

$$\gamma = K_{\text{см}}/K_{\Sigma}, \quad (1)$$

где K_{Σ} - коэффициент торможения, рассчитанный для смеси солей, находящихся в растворе. Для расчета K_{Σ} в [2] предложена упрощенная модель расчета, предполагающая аддитивность вкладов каждой из солей в величину K_{Σ} , т.е.

$$K_{\Sigma}^* = K_1 N_1 + K_2 N_2, \quad (2)$$

где N_1 и N_2 – мольные доли каждой из солей в смеси.

При варьировании времени эксперимента наиболее существенный эффект взаимного влияния компонентов в смеси $\gamma = 2.9$ отмечен для малого времени экспозиции $\tau \approx 0.4$ ч, однако с увеличением времени экспозиции значения γ заметно снижаются.

С учетом мольных долей кадмия и олова не в растворе, а контактной осадке, по формуле (2) были оценены значения K_{Σ} и рассчитаны истинные эффекты взаимовлияния γ^* . Значения $\gamma^* \approx \gamma$ для случаев, когда мольная доля кадмия в осадке $N_{\text{Cd}} \approx 0.5$.

1 Бартенева О.И., Бартенев В.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т.46. №1 С 93-97.

2. Бартенева О.И., Бартенев В.В. // Защита металлов. 2002. Т.38. №3. С. 236-243.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ LiCl-ZrF₄

Широкова Н.В., Глазырина М.Ю., Карфидова Е.А.,

Бухаринова М.Н., Катъшев С.Ф.

Уральский государственный технический университет– УПИ
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Методом дифференциально-термического анализа изучена плавкость смесей системы LiCl-ZrF₄ в области концентраций 0 – 70 мол. % ZrF₄. Определение температур кристаллизаций смесей с большим содержанием ZrF₄ не проводилось из-за его летучести при высоких температурах. Температура плавления чистого тетрафторида циркония взята из справочника.

Метод основан на автоматической регистрации температуры и разности температур между исследуемым веществом и эталоном, которое не имеет фазовых превращений в исследуемом интервале температур, а также с теплопроводностью близкой к теплопроводности исследуемого вещества.

Автоматическая регистрация процессов нагревания (охлаждения) была осуществлена в координатах: температура (t) – по оси ординат, время (τ) – по оси абсцисс. При наличии превращений, сопровождающихся поглощением или выделением тепла, простая и дифференциальная записи зафиксируют изменение хода кривой. На первой кривой это выразится изломом (часто слабым), а на второй – резким отклонением. В случае эндоэффекта кривая отклоняется вниз, в случае экзоэффекта – вверх. После превращения разность температур образца и эталона в идеальном случае вновь должна стать равной нулю, и дифференциальная кривая снова должна идти параллельно оси времени.

В эксперименте были использованы хлорид лития LiCl марки «осч» и фторид циркония, который приготовлен из моногидрата квалификации «хч» обезвоживанием в токе HF с постепенным повышением температуры до 720–770 К в течение 5–6 ч. Обезвоженный ZrF_4 подвергали двойной вакуумной дистилляции. Хлорид лития длительное время сушили при низких температурах, затем медленно нагревали до температуры плавления. Через расплав пропускали сухой хлористый водород в течение 5–6 часов и охлаждали под вакуумом.

Для определения плавкости расплавов смеси LiCl-ZrF_4 стеклографитовый тигель (диаметром 10–15 мм) с навеской помещали в измерительную кварцевую ячейку. Собранную ячейку вакуумировали и наполняли инертным газом под небольшим избыточным давлением. В качестве эталона использовали предварительно прокаленный оксид алюминия Al_2O_3 . Ячейки с исследуемым и эталонным веществами помещали в термоблок силитовой печи. Печь постепенно нагревали до температуры, на 50 – 70 °С превышающей температуру плавления смеси, после чего ячейку постепенно охлаждали со скоростью 3-5 градусов в минуту с одновременной регистрацией процесса на ПЭВМ с помощью милливольтметра, встроенного в системный блок на базе платы ЦАП и специальной программы. Это позволило значительно повысить точность регистрации тепловых эффектов.

Запись кривой нагревания производили с помощью комбинированной хромель-алюмелевой термопары. Калибровку термопар осуществляли по температурам плавления таких реперных веществ, как нафталин (353,1 К), бихромат калия (670,5 К), хлорид калия (1043,3 К), сульфат калия (1342 К).

В результате термографического изучения построена диаграмма плавкости системы LiCl-ZrF_4 в соответствии с основными положениями термического анализа. Установлено образование двух конгруэнтно плавящихся соединений $\text{Li}_3\text{ZrF}_4\text{Cl}_3$ и LiZrF_4Cl с температурами плавления

792 и 633⁰С соответственно. Существование данных соединений подтверждено рентгенофазовым анализом.

УТОЧНЕНИЕ ГРАНИЦЫ РАВНОВЕСИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ FeSe-FeTe, СВЕРХПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА.

Максимов Д.А., Меренцов А.И.

Уральский государственный университет
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина 51

Интерес к классу высокотемпературных сверхпроводников возник с открытием свехпроводимости в оксипнектидах железа [1], слоистых соединениях, аналогичных по структуре к ВТСП купратам. В последствие оказалось, что переход в СП-состояние присутствует также у более простых по структуре соединений – халькогенидах железа [2]. Температура перехода не так велика, как у ВТСП купратов и составляет порядка 24 К. При приложении давления в соединении Fe_{1,02}Se возникает сверхпроводящая фаза высокого давления с максимальной температурой перехода 30 К при давлении 1.8 ГПа [3]. Замещение Se на Te приводит к возникновению химического давления внутри соединения Fe(Se_{1-x}Te_x), что может привести к эффектам, аналогичным эффектам при механическом давлении. Таким образом, мы надеемся получить СП переход при более высоких температурах за счет повышения ионного радиуса халькогена.

В настоящей работе проведён синтез, рентгенофазовая аттестация и выращивание монокристаллов системы Fe-Se-Te. Поликристаллические образцы системы Fe-Se-Te получались методом ампульного синтеза в вакуумированных пирексовых ампулах из смеси двух заранее синтезированных FeSe_{0,9} и FeTe_{0,92} – устойчивых химических соединений. Вблизи стехиометрического состава FeX (X = Se, Te) существует достаточно узкая область гомогенности, и вышеуказанные соединения находятся на её границе, наиболее близкой к стехиометричному составу. В результате были получены поликристаллические образцы составов FeSe_{0,5}Te_{0,5}, FeSe_{0,6}Te_{0,4} и FeSe_{0,7}Te_{0,3}. Из гомогенизированных поликристаллических образцов методом газотранспортных реакций в варианте прямого испарения были выращены монокристаллы. Химический состав монокристаллов определялся методом электронно-зондового микроанализа в Институте физики металлов на спектрометре JEOL-733. Наиболее близкими к стехиометрии оказались кристаллы состава FeSe_{0,5}Te_{0,46}, которые являются наиболее обещающими в плане увеличения температуры СП-перехода. Следует отметить, что в остальных образцах баланс