

Методом термогравиметрического анализа исследована кислородная нестехиометрия (δ) твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) как функция температуры при $P(\text{O}_2)=0.21$ атм. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода. Установлено, что постепенное увеличение концентрации ионов железа в образцах приводит к уменьшению кислородной нестехиометрии δ .

Коэффициенты термического расширения керамических брусков, приготовленных из порошкообразных твердых растворов $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ с $x = 0; 0.2, 0.4; 0.6$ и 0.8 , измерены на dilatометре DIL 402 С фирмы Netzsch GmbH на воздухе в температурном интервале 298–1373 К со скоростью нагрева и охлаждения $2^\circ\text{K}/\text{мин}$. Рассчитанные средние значения величины КТР уменьшаются с увеличением содержания железа в $\text{SmBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 09-03-92607-КО_a и Федерального агентства по образованию РФ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЯЗИ МЕЖДУ РАВНОВЕСНЫМИ СОСТАВАМИ ФАЗ ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ {AgCl, AgBr}(т)

Гребнева А.А., Булатов Н.К., Жукова Л.В.

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

Объектом исследования является новый метод гидрохимического синтеза твердых растворов хлорид-бромид серебра $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\text{т})$, используемых в качестве сырья при выращивании монокристаллов для ИК-волоконной оптики. В основе этого метода, называемого условно методом кислотного воздействия на индивидуальные галогениды (КВИГ), лежит процесс изотермического преобразования одного из галогенидов серебра $\text{AgCl}(\text{т})$ или $\text{AgBr}(\text{т})$ в твердый раствор под влиянием водного раствора хлористо- и бромистоводородной кислот $\{\text{H}_2\text{O}, \text{HCl}, \text{HBr}\}(\text{ж})$.

Для определения начальных условий гидрохимического синтеза твердых растворов $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\text{т})$ с заданными относительными содержаниями компонентов по методу КВИГ важно иметь аналитическое выражение связи между компонентными составами твердого раствора и жидкой фазы в равновесных состояниях гидрохимической системы (ГХС) при разных температурах.

Мы провели термодинамическое моделирование указанной связи, которое включает в себя [1]: выдвижение гипотезы о фазовом, компонентном и фазово-компонентном составах ГХС; построение стехиометрических моделей химического и фазового превращений в ГХС; получение функциональной зависимости $c_{\text{Br}^-, \text{рав}}^{(\text{ж})}(T, c_{\text{Cl}^-, \text{рав}}^{(\text{ж})}, N_{\text{AgBr, рав}}^{(\text{т})})$ (где T – температура, $c_{\text{Br}^-, \text{рав}}^{(\text{ж})}$, $c_{\text{Cl}^-, \text{рав}}^{(\text{ж})}$ – плотности чисел молей ионов Br^- и Cl^- в жидкой фазе, $N_{\text{AgBr, рав}}^{(\text{т})}$ – мольная доля AgBr в твердом растворе при равновесии) на основе законов химического и фазового равновесий с привлечением модельных представлений, касающихся коэффициентов активностей компонентов [2]; анализ поведения функции $c_{\text{Br}^-, \text{рав}}^{(\text{ж})}(T, c_{\text{Cl}^-, \text{рав}}^{(\text{ж})}, N_{\text{AgBr, рав}}^{(\text{т})})$ при вариациях её аргументов в широких диапазонах.

Экспериментальная проверка полученной функциональной зависимости выполнялась путем гидрохимического синтеза твердых растворов $\{\text{AgCl}, \text{AgBr}\}(\text{т})$ с $N_{\text{AgBr, рав}}^{(\text{т})} \in [0,46; 0,89]$ как из $\text{AgCl}(\text{т})$, так и из $\text{AgBr}(\text{т})$ при $T \in [298; 353]$ К и начальных концентрациях $c_{\text{HCl}, 0}^{(\text{ж})} \in [100; 8000]$ моль/м³, $c_{\text{HBr}, 0}^{(\text{ж})} \in [0; 250]$ моль/м³. Синтез проводился с помощью специальной лабораторной установки (сконструированной и изготовленной авторами) по методике, описанной в [1]. Достоверность образования твердых растворов как однофазных объектов подтверждалась посредством рентгенофазового анализа, а их компонентный состав определялся разработанным нами для этой цели химико-гравиметрическим методом.

Установлено, что результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментом и могут служить теоретической основой при технологическом воплощении метода КВИГ.

1. Булатов Н.К., Гребнева А.А., Жукова Л.В. Термодинамическое моделирование гидрохимического синтеза // Деп. в ВИНТИ. 2009. № 436-В2009. 22 с.

2. Булатов Н.К., Гребнева А.А., Жукова Л.В. Применение модели регулярных растворов для описания и расчета равновесия кристаллы–расплав в системе $\text{AgCl}–\text{AgBr}$ // Расплавы. 2009. № 6. С. 86-93.