

При использовании ЧАС разного строения, но содержащих алкильные заместители достаточно больших размеров (ТНОДА и ТО), константы обмена анионов мало зависят от природы ЧАС (см. табл. 1), что обусловлено близостью их констант ионной ассоциации.

Таким образом, в результате выполненного исследования установлено, что улучшение стерической доступности обменного центра ЧАС, достигаемое при замене длинноцепочечных алкильных заместителей у атома азота метильными, приводит к нивелированию констант обмена однозарядных анионов на однозарядные. Величина эффекта достигает нескольких порядков и непосредственно зависит от размера обменивающихся ионов. Полученные результаты объясняются особенностями ионной ассоциации катионов ЧАС с обменивающимися анионами в фазе органического растворителя.

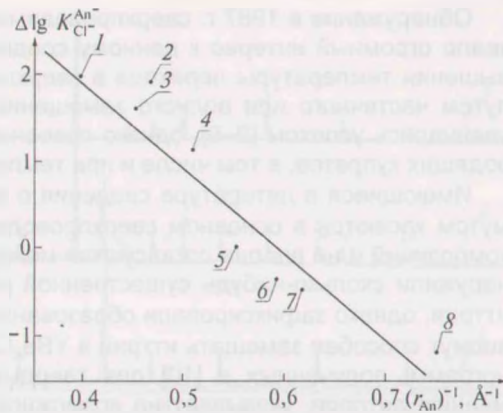


Рис. 2. Зависимость изменения константы обмена $\Delta \lg K_{Cl}^{An}$ при использовании ТМ вместо ТНОДА в качестве анионообменника от обратного радиуса обмениваемого аниона $(r_{An})^{-1}$: 1 – перхлорат; 2 – роданид; 3 – иодид; 4 – бромид; 5 – хлорид; 6 – гидрокарбонат; 7 – ацетат; 8 – фторид

1. Cerna M., Bizek V., Stastova J., Rod V. // Chem. Eng Sci. 1993. Vol. 48. № 1. P. 99.
2. Rakhman'ko E.M., Starobinets G.L., Egorov V.V. et al. // Fresenius' Z. Anal. Chem. 1989. Vol. 335. № 1. P. 104.
3. Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В. // Докл. НАН Беларуси. 2003. Т. 48. № 6. С. 50.
4. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Сорока Ж.С. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 6. С. 1628.
5. Шмидт В.С., Рыбаков К.А., Рубисов В.Н. // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 2. С. 454.
6. Там же. 1983. Т. 38. № 7. С. 1182.
7. Шмидт В.С. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 8. С. 1387.
8. Межов Э.А., Реймаров Г.А., Хананашвили Н.Л. // Радиохимия. 1992. Т. 34. № 1. С. 9.
9. Fuoss R.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. P. 5059.
10. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М., 1979.
11. Тарасевич В.Н., Рахманько Е.М., Кутас И.М. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 6. С. 584.
12. Мишустин А.И. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 6. С. 1023.
13. Motomizu Sh., Takayanagi T., Wada E. // Solvent Extraction for the 21st Century, Proceedings of ISE '99, Barcelona, Spain, July 11–16. Barcelona, 1999. P. 591.
14. Marcus Y. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1991. Vol. 87. P. 2995.

Поступила в редакцию 31.05.2004.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии НИИ ФХП БГУ.

Евгений Михайлович Рахманько – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии БГУ.

Екатерина Валерьевна Помеленок – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – В.В. Егоров.

УДК 537.31:621.78.011:621.785.36:54-165

А.А. САВИЦКИЙ, А.И. КЛЫНДЮК

О ЗАМЕЩЕНИИ ИТТРИЯ ВИСМУТОМ В $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-δ}$ ($0 < x \leq 0,5$)

In the $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-δ}$ ($0 < x \leq 0,5$) system the formation of the solid solutions at $x \leq 0,05$, as well as the new phase $Y_{0,50}Bi_{0,50}Ba_2Cu_3O_{7-δ}$ is determined. $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-δ}$ crystallizes in tetragonal system, is thermally stable in air up to 1223 K, its linear thermal expansion coefficient α is $\approx 1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, and electrical conductivity slightly depends on $p(O_2)$ and changes within $10^{-4} \div 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$ at $400 \div 1100 K$ with anomaly near 823 K.

Обнаружение в 1987 г. сверхпроводимости у $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $T \approx 93 \text{ K}$ [1] вызвало огромный интерес к данному соединению. Многочисленные попытки повышения температуры перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) этой фазы путем частичного или полного замещения входящих в ее состав катионов не увенчались успехом [2–5], однако позволили лучше понять свойства сверхпроводящих купратов, в том числе и при температурах выше 300 К [6, 7].

Имеющиеся в литературе сведения о замещении в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ иттрия висмутом касаются в основном сверхпроводящих характеристик $(\text{Y, Bi})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -композиций и не вполне согласуются между собой [8–10]. Так, авторы [8] не обнаружили сколько-нибудь существенной растворимости висмута в подрешетке иттрия, однако зафиксировали образование фазы $\text{BiBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Согласно [9, 10] висмут способен замещать итрий в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, при этом сложный вид рентгенограмм, полученных в [10] для твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, по мнению авторов, указывает на возможность упорядочения катионов с образованием сверхрешетки. Замещение до 10 мол. % иттрия висмутом практически не влияет на T_c керамик $(\text{Y, Bi})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [8, 9] и приводит к увеличению плотности спеченных образцов [9] с одновременным снижением сопротивления (в несколько раз [8], на два порядка [9]) по сравнению с незамещенной фазой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

В настоящей работе представлены результаты исследования фазообразования в системе $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < x \leq 0,5$), а также кристаллической структуры и физико-химических свойств полученных соединений.

Экспериментальная часть

Образцы $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0,01; 0,03; 0,04; 0,05; 0,25; 0,50$) получали керамическим методом [6, 7] из Y_2O_3 (ИТО-ЛЮМ7), Bi_2O_3 (ос. ч.), BaCO_3 (ч.) или BaO (ч.) и CuO (ос. ч.), взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Отпрессованные при давлении 1–2 кбар таблетки отжигали на воздухе при температурах 1093÷1223 К в течение 30–40 ч с несколькими промежуточными перетираниями. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) при комнатной температуре. ИК-спектры поглощения записывали в таблетированных смесях с KBr (х. ч.) в интервале частот 300÷1500 cm^{-1} на приборе Nexus фирмы Thermo Nicolet. Термическую стабильность порошков исследовали на дериватографе MOM Q-1500D системы PAULIK – PAULIK – ERDEY на воздухе в интервалах температур 293÷1273 К. Для исследования термического расширения и электропроводности из полученных порошков готовили таблетки и бруски по методике [6, 7]. Плотность спеченных образцов составляла 80–90 % от теоретической. Для исследования электропроводности на поверхность таблеток наносили серебряные электроды [7]. Термическое расширение образцов исследовали дилатометрическим методом [8] на воздухе при температурах 293÷1123 К, а электропроводность – четырехконтактным методом [7] на постоянном токе в интервале температур 300÷1100 К в средах с различным содержанием кислорода. Парциальное давление кислорода $p(\text{O}_2)$ в системе контролировали с помощью газоанализатора «Циркон-М».

Результаты и их обсуждение

В пределах чувствительности РФА образование однофазных твердых растворов со структурой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ установлено при $x \leq 0,05$. Параметры орторомбической ($a < b = c/3$) элементарной ячейки твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ составили: $a = 0,3829 \pm 0,3832$, $b = 0,3887 \pm 0,3890$ и $c = 1,1660 \pm 1,1670$ нм ($\Delta a = \Delta b = \pm 0,0001$ нм, $\Delta c = \pm 0,0002$ нм) и незначительно увеличивались с ростом x , что согласуется с величинами ионных радиусов Y^{3+} и Bi^{3+} (0,1015 и 0,111 нм соответственно для координационного числа, равного 8 [11]). Образец $\text{Y}_{0,75}\text{Bi}_{0,25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ имел две фазы (рис. 1), одна из которых была идентифицирована нами как орторомбический твердый раствор $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \approx 0,05$), а вторая – как новое соединение $\text{Y}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{YBiBa}_4\text{Cu}_6\text{O}_{14-2\delta}$). Вид дифрактограмм практически не изменялся при увеличении времени и температуры отжига, что указывает на установление равновесия в реакционной смеси.

Индицирование дифрактограммы порошка $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ проводили по методу [12] с учетом имеющихся данных для $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [13] (табл. 1). Достоверность и корректность индицирования подтверждаются хорошим согласованием рассчитанных и экспериментальных значений межплоскостных расстояний (d) и их обратных квадратов ($1/d^2$) (кроме рефлексов № 4, 5 (см. табл. 1), различие между значениями $d_{\text{эксп}}$ и $d_{\text{расч}}$ не превышает ошибки эксперимента). С учетом результатов [10] эти рефлексы можно объяснить образованием сверхструктуры вследствие упорядочения ионов Y^{3+} и Bi^{3+} в кристаллической решетке $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, хотя для однозначного подтверждения данного предположения необходимы дополнительные исследования.

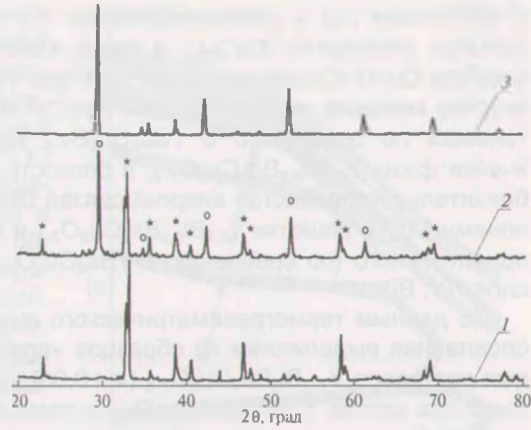


Рис. 1. Дифрактограммы порошков:
1 – $Y_{0,95}Bi_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$; 2 – $Y_{0,75}Bi_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$
(* – $Y_{0,95}Bi_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, o – $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$);
3 – $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Таблица 1

Индицирование дифрактограммы порошка соединения $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

№	$I, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{нм}$	$1/d_{\text{эксп}}^2, \text{нм}^{-2}$	hkl	$d_{\text{расч}}, \text{нм}$	$1/d_{\text{расч}}^2, \text{нм}^{-2}$
1	3	0,4281	5,457	100	0,4278	5,464
2	100	0,3023	10,940	110, 113	0,3025	10,930
3	5	0,2578	15,050	005, 104	0,2566	15,190
4*	12	0,2522	15,680	113	0,2470	16,390
5*	16	0,2327	18,470	105	0,2201	20,640
6	26	0,2139	21,860	200, 006	0,2139	21,860
7	3	0,1965	25,900	115	0,1957	26,110
8	3	0,1914	27,290	106, 210	0,1913	27,320
9	37	0,1748	32,740	213	0,1747	32,780
10	15	0,1513	43,670	220	0,1513	43,710
11	12	0,1352	54,600	310, 303	0,1353	54,640
12	4	0,1236	65,50	1010	0,1229	66,17

Примечание. * С учетом [10] рефлексы 4 и 5 можно связать с образованием сверхструктуры вследствие упорядочения ионов Y^{3+} и Bi^{3+} в кристаллической решетке $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Соединение $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (коричневого цвета) относится к тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a=0,4278$, $c=1,283$ нм ($\Delta a=\pm 0,0005$ нм, $\Delta c=\pm 0,001$ нм). Столь значительное увеличение элементарной ячейки нельзя объяснить только различиями в величинах радиусов Y^{3+} и Bi^{3+} , и оно, на наш взгляд, может быть связано с интеркарированием дополнительных ионов кислорода в ячейку $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, возможность которого была принципиально обоснована в [14]. На практике эта возможность была реализована авторами работы [15], которым путем создания термоупругих напряжений с помощью быстрого нагрева удалось получить перовскитовую (ABO_3) кубическую (пр. гр. $Rm3m$) фазу купрата иттрия/бария $[(Y, Ba)CuO_{2,85/3}]_3 \equiv YBa_2Cu_3O_{8,55}$ с параметром $a=0,4051$ нм, что достаточно близко (с учетом разницы в размерах Y^{3+} и Bi^{3+}) к результатам, полученным нами для $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Таким образом, по-видимому, замещение половины ионов Y^{3+} ионами Bi^{3+} приводит к значительной деформации решетки и облегчает внедрение в нее дополнительных ионов кислорода.

На ИК-спектре $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ обнаружены три полосы поглощения: две ярко выраженных с экстремумами при 307 (ν_1) и 586 (ν_2) см^{-1} , а также спутанная полоса в области $460\text{--}500$ см^{-1} (ν_3) (спектры твердых растворов $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0,05$) имели диффузный вид, что характерно для оксидов с металлической проводимостью). С учетом [16] эти полосы могут быть отнесены

к валентным (ν_2) и деформационным (ν_1) колебаниям Cu—O—Cu-связей в базальных плоскостях $[\text{CuO}_2]_\infty$, а также валентным колебаниям апикального кислорода Cu—O—Cu-связей (ν_3) в структуре $\text{Y}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Смещение полос в сторону меньших по сравнению с YBaCuFeO_5 частот [16] согласуется со значительным по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ увеличением размера элементарной ячейки фазы $\text{Y}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, а близость значений ν_2 и ν_3 указывает на приблизительное равенство энергий связей базального и апикального кислорода с ионами Cu^{2+} в решетке $\text{Y}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и косвенно подтверждает наличие дополнительного (по сравнению с $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) интеркалированного кислорода в слоях (Y, Bi).

По данным термогравиметрического анализа, заметная потеря массы, обусловленная выделением из образцов «слабосвязанного» кислорода, для твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,05$) на воздухе наблюдается около 673 К, тогда как состав $\text{Y}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в этом случае термически стабилен вплоть до 1223 К.

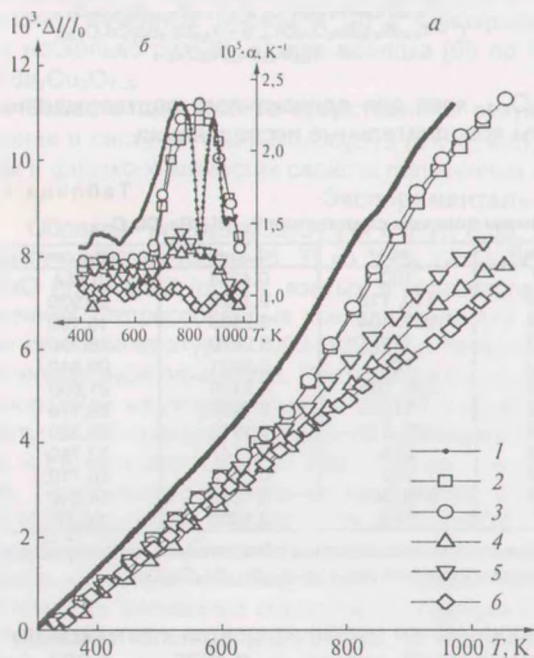


Рис. 2. Температурные зависимости относительного удлинения (а) и коэффициента линейного термического расширения (б) фаз $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при следующих значениях x : 1 — 0 [7]; 2 — 0,01; 3 — 0,03; 4 — 0,04; 5 — 0,05; 6 — 0,5

протекающими вследствие упорядочения кислородной подрешетки фаз типа $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Как видно из рис. 2, частичное замещение иттрия висмутом слабо влияет на температуры фазовых переходов $\text{OP1} \rightarrow \text{OP2} \rightarrow \text{T}$, однако приводит к существенному уменьшению величины α твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ по сравнению с незамещенной фазой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. На дилатограммах фазы $\text{Y}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ не обнаружено аномалий, соответствующих структурным переходам, а α в интервале температур 300÷1000 К составляет $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Как видно из рис. 3, электропроводность σ твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в кислороде и на воздухе во всем исследованном интервале температур носила металлический характер ($\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$), при этом она наиболее сильно уменьшалась вблизи 700 К, что обусловлено структурным переходом $\text{OP1} \rightarrow \text{OP2}$ и началом

На температурной зависимости относительного удлинения Δ/l_0 твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при $x = 0,01, 0,03$ наблюдаются аномалии в виде изломов при температурах 650, 950 К (рис. 2 а). Коэффициент линейного термического расширения α этих образцов в интервале температур 400÷1000 К резко увеличивается, достигая максимального значения $(2,2\text{--}2,3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ вблизи 850 К (рис. 2 б). Для образцов $x = 0,04, 0,05$ аномалия на дилатометрических кривых выражена менее значительно: в области 750–900 К $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что близко к значению $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ твердых растворов $\text{Y}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при температуре 300 К (см. рис. 2). Аномалии термического расширения таких растворов согласно [17] обусловлены структурными фазовыми переходами орторомбическая фаза 1 (OP1) → орторомбическая фаза 2 (OP2) и OP2 → тетрагональная фаза (Т) при 650 и 950 К соответственно,

потери образцами кислорода. Для того чтобы исключить влияние кислородной нестехиометрии σ , измерения σ в арго-не проводили следующим образом. Образцы отжигали при определенной температуре (673, 773, 873, 973, 1073 К) в течение 30 мин, после чего охлажда-ли в потоке аргона. При этом $p(O_2)$ в атмосфере создавалось самими образцами в процессе обмена кислоро-дом между ними и окружающей средой, а постоянство $p(O_2)$ и, как следствие, индекса δ твердых растворов $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ подтверждалось пока-заниями газоанализатора «Циркон-М» в процессе термоциклирования образ-цов от 300 К до температуры отжига. Уменьшение δ приводило к изменению знака температурного коэффициента электропроводности $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

($\frac{\partial \sigma}{\partial T} > 0$ после отжига при 973 К в арго-не) (см. рис. 3, кривые 3, 3').

Проводимость образцов немонотонно умень-шалась при увеличении содержания висмута в образцах с максимумом для состава с $x=0,03-0,04$. Значения энер-гии активации электропроводности E_a (эВ) и коэффициента m в уравнении

$\sigma = \sigma_0 T^{-1} p(O_2)^m \exp(-E_a/RT)$ для твердых растворов $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ приведены в табл. 2. Как видно, E_a возрастает при увеличении температуры отжига в арго-не (увеличение δ) и немонотонно изменяется с ростом x , проходя через минимум для твердого раствора $Y_{0,97}Bi_{0,03}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Коэффициент m увеличивается с ростом δ и x , при этом его величина (0,8–1,6) невелика для нестехиометрических оксидов, что может быть обусловлено ассоциацией дефектов в структуре $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с образованием протяженных кластеров. Величины E_a и m для композита $Y_{0,75}Bi_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ и фаз $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ практически совпадают, т. е. его про-водимость определяется в основном проводимостью входящего в его состав твердого раствора $Y_{0,95}Bi_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Электропроводность фазы $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ во всем исследованном интервале температур носила полупроводниковый харак-тер, при этом ее величина слабо зависела от $p(O_2)$ и изменялась в пределах $10^{-4} \div 10^{-2}$ См·см⁻¹ в интервале 400–1100 К. На кривой, отражающей зависимость $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ от $p(O_2)$ для этой фазы (рис. 4), обнаружен излом при $T' = 813; 823; 853$ К. Величины E_a этой фазы в низко- и высокотемпературной областях приведе-ны в табл. 3. Энергия активации электропроводности $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ при $T < T'$ близка к E_a для твердых растворов $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и сильно увеличивается при $T > T'$, что, по-видимому, обусловлено вкладом BiO_x -слоев в проводимость $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ при высоких температурах.

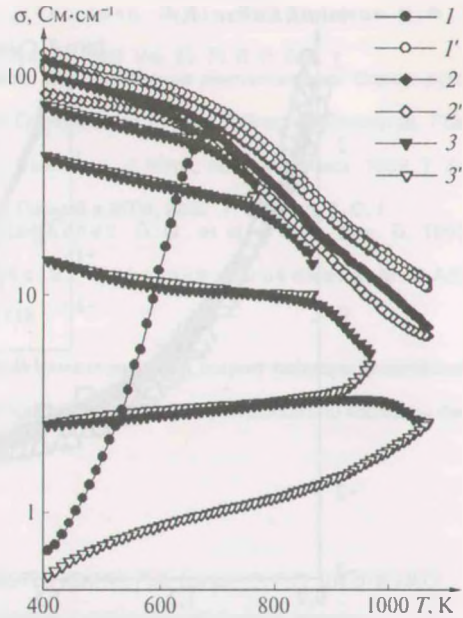


Рис. 3. Температурные зависимости электропро-водности твердого раствора $Y_{0,97}Bi_{0,03}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в различных газовых средах: 1, 1' – кислород; 2, 2' – воздух; 3, 3' – аргон (1–3 – нагрев, 1'–3' – охлаждение)

Таблица 2

Значения энергии активации электропроводности и коэффициента m для твердых растворов $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, отожженных в арго-не ($p(O_2) = 15$ Па) при различных температурах

x	T								
	673		773		873		973		1073
	E_a	m	E_a	m	E_a	m	E_a	m	E_a
0,01	0,030	0,83	0,029	0,94	0,059	1,03	0,121	1,14	0,237
0,03	0,011	1,03	0,010	1,12	0,023	1,30	0,065	1,30	0,108
0,04	0,026	1,02	0,022	1,14	0,037	1,21	0,084	1,35	0,166
0,05	0,066	1,47	0,083	1,58	0,081	1,52	0,109	1,61	0,186
0,25*	0,070	0,89	0,079	1,04	0,098	1,16	0,159	1,21	0,380

Примечание. * Образец $Y_{0,75}Bi_{0,25}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ являлся двухфазным и состоял из твердого рас-творя $Y_{0,95}Bi_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ и фазы $Y_{0,5}Bi_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

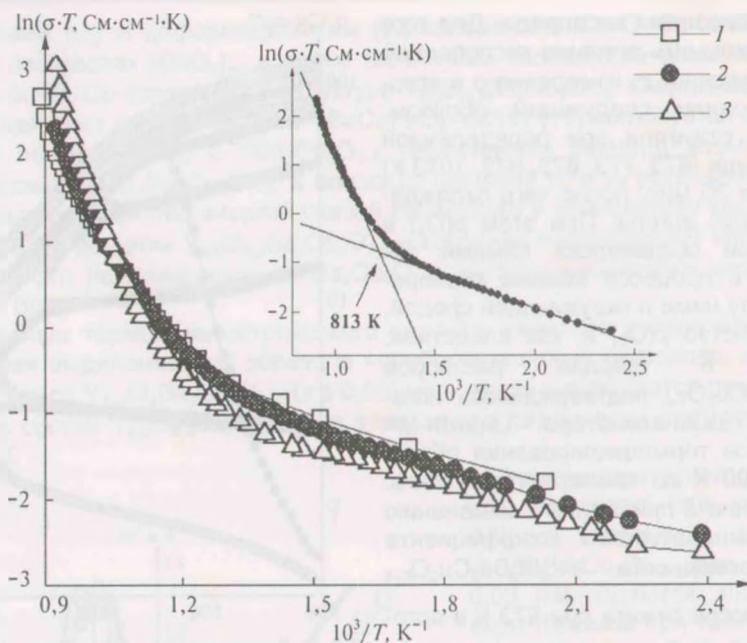


Рис. 4. Зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ для фазы $Y_{0.5}Bi_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ в различных газовых средах: 1 – кислород, 2 – воздух, 3 – аргон

Таким образом, в системе $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < x \leq 0,5$) установлено образование изоструктурных $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ твердых растворов при $x \leq 0,05$, а также новой фазы $Y_{0.5}Bi_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Твердые растворы $Y_{1-x}Bi_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < x \leq 0,05$) близки по своим свойствам к незамещенной фазе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, при этом параметры их элементарной ячейки увеличиваются, а α и σ уменьшаются с ростом x . По структуре и свойствам фаза $Y_{0.5}Bi_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ значительно отличается от $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, что может быть связано с упорядочением ионов Y^{3+} и Bi^{3+} в ее кристаллической решетке, а также возможностью интеркалирования в нее дополнительных

(по сравнению с $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) ионов кислорода. Соединение $Y_{0.5}Bi_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ относится к тетрагональной сингонии ($a=0,4278$, $c=1,283$ нм) и на воздухе термически стабильно вплоть до 1223 К. Его $\alpha \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а σ слабо зависит от $p(O_2)$ и изменяется в пределах $10^{-4} \div 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ в ин-

Таблица 3

Значения температуры излома T' на кривой зависимости $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ и энергии активации электропроводности* фазы $Y_{0.50}Bi_{0.50}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Газовая среда	T	E_a	
		$T < T'$	$T > T'$
Кислород ($p(O_2) = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$)	823	0,140	0,761
Воздух ($p(O_2) = 2,13 \cdot 10^4 \text{ Па}$)	813	0,128	0,828
Аргон ($p(O_2) \approx 15 \text{ Па}$)	853	0,132	1,31

Примечание. * В уравнении $\sigma = \sigma_0 T^1 \exp(-E_a/RT)$.

тервале 400÷1100 К с аномалией вблизи 823 К, связанной, очевидно, с изменением механизма проводимости $Y_{0.5}Bi_{0.5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

1. Wu M.K., Ashburn J.R., Torng C.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1987. Vol. 58. № 9. P. 908.
2. Швейкин Г.П., Губанов В.А., Фотиев А.А. и др. Электронная структура и физико-химические свойства высокотемпературных сверхпроводников. М., 1990.
3. Химия оксидных сверхпроводников / Под ред. Ч.Н.Р. Рао. Новосибирск, 1993.
4. Фотиев А.А., Слободин В.Б., Фотиев В.А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников. Екатеринбург, 1994.
5. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 1. С. 3.
6. Petrov G.S., Clyndyuck A.I., Massyuck S.V. et al. // High Temp. – High. Press. 1998. Vol. 30. № 4. P. 483.
7. Clyndyuck A.I., Petrov G.S., Bashkirov L.A. // J. Mat. Sci. 2002. Vol. 37. P. 5381.
8. Jung J., Franck J.P., Miner W.A., Mohamed M.A.-K. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. № 13. P. 7510.
9. Chaftron L., Mereuris J.R., Frit B. // L'Industrie Céram. 1989. Vol. 835. № 2. P. 122.

10. Кольцова Т.Н., Шаплыгин И.С., Тищенко Э.А., Ведерников Н.Ф. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 1. С. 97.
11. Shannon R.D., Prewitt C.T. // Acta Cryst. B. 1969. Vol. 25. Pt. 5. P. 946.
12. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм: Справ. руководство. М., 1981.
13. International Centre of Diffraction Data. Joint Committee of Powder Diffraction Standards. Files № 39–486, 39–1496.
14. Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Левин А.А. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2451.
15. Каланов М.У., Ибрагимова Е.М. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 8. С. 1.
16. Atanassova Y.K., Popov V.N., Bogachev G.G. et al. // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 47. № 22. P. 15201.
17. Szytula A., Mavrodiev G., Koneska S., Fukarova-Jurukowska M. // Acta Phys. Pol. 1988. Vol. A73. P. 785.

Поступила в редакцию 15.04.2004.

Александр Александрович Савицкий – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии.

Андрей Иванович Клындюк – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры физической и коллоидной химии БГТУ.

УДК 678.5.046

Л.Т. ПОТАПЕНКО, М.В. ТИМОШЕНКО, В.В. ЛЮТЫНСКИЙ, Г.В. ШИШКО, Г.П. ШЕВЧЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ ОТТИСКНЫХ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ МАСС АЛЬГИНАТНОГО ТИПА

Production of dental alginate impression materials was shown to be possible in Belarus. Physico-chemical properties of these materials were investigated, and the requirements for the main components necessary to produce a high-grade impression material were specified.

Среди актуальных задач современной стоматологии проблема материаловедения выдвигается на одно из первых мест, поскольку дальнейшее развитие многих направлений стоматологии тесным образом связано с прогрессом и успехами стоматологического материаловедения.

Одной из самых распространенных и широко используемых групп оттисковых стоматологических материалов являются альгинатные. Однако в Беларуси эти материалы не производятся, а импортируются из России, Польши, Италии и др. В связи с этим создание отечественного производства альгинатных материалов является актуальной задачей, решение которой позволит экономить валютные средства. Оттисковые массы, используемые в ортопедии, должны удовлетворять следующим специальным требованиям [1]:

- давать точный отпечаток рельефа слизистой оболочки и зубов;
- хорошо отделяться от тканей протезного ложа;
- обладать оптимальным временем отверждения – 3–6 мин с момента замешивания, что позволяет врачу провести все необходимые манипуляции;
- легко отделяться от гипсовой модели;
- полученный оттиск должен сохраняться при комнатной температуре длительное время, не изменяя своих линейных размеров (в процессе затвердевания и хранения его усадка не должна превышать 0,1 %).

По своей структуре оттисковые материалы альгинатного типа представляют собой многокомпонентные композиционные материалы, состоящие из органической высокомолекулярной матрицы на основе натриевой соли альгиновых кислот, которые относятся к классу полисахаридов и содержат фрагменты маннуровой и гулурановой кислот и неорганического наполнителя (в основном это оксиды металлов). Использование альгината натрия (Na_nAlg) в оттисковых массах связано с такими его свойствами, как способность к набуханию с образованием вязких растворов и взаимодействию с ионами Ca^{2+} . Последние замещают ионы натрия в карбоксильных группах альгинатов и тем самым приводят к сшиванию линейных цепочек маннуровых и гулурановых кислот с образованием сетчатой структуры нерастворимого альгината кальция по реакции:

