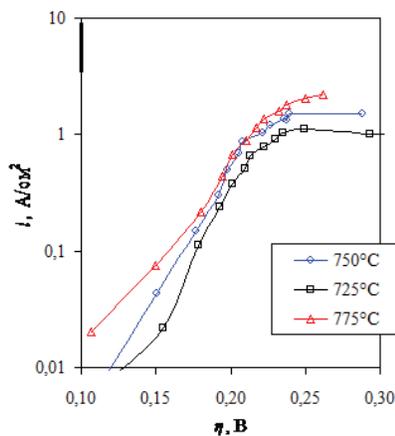


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на Pt аноде в расплаве CaCl₂-KCl-(1 масс. %) CaO

Таблица 1

Напряжения разложения (ΔE) возможных суммарных реакций при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$

Реакция	Число электронов	ΔE , В при T , °С [7, 8]			
		725	750	775	
$2\text{CaO} = 2\text{Ca} + \text{O}_2$	4	2,749	2,735	2,722	(1)
$\text{CaCl}_2 = \text{Ca} + \text{Cl}_2$	2	3,344	3,325	3,307	(2)
$\text{Pt} + \text{CaCl}_2 = \text{PtCl}_2 + \text{Ca}$	2	2,972	2,956	2,940	(3)
$2\text{Pt} + 3\text{CaCl}_2 = 2\text{PtCl}_3 + 3\text{Ca}$	6	3,137	3,125	3,114	
$\text{Pt} + 2\text{CaCl}_2 = \text{PtCl}_4 + 2\text{Ca}$	4	3,232	3,221	3,211	
$\text{Pt} + \text{CaO} = \text{PtO} + \text{Ca}$	2	2,812	2,809	2,805	(4)
$\text{Pt} + 2\text{CaO} = \text{PtO}_2 + 2\text{Ca}$	4	2,831	2,826	2,821	
$3\text{Pt} + 4\text{CaO} = \text{Pt}_3\text{O}_4 + 4\text{Ca}$	8	2,999	2,996	2,994	

может быть связано с адсорбцией атомов кислорода [9] или образованием оксидной пленки на поверхности платины [10, 11], обладающей полупроводниковыми свойствами. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$, представлены на рис. 3. Смещение пика анодного тока (i_p) на вольтампе-

рограммах в положительную сторону при увеличении скорости развертки потенциала (v) и меньшие значения токов катодных пиков указывают на необратимость процесса [12, 13].

Выводы

1. При помощи потенциостатической поляризации и циклической вольтамперометрии получены новые экспериментальные данные относительно механизма и кинетики анодного процесса на платине в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-CaO}$ при 725–775 °С.

2. Проведены термодинамические оценки вероятности протекания суммарных реакций при электролизе расплава на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ с использованием неуглеродного анода.

3. Показано, что при высоких плотностях тока анодный процесс протекает преимущественно в условиях замедленной диффузии электроактивных частиц к аноду, а при низких плотностях (до 10 mA/cm^2) их разряду до атомарного и молекулярного кислорода предшествует стадия, которая может быть связана с адсорбцией атомов ки-

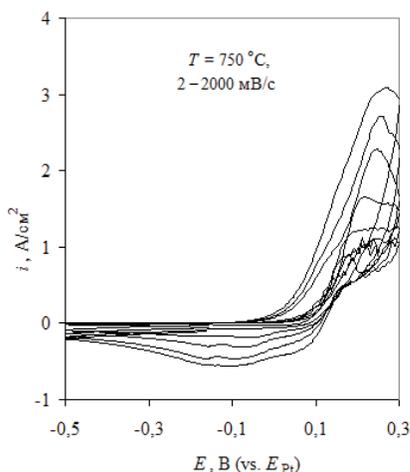


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на Pt аноде в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-KCl-(1 масс. \%)\text{CaO}}$

слорода или с образованием оксидной пленки на поверхности платины. Для установления природы этой стадии необходимы дальнейшие исследования.

1. Chen G. Z., Fray D. J. *LightMetals*, 2004, 881.
2. Wang D., Jin X., Chen G. Z. *Annual Reports Section "C"*, 2008, 104, 189.
3. Kondo H., Asaki Z., Kondo Y. *Metallurg. and Mater. Trans. B*, 1978, 9, 477.
4. Yin H., Gao L., Zhu H. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 3296.
5. Jiao Sh., Fray D. J. *Metallurg. and Mater. Trans. B.*, 2010, 41, 74.
6. Dubtsev A. B., Zaikov Yu. P., Batukhtin V. P., Ivanovsky L. E. *Melts*, 1992, (1), 35.
7. *Thermodynamic constants of individual substances: a Handbook*. Vol. 1–4. Ed. by V. P. Glushko M: Nauka, 1978–1982. [Термодинамические константы индивидуальных веществ : справочник. Т. 1–4 / под ред. Глушко В. П. М.: Наука, 1978–1982].
8. Rusinov L. P., Gulyanitsky B. S. *Equilibrium transformations metallurgical reactions*. M: metallurgy, 1975, 416 p. [Рузинов Л.П., Гуляницкий Б. С. *Равновесные превращения металлургических реакций*. М.: Металлургия, 1975, 416 с.].
9. Vatolin N. A., Sotnikov A. I., Vatolina N. D. *Redox processes with participation of iron ions and oxygen on the boundary of metal-oxide melt*. Ekaterinburg.: UrO RAN, USTU-UIPI, 2008, 232 p. [Ватолин Н. А., Сотников А. И., Ватолина Н. Д. *Окислительно-восстановительные процессы с участием ионов железа и кислорода на границе металла с оксидным расплавом*. Екатеринбург : ИМЕТУ-РОРАН, УГТУ-УПИ, 2008, 232 с.].
10. Dewing E. W., Vander-Kouwe E. Th. *J. Electrochem.Soc.*, 1977, 124, 58.
11. Seriani N., Pompe W., Ciacchi L. C. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 14860.
12. *Electroanalytical Methods, 2nd ed.* Ed. Scholz F., Berlin, Springer-Verlag, 2010, 359 p.
13. Bard A. J., Faulkner L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed.* N.Y.: John Wiley & Sons Inc., 2001, 833 p.



**K. V. Tatarenko¹, A. V. Suzdaltsev²,
A. P. Kramov^{1,2}, Yu. P. Zaikov^{1,2}**

¹*Ural Federal University, 19, Mira street,
620002, Ekaterinburg.
E-mail: cyrilfex@yandex.ru*

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS,
20, Akademicheskaya street, 620990, Ekaterinburg.
E-mail: suzdaltsev_av@mail.ru*

Anode process on platinum in CaCl₂-CaO-based melt

Methods potentiostatic polarization and cyclic voltammetry obtained new data on the mechanism and kinetics of anodic processes on platinum in the molten CaCl₂-KCl-CaO when 725–775 °C. Given thermodynamic values of potential difference probable total reactions in the range of the studied temperature. Using potentiostatic polarization and cyclic voltammetry obtained new data on the mechanism and kinetics of anodic process on platinum in the molten CaCl₂-KCl-CaO when 725–775 °C thermodynamic assessment of the probability of occurrence total reactions during electrolysis melt on the basis of CaCl₂-CaO using non-carbon anode. It is shown that at high current densities anodic process takes place mainly in the conditions of slow diffusion of electrically active particles to the anode, and at low densities (up to 10 mA/cm²) to their discharge to the atomic and molecular oxygen is preceded by a stage, which can be associated with adsorption of atoms of oxygen or with the formation of an oxide film on the surface of platinum. To detect the nature of this stage, further research is needed.

А. Е. Бандин, М. С. Жуковский,
С. А. Безносюк

*Алтайский государственный университет,
626049, Барнаул, пр. Ленина, 61.
E-mail: bsa1953@mail.ru*

Компьютерное моделирование механизмов плавления наночастиц металлов различной формы

В работе приведены основные модели описания температуры плавления наноматериалов, основанные на различных представлениях о строении вещества. Указаны недостатки описываемых моделей. Методами компьютерного эксперимента показано влияние матрицы и формы наночастицы на ее температуру плавления, предложены механизмы плавления наночастиц металлов различной формы. Термодинамические модели дают качественное описание температуры плавления наноматериалов, не учитывая влияния ни формы наночастицы, ни матрицы, в которой эта наночастица находится, тем самым показывая, что температура образца будет уменьшаться с уменьшением размера наночастицы. Статистические модели учитывают эти влияния и показывают, что температура плавления наночастиц может как увеличиваться, так и уменьшаться с уменьшением размера наночастицы.

© Бандин А. Е., Жуковский М. С., Безносюк С. А., 2014

Введение

При описании свойств любого вещества используют ряд фундаментальных физических величин, таких как агрегатное состояние вещества при нормальных условиях, твердость, модуль упругости, плотность, теплоемкость и т. п. Одним из таких параметров является температура плавления.

Температура плавления – температура, при которой происходит переход вещества из твердого кристаллического состояния в жидкое.

Описание температуры плавления массивных образцов не составляет особых сложностей, что нельзя сказать о температуре плавления наночастиц. Основная проблема описания заключается в сложности проведения натурального эксперимента.

В настоящее время существует несколько подходов к описанию изменения температуры плавления наноматериалов от размера частицы. Эти подходы можно разделить на две

основные группы. Первая группа использует представления термодинами-

ки, а вторая использует представления динамики кристаллической решетки.

Термодинамическая модель

Переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействием «жидкое – твердое» и изменяющим энергию системы.

В связи с этим для температуры плавления авторы получили:

$$T_m = T_m^{(\infty)} \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + 2R}\right),$$

$$T_m^{(\infty)} = \frac{\sigma^{(\infty)}V}{C_p L}, \quad (1)$$

Статистическая модель

Статистические модели основаны на критерии Линдемана. Согласно представлениям Линдемана, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов $\langle\langle u \rangle\rangle$ в кристалле становится больше доли внутриатомных расстояний. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку, и твердое тело начинает плавиться.

Атомы поверхности связаны слабее, и в реальных условиях это может приводить к большим амплитудам колебаний при той же температуре, чем у атомов, находящихся в объеме частицы. Этот эффект можно описать как среднеквадратичное смещение атомов на поверхности частицы $\langle\langle u_s^2 \rangle\rangle$ и

где $T_m^{(\infty)}$ – температура плавления массивного образца, V – молярный объем, L – толщина первой координационной сферы, C_p – молярная теплоемкость при постоянном давлении.

Выражение (1) по форме совпадает с выражением, полученным в модели Дебая. Константу Толмена можно оценить из условия:

$$\Delta = 6d. \quad (2)$$

Что касается знака константы δ , то в (2) он может быть как положительным, так и отрицательным, в зависимости от того, уменьшается или возрастает температура плавления (или поверхностное натяжение) с уменьшением размера частицы [1].

внутри частицы $\langle\langle u_V^2 \rangle\rangle$. Доля поверхностных атомов в сферических наночастицах размером 3 нм достигает приблизительно 50 %, и их колебания сильно влияют на критерий Линдемана. Это обстоятельство и было использовано для описания зависимости температуры плавления наночастиц от их размера без применения представлений термодинамики.

Модель, рассматривающая понижение температуры наночастиц с уменьшением их размера, развита в работах [2, 3]. Для описания свойств наночастиц предложено уравнение:

$$\frac{T_m(r)}{T_m^{(\infty)}} = \exp\left[-(\alpha - 1)\left(\frac{f}{3d} - 1\right)^{-1}\right], \quad (3)$$

где $T_m(r)$ и $T_m^{(\infty)}$ – температуры плавления (К) нанокристалла и компактного металла, соответственно; d – высота

монослоя атомов в кристаллической структуре; f – параметр, учитывающий форму наночастицы; α – отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объеме наночастицы (значение α в большинстве случаев меняется от 2 до 4).

Существуют случаи, когда наночастицы одного металла включены в другой. В подобных случаях точка плавления частицы может как понижаться, так и повышаться по сравнению с компактным материалом при изменении размера частицы. Важно отметить, что уравнение (3) можно применять для описания процессов, связанных с увеличением температуры плавления при уменьшении размера частицы,

если значение параметра $\alpha < 1$. Такое явление наблюдается, когда амплитуды колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объеме. Такое положение может возникнуть в случае сильного взаимодействия атомов, расположенных на поверхности, с материалом основной матрицы [3].

Описание среднеквадратичного смещения атома показано в работе [4].

Параметр α имеет следующий вид:

$$\alpha = \frac{(\omega_E)_V \operatorname{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_S}{2kT} \right)}{(\omega_E)_S \operatorname{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_V}{2kT} \right)} \quad (4)$$

Анализ результатов расчета температуры плавления наночастиц железа

Расчет температуры плавления проводился для наночастиц железа. Для расчета была выбрана модель, основанная на критерии Линдемана, так как термодинамическая модель дает значительную ошибку в случае расчета наночастиц с металлическим типом связи [5], а также не учитывает влияние матрицы и формы на температуру плавления наночастиц железа.

Для расчета параметра α (отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объеме наночастицы) использовался программный комплекс [6], позволяющий рассчитать потенциал взаимодействия атомов железа друг с другом и с матрицей.

На рис. 1 показано влияние формы наночастицы на величину температуры плавления. Для данного расчета параметр $\alpha = 2.88$.

На рис. 2 изображено влияние матрицы титана на температуру плавления

наночастиц железа. Для данного расчета параметр $\alpha = 3.92$.

Из рис. 1 видно, что наиболее устойчивой является форма цилиндра. Менее устойчивой является наночастица,

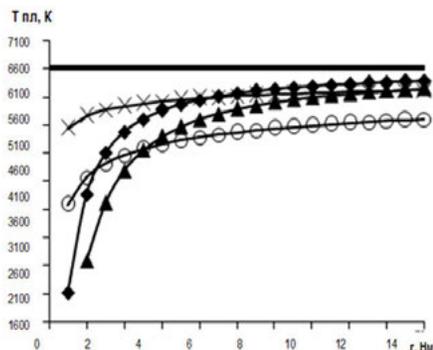


Рис. 1. Зависимость температуры плавления наночастиц железа от формы
 ◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; × цилиндр, r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

имеющая форму сферы. Значительное уменьшение температуры плавления наблюдается, когда радиус сферы равен 8 нм. Значительное уменьшение температуры плавления наночастиц, имеющих форму куба, наблюдается с 15 нм. Самыми неустойчивыми являются наночастицы, имеющие форму конуса. У конуса начало отклонения температуры плавления наночастиц от массивного образца наблюдается с 120 нм, затем она изменяется незначительно. Это объясняется тем, что у атомов, находящихся в вершине и в основании конуса, имеют меньшее количество связей с наночастицей. После разрушения вершины и основания конуса наночастица начинает иметь форму, напоминающую форму цилиндра, и продолжает плавиться по тем же механизмам, что и наночастицы, имеющие форму цилиндра.

На рис. 2 показано влияние матрицы титана на температуру плавления наночастиц железа. Температура плавления наночастиц, имеющих одинаковые линейные размеры и форму, снизилась в среднем на 100 К.

Из рис. 3 видно, что с уменьшением размера частицы наблюдается увеличение температуры плавления наночастиц титана. В данном случае наблюдается более сильное взаимодействие атомов титана с матрицей, чем атомов титана друг с другом.

Полученные результаты доказывают, что одними из важнейших факто-

ров, влияющих на температуру плавления образца, являются форма его наночастиц и матрица, в которой эти наночастицы находятся.

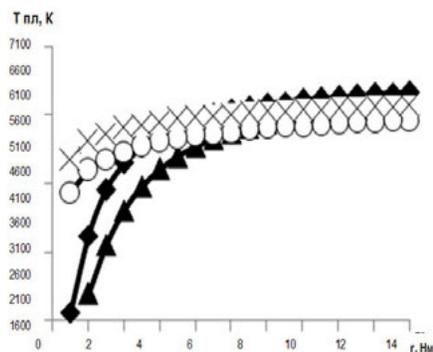


Рис. 2. Зависимость температуры плавления наночастиц железа от формы в матрице титана: \blacklozenge сфера; \blacktriangle куб; \circ конус; \times цилиндр, r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

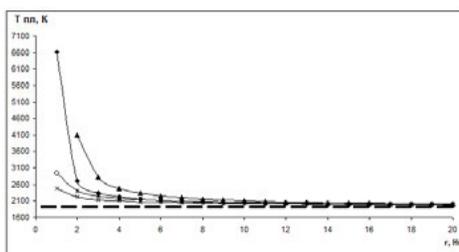


Рис. 3. Зависимость температуры плавления наночастиц титана в матрице железа от формы \blacklozenge сфера; \blacktriangle куб; \circ конус; \times цилиндр, r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

Заключение

В заключение стоит отметить, что термодинамические модели дают качественное описание температуры плавления наноматериалов, не учитывая

влияния ни формы наночастицы, ни матрицы, в которой эта наночастица находится, тем самым показывая, что температура образца будет уменьшать-

ся с уменьшением размера наночастицы. Статистические модели учитывают эти влияния и показывают, что температура плавления наночастиц может как увеличиваться, так и уменьшаться

с уменьшением размера наночастицы. Влияние матрицы на температуру плавления наночастиц индия показано в работе [3].

1. Rekhviashvili S. S., Kishtikova E. V. *Techn. Phys. Lett.*, 2006, 32, 439.
2. Shi F. G. *J. Mater. Res.*, 1994, 9, 1307.
3. Sergeev G. B. *Nanochemistry, Moscow*, MSU, 2007, 336 p.
4. Suzdalev I. P. *Nanotechnology: physico-chemistry of nano-clusters, nanostructures, nanomaterial minerals*. Moscow: Komkniga, 2006. 592 p.
5. Beznyuk S. A., Bandin A. E. *Multifunctional chemical materials and technologies. Collection of articles*. Vol. 1. Tomsk 2007. 361 p.
6. Beznyuk S. A., Zhukovsky M. S. *The certificate on the state registration of the computer program* № 2010612461 from 07.04.2010.



A. E. Bandin, M. S. Zhukovsky, S. A. Beznosyuk
Altai State University, 61, Lenin str., 656049, Barnaul.
E-mail: bsa1953@mail.ru.

Computer modeling of the mechanisms of melting metal nanoparticles of different shapes

The report presents the basic models describing the melting temperature of nanomaterials based on different concepts of the structure of matter. It takes under consideration some drawbacks described models. Methods of computer experiment show the effect of the matrix and forms of nanoparticle on its melting point. Some mechanisms of melting metal nanoparticles of different shapes are described. Thermodynamic models give a qualitative description of the melting temperature of nanomaterials, not taking into account any impact form nanoparticles, nor matrix in which the nanoparticle is, thus showing that the sample temperature will decrease with decreasing the size of nanoparticles. Statistical models take into account these effects and show that the melting temperature of the nanoparticles can either increase or decrease with decreasing the size of nanoparticles.

Н. А. Форостяная¹, А. О. Полепишина¹,
В. Ф. Марков^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: natal-ku8@yandex.ru

²Уральский институт ГПС МЧС России,
Екатеринбург, ул. Мира, 22.
E-mail: mln@ural.ru

Получение пленок твердых растворов системы CdS-PbS путем модификации поверхности пленки сульфида кадмия при выдержке в водном растворе соли свинца*

Изучены состав, структура и морфология многофазных полупроводниковых пленок свежесажденного сульфида кадмия и пленок CdS, выдержанных в растворе ацетата свинца $PbAc_2$. Композиции на основе сульфида кадмия, образовавшиеся на межфазной границе $CdS_{тв}/Pb^{2+}_{(аqua)}$, исследовали методами электронной микроскопии, а также с помощью спектров комбинационного рассеяния. Впервые показана возможность получения твердых растворов замещения в халькогенидных системах путем ионного обмена на межфазной границе «пленка халькогенида металла – водный раствор». Обобщая полученные результаты, можно заключить, что выдержка химически осажденных пленок сульфида кадмия в водном растворе соли свинца обеспечивает включение PbS в состав пленки с образованием тонкопленочных композиций CdS-PbS, в том числе твердых растворов замещения $Pb_{1-x}Cd_xS$. При этом последующая термообработка слоев при 423 К повышает содержание сульфида свинца в твердом растворе.

* Исследование проведено при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

© Форостяная Н. А., Полепишина А. О., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., 2014

Введение

Известно, что твердые растворы системы CdS-PbS могут применяться в качестве тонкопленочных солнечных элементов с *p-n*-переходом

[1]. Кроме того, введение в состав узкозонного сульфида свинца в структуру широкозонного полупроводника CdS способствует увеличению дег-

радиационной, в частности радиационной стойкости тонких пленок [2]. Преимуществом твердых растворов $Pb_xCd_{1-x}S$ также является возможность плавного регулирования ширины запрещенной зоны путем изменения состава, а следовательно, оптических и электрофизических свойств. В связи с этим актуальной становится разработка методов синтеза твердых растворов системы CdS-PbS, позволяющих расширить диапазон их составов. Известно, что для получения указанных соединений используют, например, термическое испарение в вакууме спеченной шихты, состоящей из CdS и PbS [2], гидрoхимическое осаждение [3–7], синтез с применением техноло-

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала были использованы тонкие пленки сульфида кадмия толщиной 250–300 нм, полученные методом гидрoхимического осаждения из реакционной системы, содержащей хлорид кадмия $CdCl_2$, лимоннокислый натрий $Na_3C_6H_5O_7$, водный раствор аммиака NH_4OH и тиокарбамид N_2H_4CS . Осаждение вели в течение 90 минут при температуре 353 К на предварительно обезжиренные ситалловые подложки марки СТ-50-1.

Модификация поверхности тонких пленок сульфида кадмия заключалась в выдерживании гидрoхимически осажденной пленки CdS в растворе соли свинца (II), в качестве которой использовали ацетат свинца $Pb(CH_3COO)_2$.

Продолжительность выдержки синтезированных слоев CdS в водном растворе $Pb(CH_3COO)_2$ при температурах

Ленгмюра – Блоджетт [8], метод спрей-пиролиза [9].

В настоящей работе для получения твердого раствора в системе CdS-PbS был использован простой, экономичный технологический прием – химическое осаждение их водных сред с применением модификации поверхности тонкой пленки халькогенида металла путем выдержки ее в растворе соли другого металла.

Целью настоящей работы являлось исследование состава, структуры и морфологии пленок твердых растворов системы CdS-PbS, полученных методом ионообменного замещения на межфазной границе «пленка CdS – водный раствор соли свинца».

353–368 К варьировалось от 1 до 9 часов.

Предполагалось, что при этом на границе раздела фаз «тонкая пленка – водный раствор соли кадмия (II)» будет протекать гетерогенная топохимическая ионообменная реакция, характеризующаяся стехиометрическим замещением ионов кадмия Cd^{2+} из твердой фазы тонкой пленки CdS на ионы свинца Pb^{2+} из раствора.

Измерения толщины образцов пленок были выполнены на интерферометре МИИ-4.

Термическую обработку пленок проводили в электропечи «ПМ-1.0–7» с использованием следующего режима: образцы помещали в печь и медленно нагревали от комнатной температуры до 573 К и отключали нагрев. Пленки подвергались нагреву со скоростью 3,5 град/мин.

Для исследования морфологии поверхности и элементного состава пленок сульфида олова использовали метод растровый электронной микроскоп MIRA3LMV с рентгеноспектральным электронным микронзондовым анализом (EDX). При проведении элементного анализа глубина анализируемого слоя составляла ~ 1 мкм при напряжении первичного пучка 20 кВ. Поскольку толщина исследуемых пленок изменялась в пределах от 0,3 до 1,0 мкм, для уменьшения фонового сигнала от ситалловой или стеклянной подложек

в ряде случаев напряжение пучка снижали до 10 кВ с целью уменьшения глубины анализа.

Точность определения элементного состава в атомных долях составляла $\sim 10\%$.

Для структурных исследований пленок привлечена лазерная КР-спектроскопия. Исследования выполнены на спектрометре RENISHAW RAMASCOPE. Спектры регистрировали на микроанализаторе «Микронзонд Mole» (аргоновый лазер мощностью до 600 мВт, $\lambda = 514.5$ нм).

Результаты и обсуждение

Для уменьшения объема экспериментальных исследований весьма актуальна возможность прогнозирования состава и структуры пленок. С точки зрения химической термодинамики, возможность обменной реакции на межфазной границе $CdS_{\text{ТВ}}/Pb^{2+}_{\text{р-р}}$ определяется разностями значений произведений растворимости исходного вещества (CdS) и продукта реакции (PbS), составляющих соответственно $1.6 \cdot 10^{-28}$ и $7.9 \cdot 10^{-27}$, концентрацией ионов металлов, участвующих в процессе, температурой и значением pH раствора, поэтому для установления условий протекания ионообменной реакции был проведен расчет энергии Гиббса в зависимости от температуры и pH обменного процесса (рис. 1). Расчеты показали, что в условиях проведения синтеза от 298 до 368 К вероятность протекания ионообменной реакции возрастает с уменьшением pH от 8 до 0, а, значит, существует высокая вероятность образования твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xS$ путем ионнообменного замещения кадмия на свинец (II).

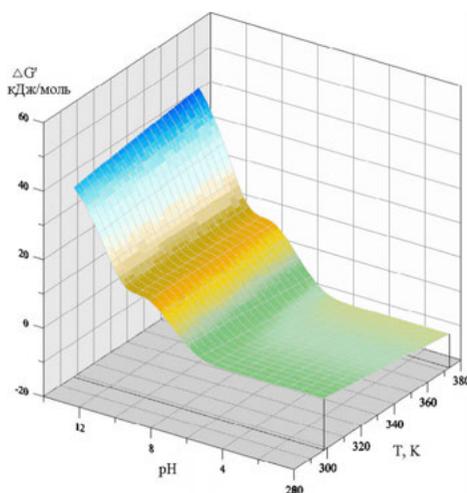


Рис. 1. Температурная зависимость энергии Гиббса процесса ионообменного замещения в системе CdS-PbS

Результаты расчетов были использованы для выбора оптимальных условий при организации ионообменного процесса в системе $CdS_{\text{ТВ}}/Pb(II)_{\text{aq}}$.

Толщина пленок CdS и модифицированного сульфида кадмия путем ее выдержки в водном растворе ацетат свинца составила 300 нм.

На рис. 2 показаны электронно-микроскопические изображения поверхности пленок CdS (а), PbS (б) и CdS, выдержанных в водном растворе ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$ при максимальной из используемых температур – 368 К. Продолжительность выдержки пленки сульфида кадмия в растворе ацетата свинца составила 60 минут (в) и 540 минут (з).

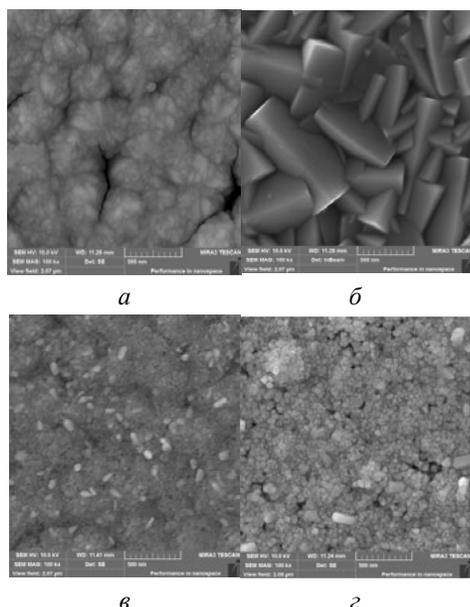


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения пленок CdS (а), PbS (б) и CdS, выдержанных в растворе соли свинца при температуре 363 К в течение 1 (в) и 9 (з) часов

По результатам растровой электронной микроскопии в структуре поверхности модифицированных образцов были отмечены значительные изменения по сравнению с исходными пленками. С увеличением продолжительности и температуры ионообменного процесса наблюдается образование глобул, диаметр которых достигает 1 мкм, которые в свою очередь

состоят из нанокристаллитов размером 10–50 нм.

Данные элементного анализа пленки в различных точках поверхности свидетельствуют о том, что пленка состоит в основном из свинца, серы и кадмия. Следовательно, можно говорить о вхождении свинца в пленку. Также был сделан вывод о том, что увеличение температуры и продолжительности ионного обмена приводит к росту содержания свинца и уменьшению содержания кадмия в пленке, содержание серы при этом меняется незначительно, в пределах ошибки анализа.

Так, максимально достигнутое количество свинца в составе тонкой пленки составило 42,6 ат. %. Это значение было достигнуто выдерживанием пленки сульфида кадмия в водном растворе ацетата свинца в течение 540 минут при температуре процесса 368 К. Количество свинца в образце, соответствующем 60-минутному ионообменному процессу при той же температуре, составило 8,27 ат. %, т. е. при увеличении времени контакта тонкой пленки CdS с раствором соли свинца, содержание свинца в составе пленки возросло более, чем в пять раз.

Для аттестации пленок сульфида кадмия, модифицированных в растворе ацетата свинца, использовали спектры комбинационного рассеяния, представленные на рис. 3.

На спектрах комбинационного рассеяния, представленных на рис. 3, в спектре сульфида кадмия присутствует интенсивный пик 322 см^{-1} , характерный для CdS [10]. Характеристический пик сульфида свинца [11] 138 см^{-1} последовательно смеща-

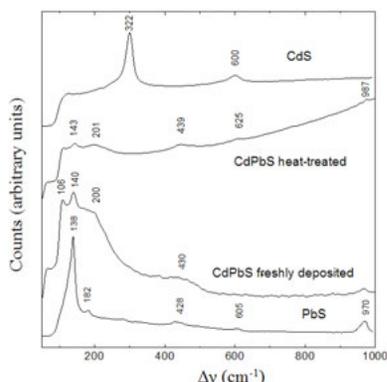


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния пленок CdS, PbS и термообработанной и свежесажженной CdS-PbS

ется в высокочастотную область до 143 см^{-1} как для свежесажженных, так и для термообработанных пленок.

Это, вероятно, обусловлено замещением атомов свинца на более легкие

атомы кадмия, т. е. из этого мы можем сделать вывод об образовании твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ со стороны свинца. Причем термический отжиг обеспечивает более высокое содержание кадмия в структуре сульфида свинца (143 против 140 см^{-1}).

Обобщая полученные результаты, можно заключить, что выдержка химически осажденных пленок сульфида кадмия в водном растворе соли свинца обеспечивает включение PbS в состав пленки с образованием тонкопленочных композиций CdS-PbS, в том числе твердых растворов замещения $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$. При этом последующая термообработка слоев при 423 K повышает содержание сульфида свинца в твердом растворе.

1. Obaid A. S., Mahdi M. A., Hasson Z., Bououdina M. *Superlattices and Microstructures*, 2012, 52, 816.
2. Malyar I. V., Stetsyura S. V. *Semiconductors*, 2011, 45, 888.
3. Mohammed M. A., Mousa A. M., Ponpon J. P. *J. semiconductor technol. Science*, 2009, 9, 117.
4. Bhushan S., Chandra T. *Turk. J. Phys.*, 2008, 32, 21.
5. Ezenwa I. A., Ekpunobi A. J. *Pacif. J. scienc. technol.*, 2010, 11, 404.
6. Bhushan S., Mukher M., Bose P. *J. mater. science: materials in electron.*, 2002, 13, 581.
7. Snodh S., Mulyankan. *Intern. Res. J.*, 2009, II., 9.
8. Stetsyura S. V., Malyar I. V., Serdobintsev A. A., Klimova S. A. *Semiconductors*, 2009, 43, 1064.
9. Kamruzzaman M., Dutta R., Podder J. *Semiconductors*, 2012, 46, 957.
10. Prabhu Rajeev R. *Bull. Mater. Sci.*, 2008, 31, 511.
11. Gutiérrez P. R. *J. Mater. Scienc. Engineering*, 2013, A 3, 1.



**N. A. Forostyanaya¹, A. O. Polepishina¹,
V. F. Markov^{1,2}, L. N. Maskaeva^{1,2}**

*¹Ural Federal University, 19, Mira street, 620002,
Ekaterinburg.*

E-mail: natal-ku8@yandex.ru

*²Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM of Russia,
22, Mira street, 620002, Ekaterinburg. E-mail: mln@ural.ru*

Preparation of CdS-PbS solid solutions thin films by modifying of the cadmium sulfide film surface when it exposed to an aqueous solution of lead salt

The composition, structure, and morphology of multiphase semiconductor as-deposited CdS films and CdS incubated in a lead acetate solution were studied. Compositions examined by electron microscopy and by the Raman scattering. For the first time it was present the formation of a solution at the interface «metal chalcogenide thin film - water solution». Summarizing the results, we can conclude that exposure precipitated films of cadmium sulfide in aqueous salt solution of lead ensures PbS part of the film with the formation of thin-film songs CdS-PbS, including solid solutions substitution $Pb_{1-x}Cd_xS$. With subsequent heat treatment of layers when 423 K increases the content of lead sulfide in the solid solution.

Е. Г. Демина, А. Б. Даринцева, И. Б. Мурашова

Уральский федеральный университет, 620002,

Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: a.b.darintseva@ustu.ru

Электрохимическое обезмеживание медно-сульфатного электролита

При электролитическом рафинировании меди в растворе электролита накапливаются ионы никеля и меди, которые необходимо периодически извлекать. В промышленности извлечение меди проводят в две стадии, снижая концентрацию меди до 1 г/л. Численным моделированием установлена зависимость скорости обезмеживания от отдельных параметров: перемешивания электролита, его объема, площади катодной поверхности. Экспериментально исследован процесс обезмеживания в спокойном электролите и при перемешивании раствора. Во всех опытах на катоде кристаллизовался гладкий, компактный осадок меди. Скорость обезмеживания при организации принудительного перемешивания выше, чем в спокойном электролите. Промышленный способ обезмеживания сульфатного электролита приводит к образованию на катоде дендритного осадка меди, ионы которой восстанавливаются в предельных условиях. Снижение концентрации меди при $I = \text{const}$ вызывает образование дендритного осадка, который легко осыпается на дно электролизера, обогащая медью шлам. Гарантией получения гладкого осадка при обезмеживании с получением компактной меди, исключаяющей к тому же восстановления мышьяка с выделением ядовитого арсина, является организация интенсивного перемешивания или циркуляции электролита, обеспечивающая восстановление ионов меди в допредельных условиях в виде гладкого осадка.

© Демина Е. Г., Даринцева А. Б., Мурашова И. Б., 2014

Введение

Электролитическое рафинирование меди проводят в ваннах ящичного типа. На электролиз поступают аноды после огневого рафинирования, содержащие примеси различных металлов.

Все примеси делятся на три группы [1]. Первую группу составляют более электроположительные, по сравнению с медью, металлы-примеси (Au, Ag, Pt, Pd), которые выпадают в виде

шлама. Во вторую группу входят более электроотрицательные примеси (Fe, Ni), которые накапливаются в растворе. Третью группу составляют примеси, которые могут восстанавливаться на катоде. Металлы с более электроотрицательным потенциалом накапливаются в растворе электролита, увеличивают его вязкость, снижают электропроводность, поэтому необходимо периодически часть электролита

отводить на извлечение этих металлов из раствора. Обязательной к извлечению из раствора примесью являются ионы никеля. Кроме того, из-за разных выходов по току (катодного и анодного) в электролите накапливаются ионы меди. В связи с этим часть электролита подвергают сначала обезмеживанию, а затем его передают на стадию извлечения никеля в виде никелевого купороса.

Обезмеживание электролита

На стадию обезмеживания поступает раствор, содержащий 100 г/л H_2SO_4 , 30 г/л Cu^{2+} и 50 г/л Ni^{2+} . На первой стадии обезмеживания снижают содержание электролита по ионам меди до 10 г/л. На второй стадии проводят электролиз при токовой нагрузке 3 кА с циркуляцией электролита 17 л/мин и нерастворимыми свинцовыми анодами. Концентрацию по меди снижают до 1 г/л.

В ходе электролиза на катодах выделяется медь на предельном токе,

восстанавливаются примеси металлов. При этом мышьяк, содержащийся в растворе, может выделяться на катоде с образованием ядовитого газа арсина.

В связи с этим необходимо решить следующие задачи: подобрать условия проведения электролиза такие, чтобы на катоде восстанавливалась медь в виде компактного осадка. Кристаллизация меди в допредельных условиях протекает при потенциалах, гарантирующих исключение образования арсина.

Моделирование процесса обезмеживания

При плотности тока выше предельной на катоде кристаллизуется дендритный осадок. Для получения компактного осадка меди рабочая плотность тока не должна превышать предельную. Для определения допустимой границы заданного тока в расчетах примем значение тока I , равное предельному:

$$i_{пр} = \frac{zFDC}{\delta}; I = S_k \frac{zFDC}{\delta}, \quad (1)$$

где S_k – площадь катода в ванне обезмеживания.

По закону Фарадея количество осевшего металла определяется по соотношению (2)

$$m = \frac{A}{zF} I \cdot t. \quad (2)$$

Приращение меди на катоде определяется, с одной стороны, по закону Фарадея (2), а с другой – уменьшением концентрации ее в объеме V_{Σ} :

$$-dm = \frac{A}{zF} I \cdot dt = -V_{\Sigma} \cdot A \cdot dC. \quad (3)$$

Тогда изменение концентрации

$$-dC = \frac{I}{V_{\Sigma} z F} \cdot dt. \quad (4)$$

Подставляя выражение для тока (1) в уравнение для dC (4), получаем:

$$-dC = \frac{C \cdot D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot dt. \quad (5)$$

Разделим переменные

$$-\frac{dC}{C} = \frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot dt \quad (6)$$

и проинтегрируем в пределах от начальной концентрации $C_{\text{нач}}$ до текущей C и по времени от нуля до t :

$$-\ln\left(\frac{C}{C_{\text{нач}}}\right) = \frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot t$$

или

$$\ln\left(\frac{C_{\text{нач}}}{C}\right) = \frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot t. \quad (7)$$

Таким образом, концентрация ме-

талла в ходе обезмеживания меняется во времени

$$C = C_{\text{нач}} \cdot \exp\left(-\frac{D \cdot S_k}{V_{\Sigma} \cdot \delta} \cdot t\right), \quad (8)$$

а общее время электролиза при заданных концентрациях $C_{\text{нач}}$ и C :

$$t = \frac{V_{\Sigma} \cdot \delta}{D \cdot S_k} \cdot \ln\left(\frac{C_{\text{нач}}}{C}\right). \quad (9)$$

Согласно полученному выражению (8) скорость процесса определяется следующими параметрами: начальной концентрацией металла в электролите, объемом раствора, подвергаемого электролизу, площадью катодной поверхности, условиями перемешивания и температурой электролита.

В приведенные уравнения входят параметры: коэффициент диффузии и толщина диффузионного слоя δ , которые определяются только экспериментально.

Численное моделирование процесса обезмеживания

При изучении эффективности влияния параметров электролиза на скорость обезмеживания проводили численное моделирование. При этом использовали следующие базовые параметры: объем электролита $V = 100$ мл, площадь катодной поверхности $S_k = 72$ см², толщина диффузионного слоя $\delta = 1 \cdot 10^{-4}$ м, коэффициент диффузии ионов $D = 4 \cdot 10^{-10}$ м²/с, начальная концентрация меди в растворе $C = 10$ г/л.

При увеличении объема электролита с 50 до 150 мл (рис. 1), при прочих равных параметрах, увеличивается время электролиза до достижения заданной концентрации. Согласно рас-

чету обезмеживание 50 мл электролита необходимо проводить в течение 1,1 часа, а 150 мл – в течение 3,3 часа.

При увеличении площади катодной

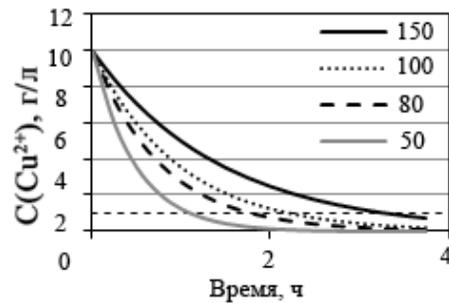


Рис. 1. Влияние объема поступающего на обезмеживание электролита на скорость процесса. Цифрами на диаграмме показан объем электролита V , мл

поверхности с 52 до 112 см² продолжительность процесса сокращается (рис. 2). Время электролиза с использованием катода площадью 52 см² составляет 3,1 часа, а с использованием катода площадью 112 см² – 1,3 часа.

Перемешивание электролита ускоряет процесс обезмеживания. Организация принудительного перемешивания электролита сказывается в первую очередь на значении толщи-

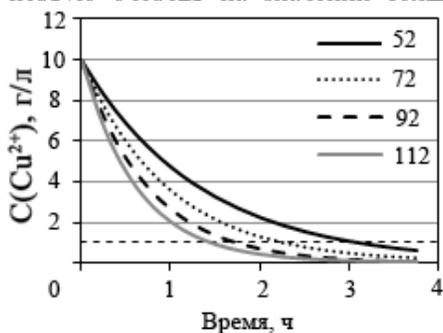


Рис. 2. Влияние площади катодной поверхности на скорость процесса. Цифрами на диаграмме показана площадь поверхности S_k , см²

ны диффузионного слоя δ . Численное моделирование проводили при разных значениях толщины диффузионного слоя, которую изменяли от $2,5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ м (рис. 3).

Численный эксперимент, конечно, не может отразить реальную картину процесса, но влияние отдельных параметров электролиза на скорость обезмеживания может быть наглядно выявлено.

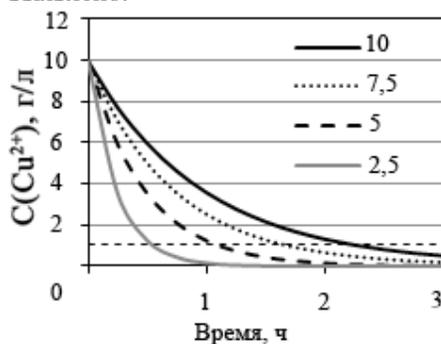


Рис. 3. Влияние толщины диффузионного слоя на скорость процесса. Цифрами на диаграмме показана толщина диффузионного слоя $\delta \cdot 10^5$, м

Эксперимент по обезмеживанию

В лабораторных условиях обезмеживание электролита проводили, используя модельный раствор, который содержал 10 г/л Cu^{2+} и 100 г/л H_2SO_4 . При обезмеживании в качестве анодов использовали свинцовые пластины, которые предварительно подвергали перманганатной обработке [2], катодом служила гофрированная медная фольга, потенциал катода измеряли относительно медного электрода сравнения. Во всех опытах обезмеживанию подвергали 100 мл раствора, при этом использовали катод площадью 72 см². Градуировочный график

зависимости предельной плотности тока от концентрации ионов меди в растворе получали экспериментально с помощью поляризационных исследований в трехэлектродной ячейке в растворах с различным содержанием ионов меди (10, 8, 6, 4, 2 и 1 г/л). С помощью потенциостата IPC-Pro при скорости разверки потенциала 1 мВ/с электрод поляризовали в отрицательную область на 300 мВ. В ходе обезмеживания через равные промежутки времени останавливали процесс, получали поляризационную кривую, по предельной плотности тока

которой определяли концентрацию меди в растворе электролита. Режим электролиза подбирали для достижения следующих целей: а) снижение концентрации меди с 10 до 1 г/л; б) получение гладкого осадка меди на катоде.

В первой серии опытов исследовали процесс обезмеживания без перемешивания, при этом поддерживали ток $I = 0,8 I_{пр}$. Электролиз проводили по следующей схеме: 15 минут электролиз, затем измерение поляризационной кривой. Зависимость предельной плотности тока от концентрации металла без перемешивания электролита представлена на рис. 4.

Обезмеживание электролита в спокойном растворе оказалось неэффективным (рис. 5); по истечении 3 часов удалось снизить концентрацию меди в растворе только до 5 г/л; при этом на катоде получили ровный осадок меди.

Для организации перемешивания электролита использовали мешалку с регулируемым числом оборотов Heidolph Mr Hei Standart. Опыты проводили при скорости 1000 об/мин. Результаты поляризационных исследований при перемешивании электролита в растворах с различной концентра-

цией меди представлены на рис. 6.

Перемешивание электролита приводит к уменьшению толщины диффузионного слоя δ (1), увеличению предельной плотности тока и, соответственно, токовой нагрузки, при которой проводят обезмеживание. В результате расчета получилось, что первые 15 минут процесс необходимо проводить при $I = 6,5$ А, что невозможно ввиду ограничения источника тока. В связи с этим обезмеживание проводили в следующем режиме: первые 15 минут поддерживали ток $I_1 = 942$ мА; на последующих отрезках времени токовая нагрузка составляла $I = 754$ мА.

Обезмеживание электролита с перемешиванием увеличивает скорость процесса (рис. 7). В результате опытов удалось снизить концентрацию меди в растворе до 1 г/л через 2 часа электролиза; на катоде при этом кристаллизовался компактный розовый осадок меди.

Обезмеживание электролита при постоянной поляризации [3] в допредельных условиях позволяет получать в течение всего электролиза компактный осадок меди, но процесс при этом занимает длительное время.

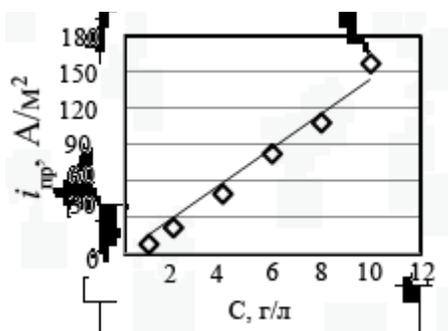


Рис. 4. Градуировочный график в электролите без перемешивания

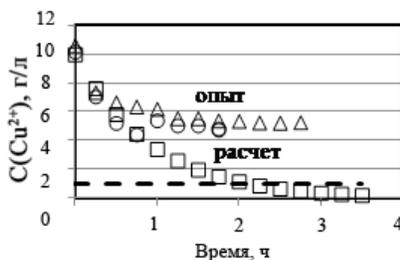


Рис. 5. Обезмеживание электролита без перемешивания раствора

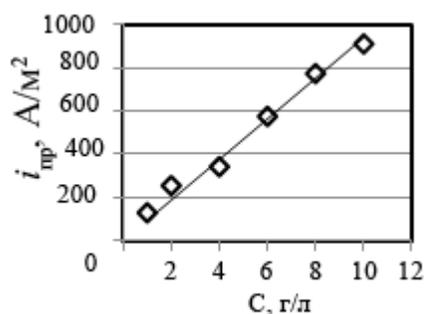


Рис. 6. Градуировочный график в электролите с перемешиванием

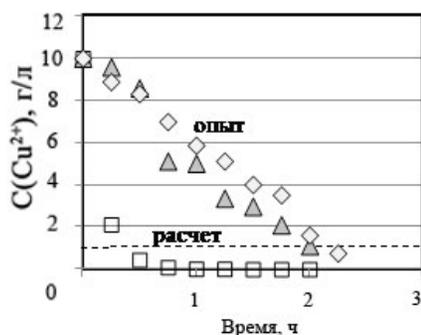


Рис. 7. Обезмеживание электролита с перемешиванием раствора

Обсуждение результатов

Промышленный способ обезмеживания сульфатного электролита приводит к образованию на катоде дендритного осадка меди, ионы которой восстанавливаются в предельных условиях. Снижение концентрации меди при $I = \text{const}$ вызывает образование дендритного осадка, который легко осыпается на дно электролизера, обогащая медью шлам. Гарантией

получения гладкого осадка при обезмеживании с получением компактной меди, исключая к тому же восстановления мышьяка с выделением ядовитого арсина является организация интенсивного перемешивания или циркуляции электролита, обеспечивающая восстановление ионов меди в допредельных условиях в виде гладкого осадка.

1. Baimanov J. V., Zhurin A. I. *Electrolysis in hydrometallurgy*. М: Metallurgizdat, 1977. 336 pp.
2. Ogorodnychuk V. I. *Tsvet.Metaly*, 1974, 25.
3. Demina M. G., Sabirov G. Yu., Darintseva A. B., Murashova I. B. / *Problems theoretical and experimental chemistry: abstracts of XXIII of the Russian youth scientific conference*. Yekaterinburg, Russia. 23–26.04.2013, 389.



E. G. Demina, A. B. Darintseva, I. B. Murashova

Ural Federal University, 19, Mira street, 620002,

Ekaterinburg.

E-mail: a.b.darintseva@ustu.ru

Electrochemical copper extraction from sulphate electrolyte

Copper and nickel ions are accumulated in the solution during electrolytic refining of copper. These ions need to be extracted from the solution from time to time. In industry copper extraction is carried out in two stages. It results in copper ions concentration reducing to 1 g/l. Numerical simulation was used to define dependence of the process of copper extraction from particular parameters: mixing of electrolyte, volume of electrolyte, area of cathodic surface. The process of copper extraction was investigated in still electrolyte and during mixing of the solution. Smooth and compact precipitate crystallized on the cathode in all experiments. Rate of copper extraction during mixing of electrolyte is higher than in still electrolyte. The industrial method of abusive sulphate electrolyte results in the formation on the cathode dendritic sediment copper ions which are restored in extreme conditions. The decrease in the concentration of copper at $I = \text{const}$ causes the formation of dendritic sludge that is easily crumbles to the bottom of the cell, enriching copper sludge. Guarantee smooth sediment when basmajian with obtaining compact copper, excluding besides the recovery of arsenic emitting poisonous arsina cars is the organization of intensive mixing or electrolyte circulation, ensuring the recovery of copper ions in limitless conditions smooth and sediment.

А. В. Яговцев, Н. В. Обабков

Уральский федеральный университет, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: obabkovn@gmail.com

Взаимодействие цирконистографитового материала с расплавленным шлаком и воздушной средой

Цирконистографитовый материал применяется при непрерывной разливке стали. От устойчивости к шлаку зависит продолжительность разливки. Был использован дробный факторный эксперимент 2^{5-1} для определения влияния состава огнеупора (содержание графита, карбида кремния, карбида бора) на окисляемость и взаимодействие с шлакообразующей смесью ($C/S = 1$, $F = 8\%$) при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Установлено, что карбид бора обладает лучшими антиокислительными свойствами по сравнению с карбидом кремния. Добавка карбида бора в количестве 3 масс. % снижает устойчивость цирконистографитового огнеупора к шлаку. Значения толщины обезуглероженного слоя находятся в пределах 1–7 мм. Добавки карбида бора и карбида кремния снижают толщину окисленного слоя. Экспериментально установлено, что карбид бора обладает лучшими антиокислительными свойствами, чем карбид кремния, поэтому в изучаемых цирконистографитовых материалах действие SiC менее эффективно, чем B_4C .

© Яговцев А. В., Обабков Н. В., 2014

Введение

Цирконистографитовый материал широко применяется в шлаковом поясе погружных корундографитовых стаканов при непрерывной разливке стали. Погружной стакан находится между промежуточным ковшом и кристаллизатором. Кристаллизатор заполнен расплавленным металлом, который сверху защищен от окисления шлаком. Во время разливки шлак расходуется и постоянно обновляется добавлением шлакообразующей смеси (ШОС). При-

менение цирконисто-графитового материала обусловлено тем, что он более устойчив к расплаву шлака, чем корундографитовый, периклазо-графитовый и шпинелеграфитовый материалы [1].

Цирконистографитовый материал – это композиционный материал, который состоит из зерен диоксида циркония и чешуек природного графита, связанных между собой коксовым остатком от фенолформальдегидной смолы. Цирконистографитовый мате-

риал, корундографитовый и периклазографитовый материалы очень подходят друг на друга наличием графита, присутствием коксового остатка (стеклоуглерода) – разница лишь только в наполнителе.

Шлаковый пояс погружного стакана во время эксплуатации подвергается следующим воздействиям: окисление кислородом воздуха углеродистой составляющей (графита, стеклоуглерода), растворение оксидной составляющей в шлаке, растворение углеродистой составляющей в металле. Для защиты графита от окисления в состав огнеупора вводят различные антиокси-

данты, металлы и (или) карбиды, которые окисляются с увеличением объема, закрывая поры для дальнейшего проникновения кислорода.

Кислород играет важную роль в устойчивости цирконистографитового материала к шлаку. Известно что, в инертной среде при температуре 1550 °С взаимодействия цирконистографитового материала со шлаком (шлакообразующей смесью) не наблюдается, а наблюдается в окислительной среде при 1450 °С [2].

Состав цирконистографитового оказывает влияние на устойчивость к шлаку.

Экспериментальная часть

Был реализован дробный факторный эксперимент типа 2^{5-1} [3]. Уровни факторов эксперимента и интервалы их варьирования представлены в табл. 1, 2.

Пресс-порошок смешивали в лабораторном смесителе.

На лабораторном прессе прессовали образцы в виде цилиндров с диаметром 50 мм. С торца в цилиндре формовали углубление. Образцы были

высушены в сушильном шкафу при 240 °С для отверждения фенолформальдегидной смолы. Коксование проводили в колпаковой печи при 980 °С.

Для тестирования образцов огнеупоров была выбрана коммерческая шлакообразующая смесь с основностью $(CaO/SiO_2) = 1$ и содержанием фтора 8 масс. %. Смесь поместили в углубления цилиндров. Цилиндры со

Таблица 1

Уровни факторов и интервалы их варьирования (план 2^{5-1})

Обозначение	Факторы Наименование	Уровни факторов	
		-1	+1
X1	Содержание ZrO_2 -CaO (крупность –32 меш), масс. %	40	56
X2	Содержание графита, масс. %	10	20
X3	Содержание SiC, масс. %	0	5
X4	Содержание B_4C , масс. %	0	3
X5	Содержание органического связующего с отвердителем, масс. %	6,5	7,5
	Содержание ZrO_2 -CaO (крупность –325 меш), масс. %	Остальное	

Таблица 2

Матрица планирования эксперимента 2^{5-1}

№ состава	X_0	X_1	X_2	X_3	X_4	$X_5 = X_1X_2X_3X_4$
1	+1	-1	-1	-1	-1	+1
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1
3	+1	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	+1	-1	-1	+1
5	+1	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1
7	+1	-1	+1	+1	-1	+1
8	+1	+1	+1	+1	-1	-1
9	+1	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	+1	-1	-1	+1	+1
11	+1	-1	+1	-1	+1	+1
12	+1	+1	+1	-1	+1	-1
13	+1	-1	-1	+1	+1	+1
14	+1	+1	-1	+1	+1	-1
15	+1	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	+1	+1

смесь установили в печь сопротивления. Выдержка образцов при 1400 °С составила 1,5 часа. Далее образцы распилили на две части и сфотографировали (табл. 3).

В строке 1 – образцы без антиоксидантов.

В строке 2 – образцы с карбидом кремния.

В строке 3 – образцы с карбидом бора.

В строке 4 – образцы с карбидами кремния и бора.

В столбцах А и Б – образцы с 10 % графита.

В столбцах В и Г – образцы с 20 % графита.

В столбцах Б и Г – образцы с повышенным содержанием крупной фракции диоксида циркония.

Изображения с макроструктурой

образцов обрабатывали при помощи программы SIAMS Photolab и определили площадь разъеденную шлаком, также определили толщину окисленного слоя ($H_{\text{окисл}}$). Оценку шлакоустойчивости ($Y_{\text{шг}}$) полученных цирконистографитовых материалов определяли по изменению геометрических размеров: из определенных площадей вычли начальную площадь 510 мм².

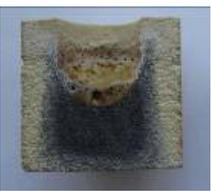
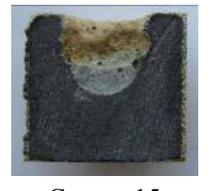
Результаты и обсуждение

Результаты измерения площади и толщины окисленного слоя были статистически обработаны. Получены следующие уравнения регрессии (значения факторов даны в кодированном виде):

$$Y_{\text{шг}} = 29 - 2X_1 - 8X_2 - 5X_3 + 2X_4 + 4X_5 - 2X_1X_2 + 2X_1X_3 - 1X_2X_3 + 5X_2X_4 - 3X_3X_4$$

Таблица 3

Макроструктура образцов после испытания в разрезе

	А	Б	В	Г
1	 Состав 1	 Состав 2	 Состав 3	 Состав 4
2	 Состав 5	 Состав 6	 Состав 7	 Состав 8
3	 Состав 9	 Состав 10	 Состав 11	 Состав 12
4	 Состав 13	 Состав 14	 Состав 15	 Состав 16

$$H_{\text{окисл}} = 3,3 - 0,4X_2 - 0,4X_3 - 2,3X_4 + 0,4X_2X_4 + 0,4X_3X_4$$

Результаты измерений и вычислений по уравнениям регрессии представлены в табл. 4.

Значения толщины обезуглероженного слоя находятся в пределах 1–7 мм. Добавки карбида бора и карбида кремния снижают толщину окисленного слоя. Экспериментально установлено, что карбид бора обладает лучшими

антиокислительными свойствами, чем карбид кремния, поэтому в изучаемых цирконистографитовых материалах действие SiC менее эффективно, чем B₄C.

Добавка карбида кремния и графита снижает взаимодействие материала с оксидным расплавом. В то же время введение B₄C снижает устойчивость цирконистографитового материала к шлаку. В процессе высокотемператур-

Таблица 4

Матрица планирования эксперимента 2⁵⁻¹

№ опыта	У _{шг}		Толщина окисленного слоя, Н _{окисл} , мм	
	Среднее	Расчет по модели	Среднее	Расчет по модели
1	47	48	7	7,0
2	38	38	7	7,0
3	16	14	6	5,5
4	13	15	5	5,5
5	30	29	6	5,5
6	42	43	5	5,5
7	16	19	4	4,0
8	12	9	4	4,0
9	40	43	1	1,0
10	48	45	1	1,0
11	47	46	1	1,0
12	23	24	1	1,0
13	30	28	1	1,0
14	18	20	1	1,0
15	21	21	1	1,0
16	24	24	1	1,0

ного окисления карбида бора образуется В₂О₃, который легко растворяется шлакообразующей смесью, обнажая поверхность для дальнейшего окисления. Высокое значение парного эффекта взаимодействия факторов X₂ и X₄ (содержания графита и карбида бора) можно объяснить тем, что зола, содер-

жащаяся в графите, имеет температуру плавления 1340 °С [4], а образующийся при окислении карбида бора оксид бора снижает эту температуру. Также известно, что оксидные расплавы (стекла), содержащие В₂О₃, хорошо смачивают графит, а смачивание приводит к более интенсивному массообмену.

1. Koga S., Amano J., Morikawa K., Asano K. *J. Techn. Assoc. Refract.*, 2006, 26, 184.
2. Suvorov S. A., Vikhrov E. A. *Refract. Industr. Ceram.*, 2010, 51, 187.
3. Adler P., Markova E. V., Granovsky J. V. Planning of experiments in search of optimal conditions. M.: Nauka, 1976. 279 p.
4. Suvorov S. A., Musevich V. A. *Refract. Industr. Ceram.*, 2007, 48, 118.



A. V. Jagovcev, N. V. Obabkov

*Ural Federal University,
19, Mira street, 620002, Ekaterinburg
E-mail: obabkovn@gmail.com*

Interaction of ZG-refractory with mold flux and ambient air

Zirconia graphite refractory is used in continuous casting of steel. Slag corrosion resistance influence on time of casting. With factorial experiment 2^{5-1} influence mixture of refractory (content of graphite, silicon carbide, boron carbide) on oxidation resistance and interaction with mould powder ($C/S = 1$, $F = 8\%$) at $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Boron carbide is better antioxidant than silicon carbide. Boron carbide 3 % mass decrease slag corrosion resistance of ZG-refractory. The thicknesses de-carbonized layer are within 1–7 mm. Additives of boron carbide and silicon carbide reduce the thickness of the oxidized layer. It was established experimentally that the boron carbide has the best antioxidant properties than silicon carbide therefore, in the study circulatorio materials action SiC less effective than B_4C .

Международный журнал
Chimica Techno Acta
(«Процессы в химии
и химической технологии»)
издается в России

© Уральский федеральный
университет, 2014

Главный редактор

Ю. Ю. Моржерин (Россия)

Редакционный совет

И. С. Антипин (Россия)
А. В. Зайцев (Великобритания)
М. И. Зиниград (Израиль)
А. В. Иванов (Россия)
В. А. Островский (Россия)
Ю. О. Субботина (Канада)
Ж.-Дж. Фан (Китай)

Научные редакторы номера

А. Ю. Платонова

Зав. редакцией

Т. А. Поспелова

Учредитель – Уральский федеральный
университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина
620083, Россия, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Редактор *Крамаревская Е. Е.*
Художник-оформитель *Даурова Е. Р.*
Верстальщик *Матвеев В. К.*

Свидетельство о регистрации
ПИ № ФС77-56172 от 15.11.2013

Издательство Уральского университета
Россия, 620000,
Екатеринбург, ул. Мира, 28, оф. X-268
E-mail: yu.yu.morzerin@urfu.ru
Формат 70x100/16. Заказ № ____.
Тираж _00 экз.

Отпечатано в типографии
Издательско-полиграфического центра УрФУ
620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4
Тел.: +7 (343) 350-56-64, 350-90-13
Факс: +7 (343) 358-93-06
E-mail: press-urfu@mail.ru

Editor-in-Chief
Yu. Morzherin (Russia)

Advisory Board
I. S. Antipin (Russia)
A. Ivanov (Russia)
V. Ostrovskii (Russia)
J. Subbotina (Canada)
A. Zaitsev (UK)
M. Zinigrad (Israel)
Zh.-J. Fan (China)

Production Editor
A. Yu. Platonova

Managing Editor
T. A. Pospelova

Founded by Ural Federal University
named after the first President of Russia B. N. Yeltsin
51, Lenin Av., 620083, Ekaterinburg, Russia

Journal Registration Certificate
PI № FS 77-56172 as of 15.11.2013

Ural University Press
Office X-268, Mira Str.,
620000, Ekaterinburg, Russia
E-mail: yu.yu.morzerin@urfu.ru
Format 70x100/16.
Circulation _00 cop.

Publisher – Ural Federal University
Publishing Centre
4, Turgenev St., 620000 Ekaterinburg, Russia
Phone: +7 343 350 56 64, +7 343 350 90 13
Fax: +7 343 358 93 06
E-mail: press-urfu@mail.ru

International journal
Chimica Techno Acta
(Process in chemistry and
chemical technology)
issued in Russia

© Ural Federal University,
2014

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

Основные темы журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Процессы и аппараты химических производств.
5. Аналитический контроль химических и технологических процессов.
6. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта Times New Roman, интервал – 1,5. Поля:** верхнее – 2 см, левое – 3 см, нижнее – 2 см, правое – 1,5 см. В раздел «Краткие сообщения» принимаются статьи объемом не более 3 страниц текста, 1 таблицы и 2 рисунков. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на английском и на русском [в квадратных скобках] языках. Издания, которые не переводятся, необходимо указать транслитерацией в соответствии с общепринятыми международными правилами, в конце каждого такого источника должна стоять пометка (in russian).

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы (для переводных журналов приводится на английском языке). Например: Martynov M. M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53, № 5. P. 123–125 (in russian); [Мартынов М. М. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123–125].

Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги переводится, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: Martynov M. M. *Radiography of polymers.* L.: Khimiya, 1972. 93 p.; [Мартынов М. М. *Рентгенография полимеров.* Л.: Химия, 1972. 93 с.]

Тезисы докладов и труды конференций. Например: Мартынов М. М. Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во, 2006. С. 259–262. Мартынов М. М. Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М., 2000. С. 5–7.

Диссертации. Например: Martynov M. M. The-sis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo : ISUCT, 1999. 125 p. (in Russian); [Мартынов М.М. Название диссертации : дисс. ... д. х. н. Иваново: Ивановский гос. хим.-технолог. ун-т, 1999. 250 с.]

Авторские свидетельства и патенты: Например: А. С. 652487 РФ. Мартынов М. М. // Б.И. 2000. № 20. С. 12–14.
Патент РФ № 2168541. Мартынов М. М. 2005.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.