

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДАХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СПЛАВАХ ИЗ АПРОТОННОГО НИТРАТНОГО РАСТВОРА

© 2016 О. Н. Щербинина, С. С. Попова, А. Н. Мурзагалиев

*Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина, Политехническая, 77,  
413100 Саратов, Россия  
e-mail: schvabauer11@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.11.2015 г.

**Аннотация.** Проведено потенциостатическое исследование кинетики катодного электровыделения кальция из диметилформамидного раствора соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в медный, свинцовый электроды и катодно-синтезированные сплавы меди Cu—Вi и свинца Pb—Вi с висмутом. Рассчитаны значения диффузионно-кинетических параметров процесса. Определен фазовый состав полученных соединений.

**Ключевые слова:** метод электрохимического катодного внедрения, твердый раствор, интерметаллическое соединение, потенциал, диффузия.

### ВВЕДЕНИЕ

В трудах Кабанова Б. Н. и многих других исследователей [1] показано, что щелочные, щелочноземельные и редкоземельные металлы способны электрохимически внедряться во многие более благородные металлы при потенциалах, превышающих стандартные величины их равновесных потенциалов. При протекании этого процесса в ходе катодной поляризации твердых электродов и сплавов [2] в неводных растворах может происходить параллельное или последовательное образование нескольких соединений, количественное соотношение между которыми зависит от условий реакции (плотность тока, потенциал электрода). Согласно теории электрохимического катодного внедрения [1] кинетика процесса сплавообразования с использованием этого метода включает в себя начальную стадию адсорбции внедряющегося катиона из раствора на поверхности электрода с его последующей диффузией в металл основы.

Процесс формирования сплавов, твердых растворов и интерметаллидов возможен благодаря наличию в металлах дефектов (вакансий, междоузлий, дислокаций, межзеренных границ), даже в плотноупакованных структурах (с гранцентрированной кристаллической решеткой) свинца и меди содержатся пустоты — междоузлия, которые при формировании сплавов могут занимать

атомы других элементов [3]. Немаловажную роль в процессе сплавообразования играет структура металла или сплава, определяющаяся физическими свойствами исходных компонентов (тип кристаллической решетки, ее атомный объем, межатомные расстояния и др.). В переходных металлах существует более прочная резонансная металлическая связь, чем, например, у щелочных металлов [4] из-за высокой вероятности  $s-d$  электронных переходов, оказывающих влияние на удельную теплоемкость, энергию и скорость Ферми, которые для переходных металлов гораздо выше, чем для «простых металлов». В гранцентрированной кристаллической решетке, которой обладают медь и свинец [3], для перемещения атома из центра передней грани в вакантный узел, находящийся в центре боковой грани, необходимо несколько раздвинуть четыре других атома, являющихся общими соседями, равноудаленными от вакантного узла. «Протискивание» между четырьмя соседями необходимо для перехода любого из атомов в вакантный узел в решетке этого типа, для этого ему необходимо получить от соседей избыток энергии, который он теряет, «протискиваясь» в новое положение. При передвижении атома в вакантный узел смещение соседних атомов невелико и энергия миграции вакансии относительно небольшая. Энергия миграции по междоузлиям в плотной упаковке для

межузельных атомов должна быть несравненно более высокой, так как для перехода межузельного атома из одной октаэдрической пустоты в другую требуется сильно раздвигать соседние атомы, находящиеся между октаэдрическими пустотами. Для межузельных атомов был предложен [3] механизм диффузии вытеснением, при котором искажение решетки при элементарном акте диффузии много меньше, чем при простом «протискивании» межузельного атома между атомами, находящимися в узлах решетки. Интересны расчеты энергий образования и миграции вакансий и межузельных атомов в меди при принятом механизме вытеснения. Хотя межузельные атомы образуются значительно труднее, чем вакансии, мигрируют они очень легко. Ниже приведены рассчитанные значения энергии образования ( $E_o$ ) и миграции ( $E_m$ ) точечных дефектов в меди, эВ:

	$E_o$	$E_m$
Вакансия	$1.5 \pm 0.5$	$1 \pm 0.5$
Межузельный атом	$4.5 \pm 1$	$0.16 \pm 0.10$

Поскольку равновесная концентрация вакансий несоизмеримо велика по сравнению с концентрацией межузельных атомов, в процессах самодиффузии, т. е. перемещения атомов основного металла в своей решетке, главную роль играет вакансионный механизм. В этом случае коэффициент самодиффузии пропорционален концентрации вакансий и их подвижности, а энергия активации самодиффузии  $E_d$  равна сумме энергий образования и миграции вакансий. Атомы примесей замещения мигрируют с помощью вакансионного механизма так же, как и атомы основного металла, но соответствующие элементарные акты миграции совершаются в этом случае значительно реже, ибо вероятность нахождения вакансии рядом с атомом примеси, безусловно, меньше, чем вероятность пребывания вакансии рядом с атомом основного металла. Результаты определения по формуле равновесной концентрации вакансий вблизи точки плавления металлов согласно [3] равны:

Металл	Au	Ag	Cu	Al
$n/N \cdot 10^{-4}$	7.2	1.7	2	3

Равновесная концентрация вакансий ( $n/N$ ) вблизи точки плавления у разных металлов выражается величиной одного порядка ( $10^{-4}$ ). Ниже представлены экспериментально определенные значения энергий образования и миграции вакансий в разных металлах:

	Cu	Ag	Au	Al	Ni	Pt
$E_o$ , эВ	1.14	1.1	0.98	0.76	1.4	1.51
$E_m$ , эВ	1.08	0.83	0.82	0.65	1.5	1.38

Цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей катодного электровыделения щелочноземельного металла кальция в структуре электрохимических сплавов Cu-Bi, Pb-Bi и металлических медных и свинцовых электродов из диметилформамидного раствора соли кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в потенциостатических условиях.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами были проведены исследования по влиянию природы подложки металла на кинетику электровыделения кальция из раствора соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  концентрацией 0.1 моль/л. Растворителем служил диметилформамид (ДМФ). В качестве подложки использовались электроды: медь, свинец высокой степени чистоты (содержание основного металла 99.99 %) и электрохимические сплавы Cu-Bi, Pb-Bi, полученные путем катодной обработки медного и свинцового электродов в течение 1 часа в водном растворе соли висмута концентрацией 0.1 моль/л при  $E_{\text{кп}} = -0.45$  В. Водный раствор соли  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  готовили на бидистиллированной воде из реактива марки х. ч. Все опыты проводились при температуре 20 °С. Катодную обработку рабочих электродов в растворе соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  осуществляли при потенциале -2.6 В (относительно неводного хлорсеребряного электрода сравнения). Продолжительность каждого опыта составляла 3 часа. Для поляризации использовали потенциостат П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4 или осциллографом. Анализ состава поверхностных слоев модифицированных кальцием электродов проводили с помощью лазерного эмиссионного микроспектрального анализа на установке «Спектр-2000». Рентгеноструктурный анализ осуществляли с помощью установки ДРОН-3.0 в фильтрованном  $\text{CoK}_\alpha$  — измерении, сфокусированной по Бреггу—Брентано.

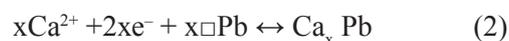
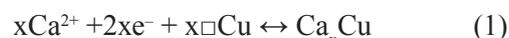
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На потенциостатических  $i, t$ -кривых (рис. 1) электровыделения кальция на исследуемых электродах прослеживаются три участка протекания процесса, различающихся по виду кинетического контроля. Первый участок до 10 секунд соответствует процессу с диффузионным контролем, второй принадлежит области временного интервала от 10 до 60 секунд и третий, контролирующий рост формирующегося слоя сплава в глубине электрода — 600—10 800 с. Характер хода  $i, t$ -кривых, полученных на Cu- и Pb-электродах, согласуется с теорией процесса катодного внедрения [1],

указывает на то, что в заданных условиях эксперимента происходит накопление кальция в виде твердого раствора в основе медной и свинцовой матрицы, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа и согласуется с фазовыми диаграммами систем Cu—Ca, Pb—Ca [5].

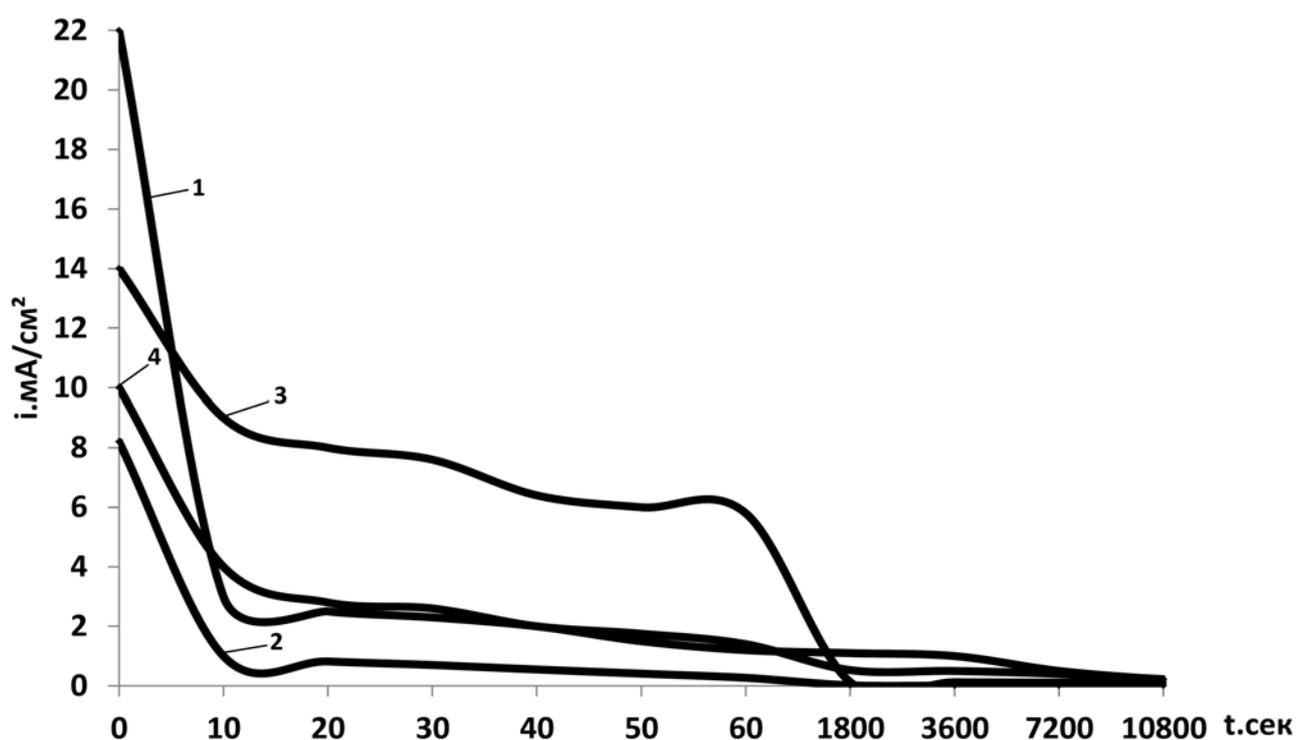
Значительное отклонение величины потенциала погружения медного и свинцового электродов

до процесса поляризации и после неё (табл. 1) так же указывает на изменения энергии поверхности Cu и Pb, связанные с внедрением кальция в структуру электродов согласно реакциям:



**Таблица 1.** Значения потенциалов погружения электродов до катодной поляризации и после поляризации  $E_{\text{кп}}$  (в течение 3 часов) в 0.1 моль/л растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ

Потенциал, В	Cu	Pb	CuBi	PbBi
$E_{\text{погруж.}}$	$-0.14 \pm 0.001$	$-0.32 \pm 0.001$	$-0.18 \pm 0.001$	$-0.30 \pm 0.001$
$E_{\text{кп. после кп}}$	-0.70	-0.64	-0.88	-0.76



**Рис. 1.** Потенциостатические кривые катодного электровыделения кальция на:

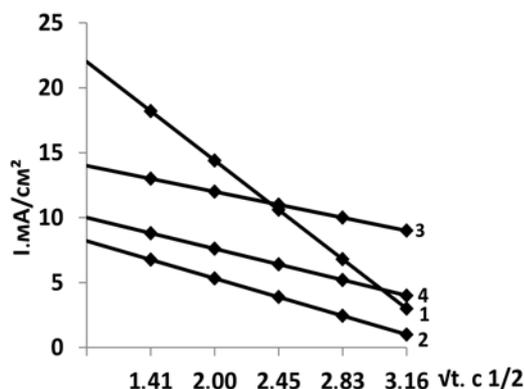
1 — Cu; 2 — Pb; 3 — CuBi; 4 — PbBi электродах из 0.1 моль/л раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ при потенциале -2.6 В в течение 3 часов

Согласно [1] начальные участки потенциостатических  $i, t$ -кривых (от 0 до 10 секунд) были перестроены в координатах  $i\sqrt{t}$  и  $i-1/\sqrt{t}$  (рис. 2, 3) для всех исследованных электродов, по которым определялись значения произведений  $C_{\text{Ca}}\sqrt{D_{\text{Ca}}}$  в соответствии с величинами констант внедрения  $k_b$  (табл. 2). Величины произведения концентрации  $C_{\text{Ca}}$  внедряющихся атомов кальция на их коэффи-

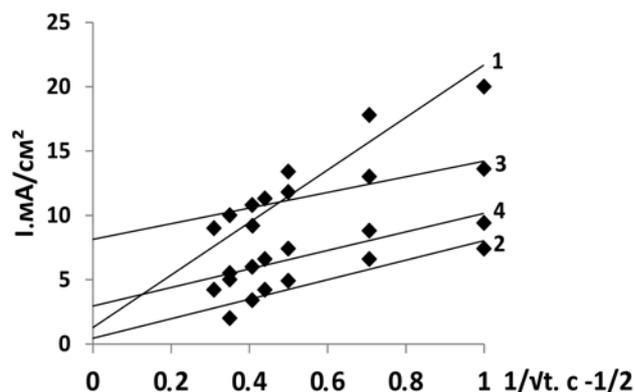
циент диффузии  $D_{\text{Ca}}$  в степени  $1/2$  рассчитывали согласно уравнению:

$$k_b = \Delta i / \Delta(1/t) = zF / \sqrt{\pi} \cdot C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} \quad (3)$$

где  $z$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — число Фарадея, Кл/моль;  $C_{\text{Ca}}$  — концентрация атомов кальция в структуре меди (дефектов), моль/см<sup>3</sup>;  $D_{\text{Ca}}$  — коэффициент диффузии атомов кальция в меди, см<sup>2</sup>/с.



**Рис. 2.** Зависимость  $i\sqrt{t}$  катодного электровыделения кальция на:  
1 — Cu; 2 — Pb; 3 — CuBi; 4 — PbBi электродах из 0.1 моль/л раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ при потенциале  $-2.6$  В в течение 3 часов



**Рис. 3.** Зависимость  $i/1/\sqrt{t}$  катодного электровыделения кальция на:  
1 — Cu; 2 — Pb; 3 — CuBi; 4 — PbBi электродах из 0.1 моль/л раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ при потенциале  $-2.6$  В в течение 3 часов

Анализ диффузионно-кинетических параметров процесса электровыделения кальция в структуре меди и свинца (табл. 2) указывает на то, что константа внедрения кальция в свинцовый электрод значительно превосходит эту же величину на медном электроде. Высокие значения величины константы внедрения  $k_b$  (табл. 2) и результаты

лазерного эмиссионного анализа (табл. 3) указывают на активное проникновение и продвижение кальция в структуре металлических электродов. Величина  $i(0)$  (табл. 2) является кинетической величиной и характеризует скорость стадии адсорбции катиона кальция на поверхности электрода.

**Таблица 2.** Диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения Ca в электроды из раствора соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в ДМФ концентрацией 0.1 моль/л при потенциале  $E = -2.6$  В и времени катодной поляризации (ткп) 3 часа

Раствор	Диффузионно-кинетические характеристики процесса	PbCa	CuCa	CuBiCa	PbBiCa
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$k_b, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot 10^{-3}$	9.70	4.70	24.70	11.17
	$C_{\text{Ca}} \sqrt{D_{\text{Ca}}} \cdot 10^{-3}, \text{моль} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1/2}$	0.0879	0.04262	0.2239	0.1012
	$i(0), \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	6.0	22.5	14.0	10.0

**Таблица 3.** Процентное содержание кальция в Cu, Pb, CuBi, PbBi электродах после их катодной обработки в 0.1 моль/л растворе  $\text{CaCl}_2$  в ДМФ при  $E_k = -2.6$  В в течение 3 часов

Глубина, мкм	145	185	210	230
Cu	11.20 ± 0.2	9.80 ± 0.2	8.30 ± 0.2	7.80 ± 0.2
Глубина, мкм	-	550	690	790
Pb	-	6.0 ± 0.2	3.8 ± 0.2	3.4 ± 0.2
Глубина, мкм	145	185	210	230
CuBi	18.60 ± 0.2	12.40 ± 0.2	10.10 ± 0.2	9.60 ± 0.2
PbBi	14.70 ± 0.2	10.20 ± 0.2	9.50 ± 0.2	8.40 ± 0.2

Известно [3], что при взаимодействии атомов легирующего металла ( $M_n$ ) с кристаллической решеткой металла основы размеры атомов ( $M_n$ ) оказывают влияние на степень искажения кристаллической решетки металла растворителя. Свинец по сравнению с медью обладает меньшей вязкостью [3] и механической прочностью, следовательно, деформация его кристаллической решетки происходит уже при незначительных нагрузках на его поверхность. Атомам кальция, имеющим радиус значительно больший, чем радиус атома свинца в его решетке [3], легче встраиваться и диффундировать вглубь свинцового электрода, чем медного, обладающего большей пластичностью и вязкостью, для деформации решетки которой требуются большие усилия. В исследуемом растворе соли кальция в структуре CuBi и PbBi электродов в результате катодной обработки возможно образование как твердых растворов, так и интерметаллических соединений (ИМС). Это согласуется с фазовыми диаграммами сплавов CuBi, PbBi [5] и подтверждено результатами рентгенофазового анализа в наших исследованиях. Смещение бестокового потенциала электродов в отрицательную сторону после поляризации так же указывает на значительные структурные изменения в поверхностных слоях CuBi и PbBi электродов, связанные с внедрением кальция согласно реакциям:



Величины бестоковых потенциалов исходных CuBi и PbBi электродов в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  составляют —  $(0.18 \pm 0.001)$  и —  $(0.30 \pm 0.001)$  (табл. 3). Значения потенциалов этих же электродов после их обработки в растворе  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  в 4—5 раз выше исходных, что говорит о существенных структурных изменениях не только в поверхностном слое металлической матрицы, но и в глубине электродов, что согласуется с результатами лазерного микронзондирования (табл. 3).

В работах Поповой С. С., Ольшанской Л. Н. и других авторов [6, 7] обнаружено, что введение третьего компонента — металла переходного ряда в структуру сплава LiAl существенным образом улучшает физико-механические свойства сплава: увеличивает его плотность, повышает модуль упругости, коэффициент использования лития при циклировании и, как следствие, повышается работоспособность и электрические характеристики ЛИТ. Ранее нами [8] лазерным микроспектральным

анализом было установлено проникновение висмута в медь на глубину 145 мкм до 51.2 ат. % и свинца на глубину 570 мкм до 8.4 ат. %. Рентгенофазовый анализ обнаружил [8] в структуре CuBi электрода в заданных условиях эксперимента помимо металлических фаз Cu и Bi сложные оксидные системы:  $\alpha$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Металлические фазы Cu и Pb, а также оксиды  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  присутствуют в структуре PbBi электрода. Согласно [3] энергия дефектов упаковки свинца больше ( $50 \text{ мДж/м}^2$ ), чем у меди ( $41 \text{ мДж/м}^2$ ) (величины указаны при комнатной температуре). Модифицирование меди и свинца висмутом способствует изменению энергии дефектов упаковки ( $\gamma$ ) формирующихся медно-висмутового и свинцово-висмутового сплавов. Наши исследования установили [9], что процентное содержание висмута в меди выше, чем в свинце. Можно предполагать, что подвижность висмута в медной матрице привела к таким изменениям структуры ее дефектов и дислокаций, которые поспособствовали созданию в объеме медно-висмутовой матрицы областей с повышенной скоростью диффузии кальция. Этим эффектом объясняются полученные нами в ходе исследований более высокие расчетные значения константы внедрения кальция на CuBi электроде по сравнению с PbBi (табл. 2).

## ВЫВОДЫ

Таким образом, результаты полученных исследований показали принципиальную возможность электрохимического модифицирования металлических медных, свинцовых электродов и катодно-синтезированных сплавов CuBi, PbBi кальцием из апротонного раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  по методу электрохимического катодного внедрения. Расчетные значения диффузионно-кинетических параметров процесса свидетельствуют о том, что коэффициент диффузии кальция в структуре свинцового электрода выше, чем медного. Высказано предположение об активном влиянии предварительно внедряющегося висмута в матрицу меди и свинца на кинетику последующего электровыделения кальция в структуре CuBi и PbBi электродов. Предположено, что в катодно-синтезируемых CuBi-электродах перераспределение дефектов структуры медной матрицы и возможное формирование дислокаций и дефектов, связанных с внедрением висмута, способствует созданию в объеме медно-висмутовой матрицы областей с повышенной скоростью диффузии кальция. На это указывают

полученные расчетные значения диффузионно-кинетических параметров процесса. Величина константы внедрения кальция в CuBi-электроде выше по сравнению с PbBi в исследованном растворе соли. Лазерный микроспектральный анализ установил проникновение кальция в медь на глубину 145 мкм до 11.2 ат. %, следы кальция в свинцовом электроде обнаружены на глубине 550 мкм до 6.0 ат. %. В CuBi и PbBi катодно-синтезированных сплавах кальций присутствует на глубине 145 мкм в процентном соотношении 18.6 и 14.7 соответственно. Рентгенофазовый анализ обнаружил в структуре медного и свинцового электродов твердые растворы CaCu, CaPb. В структуре CuBi электрода помимо металлических фаз Cu и Bi присутствуют сложные оксидные системы:  $\alpha$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , и соединения  $\text{CaBi}$  и  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$ . Металлические фазы Cu и Pb, оксиды  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и соединения  $\text{Ca}_2\text{Pb}$  были определены в структуре PbBi электрода.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И. // *Электрохимия*, 1972, т. VIII, вып. 7, с. 955—971.
2. Озерянская В. В., Гутерман В. Е., Григорьев В. П. // *Электрохимия*, 1999, т. 35, № 2, с. 278—283.
3. Новиков И. И. *Дефекты кристаллического строения металлов*. Москва, Металлургия, 1975, 208 с.
4. Немков С. А. // *ФМиМ*, 1965, т. 19, вып. 4, с. 550—568.
5. Морачевский А. Г., Вайсгант З. И., Бочагина Е. В. // *Журнал Прикладной химии*, 2000, т. 73, вып. 3, с. 372—377.
6. Лысенко О. Г., Попова С. С., Щербинина О. Н. // *Коррозия: материалы, защита*, 2010, № 5, с. 41—43.
7. Ольшанская Л. Н., Попова С. С., Закирова С. М. // *Электрохимия*, 2000, т. 36, № 8, с. 951—958.
8. Щербинина О. Н., Медведева Н. Г., Попова С. С. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, 2009, т. 52, вып. 7, с. 99—102.
9. Щербинина О. Н., Медведева Н. Г., Попова С. С. // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*, 2009, т. 52, вып. 4, № 4, с. 57—61.

## PECULIAR FEATURES OF ELECTRWINNING OF CALCIUM ON METALLIC ELECTRODES AND ELECTROCHEMICAL ALLOYS FROM APROTONIC NITRIC SOLUTION

© 2016 O. N. Shcherbinina, S. S. Popova, A. N. Murzagaliev

Gagarin State Technical University of Saratov, st. Politekhnikheskaia, 77, 413100 Saratov, Russia  
e-mail: schvabauer11@mail.ru

Received 10.11.2015

**Abstract.** The results of the research show the principal possibility of electrochemical modification of the surface of Cu and Pb metal electrodes and electrochemical alloys of CuBi, PbBi by calcium cations from aprotic solution  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  according to the method of electrochemical cathode intercalation. Values of diffusion-kinetic parameters of the process in the structure of the lead electrode greatly exceed the same parameters on the copper electrode, which shows that rates of the formation of compounds of calcium and lead dominate over those of calcium and copper. The prevalence of the rates of calcium intercalation has been observed on CuBi electrode as compared to PbBi. Laser microspectral analysis has proved that calcium intercalates into copper to depth of 145 mcm up to 11.2 % at, calcium traces in the lead electrode have been found at depth of 550 mcm up to 6 %. In electrochemical alloys of CuBi and PbBi calcium is present at depth of 145 mcm in the percentage of 18.6 and 14.7 respectively. X-ray analysis detected solid solutions of CaCu, CaPb in the structure of Cu and Pb electrodes. In the structure of CuBi electrode complex oxide systems  $\alpha$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}_3\text{Bi}_2$  are present in addition to Cu and Bi metallic phases. Cu and Bi metallic phases, oxides of  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  and compounds of  $\text{Ca}_2\text{Pb}$  were identified in the structure of PbBi-electrode.

Mechanism of forming calcium compounds in the structure of Cu, Pb electrodes and electrochemical alloys of CuBi, PbBi has been proposed.

**Keywords:** method of electrochemical cathode intercalation, solid solution, intermetallic compound, potential, diffusion.

REFERENCES

1. Kabanov B. N., Kiseleva I. G., Astakhov I. I. *Electrochemistry*, 1972, vol. VIII, iss. 7, pp. 955—971.
2. Ozeryanskaia V. V., Guterman V. E., Grigorev V. P. *Electrochemistry*, 1999, vol. 35, no. 2, pp. 278—283.
3. Novikov I. I. *Defects of crystalline composition of metals*. Moscow, Metallurgy Publ., 1975, p. 208.
4. Nemkov S. A. *PhMM*, 1965, vol. 19, iss.4, pp. 550—568.
5. Morachevskii A. G., Vaisgant Z. I., Bochagina E. V. *J. of Applied Chemistry*, 2000, vol. 73, iss. 3, pp. 372—377.
6. Lysenko O. G. Popova S. S., Shcherbinina O. N. *Corrosion: materials, protection*, 2000, no. 5, pp. 41—43.
7. Olshanskaia L. N., Popova S. S. Zakirova S. M. *Electrochemistry*, 2000, vol. 36, no. 8, pp. 951—958.
8. Shcherbinina O.N, Medvedeva N. G., Popova S. S. *News of Higher Schools. Chemistry and Chemical Technology*, 2009, vol. 52, iss. 7, pp. 99—102.
9. Shcherbinina O.N, Medvedeva N. G., Popova S. S. *News of Higher Schools. Chemistry and Chemical Technology*, 2009, vol. 52, iss. 4, no. 4, pp. 57—61.

---

*Щербинина Оксана Николаевна* — к. х. н., докторант кафедры «Химические технологии», Энгельсский Технологический институт (филиал) Саратовского Государственного технического университета; тел.: +7(987) 3860380, e-mail: schvabauer11@mail.ru

*Попова Светлана Степановна* — д. х. н., профессор кафедры «Химические технологии». Энгельсский Технологический институт (филиал) Саратовского Государственного технического университета; +7(8453) 792238, e-mail: tep@techn.sstu.ru

*Мурзагалиев Арман Навиллаевич* — аспирант кафедры «Химические технологии» Энгельсский Технологический институт (филиал) Саратовского Государственного технического университета; тел.: +7(937) 6369507, e-mail: tep@techn.sstu.ru

*Shcherbinina Oksana N.* — Cand. Sci. (Chem.), Doctoral Student of the Department of Chemical Technology of Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov; ph.: +7(987) 3860380, e-mail: schvabauer11@mail.ru

*Popova Svetlana S.* — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Chemical Technology of Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov; ph.: +7(8453) 792238, e-mail: tep@techn.sstu.ru

*Murzagaliev Arman N.* — postgraduate student of the Department of Chemical Technology of Engels Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov; ph.: +7(937) 6369507, e-mail: tep@techn.sstu.ru