

низшей степенью окисления увеличивается количество кислородных вакансий. Этот фактор обуславливает стабилизацию высокопроводящей γ -модификации BIMEVOX при комнатной температуре.

Образцы из составов из семейства BIMEVOX с общими формулами $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-d}$ (BIFEVOX), где $x=0.25-0.325$ и $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-d}$ (BINBVOX), где $x=0.3-0.6$ были получены по стандартной керамической технологии. Аттестация порошкообразных образцов была проведена при помощи РФА. Исследования показали, что рефлексы на рентгенограммах образцов $\text{Bi}(\text{Fe},\text{Nb})\text{VOX}$ могут быть хорошо описаны в тетрагональной установке с пространственной группой $I4/mmm$, т.е. отвечают высокотемпературной γ -модификации твердого раствора. Определены параметры элементарной ячейки соединений. Проведено сравнение устойчивости образцов BIFEVOX во времени.

Транспортные характеристики полученных материалов были исследованы в зависимости от термодинамических параметров среды методом импедансной спектроскопии. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне температур $800-200^\circ\text{C}$ в режиме нагрева-охлаждения. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов. Для исследованных соединений наблюдается типичная прямолинейная аррениусовская зависимость проводимости от температуры, характерная для γ -модификации BIMEVOX.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$

Ливенцева А.Д., Урусова А.С., Аксенова Т.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Фазовые равновесия в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ изучали при 1373 K на воздухе. Образцы для исследования синтезировали по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1373 K на воздухе в течение 120 часов, с последующей закалкой образцов на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали методом рентгеновской порошковой дифракции. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета "fpeak". Уточнение структурных параметров анализируемых образцов проводили методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе "Fullprof 2008".

По данным РФА установлено, что при 1373 К на воздухе в бинарной системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ образуется единственный сложный оксид состава $\text{NdCoO}_{3-\delta}$. Полученное соединение имеет орторомбически искаженную перовскитоподобную структуру (пр. гр. $Pbnm$), с параметрами ячейки: $a=5.345 \text{ \AA}$, $b=5.331 \text{ \AA}$, $c=7.549 \text{ \AA}$. В системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ в условиях эксперимента устойчивым является феррит неодима $\text{NdFeO}_{3-\delta}$, кристаллизующийся в орторомбической ячейке (пр. гр. $Pbnm$), с параметрами: $a=5.453 \text{ \AA}$, $b=5.581 \text{ \AA}$, $c=7.763 \text{ \AA}$. В системе $\text{CoO--Fe}_2\text{O}_3$ известно о существовании соединения состава CoFe_2O_4 и трех типов твердых растворов: $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ с $0.84 \leq x \leq 1.38$ (пр. гр. $Fd3m$), $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$ с $0.0 \leq y \leq 0.15$ (пр. гр. $Fm3m$) и $\text{Fe}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_3$ с $0.0 \leq z \leq 0.03$ (пр. гр. $R-3c$) [1].

Для определения возможности существования твердых растворов общей формулой $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq x \leq 1.0$ с шагом 0.2. Установлено, что частичное замещение кобальта в $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ на железо приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Рентгенограммы сложных оксидов $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 1.0$, подобно крайним членам ряда, были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pbnm$). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек, уточнены координаты и длины связей атомов в кристаллической решетке.

Установлено, что при введении железа в позицию кобальта в $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) наблюдается монотонное увеличение параметров и объема элементарной ячейки. Такая зависимость может быть объяснена с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75/0.67 \text{ \AA}$) большими по размеру ионами железа ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785/0.725 \text{ \AA}$), приводит к постепенному увеличению длины связи В-О и, как следствие, к увеличению параметров элементарной ячейки.

На рентгенограммах образцов номинального состава “ $\text{Nd}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ ” и “ $\text{Nd}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_x$ ” зафиксированы рефлексы, относящиеся к Nd_2O_3 и $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$. Состав “ $\text{Nd}_{0.2}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_x$ ” в равновесии содержал твердые растворы $\text{NdCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}$. Образец “ $\text{Nd}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_x$ ” был трехфазным и содержал три типа твердых растворов $\text{Co}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}$, $\text{Co}_{1.38}\text{Fe}_{1.62}\text{O}_4$, $\text{NdCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

Результаты исследования позволяют предложить общий вид диаграммы состояния квазитройной системы $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CoO}$ при $T=1373 \text{ К}$ и $P_{\text{O}_2}=0.21 \text{ атм}$.

1. Проскурнина Н.В., Черепанов В.А., Голынец О.С. и др. Фазовые равновесия и структура твердых растворов в системе La-Co-Fe-O при 1100 °С // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 9. С. 1093–1097.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ Ga–Sn

Мальцев Д.С., Волкович В.А., Ямщиков Л.Ф., Чукин А.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Методом электродвижущих сил (э.д.с.) была определена активность урана в сплавах Ga-Sn, Ga и Sn. В работе измеряли э.д.с. следующей гальванической ячейки в интервале температур 573 - 1073 К:



где Me – легкоплавкий металл (Ga, Sn или эвтектический сплав Ga-Sn).

Экспериментальные зависимости активности в пересчете на γ -U в сплавах Ga-Sn-U и Sn-U (в температурном интервале 571 - 1016К для Ga-Sn-U и интервале 569 - 1025К для Sn-U) описываются следующими уравнениями:

$$\lg a_{\gamma\text{-U}(\text{Ga-Sn})} = 3.17 - 8.91 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} (\pm 0.18)$$

$$\lg a_{\gamma\text{-U}(\text{Sn})} = 3.11 - 8.79 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} (\pm 0.18)$$

Полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися литературными данными.

Рентгенофазовый анализ полученных интерметаллических соединений показал наличие при комнатной температуре только фаз состава UGa_3 и USn_3 в сплавах Ga-U и Sn-U соответственно.

Растворимость урана в эвтектическом сплаве Ga-Sn была определена измерением концентрации урана в насыщенном сплаве при данной температуре после осаждения избытка урана в виде интерметаллических соединений. Полученные экспериментальные зависимости в температурном интервале 293 - 1075К описываются следующими уравнениями:

$$\lg X_{\text{U}(\text{Ga-Sn})} = -2.79 - 1.46 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} (\pm 0.66) \quad (293 - 476\text{K})$$

$$\lg X_{\text{U}(\text{Ga-Sn})} = -0.02 - 2.77 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} (\pm 0.37) \quad (476 - 1076\text{K})$$