

МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «УРАЛЬСКАЯ ГОРНАЯ ШКОЛА – РЕГИОНАМ»

23-24 апреля 2012 года

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.12:547.28

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ЭПР

МАЗУР А. И.¹, МЕНЬШИКОВ С. Ю.², ВАЖЕНИН В. А.³

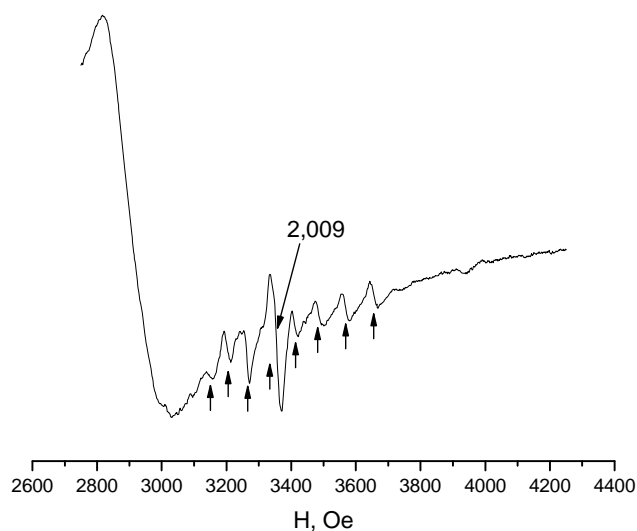
¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²Институт органического синтеза УрО РАН

³Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина

Для оценки содержания металлов в образцах в последние годы все большее значение приобретают инструментальные методы анализа, например, атомно-адсорбционная спектроскопия. Однако в ряде случаев применение данного метода осложнено необходимостью количественного перевода пробы в раствор. В этом отношении представляется привлекательным использование метода спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), при котором можно было бы попробовать порошкообразную пробу диспергировать в расплаве соли, объемный катион которой имеет органическую природу, а значительно меньший по размерам анион - неорганическую. В качестве такой соли в данной работе был использован ряд ионных жидкостей, в частности, тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), а в качестве модельного соединения ацетилацетонат ванадила (II). Ионные жидкости (ИЖ) - это специальный класс расплавов солей, которые являются жидкостями при температурах ниже 100 °С. Например, ионными жидкостями являются тетрабутилфосфониум хлорид (Т.пл – 80 °С) или смесь 1/1 = тетраэтиламмониум хлорид/хлорид меди (Т.пл – 25 °С). ЭПР смесей тетрабутиламмонийбромида и ацетилацетоната ванадила регистрировались при комнатной температуре и выше температуры плавления ТБАБ. Причем в расплаве соли, в отличие от механической смеси, появлялась сверхтонкая структура ванадила. Одно из перспективных направлений исследований заключается в планомерном использовании алкокси-алкил-аммониевых ионных жидкостей при комнатной температуре в противовес соединениям на основе имидазолия, так как синтезировать их можно из более доступного и дешевого сырья. Естественно, что данные о физико-химических свойствах этого класса соединений неизвестны к настоящему времени и метод ЭПР позволяет исследовать молекулярную динамику в таких ИЖ [2]. В статье китайских авторов ацетат метокси-пропил-аммония был впервые получен и использован в качестве катализатора реакций Анри и Кневенагеля [3]. Синтез данного соединения осуществлен путем взаимодействия метоксипропиламмония с двадцатипроцентным мольным избытком уксусной кислоты. После вакуумной отгонки избытка кислоты целевой продукт был без дополнительной очистки применен в вышеприведенных каталитических реакциях. Для доказательства строения указанного соединения был использован ЯМР-спектрометр с частотой 500 МГц. Приведенные значения химсдвигов этого соединения в ЯМР H1 (500 МГц, DMSO-d₆, TMS) давали три синглета, относящиеся, по-видимому, к двум метильным и одной аммонийной группировке, а

также три триплета, отнесенные, скорее всего, к трем метиленовым группировкам. Для того чтобы уточнить отнесение каждого из сигналов, нами наряду с ацетатом метоксипропиламмония был предпринят синтез еще одной ионной жидкости – трифторацетата метоксипропиламмония. Однако из-за того, что регистрация спектров ЯМР нами осуществлялась на спектрометре с частотой 400 МГц, полученные образцы требовали дополнительной очистки. Скорее всего, для этого может подойти перекристаллизация из подходящего растворителя при температурах ниже 0 °С. Однако влияние примесей в образцах полученных ионных жидкостей можно оценить и по сигналу ацетилацетоната ванадила (II) в этих ИЖ и сравнить полученные результаты с прежними данными параметров спектров ЭПР ацетилацетоната ванадила (II) в расплаве тетрабутиламмоний бромида. В ЭПР спектре ацетата метоксипропиламмония также можно было увидеть сверхтонкую структуру ванадила. Но есть и еще какие-то сигналы (например с $g=2.009$), которые, по-видимому, связаны с наличием неидентифицированных примесей. Причем присутствие этих же неидентифицированных примесей обнаружено и в ЭПР спектре ацетата метоксипропиламмония (см. рисунок).



ЭПР спектр ацетата метоксипропиламмония с комплексом VO^{2+} .

Таким образом, использование в качестве «зеленого» растворителя, либо дисперсионной среды расплавов солей органической природы позволяет получать дополнительную информацию как о качественном, так, в некоторой степени, и о количественном составе металлов в образце. При этом следует отметить, что ИЖ можно было бы попробовать применить и в порошкообразных пробах минералогического происхождения, не растворяя при этом образец полностью, так как регистрация спектра ЭПР может быть осуществлена и в виде суспензии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Dupont J., Flores F. R. Organometallic Chemistry in Ionic Liquids/ Comprehensive/ Organometallic Chemistry III. Vol.1. Fundamentals. 2007. P. 847-882.
2. Kokorin A. I., Chumakova N. A., Pergushov V. I. et al // Abstract of VIII-th Intern. conference on mechanisms of catalytic reactions. Novosibirsk, 2009. V.2. P. 166.
3. В.-Цз.Ван В.-П.Чен, Л.-Л.Шао, К.-Х. Лю, Цз.-Г.Ян // Кинетика и катализ, 2009. Т. 50. N 2. С. 199-204.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ТИТАНА

ТЕПЛИНСКАЯ А. А.¹, ЛОГИНОВ Н. А.², ПОТАПОВ А. М.^{1,2}

¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Титан обладает исключительно высоким сопротивлением коррозии. Поэтому он прекрасный материал для изготовления химической аппаратуры. Одним из двух его наиболее ценных свойств является высокая жаростойкость, как самого титана, так и его сплавов с алюминием и другими металлами. Причем это не просто жаростойкость, а именно жаропрочность - способность сохранять высокие механические свойства при высоких температурах. Вследствие этого сплавы титана являются весьма ценными материалами для самолето- и ракетостроения [1-8]. Несмотря на то, что титан и его сплавы довольно дороги, его применение в химическом машиностроении вполне оправдывается, так как окупается продолжительностью службы изготовленного из него оборудования. Многие области техники уже не могут обходиться без титана.

Вторым наиболее ценным свойством титана является его низкая плотность при высокой прочности. Титан (плотность $\rho(\text{Ti}) = 4,5 \text{ г/см}^3$) тяжелее алюминия ($\rho(\text{Al}) = 2.7 \text{ г/см}^3$) в 1,67 раза, но в три раза прочнее его. Это открывает перспективы применения титана в различных областях машиностроения. Достаточно указать, что использование деталей из титана и его сплавов в двигателях внутреннего сгорания позволяет снизить массу этих двигателей примерно на 30 %.

Титановые порошки находят как самостоятельное применение, так и как исходный материал в порошковой металлургии. Одним из способов их получения является электролиз расплавленных солей. Исходный газообразный TiCl_4 растворяют в эквимольной смеси $\text{NaCl} - \text{KCl}$, в который для повышения растворимости добавляют фторид натрия. Растворимость TiCl_4 в этой смеси составляет 4-6 вес.%, в зависимости от температуры.

При контакте металлического титана с TiCl_4 протекают следующие реакции:



По-видимому, так же протекает реакция:



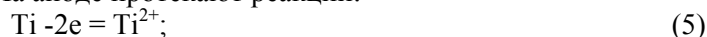
Содержание монохлорида титана возрастает с температурой, но, тем не менее, он остается чрезвычайно нестойким соединением.

Для получения титановых порошков используют два основных способа:

- 1) электролиз расплавов, насыщенных TiCl_4 , с применением графитовых анодов;
- 2) электролиз расплавов, содержащих низшие хлориды титана, с расходуемым анодом.

В первом случае на катоде происходит восстановление TiCl_4 до TiCl_3 и TiCl_2 и восстановление ионов Ti^{3+} и Ti^{2+} до металла. На аноде выделяется газообразный хлор. Найдено, что оптимальный состав электролита 50% $\text{NaCl} + 30\%\text{KCl} + 10\%\text{NaF}$, остальное хлориды титана. Оптимальная температура 680 - 700 °C, а анодная плотность тока около 800 mA/см^2 . При этом достигается выход по току ~ 70 %.

Второй способ фактически является процессом рафинирования титана. Для него используют разнообразные отходы титанового производства - стружку, некондиционную губку, отходы литья и пр. Рафинирование ведут в герметически закрытых электролизерах в атмосфере аргона. Титан помещают в сетчатые стальные корзины, которые служат анодом. Катоды также изготавливают из стали. На аноде протекают реакции:



На катоде протекают те же реакции в обратном порядке.

Любопытной особенностью этого процесса является то, что количество растворяющегося на аноде титана не совпадает с количеством выделившегося на катоде. Это связано с протеканием реакции диспропорционирования:



Летучий тетрахлорид титана уходит из расплава и его убыль приходится восполнять. Опти-мальная концентрация TiCl_3 в расплаве 4-5 вес.%, анодная плотность тока 100-300 мА/см², катодная 1.8-3 А/см², температура 800 °С. Выход по току около 80 %. Размеры получаемых порошков можно регулировать плотностью тока и температурой. Размеры увеличиваются с понижением плотности тока и повышением температуры. Процесс обеспечивает очистку от ряда примесей, таких как железо, кремний, кислород, водород, азот. Степень очистки также можно регулировать вышеуказанными параметрами.

В таблице приведены основные характеристики ряда товарных титановых порошков.

Основные характеристики товарных порошков

Марка порошка	Гранулометрический состав, мм	Содержание примесей, вес. %, не более						Твердость по Бринеллю
		Fe	Cl	N	O	C	Si	
ПТЭЧ	-0,5 +0,18	0,02	0,04	0,02	0,04	0,02	0,01	80
ПТЭК-1	-5 +0,63	0,06	0,06	0,03	0,06	0,02	0,02	120
ПТЭК-2	-5 +0,63	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02	155
ПТЭМ-1	-0,18	0,08	0,06	0,03	Не опред.	0,03	0,04	Не опред.
ПТЭМ-2	-0,18	0,20	0,015	0,05	Не опред.	0,03	0,04	Не опред.
ПТЭС-0	-0,63 +0,18	0,04	0,05	0,03	0,05	0,01	0,01	-
ПТЭС-1	-0,63 +0,18	0,06	0,03	0,03	0,06	0,02	0,02	120
ПТЭС-2	-0,63 +0,18	0,10	0,08	0,04	0,08	0,02	0,02	155
ТПШ-1	-	1,8	0,3	0,3	Не опред.	Не опред.	Не опред.	-
ТПШ-2	-	1,8	0,3	0,3	Не опред.	Не опред.	Не опред.	-
ТПШ-3	-	0,4	0,1	0,008	Не опред.	Не опред.	Не опред.	-

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Глинка Н. Л. Общая химия Л.: Химия, 1981. 720 с.
2. Нениеску К. Общая химия. М.: Мир, 1968. 816 с.
3. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа. 743 с.
4. Жилиев В. А., Штин А. П. Взаимодействие карбонитридов, оксикарбидов и оксинитридов титана с концентрированными минеральными кислотами // Ж. неорг. хим. (2003) 48. № 86. С. 1402.
5. Ленидов И. А., Переляева Л. А. и др. Исследование разупорядочения шпинелей $\text{Li}_{2x}\text{Zn}_{23x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ ($x = 0,33; 0,5$) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света: Корреляция с ионной проводимостью // Ж. неорг. хим. (2003) 48. № 11. С. 1841.
6. Годнева М. М., Мотов Д. Л. Химия подгруппы титана. Л.: Наука, 1980. 175 с.
7. Сергеев В. В., Галицкий Н. В. [и др.]. Металлургия титана. М.: Металлургия, 1971. 320 с.
8. Титан и его сплавы в химическом машиностроении. Под ред. Галицкого Б. А. М.: Машиностроение, 1968. 340 с.

ВЛИЯНИЕ НАПРАВЛЕННОГО ТЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМОГО МЕТАЛЛА

АПАКАШЕВ Р. А., АХМАДИНУРОВА А. Р., РЫКОВА В. А., БЕЛИКЕЕВА А. Н.
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Широко распространены способы получения слитков, основанные на различных физико-химических воздействиях на металлический расплав, повышающих качество слитка за счет формирования в нем более однородной и мелкозернистой структуры. С другой стороны, результаты работы [1] свидетельствуют, что предшествующая кристаллизации потоковая обработка расплавленных металлов может приводить к возникновению полосчатых структур, отчетливо наблюдаемых в закристаллизовавшемся слитке.

Для выяснения причин возникновения полосчатости металлических кристаллов в работе [1] проведено исследование влияния «потоковой» обработки перегретого расплава на данное явление. Обработка заключалась в отборе пробы жидкого, нагретого выше температуры плавления на 70-100 К металла в кварцевую или алундовую трубку длиной 30-40 см и диаметром 0,3-0,6 см, с последующей кристаллизацией охлаждением на воздухе. Условия эксперимента были таковы, что исключали преимущественное влияние поверхностных сил при кристаллизации, а также ориентирующее влияние подложки. С помощью растровой электронной микроскопии было показано [1], что металл (медь, никель, алюминий) после подобной обработки состоит из отдельных зерен, имеющих полосчатую фрагментацию, направленную как радиально к центру, так и по касательной. Важно, что, если расплавленный металл 5-7 раз втянуть в трубку и оставить для затвердевания в тигле, то характер полосчатости не изменяется. Автор [1] отмечает, что металл, изготовленный в виде стержня и вставленный в трубку, где он плавится и затем вновь кристаллизуется, полосчатости не имеет.

Полученные в работе [1] результаты свидетельствуют, что направленное течение металлического расплава может приводить к возникновению полосчатых структур, отчетливо наблюдаемых в закристаллизовавшемся слитке. Появление структуры подобного характера может быть связано либо с прямым частичным наследованием структуры жидкого металла, либо с релаксационными процессами в твердом состоянии.

Примером влияния «механической предыстории» жидкости на характер образующихся в ней кристаллов служат результаты работы [2]. В данной работе изучалось явление двойникования кристаллов гипса. Постановка соответствующих экспериментов выполнялась в несколько этапов. На первом из них смешивание растворов реагирующих компонентов проводили в стеклянном стакане с помощью тefлоновой мешалки. На одном же из последующих этапов заливку готового раствора реагентов в кристаллизатор осуществляли с помощью трубки - сифона. Заранее было установлено, что зарождение кристаллов происходит как во время смешивания (менее 5 %), так и в кювете в первые 1-3 минуты после слива (более 95 %).

В результате проведенных экспериментов авторы [2] обнаружили определенную закономерность. Выяснилось, что механическое воздействие на раствор реагентов путем пропускания его через сифон до начала массовой кристаллизации оказывает влияние на облик кристаллов, образующихся в растворе. Пропускание раствора реагентов через сифон вызывает массовое двойникование кристаллов.

При развитии кристаллизационных процессов в силикатных стеклах часто образуются характерные сферолитовые агрегаты, состоящие из множества расходящихся иглообразных кристаллов. С целью измерения скорости этих процессов Тамман использовал капиллярные трубки, заполняя их силикатным расплавом [3]. Было обнаружено, что в капилляре вырастают кристаллиты иного типа, имеющие отчетливо выраженный волокнистый вид. При параллельном наблюдении кристаллизации тех же расплавов в «свободном» пространстве вместо подобных кристаллических волокон образовывались сферолиты. Тамман пришел к

выводу, что причиной образования волокнистых кристаллов является стесненность пространства, в котором находится кристаллизующийся расплав.

Как известно, зерна металла в твердом состоянии деформируются, вытягиваются при механической обработке слитка. Это приводит к образованию текстуры и обычно дает улучшение эксплуатационных свойств металла. Критическим пунктом, подвергнутому экспериментальной проверке в настоящей работе явился вопрос о том, можно ли изменять форму и размеры зерен по определенным осям, получать текстуру твердого металла, менять его физические свойства путем обработки не в твердом, а в расплавленном состоянии, с ничтожными энергетическими затратами на деформацию?

Принимая во внимание отмеченные выше данные [1-3], в настоящей работе были проведены эксперименты с целью изучения влияния потоковой обработки расплавленного алюминия на физические свойства образующегося при последующей кристаллизации слитка, в частности - на его твердость и истираемость.

Методика экспериментов заключалась в следующем. Алюминий плавил в алундовых тиглях в печи сопротивления с графитовым нагревателем. Перегрев выше температуры плавления не превышал 100 К. Потоковую обработку проводили, пропуская расплав через капиллярные трубки круглого сечения. Для этого в отверстие в дне тигля с помощью огнеупорной замазки крепили связку из кварцевых трубок с внутренним диаметром 2,9 мм и длиной 90 мм каждая. По мере плавления жидкий металл стекал через трубки в другой, менее нагретый тигель и кристаллизовался. Затем затвердевший металл вновь нагревали до плавления и, во избежание образования усадочных раковин охлаждали в рабочей зоне печи со скоростью 0,2 - 0,3 К/с. Для последующих сравнительных испытаний в аналогичном температурном режиме также проводили контрольное плавление и кристаллизацию исследуемого металла, минуя стадию направленного течения в жидком состоянии.

Для контроля химического состава металла проводили спектральный химический анализ проб полученных слитков. При этом было установлено, что материал применявшихся трубок и тиглей в металлических расплавах за время контакта не растворяется.

Истираемость алюминия изучали по сравнительной методике. Для этого определяли убыль массы образцов после цикла трения в идентичных условиях. Опыты проводили на установке по изучению фрикционных свойств горных пород и минералов. Расчетная относительная погрешность определения истираемости составила 6 %.

Измерения твердости металла проводили методом Бринелля на приборе ТШ-2М. На каждой из двух горизонтальных поверхностей образца получали по одному отпечатку шарика. Диаметр отпечатка измеряли с помощью микроскопа, имевшего цену деления измерительной шкалы 0,05 мм. По диаметру отпечатка (d), известной нагрузке (P) и диаметру шарика (D) рассчитывали число твердости металла по Бринеллю ($HВ$). Расчетная погрешность по результатам измерений твердости образцовой меры составила 2 %.

В результате проведенных в настоящей работе экспериментов установлено влияние потоковой обработки расплавленного алюминия на твердость и истираемость образующегося при последующей кристаллизации слитка. Образцы алюминия, испытавшего направленное течение в расплавленном состоянии, имеют повышенную на 7-10 % твердость и меньшую на 10-11 % истираемость. Причем, с наибольшей вероятностью, наблюдаемое изменение свойств металла обусловлено, в первую очередь, особенностями его структуры, формирующейся при направленном течении в расплавленном состоянии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Майборода В. П. Влияние потоковой обработки расплава на структуру алюминия, никеля и меди // Расплавы. 1991. № 3. С. 115-117.
2. Нардов А. А., Руссо Г. В., Петров Т. Г. Влияние механической предыстории раствора на двойникование кристаллов гипса // Кристаллография и кристаллохимия. Вып. 5. Л.: ЛГУ. 1985. С. 85-90.
3. Эйтель Б. Физическая химия силикатов. М.: Иностранная литература. 1962. 1055 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА ФОТОУПРУГОСТИ В ОДНОРОДНОЙ ЖИДКОЙ СРЕДЕ

РУЦКАЯ Д. Р., АПАКАШЕВ Р. А., ШАГИАХМЕТОВА Э. Н., УСОВА Н. С.
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Вязкое течение жидкости – процесс, развивающийся при действии внешнего поля напряжения сдвига. Характерным свойством жидкостей является та легкость, с которой их можно деформировать. Любое твердое тело имеет определенную форму, и она может изменяться только при изменении внешних условий. В противоположность этому обычно считается, что любая часть жидкости не имеет какой-либо предпочтительной формы, и различные элементы однородной жидкости без труда можно перемещать, не нарушая ее макроскопических свойств; вязкое течение не меняет свойств жидкости, так как оно однородное, как и в газе, с практически одинаковым движением частиц во всех удаленных от стенок сосуда микрообъемах [1, 2].

Однако отмеченные выше представления в большей мере справедливы лишь для модельных систем в состоянии простой жидкости, характеризующейся дрейфовым движением частиц. Результаты экспериментальных исследований реальных жидких систем свидетельствуют о замедленной структурной релаксации и о возможности изменений структуры, индуцированных течением [2-5].

Известно [5,6], что диэлектрическая проницаемость конденсированной среды является макроскопической характеристикой ее молекулярной структуры. Вследствие этого, если среда обладает упорядоченной структурой, изменение последней при воздействии механической нагрузки должно проявляться через изменение (по крайней мере, локальное) диэлектрической проницаемости ϵ . Поскольку показатель преломления света в прозрачной среде связан с диэлектрической проницаемостью выражением $n = \epsilon^{1/2}$, то упругие деформации через изменение тензора ϵ_{ik} должны оказывать влияние на оптические свойства структурированных прозрачных сред: в результате деформирования оптически изотропное тело становится анизотропным. На использовании этого эффекта основан метод фотоупругости, который нашел широкое применение при исследовании характера распределения упругих напряжений в деформируемом прозрачном твердом теле. Наряду с этим оптическая анизотропия возникает и в движущихся жидких средах - суспензиях и коллоидных растворах с несферическими по форме частицами, если поток среды обладает градиентом скорости. Такое явление называется динамооптическим эффектом, или эффектом Максвелла.

Возникает вопрос, обладают ли динамооптическим эффектом гомогенные жидкости. Ответ на этот вопрос позволяет получить важную информацию о структурных особенностях жидких сред и соответственно, о механизме процессов переноса в них. Действительно, если исследуемая жидкость имеет элементы упорядоченности структуры, то ее диэлектрическая проницаемость изменится при макроскопическом сдвиговом деформировании, а следовательно, изменится в зоне деформирования и значение показателя преломления n .

Если прозрачная жидкость, например, высокотемпературный силикатный расплав или глицерин комнатной температуры, течет, происходящий процесс переноса вызывает появление в объеме жидкой системы локальных областей оптической неоднородности в виде полос скольжения или линий сдвига, напоминающих текстуру деформированного кристалла [7]. В процессе экспериментальных исследований оптических свойств жидкостей, испытывавших течение, нами реализована оригинальная установка, позволяющая визуализировать локальные области оптической неоднородности светопропускающих жидких систем в широком интервале температур. Действие установки основано на принципе формирования теневого изображения образца [6, 7].

Отметим, что выявляемые с помощью установки полосы скольжения для высоко- и низкотемпературных расплавов визуально практически подобны. Поэтому для снижения трудоемкости при обработке методики исследований и при самих исследованиях в качестве

модельной жидкости в настоящей работе изучался глицерин комнатной температуры. Выбор глицерина обусловлен тем, что данная жидкость имеет низкое светопоглощение в видимой части спектра и, кроме этого, является стеклующейся. Малое светопоглощение позволяет получить контрастное теневое изображение, а отсутствие кристаллизации допускает исследования в широкой области значений вязкости.

Анализ теневого изображения позволяет сделать следующие выводы. В градиентном потоке образуются зоны с высоким уровнем оптической анизотропии. При этом визуальное исчезновение полос скольжения при $T = 21^\circ \text{C}$ происходит через 40 – 50 минут. Из результатов проведенных многочисленных экспериментов следует, что при течении однородной жидкости происходит образование областей оптической неоднородности, т. е. проявляется динамооптический эффект.

Поскольку ε является макроскопической характеристикой молекулярной структуры среды, то можно считать, что в зонах, где под действием сдвигового течения возникает оптическая неоднородность, а следовательно, в соответствии с $n = \varepsilon^{1/2}$ и неоднородность поля диэлектрической проницаемости, в гомогенной жидкой среде происходит изменение структуры. Вероятно, гомогенные жидкости в состоянии покоя обладают упорядоченной структурой, которая затем нарушается в поле градиентного течения.

Образование следов скольжения в первоначально изотропной жидкой системе свидетельствует о визуальном проявлении вариаций коэффициента преломления, обусловленных механическим воздействием на жидкость. Время релаксации полос скольжения намного превышает теоретическую величину. Появление аналогичных по внешнему виду полос скольжения в оптических кристаллах связано с механизмом сдвиговой пластической деформации, заключающейся в упорядоченном смещении отдельных частей кристалла под действием внешних сил [7].

Одной из причин образования областей оптической неоднородности в жидких системах может быть дополнительное структурирование, возникающее под влиянием приложенного напряжения сдвига. Для высокотемпературных силикатных расплавов, являющихся полимерно-ионными системами, в потоке известно наличие анизотропии электропроводности [8]. Выполненные в настоящей работе исследования жидких систем методом формирования теневого изображения образца свидетельствуют, что при существенном охлаждении стеклующейся жидкости происходит «замораживание» полос скольжения. Более того, полосы скольжения не только сохраняются при стекловании и различимы в твердом состоянии, но и некоторое время видны при обратном плавлении.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крокстон К. А. Физика жидкого состояния: статистическое введение: пер. с англ. М.: Мир, 1978. 400 с.
2. Павлов В. В. О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1997. 392 с.
3. Денисов В. М., Белоусова Н. В., Истомина С. А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 498 с.
4. Сотников А. И., Ватолин Н. А., Калачева О. В. Исследование релаксации структуры боросиликатного расплава потенциометрическим методом // Расплавы, 1998. № 2. С. 16-20.
5. Говарикер В. Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры: пер. с англ. М.: Наука, 1990. 395 с.
6. Оптические методы исследования потоков: тез. докл. I Всесоюз. семинара. Новосибирск: ИТФ, 1989. 330 с.
7. Меланхолии Н. М. Методы исследования оптических свойств кристаллов. М.: Наука, 1970. 156 с.
8. Лепинских Б. М., Есин О. А., Мусихин В. И. Анизотропия электропроводности в струе силиката натрия // Журнал физ. химии, 1958, 32. № 8. С. 1874-1877.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$

СОСНИН Д. А.¹, ЧУПАХИНА Т. И.^{1,2}, МЕЛКОЗЕРОВА М. А.², ГЫРДАСОВА О. И.²

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

La_2NiO_4 и твердые растворы на его основе интенсивно исследуются, начиная с 1970-х гг, когда открытие двумерного антиферромагнитного упорядочения в K_2NiF_4 инициировало исследования магнитных свойств оксидов с аналогичной кристаллической структурой. В оксиде La_2NiO_4 , в центрах октаэдров слои которых расположены магнитный катион никеля, чередуется со слоем La-O, имеющим структуру каменной соли. Дальнейшие исследования показали, что помимо антиферромагнитного упорядочения дальнего порядка, никелат лантана обладает термической устойчивостью вплоть до 1300 °С. Параметры проводимости оксида не исключают его применение в качестве катодных материалов для электрохимических устройств; к тому же, при 650 К в нем наблюдается переход металл - изолятор. Особенности слоистой структуры La_2NiO_4 лежат в основе еще одного уникального эффекта, обнаруженного в твердом растворе на его основе – монокристаллический образец состава $\text{La}_{15/8}\text{Sr}_{1/8}\text{NiO}_4$ имеет гигантское значение устойчивой в широком диапазоне частот диэлектрической проницаемости $\epsilon \sim 10^6$. Частотно-независимый характер ϵ является ключевым моментом наблюдаемого эффекта, поскольку материалы с такими характеристиками необходимы для миниатюризации устройств терагерцовой электроники. Таким образом, исследование никелата лантана и твердых растворов на его основе продолжает оставаться актуальной задачей.

Синтез $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ осуществляемый по стандартной керамической технологии требует длительного времени и многократной гомогенизации исходных реагентов. Известно также, что твердые растворы на основе La_2NiO_4 устойчивы до 1300 °С, в связи с чем, ускорение реакции за счет более высоких температур не представляется возможным. Однофазный продукт получают при условии использования предварительной механической активации исходной смеси. Из альтернативных методов синтеза твердооксидных соединений следует выделить золь-гель метод, базирующийся на термоллизе компактных смесей карбоксилатов металлов (чаще всего цитратов) и метод СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) в основе которого лежит реакция взаимодействия в системе окислитель (смесь нитратов металлов) – горючее вещество (глицин, мочевины, целлюлоза). В настоящей работе описываются результаты синтеза твердых растворов $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ с различными органическими добавками**.

В качестве исходных реагентов использовали растворенные в дистиллированной воде $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и NiO. Последний растворяли в разбавленной азотной кислоте; оба раствора смешивали, добавляли 1,25-кратный избыток цитрата аммония (добавка 1), либо винной кислоты (добавка 2), либо этиленгликоль в стехиометрическом по отношению к металлам (добавка 3). Полученные растворы нагревали при температуре 200 °С до выпаривания воды и образования геля. В процессе следующей стадии эксперимента гель высушивали при 100 – 200 °С до начала СВС – процесса. Тонкодисперсный продукт, полученный после сгорания органической составляющей, выдерживали 4 часа при 700 °С, затем прессовали в таблетки и прокаливали при 1100 °С. Процесс фазообразования контролировали методами электронной микроскопии, спектроскопии ИК и рентгенофазовым анализом.

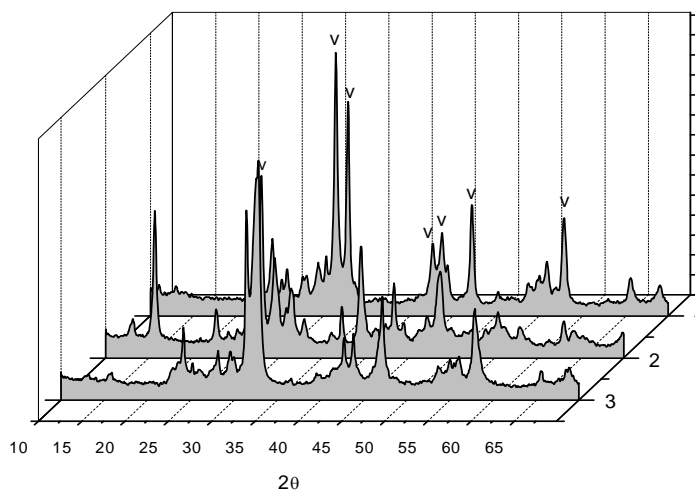
Методами РФА, РЭМ и ИК-спектроскопии исследовали образцы прекурсоров, полученных при прокаливании продуктов СВС-процесса при 700 °С. На ИК-спектрах всех продуктов присутствуют полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний групп CO_3^{2-} , что свидетельствует о неполном сгорании органических добавок, инициирующих

* Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al // Appl. Phys.Lett. 2009. V. 94. 122903.

** Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 12-У-3-1016.

СВС-процесс. На спектре прекурсора с добавкой 2 обнаружены также полосы, соответствующие колебаниям ОН- групп и ОН-групп, связанных с металлом. По-видимому, температура 700 °С недостаточна для полного разложения комплексов, которые образуют с винной кислотой входящие в состав образцов металлы. ИК-спектры образцов прекурсоров с добавками 1 и 3 свидетельствуют о разложении карбоксилатных комплексов, но не полном сгорании органических реагентов.

РЭМ снимки образцов, демонстрирующие структуру прекурсоров $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$, полученных с органическими добавками 1,2 и 3, показывают, что продукты СВС - процесса имеют нанодисперсную структуру агрегатов, но различную морфологию. Наименьший размер частиц имеет нанодисперсный порошок, полученный при использовании в качестве органической добавки цитрата аммония. В результате синтеза, проведенного с этиленгликолем, также образуется нанодисперсный порошок, но частицы агрегированы в более крупные образования. Прекурсор, полученный при использовании добавки 2, состоит из вытянутых частиц, которые, по-видимому, не являются оксидными соединениями, а в соответствии с данными ИК-спектроскопии представляют собой неразложившиеся карбоксилатные комплексы, что подтверждается данными рентгенофазового анализа, приведенными на рисунке.



Дифрактограммы прекурсоров $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$, полученных при 700 °С с органическими добавками 1, 2 и 3

Дифрактограммы прекурсоров свидетельствуют о неоднородности полученных продуктов и приводят к выводу о недостаточности температуры 700 °С и времени отжига 4 ч для завершения процесса. Тем не менее, следует отметить наличие в образце с добавкой 1 практически сформированной структуры типа K_2NiF_4 , в которой кристаллизуются твердые растворы $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (на рисунке (1) отмечены основные рефлексы этой фазы). В образце с добавкой 3 по положению основных пиков можно судить о начале формирования кристаллической структуры; дифрактограмма прекурсора, полученного с добавкой 2, полностью подтверждает предположение об устойчивости карбоксилатных (в данном случае тартратных) комплексов.

Обработка экспериментальной дифрактограммы $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$ по методу Ритвелда в программной среде Fullprof свидетельствует об однофазности образца и его полностью сформированной кристаллической структуре. Рентгенограмма проиндексирована на основе пространственной группы $I4/mmm$, к которой принадлежит структура исследуемых нами объектов.

Таким образом, в работе показано, что процесс фазообразования твердых растворов $\text{La}_{1,875}\text{Sr}_{0,125}\text{NiO}_4$ в значительной степени зависит от размера частиц, в состав которых входят соответствующие катионы металлов. Прекурсор с наименьшими частицами, полученный с цитратом аммония (добавка 1) при 700 °С позволяет формировать кристаллическую структуру типа K_2NiF_4 при более низких температурах. Керамика на основе K_2NiF_4 получена при 1000 °С, газоплотные образцы – при 1200 °С.

ПРЕИМУЩЕСТВА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ ПРОДУВКИ ТОПЛИВА И РУДНОЙ КОМПОНЕНТЫ

ПАВЛОВ В. В., БАБЕНКО Д. Ф., АПИНЯН К. А., ШЕПЕЛЬ В. Н.
ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Если рассматривать получение металла из руды с позиций физико-химической оптимизации процессов, то выявляется ряд недостатков или «несообразностей», которые вносятся древними традициями металлургии. Эти «несообразности» обусловлены смешиванием кусков руды и топлива при избытке топлива. Недостатки можно устранить, если перейти от совместной продувки топлива и рудной компоненты к последовательной продувке, когда газы дутья проходят сначала зону топлива, а затем рудную зону. Подобную продувку практиковали еще в средневековом каталонском процессе получения железа, где топливо и руда загружались раздельно. Подобную последовательную продувку можно организовать также за счет того, что в шахтную печь загружать сверху лишь окатыши, а все топливо вводить вдуванием угольной пыли.

Первым недостатком доменной плавки можно считать тот факт, что топливо удается сжечь в основном лишь по первой стадии горения, до СО, как в газогенераторе. Газы до конца своего пути, до колошника, контактируют с кусками топлива, атмосфера всюду восстановительная. Углерод, будучи всюду в избытке, окисляется преимущественно до СО, а не до СО₂. Но теплота горения углерода по первой стадии, до СО ($\Delta H_{298} = 110$ кДж/моль) в 3,56 раза меньше теплоты полного горения до СО₂ ($\Delta H_{298} = 395$ кДж/моль). На первой стадии горения углерода выделяется лишь 28 % тепла (110/395).

Еще меньше доля первой стадии для углеводородной части топлива. Чистый водород здесь (в присутствии углерода) практически вообще не горит. Если углерод выделяет на первой стадии горения (при избытке С) 28 % тепла, водород вообще не горит, то углеводороды занимают в этом отношении обычно промежуточное положение между углеродом и водородом и дают на первой стадии от нуля до 28 % общего тепловыделения. Для природного газа, то есть метана СН₄, теплота горения на первой стадии (или теплота «конвертирования» газа, окисления до СО и Н₂) составляет всего 4 % теплоты полного горения. Горение метана на первой стадии идет трудно, медленно, и в агрегатах «Мидрекс» этот процесс удается провести лишь с помощью дорогого узла с катализаторами реакции. Остальные 96 % тепла в принципе можно получить при дожигании газов, на второй стадии горения, если удастся дожигать газы в окислительной зоне. Поэтому вдувание в доменную печь природного газа, который состоит в основном из СН₄, приводит обычно к охлаждению горна и разогреву шахты печи, где происходит некоторое частичное горение по второй стадии.

Хотя в доменной печи реализуется некоторая доля полного сжигания, колошниковые газы содержат небольшие количества СО₂ и Н₂О, но получаемое тепло обычно оказывается все же меньше половины возможного. Если, например, колошниковые газы содержат 30 % СО и 10 % СО₂, соотношение (%СО / %СО₂) составляет 3:1, то получаемое тепло горения углерода в 2,2 раза меньше возможного. По данным [1, 2] о соотношении СО и СО₂ в колошниковых газах доля получаемого полного тепла горения а, которое дает печи горение углерода, получается от 36 до 57 % (расчет а наш).

Если мы перейдем к раздельной продувке топлива и окатышей, то на второй части пути печные газы будут двигаться уже в слое одних лишь железорудных окатышей, не контактируют с кусками топлива, и, следовательно, эти газы можно дожечь практически полностью подачей дополнительного дутья. Мы получим в 2-3 раза большую теплоту сгорания топлива. Некоторые руды, особенно гематитовые, сами способны при достаточно высокой температуре окислять отходящие газы практически полностью до СО₂, если они не смешаны с кусками топлива.

Расчетный расход углерода на получение тонны металла получается равным 600 кг/т при горении до СО, и 200 кг/т при полном горении до СО₂. Расчетный расход топлива

изменяется втрое: от 200 до 600 кг/т в зависимости от полноты этого дожигания. Примерно в три раза изменяется и производительность печи при той же газопроницаемости.

Правда, к этим значениям нужно прибавить еще расход топлива на отопление рекуператора (75 кг/т углерода или условного топлива). Если на заводе избыток доменного и коксового газа, то задача отопления рекуператоров решается просто. Расходы на отопление рекуператоров часто даже не упоминаются в калькуляциях себестоимости чугуна.

В доменной печи горение топлива и восстановление окислов железа протекают совместно, хотя для металлизации нужна восстановительная атмосфера (избыток топлива), а для полного сжигания топлива требуется сильно-окислительная атмосфера, избыток кислорода дутья. При последовательной продувке разделены зоны горения топлива и восстановления окислов, зоны окислительной и восстановительной атмосферы, и легче создать оптимальные условия для каждого процесса.

Отметим, что данный недостаток домны (невозможность полного сжигания топлива и соответствующие потери «химического» тепла) часто остается не вполне осознанным, хотя о соотношении прямого и косвенного восстановления написано очень много. Нам не встречалась в литературе четкая констатация того факта, что тепло горения в печи в 2-3 раза меньше тепла полного горения, и это тепло примерно в 10 раз дороже, чем в паровом котле или в хорошей угольной топке.

В доменной печи приходится применять дорогой кокс, а не уголь, из-за того, что здесь требуется организовать горение кусков топлива, смешанных с кусками рудной компоненты. Кокс в 2-6 раз дороже угля. Эти два порока вместе делают тепло горения топлива в доменной печи примерно в 10 раз дороже (так как $(2-3) \cdot (2-6) = 10$) по сравнению с хорошей угольной топкой или паровым котлом, то есть по сравнению с такими агрегатами, где, во-первых, топливо сгорает практически полностью (до CO_2 , H_2O), и, во-вторых, где используется сравнительно дешевый уголь, но не кокс.

При последовательной продувке топливо сжигается отдельно от руды, в своей зоне, а в рудную зону переходят лишь восстановительные газы (CO , H_2). От топлива требуется лишь способность сгорать до CO , как в газогенераторе, и вместо кокса можно было бы применять кусковой уголь или угольную пыль, которые и используются в газогенераторных процессах. Полное дожигание газов можно выполнять после процессов восстановления в рудной зоне. Тепло горения топлива при этом оплачивалось бы почти в однократном, а не в десятикратном размере.

Смешивание окатышей с избытком топлива приводит к тому, что после восстановления куски металла оказываются в топливной засыпке, и их плавление дает насыщенный углеродом чугун, эвтектический расплав с содержанием углерода около 4,3 %. При последовательной продувке в зону рудной компоненты из топливной зоны поступает лишь восстановительный генераторный газ; окатыши восстанавливаются газом, как в агрегате «Мидрекс», без прямого контакта с топливом, и дают малоуглеродистую металлизированную массу. Плавлением таких окатышей в этом же агрегате можно сразу получить металл, по составу близкий к стали, как в электропечах сразу получают сталь плавлением аналогичных окатышей, полученных на установках «Мидрекс».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дмитриев А. Н. [и др.]. Основы теории и технологии доменной плавки Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2005/ С. 242.
2. Павлов В. В. Несообразности металлургического цикла, их устранение. Екатеринбург: Изд-во УГГУ, 2011. 194 с., 2-е изд. Электронный вариант книги // Материалы сайта: Pavlovvalery.ru

СТАБИЛИЗАЦИЯ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $SR_3M'_{2-x}M''_xO_{6+\Delta}$ ($M' = CO, FE; M'' = NI, CU, ZN, SC$) $SR_3M'_{2-x}M''_xO_{6+\Delta}$ ($M' = CO, FE; M'' = NI, CU, ZN, SC$) ПОСРЕДСТВОМ КАТИОННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В ОКТАЭДРИЧЕСКИХ ПОЗИЦИЯХ СТРУКТУРЫ РАДДЛЕСДЕНА-ПОППЕРА*

ТОМИЛИНА А. В.¹, ЧУПАХИНА Т. И.^{1,2}, БАМБУРОВ В. Г.², БАЗУЕВ Г. В., ЗАРИПОВА Л. Д.³

¹ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

²ФГБУН «Институт химии твердого тела УрО РАН»

³ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Сложные оксиды редкоземельных, щелочноземельных элементов и переходных металлов с перовскитоподобной структурой в настоящее время исследуются весьма интенсивно. Результаты исследований позволяют рекомендовать их для использования в качестве элементов магнитной памяти, сенсоров, кислородных мембран, электродных материалов и катализаторов.

Широкие возможности замены структурных единиц представляют большие перспективы для разнообразных практических приложений. Одно из интенсивно изучаемых в настоящее время семейств оксидов формулы $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, или иначе $[n(ABO_3)A'O]$, известно как гомологический ряд Раддлесдена-Поппера. По сравнению с перовскитом, в нем имеется избыток катионов A' , которые образуют с кислородом регулярные слои по типу структуры NaCl, срастающиеся с перовскитными блоками. Величина n соответствует числу слоев, соединенных вершинами октаэдров в каждом перовскитном блоке, бесконечном в направлениях x . Катионы A имеют кубооктаэдрическое анионное окружение (координационное число (КЧ) равно 12) и входят в состав блока. Катионы A' имеют КЧ = 9. Физико-химические свойства, характерные для соединений со структурой классического перовскита и сложных оксидов со структурой типа Раддлесдена-Поппера, аналогичны (высокотемпературная сверхпроводимость, эффект колоссального магнитного сопротивления). Открытие последних двух лет – уникальные диэлектрические свойства монокристалла с химической формулой $La_{15/8}Sr_{1/8}NiO_4$ [1], принадлежащего к ряду оксидов, со структурой типа K_2NiF_4 , являющейся первым гомологом ряда Раддлесдена-Поппера ($n=1$).

Интерес к фазам Раддлесдена-Поппера, содержащим в позиции B два катиона переходных металлов, связан с влиянием взаимодействия двух B -подрешеток на структурные характеристики образующихся оксидов и их физико-химические свойства. В результате этого взаимодействия иногда возникают неожиданные эффекты, стимулирующие поиск перспектив использования полученных оксидов в материаловедении. В частности, интерес исследователей вызывает поведение замещенных кобальтитов и ферратов в магнитном и электрическом поле. Сложные оксиды общей формулы $Sr_3Co_2O_{6+\delta}$ и $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ имеют широкую нестехиометрию по кислороду, но неустойчивы к атмосферным воздействиям. Условием стабилизации этих фаз является частичное замещение d -катиона, находящегося в позиции B на другой B -катион. В настоящей работе рассматривается возможность получения устойчивой структуры типа Раддлесдена-Поппера в системах $Sr-Co-M-O$ ($M = Zn, Cu, Sc, Ni$) и $Sr-Fe-Zn-O$.

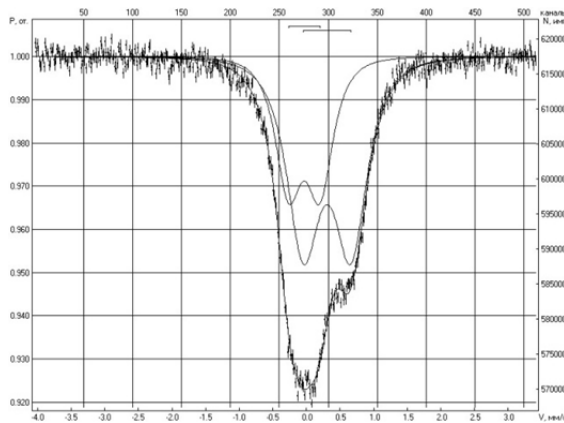
Оксиды со структурой типа Раддлесдена-Поппера кристаллизуются в пространственной группе $I4/mmm$. Нами установлено, что условием реализации твердых растворов $A_3B'_{2-x}B''_xO_{6+\delta}$, ($A - Sr, Ca; A'$ и $B - Co$ и др. d -металлы) в этом структурном типе является соотношение средних радиусов катионов, занимающих позиции A в соответствующей координации, и катионов в октаэдрических B -позициях. Если значение этого соотношения ниже 2,12, то не исключено формирование фазы со структурой квазиодномерных оксидов. Температурный переход между этими двумя модификациями был обнаружен нами в сложном оксиде

* Работа выполнена в рамках проекта ОХНМ № 12-Т-3-1003, проектов президиума УрО РАН М-23-2032 и П-3-1015, проекта УрО РАН № 12-У-3-1016.

$\text{Sr}_3\text{ScCoO}_{6+\delta}$ [2]. Частичное замещение Fe на переходные металлы с более низкой валентностью способствует стабилизации окислительного состояния Fe^{+4} в оксиде $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$, что, например, является причиной повышения проводимости $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ по сравнению с $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$, а также появлению в замещенном оксиде ферромагнитной составляющей.

Результаты и их обсуждение. В системах Sr–Co–Zn–O при 1225°C и Sr–Co–Cu–O при 1080°C нами получены аниондефицитные оксиды $\text{Sr}_3\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{6+\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Co}_{1.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{6+\delta}$ и $\text{Sr}_3\text{Co}_{1.35}\text{Cu}_{0.65}\text{O}_{6+\delta}$ принадлежащие семейству Раддлседена-Поппера. Данные рентгенофазового анализа состояния реакционной смеси при температурах до 1000 °C показывают, что процесс идет через образование фаз со структурой квазиодномерного оксида. Кристаллическая структура полученных оксидов соответствует пространственной группе $I4/mmm$. Параметры элементарных ячеек $\text{Sr}_3\text{Co}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{6+\delta}$ и $\text{Sr}_3\text{Co}_{1.25}\text{Zn}_{0.75}\text{O}_{6+\delta}$ составили $a=3,8541(2)$ Å, $c=20,3543(1)$ (R_{Br}=13,3; R_f=11,2) и $a=3,8573(2)$ Å, $c=20,3999(1)$ Å (R_{Br}=14,3; R_f=13,8) соответственно.

Частичное замещение Fe в оксиде $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$ на переходные металлы с более низкой валентностью способствует стабилизации окислительного состояния Fe^{+4} , что является причиной повышения проводимости $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_{7-\delta}$ по сравнению с $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$, а также появлению в замещенном оксиде ферромагнитной составляющей. Нами синтезированы твердые растворы $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_7$. Установлено, что область их существования ограничена значением $x = 0,65$; при более высоком содержании железа образцы содержат примеси SrZnO_2 . Оксид $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$, синтезированный на воздухе, содержит некоторое количество ионов четырехвалентного железа вследствие того, что индекс δ при кислороде зависит от условий получения образца. Замещение части Fe на Zn уменьшает δ и увеличивает количество Fe^{4+} , следовательно, можно сказать, что цинк замещает одновременно позиции и трехвалентного и четырехвалентного железа. Спектр Мессбауэра образца $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{6+\delta}$, представленный на рисунке, свидетельствует о наличии в образце катионов железа с различной степенью окисления; параметры обработки спектра свидетельствуют о том, что в образце находится 65% Fe^{3+} и 35% Fe^{4+} . Стабилизация ферратов стронция со структурой типа Раддлседена-Поппера может осуществляться за счет замещения Fe на другие катионы двухвалентных металлов, в частности, на Ni^{2+} . Нами был синтезирован устойчивый на воздухе сложный оксид $\text{Sr}_3\text{Fe}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{6+\delta}$. Обработка спектра Мессбауэра этого оксида показывает, что соотношение $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ в октаэдрических позициях значение, аналогичное предыдущему (67%/33%). Данные рентгенофазового анализа таких структур свидетельствуют о расположении кислородных вакансий в позициях, соединяющих вершины псевдооктаэдров, которые при $\delta = 0$ фактически представляют собой пирамиды. Если $\delta = 1$ (структура $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$), то кислородные позиции в октаэдрах полностью заселены и структура также устойчива. Таким образом можно предположить, что замещение двухвалентным переходным металлом октаэдрических позиции в кобальтатах и ферратах стронция со структурой второго гомолога фаз Раддлседена-Поппера стабилизирует тетрагональную структуру образующихся оксидов за счет уменьшения содержания сверхстехиометрического кислорода (δ).



БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Krohns S., Lunkenheimer P., Kant Ch. et al // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 122903.
2. Чупахина Т. И., Базуев Г.В., Зайцева Н. А. // Ж. неорганической химии. 2004. Т. 49. №.5. С. 725.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ПАРОВ ВОДЫ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ОКСИДНОГО РАСПЛАВА

ОСТАПУК Л. П., АПАКАШЕВ Р. А.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Высокотемпературные оксидные расплавы являются перспективными в прикладном отношении системами, которые находят применение при производстве стекол различного назначения, монокристаллов полупроводниковых соединений, а также в качестве высокотемпературных смазок. При этом, как правило, принимается во внимание гигроскопичность оксидных систем, так как значения физико-химических параметров расплавов заметно зависят от содержания в них остаточной воды.

Наиболее часто применяемые методики количественного определения воды, такие как метод ИК-спектроскопии и метод химического анализа, в случае оксидных расплавов не обеспечивают получение достаточно точных достоверных результатов. Это обусловлено относительно невысокой чувствительностью анализа, например, по интенсивности спектральных полос, и необходимостью специального препарирования предварительно закаленного образца расплава, что может служить причиной дополнительного неконтролируемого поглощения воды.

Известные в практике оптического приборостроения гигрометры, работающие на принципе поглощения вакуумного ультрафиолетового излучения, лишены отмеченных недостатков. Однако эти оптические устройства являются уникальными и не доступны для большинства научных исследований. С другой стороны, апробированы и широко применяются фотометрические приборы для аналитических определений малых количеств примесей по поглощению жидкостей в инфракрасной и видимой областях спектра. В процессе исследований гигроскопичности оксидных систем авторами настоящей работы реализована стационарная фотометрическая установка подобного назначения. Эта установка позволяет проводить в заданном температурном режиме количественное определение воды, испаряющейся из расплава. Методика измерений заключается в том, что пары воды, теряемые расплавом при нагревании, количественно поглощаются другой жидкостью при комнатной температуре, а образующийся раствор подвергается фотометрическому анализу относительно поглощающей жидкости. Определение количества паров воды фотометрическим методом отличается высокой чувствительностью и, кроме этого, не требует изменения агрегатного состояния расплава.

Разработанная фотометрическая установка имеет блочную конструкцию. Она состоит из стабилизированного источника света, формирующей оптики для получения двух идентичных оптических каналов, каждый из которых включает цилиндрическую кювету с рабочей длиной 300 мм (для исследуемого раствора и эталонной жидкости), фотоприемника с оптическим входом и электрическим выходом для измерения, блока управления, печи сопротивления, оборудованной кварцевой ячейкой с контролируемой атмосферой. Фотоприемник оснащен узкополосным светофильтром. Кислородно-цезиевые фотоэлементы приемника включены по дифференциальной схеме через усилитель на нулевой гальванометр с чувствительностью $1 \cdot 10^{-8}$ А/дел.

В качестве жидкости для конденсации и количественного поглощения паров воды используется этанол. Важно, что, находясь в растворе, вода и спирт не мешают друг другу при селективном поглощении. Нижний предел чувствительности фотометрической установки составляет в абсолютном выражении $4 \cdot 10^{-4}$ г H_2O , а погрешность измерений оптической плотности растворов спирта в воде не превышает 0,3 %.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ВАНДАТА КАДМИЯ И ДВОЙНЫХ ВАНДАТОВ КАДМИЯ – ЦИНКА СО СТРУКТУРОЙ ТОРТВЕЙТИТА *

КРАСНЕНКО Т. И., ЛЕОНИДОВА О. Н., РОТЕРМЕЛЬ М. В., СОКОЛОВА Л. Л.
Институт химии твердого тела УрО РАН

В последние годы устойчив интерес к исследованию электрофизических свойств керамических материалов, пригодных для использования в электронике. Наряду с наличием полупроводниковой проводимости и диэлектрической проницаемости $\epsilon = 5-100$, высокой добротности Q требования к этим материалам включают следующее. Соединение, на базе которого получают диэлектрический материал, должно обладать слоистой структурой. Температура спекания не должна превышать температуру плавления Ag, равную 960°C , коэффициент объемного термического расширения (ОКТР) должен быть близок, а в идеале, совпадать со значением ОКТР металлической подложки-серебра, который равен $(10-25) \times 10^{-6}$ град $^{-1}$. Необходимыми электрофизическими свойствами обладают Zn_2SiO_4 , Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, коэффициенты термического расширения близки к КТР серебра и составляют $(20-30) \times 10^{-6}$ град $^{-1}$, однако высокие температуры спекания – выше 1000°C – являются препятствием для их практического применения. Для снижения температуры спекания применяют добавки оксидов с низкими температурам плавления, (например добавки V_2O_5 в BaWO_4 [1]), однако такие материалы быстро деградируют при циклическом воздействии нагрева и охлаждения. Потенциальными кандидатами для диэлектрических материалов являются ванадаты двухвалентных металлов с общей формулой $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [1-4], поскольку их температуры плавления не превышают 1200°C , а температуры спекания лежат в интервале $700-900^\circ\text{C}$. Однако, согласно нашим данным [5], ОКТР $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в интервале температур от комнатной до 900°C составляет $(35-40) \times 10^{-6}$ град $^{-1}$, что практически в 2 раза превышает требуемое конструкционное значение. Предпосылкой для настоящего исследования явились кристаллохимические данные по структуре и термическому расширению пированадата кадмия, $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, который обладает слоистой структурой [6], температура конгруэнтного плавления составляет $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ [7], температура спекания - $800-900^\circ\text{C}$, полиморфные переходы не обнаружены [8], коэффициент термического расширения $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в интервале температур $25-700^\circ\text{C}$ составляет $(14,4-24,5) \times 10^{-6}$ град $^{-1}$ [9]. Целью настоящей работы явилось исследование влияния замещения ионов кадмия на ионы цинка на термическое расширение и проводимость керамических образцов $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Пированадат кадмия кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр.гр. $C2/m$, с параметрами $a=7.077(4)\text{ \AA}$, $b=8.996(2)\text{ \AA}$, $c=4.976(2)\text{ \AA}$, $\beta=103.20(4)^\circ$, $V=303.5(2)\text{ \AA}^3$ при комнатной температуре [13]. Проекция кристаллической структуры $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскости ca и ba представлены на рис. 1. Основу структуры $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, как и тортвейтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, образуют корундово-мусковитные слои [10] из

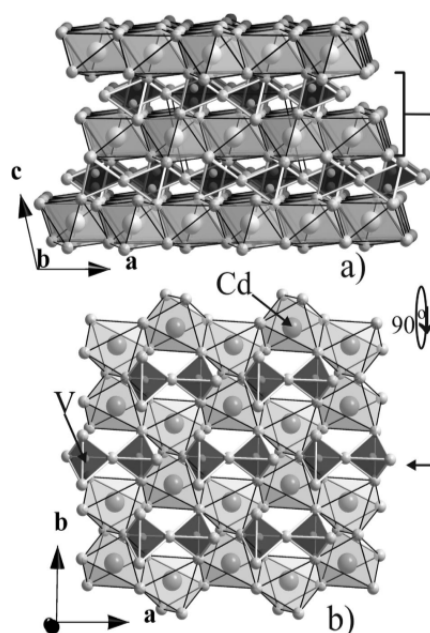


Рис. 1. Проекция структуры $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскости ca и ba

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00779-а

Cd-O октаэдров, чередующиеся вдоль оси *c* структуры со слоями из ванадиевых полиэдров. Атомы ванадия окружены атомами кислорода по тетраэдру, которые сочленены по центрально-симметричному закону в диортогруппы [V₂O₇], расположенные над (под) пустыми октаэдрами предыдущего слоя из Cd-полиэдров и стягивающие два ребра зеркально равных Cd-октаэдров. Согласно результатам исследования термического расширения структуры Cd₂V₂O₇ [9] наибольшие изменения с ростом температуры происходят вдоль оси *a*, также интенсивно меняется угол моноклинности β , что ведет к вытягиванию кадмий-кислородных цепочек и ванадий-кислородных диортогрупп вдоль оси *a* при меньшем на полпорядка увеличении межслоевого пространства.

Согласно диаграмме фазовых равновесий системы Cd₂V₂O₇- Zn₂V₂O₇ [8], в интервале температур от комнатной до плавления твердые растворы со структурой тортвейтита реализуются в интервале концентраций пированадата цинка от 0 до 48 мол. %. Вследствие этого для сравнительного исследования термического расширения и электрических свойств нами выбраны однофазные образцы, состав которых лежит в этом интервале концентраций: №1- Cd₂V₂O₇; №2- Cd_{1,4}Zn_{0,6}V₂O₇; №3- Cd_{1,0}Zn_{1,0}V₂O₇. Образцы синтезировали по методике, описанной в [8], однофазность контролировали методом РФА. При увеличении концентрации цинка объем элементарной ячейки уменьшается преимущественно за счет уменьшения параметра *b* и увеличения угла моноклинности β . Скорость изменения угла моноклинности с ростом температуры для образца №3 наименьшая, что определяет уменьшение объемного коэффициента термического расширения

t, °C	Коэффициент объемного термического расширения (ОКТР), $\alpha_V \times 10^{-6}$, град ⁻¹		
	Cd ₂ V ₂ O ₇	Cd _{1,4} Zn _{0,6} V ₂ O ₇	Cd _{1,0} Zn _{1,0} V ₂ O ₇
20-550	24,5	24,2	16,0
600-700	14,4	25,2	21,8
720-780	51,0	27,9	23,5
800-900	38,1	27,9	24,7

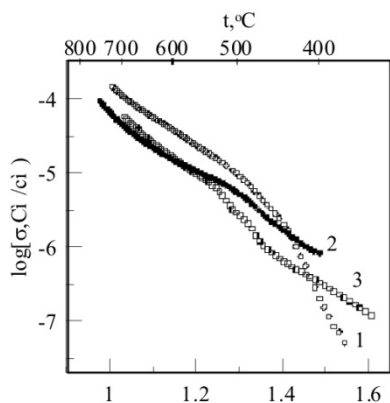


Рис. 2. Политермы электропроводности

по сравнению с Cd₂V₂O₇; и Cd_{1,4}Zn_{0,6}V₂O₇ (см. таблицу). Величину активного сопротивления определяли из данных годографа импеданса и прямым измерением двухконтактным методом на частоте 10³ Гц. Температурные зависимости проводимости имеют полупроводниковый характер и подчиняются закону Аррениуса (рис. 2).

Замещение ионов кадмия на ионы цинка при температуре выше 450 °C ведет к понижению проводимости, которая практически не зависит от концентрации допанта. Отклонение политерм проводимости в заданных координатах от линейности определяется особенностями теплового расширения образцов. Таким образом, проведенные комплексные исследования позволяют рекомендовать в качестве конструкционного материала состав Cd_{1,0}Zn_{1,0}V₂O₇.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. M.-R. Joung, J.-S. Kim, M.-E. Song, S. Nahm, J.-H. Paik // J. Am. Soc. 2009. 92. P. 3092.
2. M.-R. Joung, J.-S. Kim, M.-E. Song, S. Nahm, J.-H. Paik // J. Am. Soc. 2010. 93. P. 934.
3. M.-R. Joung, J.-S. Kim [et al] // J. Am. Soc. 2009. 92. 1621.
4. M.-R. Joung, J.-S. Kim, M.-E. Song, J.-H. Choi, J.-W. Sun, S. Nahm, J.-H. Paik, B.-H. Choi // J. Am. Soc. 2009. 92. P. 2151.
5. Красненко Т. И., Золотухина Л. В., Андрианова Л. В., Фотиев А.А. // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 879.
6. Соколова Е. В., Егоров-Тисменко Ю. К. [и др.]. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 6. С. 1222.
7. J. J. Brown // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. P. 500.
8. Ротермель М. В., Т. И. Красненко [и др.]. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1885.
9. Красненко Т. И., Ротермель М. В. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 3. С. 1.
10. Белов Н. В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РАСПЛАВОВ МЕТОДОМ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕНЕВОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ОБРАЗЦА

АПАКАШЕВ Р. А., ОСТАПУК Л. П.

ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

Вязкое течение жидкости – процесс, развивающийся при действии внешнего поля напряжения сдвига. С течением связаны необратимое перемещение частиц вещества относительно друг друга и возникновение силы внутреннего трения, обусловленной энергией межчастичного взаимодействия. Обычно считается, что вязкое течение не меняет свойств жидкости, так как оно однородное, как и в газе, с практически одинаковым движением частиц во всех удаленных от стенок сосуда микрообъемах [1, 2]. С этой точки зрения высокая текучесть, как проявление молекулярной подвижности, обеспечивает быструю структурную релаксацию макроскопических свойств жидкой системы. Теоретическое расчетное максвелловское время релаксации флуктуации плотности, показателя преломления, многих других свойств составляет величину порядка микросекунд [2].

Если прозрачная вязкая жидкость, например высокотемпературный силикатный или боратный расплав, течет, происходящий процесс переноса вызывает появление в объеме жидкой системы локальных областей оптической неоднородности в виде полос скольжения или линий сдвига, напоминающих текстуру деформированного кристалла. При этом выявление следов скольжения прямым фотографированием или с помощью микроскопа оказывается малоэффективным.

В процессе экспериментальных исследований оптических свойств жидкостей, испытывающих течение, нами реализована оригинальная установка, позволяющая визуализировать локальные области оптической неоднородности высокотемпературных светопропускающих расплавленных систем. Действие установки основано на принципе формирования теневого изображения образца. Ее оптическая база состоит из светящейся точки (малой диафрагмы) диаметром 1-2 мм и проекционного экрана. Источником света служит лампа накаливания мощностью 0.5 кВт, излучение которой двухлинзовым кварцевым конденсором фокусируется на отверстие диафрагмы. В расходящийся световой пучок диафрагмы вводится кювета с исследуемым расплавом. Кювета изготавливается из термически стойкого безсвильного стекла или оптического кварца и имеет плоскопараллельные боковые поверхности. Оптимальная толщина поглощающего слоя жидкости в кювете равна 15-30 мм. Удаленность кюветы и экрана от светящейся точки в каждом конкретном случае определяется опытным путем по максимальной четкости теневого изображения. Минимальный линейный размер выявляемых областей оптической неоднородности составляет величину порядка 100 нм. Для поддержания необходимого температурного режима кювета устанавливается в трубчатой печи сопротивления мощностью 1 кВт с горизонтальным расположением нагревателя. Печь имеет верхнее перекрываемое отверстие, обеспечивающее инструментальный доступ к жидкости. Температурный предел наблюдений зависит от длительности эксперимента, параметров термической в химической стойкости материала кюветы и достигает 1320 К.

Установка имеет простую оптическую схему, в отличие от известных аналогичных устройств позволяет получить информативное теневое изображение расплавленных систем и непрерывно наблюдать его, в том числе - непосредственно в момент внешнего воздействия на жидкость.

Отметим, что выявляемые с помощью установки полосы скольжения для высоко- и низкотемпературных расплавов визуально практически подобны. Поэтому для снижения трудоемкости при отработке методики исследований в качестве основной модельной жидкости в настоящей работе изучался глицерин комнатной температуры. Выбор глицерина обусловлен тем, что данная жидкость имеет низкое светопоглощение в видимой части спектра и, кроме этого, является стеклующейся. Малое светопоглощение позволяет получить контрастное

теневое изображение, а отсутствие кристаллизации допускает проведение исследований в широкой области значений вязкости. Добавим, что при комнатной температуре с помощью установки удастся наблюдать следы скольжения в самых различных жидкостях, например в воде, бензоле, бутиловом спирте и др. Если же получать фотоснимки без применения установки, следы скольжения не выявляются, в момент течения и после него жидкости представляются оптически однородными.

Образование полос скольжения в первоначально изотропной жидкой системе свидетельствует о визуальном проявлении вариаций коэффициента преломления, обусловленных механическим воздействием на жидкость. Время релаксации полос скольжения намного превышает теоретическую величину и, например, в глицерине при 295 К составляет около получаса, а при 275 К - не менее двух часов. Появление аналогичных по внешнему виду полос скольжения в оптических кристаллах связано с механизмом сдвиговой пластической деформации, заключающейся в упорядоченном смещении отдельных частей кристалла под действием внешних сил.

Одной из причин образования областей оптической неоднородности в жидких системах может быть дополнительное структурирование, возникающее под влиянием приложенного напряжения сдвига. Например, распространенным методом определения формы молекул полимеров в растворах является метод двойного лучепреломления. Суть метода в том, что многие жидкости с удлиненной формой молекул при течении становятся анизотропными. Наведенная оптическая анизотропия выражается в появлении двойного лучепреломления, обусловленного, как правило, собственной оптической анизотропией молекул, проявляющейся при их ориентации в потоке. Для высокотемпературных силикатных расплавов, являющихся полимерно-ионными системами, в потоке известно наличие анизотропии электропроводности [2]. Выполненные исследования расплавленных систем методом формирования теневого изображения образца свидетельствуют, что при существенном охлаждении стеклующейся жидкости происходит «замораживание» полос скольжения. Более того, полосы скольжения не только сохраняются при стекловании и различимы в твердом состоянии, но и некоторое время видны при обратном плавлении.

Представляет интерес использование метода формирования теневого изображения образца для анализа механизма вязкого течения в жидких системах. Так, при воспроизведении видеозаписи процесса релаксации полос скольжения удастся отчетливо наблюдать их медленное затухающее движение по инерции в направлении исходного течения. Визуально жидкость представляется разбитой на блоки, ограниченные полосами скольжения. Каждый из блоков перемещается как единое целое. При движении отмеченных блоков новые следы скольжения не образуются, происходит лишь изменение геометрической формы блоков (деформация полос скольжения) у дна и стенок вмещающей кюветы. В глицерине комнатной температуры начальная скорость движения блоков достигает величины порядка $1 \cdot 10^{-4}$ м/с. Отметим, что течение блоками известно и экспериментально изучено для поликристаллических материалов. Для случая жидких систем возможность неоднородного течения, размеры соответствующих «блоков течения» анализируются в работе [2].

Таким образом, исследование вязкого течения расплавов методом формирования теневого изображения образца позволяет визуально фиксировать области оптической неоднородности в объеме жидких систем, испытавших течение, изучать их структурную релаксацию, а также анализировать однородность процесса течения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Крокстон К. А. Физика жидкого состояния: статистическое введение: пер. с англ. М.: Мир, 1978. 400 с.
2. Павлов В. В. О «кризисе» кинетической теории жидкости и затвердевания. Екатеринбург: Изд-во УГГГА, 1997. 392 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ Nd(III)/Nd(II) В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ LiCl-KCl-CsCl

МАЛЬЦЕВА А. В.¹, НОВОСЕЛОВА А. В.^{1,2}, СМОЛЕНСКИЙ В. В.²

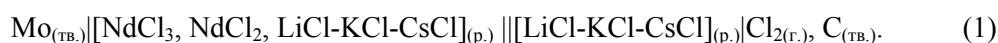
¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

² ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Редкоземельные металлы (РЗМ) обладают рядом уникальных физических и химических свойств, благодаря чему их соединения и сплавы находят все большее применение в современной промышленности и технике. РЗМ используют в самых разных областях: в радиоэлектронике, приборостроении, атомной и химической промышленности, машиностроении, в черной и цветной металлургии, производстве супермагнитов, оптоэлектронике и др.

В последние десятилетия для многих стран, включая Россию, остается актуальной проблема переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Перспективный способ утилизации отходов ядерных реакторов – их электрохимическая переработка в расплавленных солях. Существование широкого спектра расплавов индивидуальных солей и их смесей с различными катионными и анионными составами дает реальную возможность подобрать растворители с оптимальным набором физико-химических свойств, необходимых для решения конкретных радиохимических задач. Неодим является одним из основных продуктов деления в процессе функционирования АЭС. Он обладает большим поперечным сечением захвата нейтронов, следовательно, его удаление из технологического процесса регенерации ядерного топлива является необходимым. Кроме того, химические и электрохимические свойства лантаноидов (Ln) и актиноидов (An) очень близки, поэтому их разделение затруднительно. По этой же причине очень важно знать окислительно-восстановительные потенциалы An и Ln в расплавленных средах.

В настоящей работе представлены результаты измерений электродвижущей силы гальванического элемента (1) в расплавленной эвтектической смеси LiCl-KCl-CsCl в интервале температур 573-723 К:



Экспериментальные значения, полученные на молибденовом индикаторном электроде в расплаве LiCl-KCl-CsCl, показаны на рис. 1. В этой системе координат окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}}$ линейно зависит от логарифма отношения концентраций трихлорида к дихлориду ($\ln[\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}]$). Опытные величины $E_{\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}}$ хорошо описываются линейным уравнением на доверительном уровне вероятности 0,95. Для температуры 668 К оно имеет следующий вид

$$E_{\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}} = -(3,291 \pm 0,001) + (0,056 \pm 0,001) \ln \{ [\text{Nd}^{3+}]/[\text{Nd}^{2+}] \} \pm 0,001, \text{ В}. \quad (2)$$

Здесь $[\text{Nd}^{3+}]$ и $[\text{Nd}^{2+}]$ – мольнодолевые концентрации ионов неодима разных степеней окисления.

Из предлогарифмического коэффициента определено число электронов (n), принимающих участие в электрохимическом процессе восстановления трихлорида неодима по реакции



Величина n составила $1,02 \pm 0,01$.

Полученная на молибденовом индикаторном электроде температурная зависимость условного стандартного потенциала $E_{\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}}^*$ представлена на рис. 2. В интервале температур 573-723 К она является прямолинейной. Потенциалы возрастают с повышением температуры.

Экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов, описываются уравнением

$$E_{\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}}^* = -(3,855 \pm 0,016) + (8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0,003, \text{ В}. \quad (4)$$

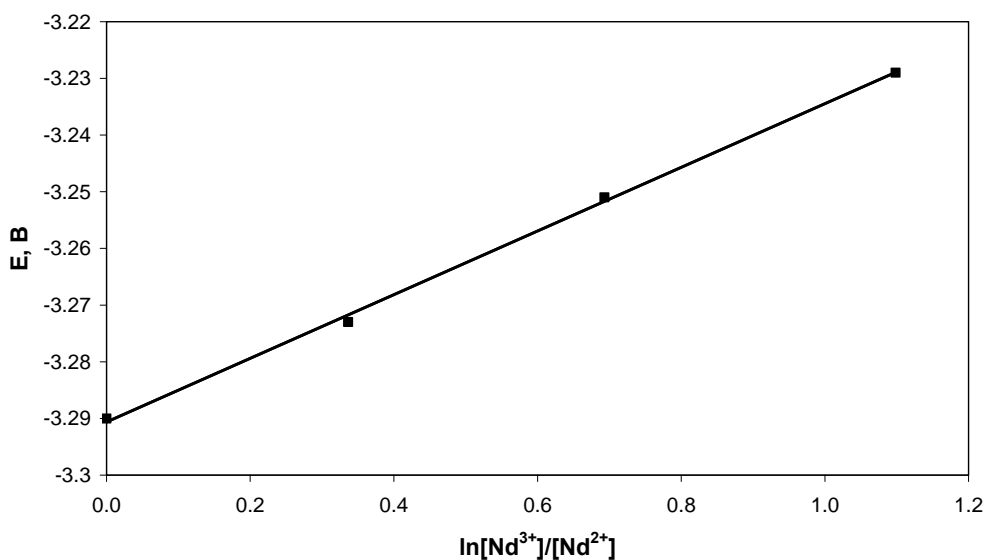


Рис. 1. Зависимость равновесного окислительно-восстановительного потенциала $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ от логарифма отношения концентраций $[\text{Nd}^{3+}]$ и $[\text{Nd}^{2+}]$ при 668 К в расплаве LiCl-KCl-CsCl . Начальная концентрация $[\text{Nd}^{3+}] = 2,84$ мол. %

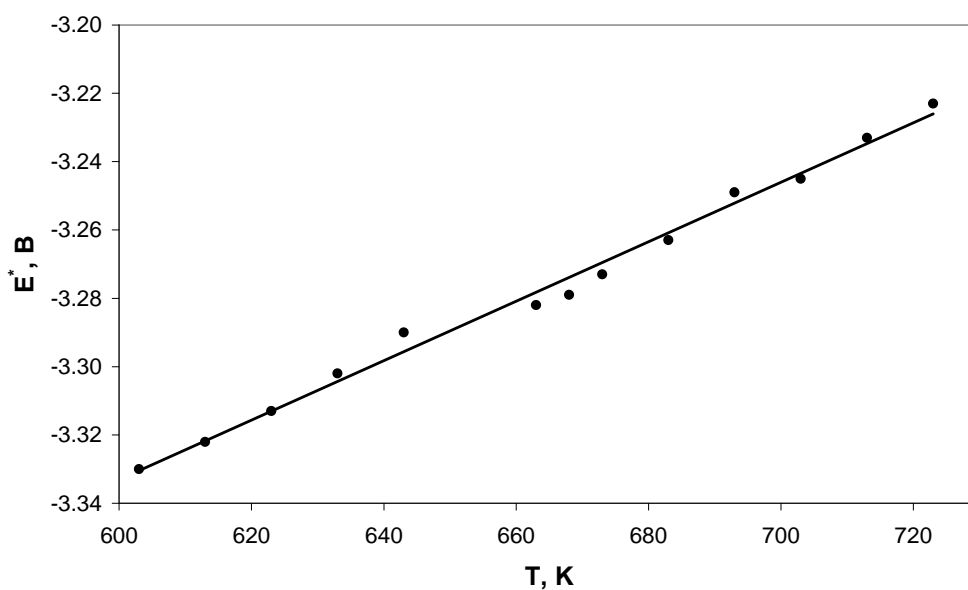


Рис. 2. Температурная зависимость условного стандартного окислительно-восстановительного потенциала $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ в расплаве LiCl-KCl-CsCl . Начальная концентрация $[\text{Nd}^{3+}] = 2,84$ мол. %.

Из полученных величин $E_{\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}}^*$ могут быть рассчитаны основные термодинамические характеристики реакции $\text{NdCl}_{2(\text{p.})} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2(\text{r.})} \rightleftharpoons \text{NdCl}_{3(\text{p.})}$.

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ $\text{CuCl}-\text{CuCl}_2$ ПРИ 600 °С

МООР А. М.¹, ПОТАПОВ А. М.^{1,2}

¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Расплавленные соли, содержащие один элемент в виде ионов в двух степенях окисления, обладают, кроме ионной, дополнительной электронной проводимостью. Она возникает в результате перескока электрона с иона с одной валентностью на одноименный ион с другой валентностью. Примерами таких расплавов являются $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$, $\text{CrCl}_2 - \text{CrCl}_3$, $\text{EuCl}_2 - \text{EuCl}_3$ и др. Такие ионно-электронные смеси представляют большой практический интерес для первичных и вторичных высокотемпературных химических источников тока, в качестве электролита и одновременно окислителя в катодном полуэлементе. Одним из перспективных катодных электроактивных веществ по удельной энергоёмкости являются смеси моно- и дихлорида меди.

Для успешного практического применения расплавов $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ необходимы данные по электропроводности таких расплавов. Причем желательно общую электропроводность разделить на ионную и электронную составляющие. Изучение расплавов $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ осложнено термической нестойкостью дихлорида меди. При нагревании протекает реакция:



Даже в атмосфере чистого хлора ($p(\text{Cl}_2) = 1$ атм) при температуре, например, 600 °С доля CuCl_2 составляет около 35 % [1, 2]. Поэтому необходимо найти подходы к модельным, теоретическим оценкам упомянутых величин.

Целью настоящей работы является оценка удельной электропроводности расплавленной смеси $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ во всём интервале концентраций при 600 °С.

Удельная электропроводность индивидуального расплавленного CuCl выражается уравнением [3]:

$$\kappa = -1.29018 + 1.21364 \cdot 10^{-2} T - 9.12626 \cdot 10^{-6} T^2 + 2.19638 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (2)$$

При 600 °С $\kappa(\text{CuCl}) = 3,811$ См/см. Согласно [4] $\kappa(\text{CuCl}_2) \approx 1,446$ См/см при той же температуре. Таким образом, мы знаем крайние точки политермы. Как правило, электропроводность смесей расплавленных солей имеет отрицательные отклонения от аддитивности в несколько десятков процентов. Отклонения увеличиваются с увеличением разницы ионных потенциалов ионов (ионный потенциал - отношение заряда к радиусу иона). И, наоборот, смеси с близкой разницей ионных потенциалов имеют близкие отклонения от аддитивности. Воспользуемся этим фактом для оценки отклонений электропроводности от аддитивных значений в системе $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$.

Согласно [5] ионные радиусы $r(\text{Cu}^+) = 0.060$, $r(\text{Cu}^{2+}) = 0.073$ нм. Самой близкой парой является смесь $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2$ ($r(\text{Li}^+) = 0.059$, $r(\text{Mg}^{2+}) = 0.072$ нм). К сожалению, данные по этой системе ограничены максимальной концентрацией $[\text{MgCl}_2] = 40\%$. Поэтому привлечем ещё одну похожую систему - $\text{AgCl} - \text{PbCl}_2$, для которой имеются более подробные данные. На рис. 1 показаны относительные отклонения от аддитивности электропроводности смесей $\text{LiCl} - \text{MgCl}_2$ и $\text{AgCl} - \text{PbCl}_2$. Вычислим среднюю величину этих отклонений и, полагая, что отклонения от аддитивности в системе $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ будут примерно такими же, получим изотерму удельной электропроводности расплава $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$. Она показана на рис. 2. На этом же рисунке для сравнения также приведена изотерма электропроводности системы $\text{AgCl} - \text{PbCl}_2$.

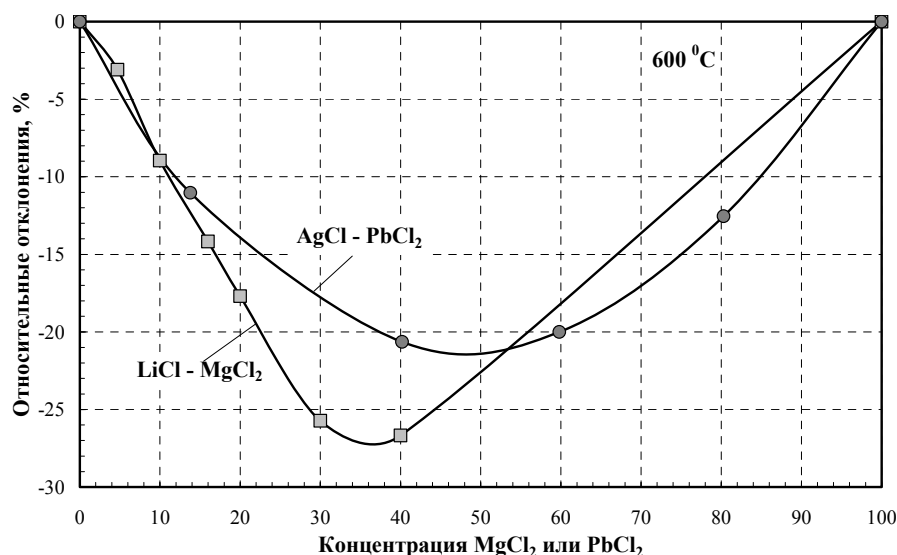


Рис. 1. Относительные отклонения удельной электропроводности расплавленных смесей AgCl - PbCl₂ и LiCl - MgCl₂ от аддитивных значений. Рассчитано по данным [6]

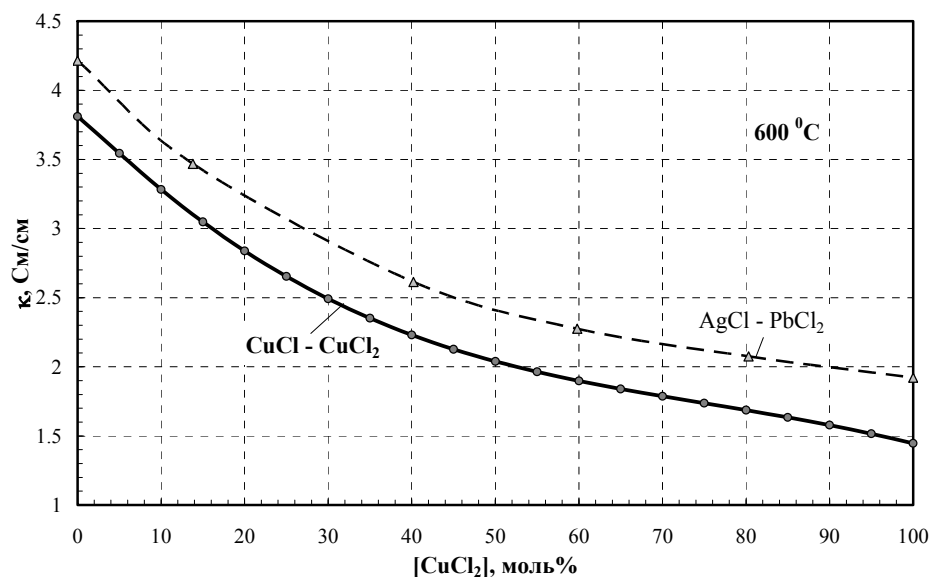


Рис. 2. Оценочная изотерма удельной электропроводности расплавленной смеси CuCl - CuCl₂. Для сравнения пунктиром показана подобная изотерма для системы AgCl - PbCl₂ [6]

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Будимиров М. А., Редькин А. А. [и др.]. Физико-химическое исследование расплавленных смесей (LiCl-KCl)_{эвт} - CuCl-CuCl₂ // Расплавы, 1993. № 3. С. 47-53.
2. Елшин А. Н., Шевелин П. Ю. [и др.]. Электронный перенос в расплаве CuCl-CuCl₂-LiCl // Электрохимия, 1997. 33. № 12. С. 1401-1407.
3. Grantham L.F., Yosim S. J. Negative temperature coefficients of electrical conductance in molten salts. J. Chem. Phys. (1966) 45 № 4. pp.1192-1198.
4. Grantham L. F., Yosim S. J. Electronic conduction in fused salts. In: Molten Salts. Ed. G.Mamantov. Marcel Dekker: N.Y., London. 1969. 612 p.
5. Shannon R. D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii. Acta cryst. (1970) 26B № 5, pp.1046-1048.
6. Janz G. J. Thermodynamic and transport properties for molten salts // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 2.

ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ ПРИ 600°C

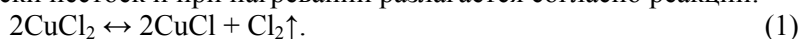
ПОТАПОВА П. Э.¹, ПОТАПОВ А. М.^{1,2}

¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Известно, что смеси солей, содержащие один элемент в виде ионов в двух степенях окисления, обладают дополнительной электронной проводимостью. Она возникает в результате перескока электрона с иона с одной валентностью на одноименный ион с другой валентностью. Примерами таких расплавов являются $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$, $\text{FeCl}_2 - \text{FeCl}_3$, $\text{SmCl}_2 - \text{SmCl}_3$, $\text{EuCl}_2 - \text{EuCl}_3$ и др. Такие ионно-электронные смеси представляют большой практический интерес для первичных и вторичных высокотемпературных химических источников тока, в качестве электролита и одновременно окислителя в катодном полуэлементе. Одним из перспективных катодных электроактивных веществ по удельной энергоёмкости являются смеси моно- и дихлорида меди.

Для успешного практического применения расплавов $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ необходимы точные данные по плотности таких расплавов. Изучение расплавов $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ и, в частности, измерение их плотности сопряжено с существенными экспериментальными трудностями. Проблема в том, что дихлорид меди термически неустоек и при нагревании разлагается согласно реакции:



Даже в атмосфере чистого хлора ($p(\text{Cl}_2) = 1 \text{ атм}$) при температуре, например, 600°C доля CuCl_2 составляет около 35 % [1, 2].

Целью настоящей работы является оценка плотности расплавленного индивидуального CuCl_2 и плотности смесей $\text{CuCl} - \text{CuCl}_2$ во всём интервале концентраций при 600°C .

Исходя из общих знаний по химии соединений меди и тенденций в изменении свойств в Периодической системе можно предположить, что гипотетический расплавленный CuCl_2 представляет собой ионный расплав сравнимый, например, с CaCl_2 . Возможно, что такой расплав может быть даже получен при достаточно высоком давлении хлора над расплавом.

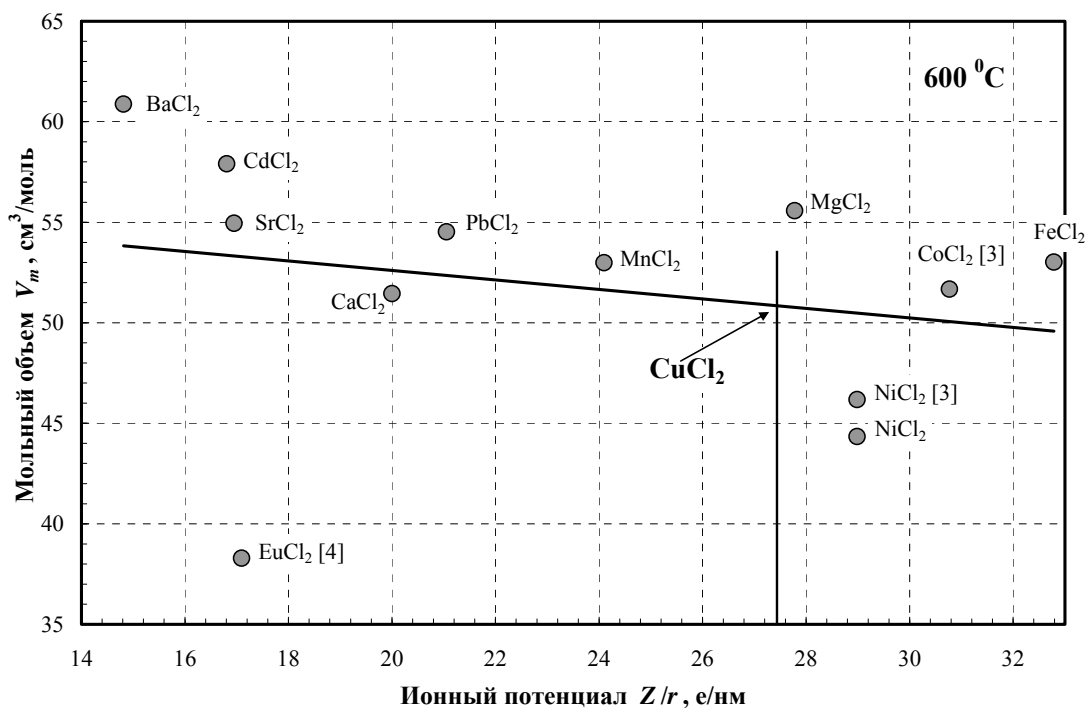


Рис. 1. Молярный объем расплавленных дихлоридов в зависимости от ионного потенциала катиона. Большинство данных взято из [5]

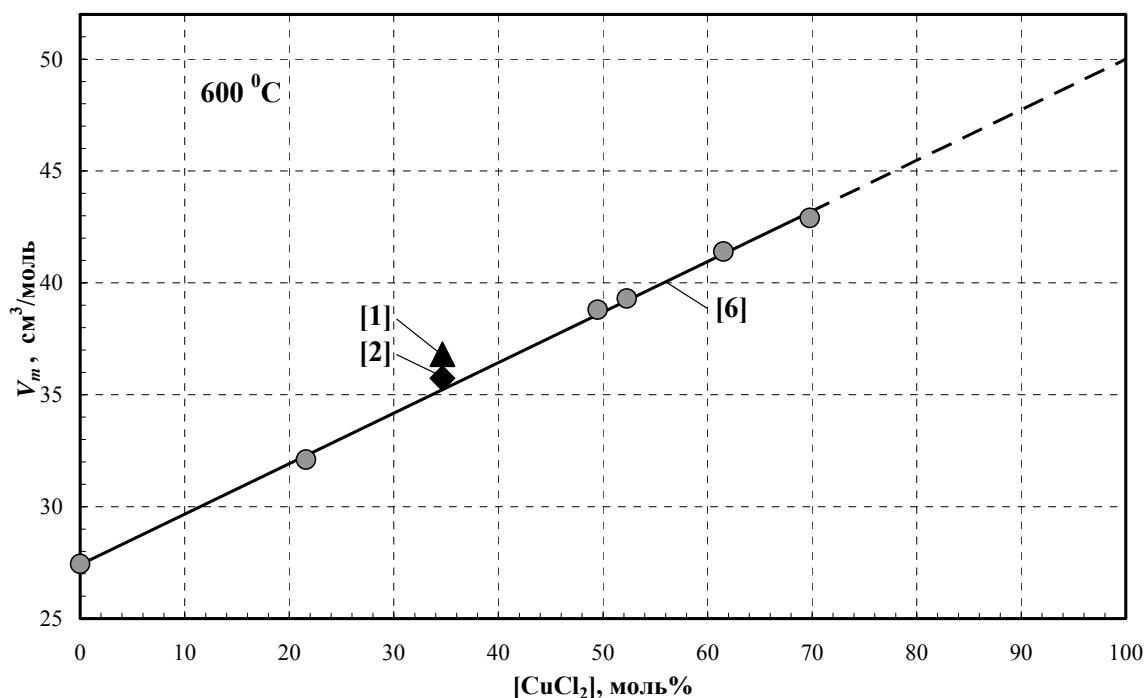


Рис. 2. Мольный объем расплавленной смеси CuCl - CuCl₂ по данным разных авторов

Попытаемся оценить плотность расплавленного CuCl₂ исходя из тенденций в изменении плотности других подобных расплавов. Мольный объем более аддитивное свойство, чем плотность, поэтому промежуточные расчеты выполним с использованием мольных объемов. На рис. 1 значения мольных объемов отложены в зависимости от ионных потенциалов катионов металлов. Ионный потенциал это отношение заряда иона (в единицах заряда электрона) к его радиусу. Ионный потенциал катиона Cu²⁺ равен 2/0,073 нм = 27,4 е/нм. Получаем значение $V_m(\text{CuCl}_2) = 50.9 \pm 4 \text{ см}^3/\text{моль}$. Иначе говоря, с вероятностью 95% $V_m(\text{CuCl}_2) = 57 \div 55 \text{ см}^3/\text{моль}$.

С учетом полученного интервала можно считать вполне достоверной оценку мольного объема смесей CuCl - CuCl₂ сделанную в работе [6] и приведенную на рис.2. Из этих данных получаем следующие наиболее вероятные значения: $V_m(\text{CuCl}) = 27,8$; $V_m(\text{CuCl}_2) = 50 \text{ см}^3/\text{моль}$. Соответственно, $d(\text{CuCl}) = 3,56$ [5]; $V_m(\text{CuCl}_2) = 2,69 \text{ г/см}^3$ (всё при 600 °C). Как видно из рис. 2, мольный объем смеси CuCl - CuCl₂ меняется аддитивно. Пересчитывая на плотность, получаем следующее выражение для плотности расплавленных смесей CuCl - CuCl₂:

$$d = 3,560392 - 1,513536 \cdot 10^{-2} \cdot [\text{CuCl}_2] + 9,302516 \cdot 10^{-5} \cdot [\text{CuCl}_2]^2 - 2,896321 \cdot 10^{-7} \cdot [\text{CuCl}_2]^3. \quad (2)$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Будимиров М. А., Редькин А. А. [и др.]. Физико-химическое исследование расплавленных смесей (LiCl-KCl)_{эвт} - CuCl-CuCl₂ // Расплавы, 1993. № 3. С. 47-53.
2. Елшин А. Н., Шевелин П. Ю. [и др.]. Электронный перенос в расплаве CuCl-CuCl₂-LiCl // Электрохимия, 1997. 33. № 12. С. 1401-1407.
3. Red'kin A. A., Salyulev A. B. [et al]. Density and electrical conductivity of NaCl - CoCl₂ and NaCl - NiCl₂ molten mixtures. Z. Naturforsch. (1995) 50a № 11. S. 998-1002.
4. Gaune-Escard M., Koyama Y. [et al]. Molar volume of molten EuCl₂: estimation and experimental // Molecular Liquids. 1999. 83. № 1-3. P. 105-110.
5. Janz G. J. Thermodynamic and transport properties for molten salts // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. 2.
6. Biltz W., Fischer W. Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. XLIII. Über das System Cupro-/Cuprichlorid. Z.anorg.allg.Chem. (1927) 166 № 1/ S. 290-298.

СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

ПРИЩЕП А. Е.¹, ПОТАПОВ А. М.^{1,2}

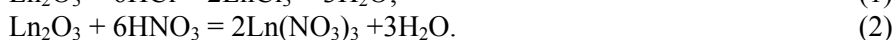
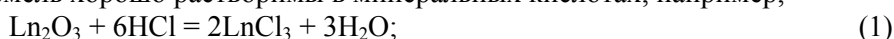
¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Редкоземельные элементы и их соединения довольно дороги и поэтому не всегда имеется возможность воспользоваться готовыми реактивами. Наиболее дешевым лантанидсодержащим сырьем являются их оксиды. Они обладают ещё и тем достоинством, что часто бывают доступны в высокочистой форме.

Целью настоящей работы является отработка методики синтеза безводных фторидов лантанидов (LnF_3).

Оксиды редких земель хорошо растворимы в минеральных кислотах, например,



(Ln – обобщенный символ, обозначающий любые лантаниды).

Известно, что фториды лантанидов, в противоположность хлоридам или нитратам, практически нерастворимы в воде [1]. Поэтому напрашивается очевидный путь получения фторидов – это их осаждение, например, плавиковой кислотой:

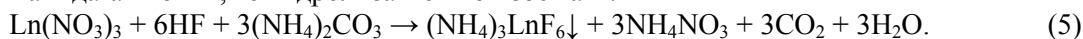


Однако было найдено [1, 2], что при высушивании фториды выделяются в виде кристаллогидратов $\text{LnF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{LnF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем нагревании не вся вода отщепляется, часть её вступает во взаимодействие со фторидом. Протекает реакция гидролиза:

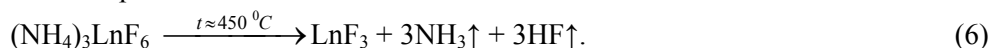


Таким образом, получаемый фторид оказывается загрязнен оксифторидом.

Было найдено [2-5], что если осаждать не индивидуальный фторид, а двойную соль – фторид лантанида-аммония, то гидролиза можно избежать:



Полученный аммонийный комплекс при нагревании разлагается с выделением NH_3 и HF , что предотвращает гидролиз:



Методика была опробована на синтезах фторидов самария и тулия. Качественно эти оба синтеза протекают одинаково. Но некоторые различия всё же имеются. В случае самария реакция (2) протекает при комнатной температуре почти мгновенно, по мере добавления азотной кислоты. В случае тулия растворение шло медленно (~ 40 мин.) и требовало помешивания и нагревания. Навески оксидов были примерно одинаковы (~ 10 г), растворение вели в стеклянном термостойком стакане.

Реакцию (5) проводили в широкой фторопластовой чашке диаметром примерно 10 см и высотой 4 см. Плавиковую кислоту следует добавлять понемногу, так как образуется много пены. Окончание реакции фиксируется по завершению пенообразования. Для синтезов были использованы Sm_2O_3 и Tm_2O_3 чистотой 99,99 %, HNO_3 «осч», HF «осч 27-5» и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ «ч».

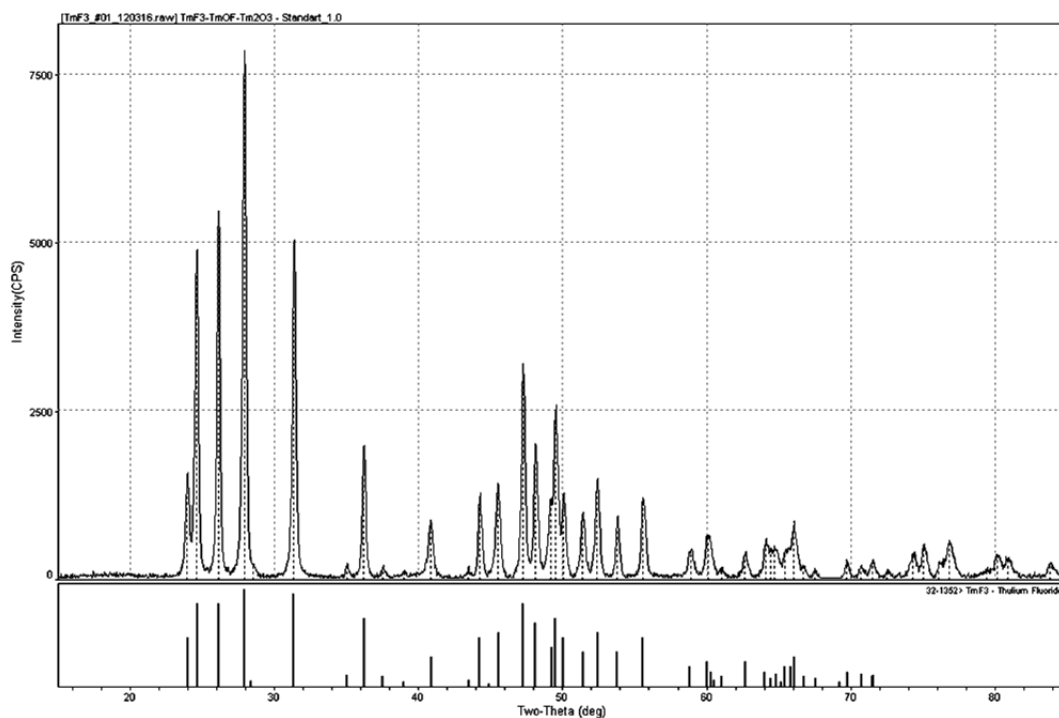
Наиболее трудоемкой операцией является фильтрование, чтобы отделить и промыть осадок $(\text{NH}_4)_3\text{LnF}_6$. Попытки фильтровать в простой воронке закончились неудачей. Осадки были столь тонкими, что забивали фильтр и процесс прекращался почти сразу. Поэтому в дальнейшем всегда использовали воронку Бюхнера в комплекте с водоструйным насосом. Тем не менее, фильтрование осадка $(\text{NH}_4)_3\text{SmF}_6$ через «синюю ленту» заняло минут 40, а фильтрование осадка $(\text{NH}_4)_3\text{TmF}_6$, даже через «белую ленту» – более трех часов.

Полученные и отмытые осадки первоначально сушили на плитке на плоской широкой стеклоуглеродной крышке от тигля. Сушка продолжалась до тех пор, пока весь осадок не переходил из пастообразного состояния в сухой на вид порошок. Этот порошок переносили в стеклоуглеродный тигель, который помещали в кварцевую пробирку и опускали в печь.

Медленно нагревали до температуры примерно 450-500 °С. По достижению температуры ~250 °С, пробирку закрывали пробкой и сушку вели под вакуумом.

Выход конечного продукта, в разных экспериментах, составлял 80-90 % от теоретического.

По данным рентгенофазового анализа полученные соли являлись фторидами соответствующих редкоземельных металлов и не содержали примеси оксифторидов. На рисунке, для примера, приведена рентгенограмма полученного нами фторида тулия.



Рентгенограмма полученного TmF_3

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Серебrenников В. В. Химия редкоземельных элементов. Т. 1. Томск: Изд-во Томского университета, 1959. 522 с.
2. Дергунов Е. П. Комплексообразование между фторидами щелочных металлов и металлов третьей группы. Доклады академии наук (1948) **60** № 7. С.1185-1188.
3. Дергунов Е. П. Комплексообразование между фторидами щелочных металлов и металлов группы лантанидов. ДАН (1952) 85 № 5. С.1025-1028.
4. Загорская З. А., Иванова И. А., Максаков Б. И. Термографическое исследование двухкомпонентных систем на основе щелочноземельных и редкоземельных фторидов. Изв. СО АН СССР. (1968) № 2. Вып. 1. С. 27-30.
5. Бухалова Г. А., Бабаева Э. П. Комплексообразование в расплавах фторидов редкоземельных и щелочных металлов. ЖНХ (1966) **11** № 3. С. 628-627.

ВЗРЫВООПАСНОСТЬ И ВОЗГОРАНИЕ ТИТАНОВЫХ ПОРОШКОВ*САВИНА Е. С.¹, НОВОСЕЛОВА А. В.^{1,2}, ЛОГИНОВ Н. А.²*¹ ФГБОУ ВПО «Уральский государственный горный университет»² ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

Получение порошков титана связано с массой трудностей, в частности, с их взрывоопасностью.

Случаи возгорания титановой пыли, образующейся в процессе производства и обработки металлического титана, послужили толчком к изучению пожаро- и взрывоопасных свойств порошкового титана. Для характеристики порошков было предложено использовать коэффициент относительной опасности взрыва, так называемый коэффициент взрываемости, определяемый как произведение способности к воспламенению на взрывную интенсивность.

Способность к воспламенению определяется как функция температуры воспламенения, минимальной энергии воспламенения и минимальной взрывоопасной концентрации пыли. Взрывная интенсивность является функцией максимального взрывного давления и максимальной скорости возрастания давления. В качестве эталона используют порошок питецбургского угля.

В зависимости от величины этого произведения, предложены пять категорий относительной опасности взрыва:

Относительная опасность взрыва	Произведение
Не опасен	0
Слабая	0,1
Умеренная	0,1 - 1,0
Сильная	1,0 – 10,0
Очень сильная	10,0

Литературные данные по температурам воспламенения титановых порошков крайне противоречивы [1-3], что объясняется не только несоответствием методик, но и различием в химических и гранулометрических составах порошков. Следует отметить, что кроме крупности и формы частиц на показатели воспламеняемости в значительной степени влияют состояние поверхности, степень окисленности, содержание примесей и легирующих элементов.

Проведены исследования свойств электролитических порошков сплавов титана с алюминием. Хотя алюминий несколько повышает устойчивость титана по отношению к окислению, электролитические порошки сплавов оказались более активными, чем чистые порошки титана. Это объясняется сдвигом гранулометрического состава в сторону увеличения выхода мелких фракций по сравнению с нелигированными порошками титана из-за специфического влияния алюминия на кристаллизацию титана при электролизе [1-3].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гармата В. А., Гуляницкий В. С., Крамник В. Ю., Липкес Я. М. [и др.]. *Металлургия титана*. М.: *Металлургия*, 1968. 643 с.
2. Смирнов М. В. *Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах*. М.: *Наука*, 1973. 247 с.
3. Устинов В. С., Дрозденко В. А., Олесов Ю. Г. *Электролитическое получение титана*. М.: *Металлургия*, 1979. 125 с.

Таблица 1

Характеристики пирофорности и взрываемости порошков титана

Электролит	Фракция, мм	Нижний концентрационный предел взрываемости, г/м ³	Максимальное давление взрыва, МПа	Минимальная температура воспламенения порошка в расплавленном состоянии	Температура воспламенения порошка в слое, °С	Температура воспламенения в слое, °С
NaCl-MgCl ₂ -KCl	-0,18	0,30	не опред.	600	580	790
	-0,18 + 0,08	0,36	0,25	850	600	870
	-0,18 + 0,04	0,60	не опред.	не опред.	не опред.	не опред.
	-0,08	0,027	то же	то же	530	770
	-0,04	0,025	0,30	0,30	не опред.	не опред.
NaCl-KCl	-0,18	0,075	0,35	800	650	840
	-0,18 + 0,08	0,62	не опред.	не опред.	650	не опред.
	-0,08	0,06	то же	не опред.	600	не опред.
	-0,18 + 0,04	0,22	то же	не опред.	600	не опред.

Таблица 2

Основные характеристики товарных порошков

Марка порошка	Гранулометрический состав, мм	Название титанового порошка	Твердость по Бринеллю НВ, не более
ПТЭЧ	-0,5 + 0,18	Порошок титановый электролитический чистый	80
ПТЭК-1	-5 + 0,63	Порошок титановый электролитический крупный	120
ПТЭК-2	-5 + 0,63	Порошок титановый электролитический крупный	155
ПТЭС-1	-0,63 + 0,18	Порошок титановый электролитический средний	120
ПТЭС-2	-0,62 + 0,18	Порошок титановый электролитический средний	155
ПТЭМ-1	-0,18	Порошок титановый электролитический мелкий	не опред.
ПТЭМ-1	-0,18	Порошок титановый электролитический мелкий	не опред.