5. Er-Rakho L., Michel C., LaCorre Ph., Raveau B. YBaCuFeO_{5+ δ}: a novel oxygendeficient perovskite with a layer structure // J. Solid State Chem. 1988. V. 73. No 2. P. 531– 535.

6. Ruiz-Aragon M.J., Moran E. Synthesis and Characterization of LnBaCuMO_{5+ δ} phases (Ln = Lanthanide, M = Fe, Co) // Abstr. of Yth Eur. Conf. on Solid State Chem. September 4 – 7, 1995. Montpellier. V. 1. P. 262–263.

7. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Фазовые превращения YBaCuFeO₅ при 460 и 560 К // Неорган. матер. 1999. Т.35, № 9. С. 1122–1124.

8. Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Чижова Е.А. Физико-химические свойства некоторых фаз со структурой YBaCuFeO₅ // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тезисы докладов Межд. научн.-техн. конф., Минск, 20–22 октября 1999 г. Минск, 1999. С. 323–325.

9. Клындюк А.И., Петров Г.С., Полуян А.Ф., Башкиров Л.А. Структура и физико-химические свойства твердых растворов Y₂Ba_{1-x}M_xCuO₅ (M – Sr,Ca) // Неорган. матер. 1999. Т. 35, № 5. С. 616–620.

10. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // Acta Cryst. 1969. V. B 25. Pt. 5. P. 946–960.

11. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. Новосибирск, 1997. 102 с.

УДК 54-165+542.87+541.133+546/71-74+621.78.011

Е.А. Чижова, ассистент; Л.А. Башкиров, профессор; А.И. Клындюк, ассистент; Г.С. Петров, доцент

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ 3d-МЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ФЕРРОКУПРАТОВ YBaCuFe_{1-х}M_xO₅ (M – Mn, Co, Ni)

The influence of partial substitution of iron by manganese, cobalt or nickel on the crystal structure parameters, thermal expansion, electric conduction, thermo-EMF and magnetic susceptibility of YBaCuFe_{1-x} M_xO_5 (M – Mn, Co, Ni) solid solutions was studied. The influence of 3d-metals nature on the properties of the samples studied was discussed.

Сложные оксиды с перовскитной или перовскитоподобной структурой обладают комплексом интересных и практически важных свойств (электрических, магнитных, сенсорных, каталитических и т.д., включая высокотемпературную сверхпроводимость купратов, гигантский магнеторезистивный эффект манганитов и кобальтитов, позисторный эффект титаната бария и ряда других фаз и т.п.) [1–3]. Частичное замещение катионов в кристаллической решетке этих фаз позволяет получать на базе нескольких индивидуальных соединений значительное количество новых функциональных материалов – твердых растворов, свойства которых могут варьироваться в широких пределах за счет того, в частности, что в их состав входят катионы в различных степенях окисления и различном спиновом состоянии. В [4–6] были обнаружены аномалии различных свойств феррокупрата YBaCuFeO₅, что позволяет рассматривать его как перспективную основу для разработки нового класса функциональных материалов. Влияние замещения железа никелем на свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅ описано в [7], где, в частности, было установлено, что увеличение содержания никеля в образцах приводит к значительному росту их электропроводности.

Целью настоящей работы было исследование влияния природы замещающего железа 3d-металла (Mn, Co, Ni) няа кристаллическую структуру и физико-химические свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ (M – Mn, Co, Ni).

- Образцы фаз YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ (M – Mn, Co, Ni) ($0.0 \le x \le 1.0$) получали керамическим методом [6] из Y₂O₃ (ИтО-ЛЮМ7), Fe₂O₃ (ос.ч. 2–4), CuO (ос.ч. 9–2) NiO (ос.ч. 10–2), Mn₂O₃ (ос.ч. 11–2), Co₃O₄ (чда) и BaCO₃ (ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Синтез проводили на воздухе при температуре 1173 К в течение 40 ч. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение CuK_a) при комнатной температуре.

Для исследования термического расширения, электропроводности и термо-ЭДС из полученных порошков прессовали таблетки и бруски по методике [7]. Плотность образцов после спекания составляла около 80% от рентгенографической. Для измерения электропроводности и термо-ЭДС на поверхности образцов формировали серебряные электроды [7]. Термическое расширение синтезированных образцов исследовали дзлатометрическим методом [6] на воздухе в температурном интервале 293–1023 К в динамическом режиме со скоростью нагрева-охлаждения 4–5 К мин⁻¹. Электропроводность образцов исследовали на постоянном токе на воздухе в интервале температур 293–1023 К четырехконтактным методом [8]. Методика измерения термо-ЭДС описана в [7, 3]. Магнитную восприимчивость образцов исследовали по методу Фарадея [5].

Однофазные образцы твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ были получены до значений x = 0.3 (M – Co, Ni), x = 0.1 (M – Mn). Кристаллическая структура твердых растворов соответствовала структуре незамещенной фазы YBaCuFeO₅. Параметры кристаллической решетки представлены в табл. 1. Как видно, частичное замещение железа другим 3d-металлом не приводит к значительному изменению параметров кристаллической структуры твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅, что можно объяснить небольними отличиями в величинах ионных раднусов марганца, железа, кобальта и нике тя [9]. Вместе с тем необходимо отметить наличие ряда аномалий на концентрационных зависимостях параметров кристаллической структуры YBaCuFe_{1-x}M_xO₅. Наличие аномалий может быть связано, во-первых, с частичным упорядочением замещающих железо ионов в кристаллической решетке полученных твердых растворов, а во-вторых, с тем, что ионы-заместители могут находиться там в различных степенях окисления (например, Mn²⁺, Mn³⁺ и Mn⁴⁺, Ni²⁺ и Ni³⁺ и т.д.) и различном спиновом состоянии [10].

Таблица 1

Μ	х	а, нм	C, HM	$10^{3} \cdot V$, HM ³	η	ρ _{рент} , г.см ⁻³	ρ _{эксп} , г.см ³	ρ,%
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn	0	0.3865	0.7656	114.6	0.9904	6.14	5.96	88
	0.01	0.3868	0.7662	114.6	0.9904	6.17	_	-
	0.025	0.3872	0.7666	114.9	0.9899	6.15	5.67	92
	0.05	0.3868	0.7656	114.7	0.9897	6.16	5.06	82
	0.1	0.3843	0.7649	113.0	0.9952	6.26	4.73	76
Со	0.1	0.3859	0.7634	113.7	0.9891	6.22	5.37	86
	0.2	0.3874	0.7649	114.8	0.9911	6.17	5.28	86
	0.3	0.3874	0.7634	114.6	0.9853	6.18	5.35	86

Параметры a, c (нм) и объем (V*10³ нм³) элементарной ячейки, степень тетрагонального искажения η (η=c/2*a), рентгенографическая (ρ_{рект}, г·см⁻³), экспериментальная (ρ_{эксп}, г·см⁻³), относительная (ρ, %) плотности твердых растворов YBaCuFe₁.M.O₅ (M – Mn, Co, Ni)

							Окончание табл. 1		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Ni	0.01	0.3870	0.7660	114.7	0.9897	6.16	-	-	
	0.025	0.3873	0.7664	115.0	0.9894	6.15	4.91	80	
	0.05	0.3870	0.7649	114.6	0.9882	6.17	5.02	81	
	0.1	0.3864	0.7626	113.9	0.9868	6.21	5.03	81	
	0.2	0.3859	0.7611	113.3	0.9861	6.27	4.21	67	
	0.3	0.3878	0.7618	114.5	0.9822	6.21	5.02	81	

На температурных зависимостях относительного удлинения для твердых растворов YBaCuFe_{1-x} M_xO_5 во всем исследованном интервале температур не обнаружено никаких аномалий, что указывает на отсутствие структурных переходов в этих фазах на воздухе в исследуемом интервале температур. Небольшой гистерезис, наблюдавшийся на этих зависимостях при нагреве–охлаждении некоторых твердых растворов, связан, вероятно, с относительно невысокой скоростью установления термического равновесия в образцах. Коэффициент линейного термического расширения твердых растворов YBaCuFe_{1-x} M_xO_5 при замещении железа марганцем, кобальтом или никелем изменяется незначительно (см. табл. 2).

Таблица 2

значения коэфф	ициента	линейного	термическ	сого расш	ирения (о	z·10°, K	") некоторых
	твердых	растворов	YBaCuFe ₁₋	$M_{x}O_{5}$ (M	- Mn, Co	, Ni)	

М	x	$\alpha \cdot 10^6, \text{ K}^{-1}$	M	x	$\alpha \cdot \cdot 10^6, K^{-1}$
Mn	0.05	13.7 ± 0.7	Ni	0.05	14.4 ± 0.7
	0.1	13.7 ± 0.7		0.1	13.3 ± 0.7
Со	0.1	14.0 ± 0.7		0.2	13.7 ± 0.7
	0.2	13.9 ± 0.7		0.3	12.5 ± 0.6

Электропроводность твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ во всем исследованном интервале температур носит полупроводниковый характер. Небольшой гистерезис электропроводности при нагреве-охлаждении связан, вероятно, с теми же причинами, что и гистерезис термического расширения. Проводимость YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ увеличивается при замещении железа никелем и кобальтом (для х = 0.1 только при повышенных температурах) и уменьшается при замещении железа марганцем (см. рис. 1), что, очевидно, связано с различным электронным строением этих ионов ($Mn^{3+} - 3d^4$, Fe³⁺ - 3d⁵, Co³⁺ - 3d⁶, Ni³⁺ - 3d⁷). При этом для твердых растворов YBaCuFe_{0.8}Ni_{0.2}O₅ и YBaCuFe_{0.7}Ni_{0.3}O₅ на зависимостях $\sigma = f(T)$ при высоких температурах наблюдали плато, что, вероятно, связано, с переходом от примесной к собственной проводимости (область "истощения" примесной проводимости) [11]. Увеличение содержания марганца в твердых растворах YBaCuFe_{1-x}Mn_xO₅ слабо сказывалось на величине их электропроводности. так, величины электропроводности фаз YBaCuFe_{0.95}Mn_{0.05}O₅ И YBaCuFe0.9Mn0.1O5 во всем исследованном интервале температур были примерно одинаковыми.

97



Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности (к, $C_M \cdot c_M^{-1}$) твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅: x = 0 (1); x = 0.1, M = Mn (2), Co (3), Ni (4)

Коэффициент термо-ЭДС фаз YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ во всем исследованном интернале температур был положительным (рис. 2). Это указывает на то, что основными носителями заряда в этих соединениях, как и в незамещенной фазе YBaCuFeO₅, являются "дырки", т.е. эти твердые растворы также являются проводниками р-типа. Величина коэффициента термо-ЭДС никельзамещенных твердых растворов уменьшалась с ростом температуры и с увеличением степени замещения железа никелем. Термо-ЭДС марганец- и кобальтзамещенных твердых растворов увеличивается при малых и уменьшается при повышенных температурах, проходя через максимум в районе 600– 700 К.

Результаты исслелования электрических свойств твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ (M – Mn, Co, Ni) можно попытаться объяснить с позиций зонной теории [11], учитывая, что носителями заряда в соединениях такого типа являются как электроны, так и "дырки" (а знак термо-ЭДС определяется преобладающими носителями заряда: в данном случае - дырками). Тогда, вероятно, замещение в YBaCuFeO₅ железа другими 3d-металлами приводит к образованию дополнительных (частично заполненных) энергетических уровней в запрещенной зоне феррокупратов, ширина которой составляет 0.1 – 0.2 эВ [5, 8, 11]: акцепторных (вблизи потолка запрещенной зоны) в случае марганца, донорных (вблизи дна зоны проводимости) в случае никеля и дополнительных уровней в середине запрещенной зоны в случае кобальта. Таким образом, увеличение степени замещения железа никелем должно приводить к увеличению проводимости и уменьшению коэффициента термо-ЭДС образцов за счет увеличения концентрации электронов в зоне проводимости YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅, что и наблюдали в ходе наших экспериментов.

На температурных зависимостях магнитной восприимчивости (χ) твердых растворов YBaCuFe_{0.9}M_{0.1}O₅ (M – Mn, Co, Ni), как и для незамещенной фазы YBaCuFeO₅, обнаружен магнитныяй фазовый переход парамагнетик \rightarrow антиферромагнетик вблизи 450 K, а также плато на зависимости $1/\chi = f(T)$ в интервале 300–400 K (для YBaCuFeO₅ и YBaCuFe_{0.9}Ni_{0.1}O₅), подобное наблюдавшемуся для LaCoO₃ [12] и связанное, вероятно, с изменениями электронной (спиновой) структуры исследованных феррокупратов.

Отметим, что замещение железа марганцем и никелем практически не сказывается на величине χ твердых растворов YBaCuFe_{0.9}M_{0.1}O₅ (M – Mn, Co, Ni), тогда как замещение кобальтом приводит к значительному уменьшению магнитной восприимчивости YBaCuFe_{0.9}Co_{0.1}O₅ по сравнению с незамещенной фазой YBaCuFeO₅. Немонотонное изменение магнитных свойств твердых растворов YBaCuFe_{0.9}M_{0.1}O₅ в ряду M = Mn → Со → Ni может быть связано с различиями в степенях окисления и спиновом состоянии ионов 3d-металлов, входящих в состав фаз. Результаты исследования магнитных свойств твердых растворов YBaCuFe_{0.9}M_{0.1}O₅ (M – Mn, Co, Ni) указывают на то, что замещающие железо ионы 3d-металлов находятся в кристаллической решетке этих фаз в различных степенях окисления: Ni³⁺, Co³⁺, Mn²⁺ и/или Mn⁴⁺. В парамагнитной области температурная зависимость магнитной восприимчивости твердых растворов YBaCuFe_{0.9}M_{0.1}O₅ (M – Mn, Ni) подчиняется уравнению Кюри – Вейсса $\chi = =C/(T+\Theta)$ [11]. Для YBaCuFeO5 значения С и Θ составляют С ≈ 0.009 э.м.е./г и $\Theta \approx 440$ К. Следует отметить, что величина магнитной восприимчивости и вид температурной зависимости $\gamma = f(T)$ практически не зависели от термической предыстории образцов.



'Рис. 2. Температурные зависимости термо-ЭДС (α, мкВ-К⁻¹) твердых растворов YBaCuFe₁₋ _xM_xO₅: x = 0 (1); x = 0.05, M = Mn (2); x = 0.1, M = Co (3), Ni (4)

Таким образом, в ходе данной работы проведено систематическое исследование влияния замещения ионов железа ионами других 3d-металлов (марганца, кобальта, никеля) на структуру и физико-химические свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅ (M – Mn, Co, Ni), изучено и проанализировано влияние природы 3d-металла и величины степени замещения на структуру и свойства исследованных соединений. Полученные в работе результаты позволяют рассматривать феррокупрат YBaCuFeO₅ как перспективную основу для разработки новых функциональных материалов с особыми свойствами, например катализаторов и химических сенсоров.



Рис. 3. Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости $(1/(\chi \cdot 10^4), r/э.м.с.)$ твердых растворов YBaCuFe_{1-x}M_xO₅: x = 0 (1); x = 0.1, M = Mn (2), Co (3), Ni (4)

Работа выполнена при поддержке Министерства образования Республики Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Остроушко А.А., Шуберт Э., Журавлева Л.И. и др. Синтез, физикохимические и каталитические свойства перовскитов $ABO_{3\pm y}$ (A – La, Sr, Ag; B – Mn, Co, Fe, Cu, Ti, Mo, V) // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. Вып. 8. С. 1311–1320.

2. Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные проводники с гигантским магнитосопротивлением // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 8. С. 833–858.

3. Третьяков Ю.Д., Брылев О.А. Новые поколения неорганических функциональных материалов // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2000. Т. XLIY. № 4/I. С. 10–16.

4. Ruiz-Aragon M.J., Moran E. Synthesis and characterization of LnBaCuMO_{5+ δ} phases (Ln = Lanthanide, M = Fe, Co) // Vth Eur. Conf. on Solid State Chem. September 4-7, 1995, Montpellier, France. Book of Abstr. V. 1. P. 262–263.

5. Bashkirov L.A., Clyndyuck A.I., Petrov G.S., Chyzhova E.A., Savitsky A.A., Dymont V.P. Complex Studies of Layered Ferrocuprate YBaCuFeO₅ // VIIth Eur. Conf. on Solid State Chem., Madrid, 15–18 September 1999. – Madrid, Book of Abstracts. Vol. 1. P119.

6. Клындюк А.И., Петров Г.С., Башкиров Л.А. Фазовые превращения YBaCuFeO₅ при 460 и 560 К // Неорган. матер. 1999. Т. 35. № 9. С. 1122–1124.

7. Чижова Е.А., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Петров Г.С. Структура и некоторые физико-химические свойства твердых растворов YBaCuFe_{1-x}Ni_xO₅ // Труды БГТУ. Сер. III. Хим. и технол. неорг. в-в. Минск, 2001. Вып. IX. С. 3–7.

8. Петров Г.С., Башкиров Л.А., Клындюк А.И., Чижова Е.А. Физико-химические свойства некоторых фаз со структурой YBaCuFeO₅ // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химической промышленности: Тезисы докладов Межд научн.-техн. конф., Минск, 20–22 октября 1999 г. Минск, 1999. С. 323–325.

9. Shannon R.D., Prewitt C.T. Revised values of effective ionic radii // Acta Cryst. 1969. V. B25. Pt. 5. P. 946–960.

10. Антонов А.В., Балакирев В.Ф., Эстемирова С.Х. Влияние термообработки на фазовый состав и параметры кристаллических решеток твердых растворов LaMnO₃ – LaCrO₃ // Оксиды. Физико-химические свойства: Труды V Всерос. научн. конф., Екатеринбург, 2000, С. 31 – 33.

11. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Мир, 1978. 792 с.

12. Raccah P.M., Goodenough J.B. First-Order Localized Electron \leftrightarrow Collective-Electron Transition in LaCoO₃ // Phys. Rev. 1967. V. 155. No 3. P. 932 – 943.

УДК 669.14.018.8

Г. Вечорек, профессор, Е. Брылка, профессор, М. Болтрык, профессор, Белостокский политехнический институт; И.М. Жарский, профессор; И.А. Левицкий, профессор

КОРРЕЛЯЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИИ АРМАТУРНОЙ СТАЛИ

This paper discusses the results of the research the corrosion rate of the reinforcement steel obtained by the electrochemical and the weight methods. The corrosion rate was define for the St3S steel embedded in OPC mortar without the chlorides and with different doses of chlorides. The investigations have shown that we can to adopt the electrochemical method for the define the corrosion rate of the steel embedded in hardened mortars instead of the weight method. It was find that the corrosion threat of the reinforcing steel we can to define by the results of the potentiostatic method in the model solutions (solutions reproduce the liquid environment of mortars and concretes).

С оценкой коррозионной угрозы арматурной стали связаны проблемы, касающиеся корреляции электрохимических и гравиметрических исследований коррозии. Эта взаимосвязь часто делает невозможной правильную оценку такой угрозы. Наиболее часто в литературе поднимается проблема так называемого "критического содержания" хлоридов, инициирующих коррозию арматуры [1-7]. По мнению авторов, значения порогового содержания хлоридов, инициирующих коррозию стали, соприкасающейся с поровой жидкостью, нельзя смешивать с произвольно установленным пороговым значением допустимой скорости коррозии стальной арматуры, уложенной в затвердевшем цементном растворе либо бетоне, когда способность репассивации поверхности продуктами коррозии значительна, а диффузионные сопротивления коррозионных продуктов очень высокие. С этих позиций литературные данные, касающиеся критического содержания хлоридов в растворах и бетонах, а также критического значения отношения [СГ]/[ОН] в поровой жидкости, вызывающих коррозию арматурной стали, противоречивы [1, 2, 10-12] и изменяются в широких границах. Для критического содержания хлоридов приводятся значения от 0,06 до 2,02% по отношению к массе цемента, а для отношения [Cl]/[OH] - от 0,6 до 6,0, либо переменные значения, зависящие от вида цемента и отношения В/Ц, а также рН поровой жидкости. Необходимо подчеркнуть, что коррозионные исследования стали в затвердевшем растворе и бетоне не дают возможности установить пороговое значение, так как выступают разнородные факторы, влияющие на кинетику коррозионного процесса, и в частности на диффузионные сопротивления. Эти сопротивления зависят от толщины защитного слоя арматуры, влажности, температуры, пористости защитного слоя, проводимости электролита, отношения площади анода и катода и т.п.