

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ФАЗ В СИСТЕМЕ PbO - GeO₂

Аксёнова Д.С., Власенко А.А., Егоров И.В., Казаченко Е.А., Леванькова А.А.,
Лычковская Е.Ю., Никулина Ю.К., Сорокина А.Н.

Научный руководитель – профессор Жереб В.П.

Сибирский федеральный университет

Кристаллические германаты свинца различного состава, образующиеся в системе PbO-GeO₂ (рис.1), благодаря удачному сочетанию физических и химических свойств, являются перспективными материалами для оптики, оптоэлектроники, лазерной и оптоволоконной техники. Фаза 5:3 - самая востребованная для исследования различных сочетаний этих эффектов, уже сейчас используется как материал электроники.

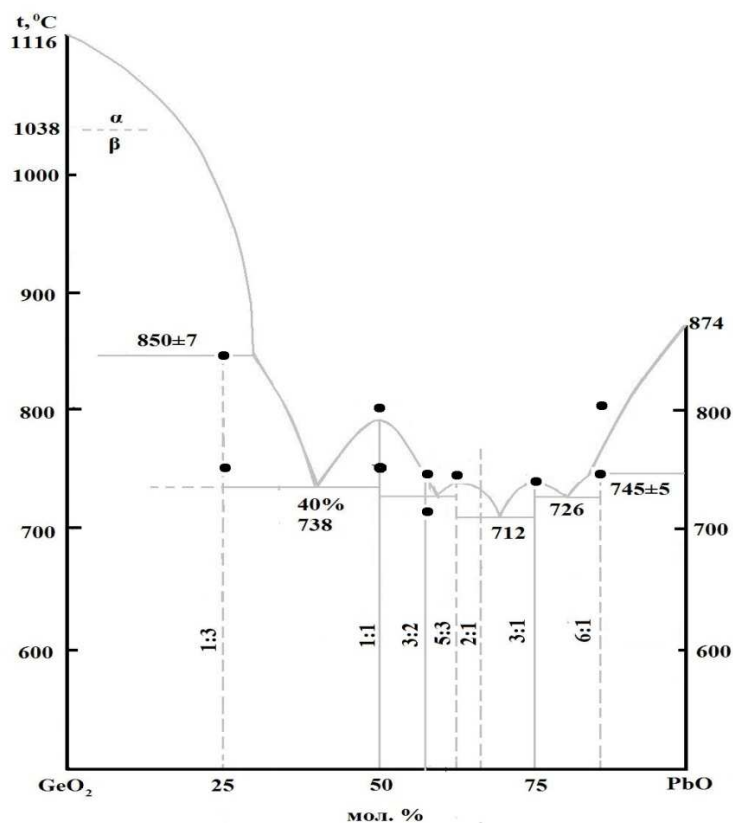


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма стабильного равновесия системы PbO — GeO₂

В настоящее время большой интерес вызывает метастабильное состояние и стекла в этой системе. Наиболее простым технологическим способом достижения метастабильных состояний является механохимический синтез. Особенность его в том, что кроме реализации метастабильных сочетаний стабильных фаз, этот способ синтеза дает возможность интенсифицировать процесс получения керамики стабильных

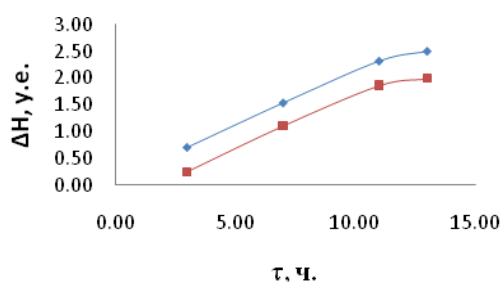
соединений. Поэтому в нашей работе исследовались термические превращения механически активированных смесей $PbO-GeO_2$, соответствующих составам соединений, образующихся в этой системе.

Механическая активация осуществлялась в планетарной мельнице с использованием PbO в высокотемпературной (желтой) модификации квалификации «ч.д.а.» и гексагональный GeO_2 рутилоподобной модификации полупроводниковой чистоты.

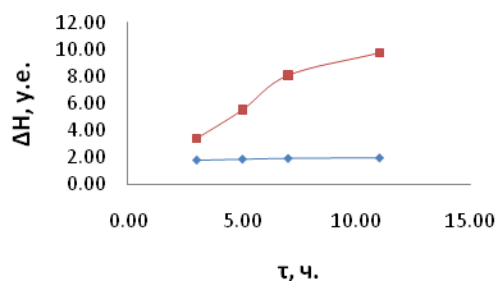
Диаграмма состояния $PbO-GeO_2$ (рисунок 1), впервые была построена Е.И. Сперанской по кривым нагревания отожженных сплавов. В системе установлено пять соединений: Pb_6GeO_8 (6:1), Pb_3GeO_5 (3:1), $Pb_5Ge_3O_{11}$ (5:3), $PbGeO_3$ (1:1), $PbGe_3O_7$ (1:3). Соединения состава 6:1 и 1:3 имеют инконгруэнтный характер плавления, остальные германаты свинца плавятся конгруэнтно. Полиморфизм в обнаруженных в этой работе соединениях не наблюдался.

Для проведения процесса механоактивации были приготовлены исходные смеси PbO и GeO_2 состава всех обнаруженных в этой системе фаз: 1:1; 1:3; 3:1; 3:2; 5:3; 6:1. Механохимическую обработку проводили при одинаковой интенсивности процесса различное время. Полученные продукты анализировали с помощью сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости нагревания и охлаждения 10 град/мин.

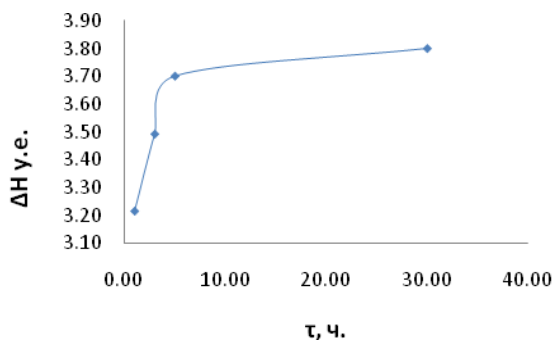
При нагревании активированных продуктов на кривых ДСК в диапазоне температур от 200 до 500⁰С наблюдаются экзотермические эффекты обусловленные распадом метастабильного состояния. Последующие более высокотемпературные эндотермические эффекты в диапазоне температур от 750 до 850⁰С связаны с превращениями, относящимися к состоянию стабильного равновесия. Температуры этих превращений, определенные в образцах разного состава, были нанесены на фазовую диаграмму состояния $PbO-GeO_2$ (рис. 1). Эти температуры хорошо ложатся на диаграмму с допустимым для данного метода анализа отклонением в 5-10⁰С, что подтверждает стабильный характер превращений. Однако величины тепловых эффектов этих превращений зависят от времени механоактивации образцов одного и того же состава.



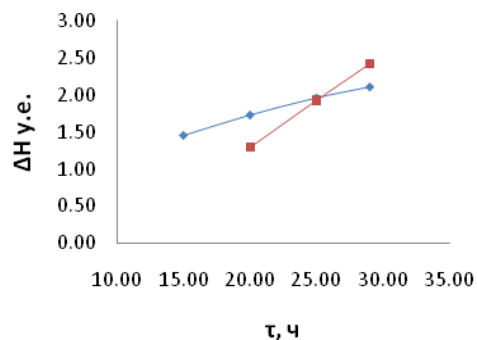
—◆— 750⁰С; —■— 810⁰С
Рисунок 2 – Зависимость $\Delta H = f(\tau)$
для смеси состава 1:1



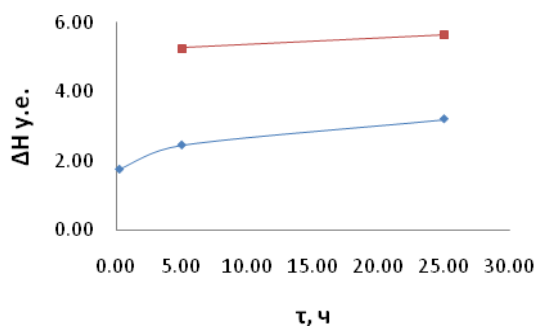
—◆— 810⁰С; —■— 750⁰С
Рисунок 3 – Зависимость $\Delta H = f(\tau)$
для смеси состава 1:3



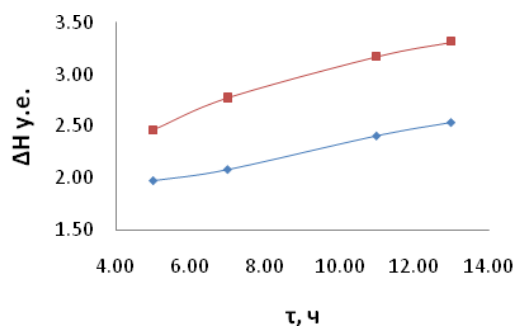
◆ - 740⁰С;
Рисунок 4 – Зависимость ΔH = f(τ)
для смеси состава 3:1



◆ - 710⁰С; ■ - 750⁰С
Рисунок 5 - Зависимость ΔH = f(τ)
для смеси состава 3:2



◆ - 710⁰С; ■ - 750⁰С
Рисунок 6 – Зависимость ΔH = f(τ)
для смеси состава 5:3



◆ - 750⁰С; ■ - 800⁰С
Рисунок 7 - Зависимость ΔH = f(τ)
для смеси состава 6:1

На рисунках 2 – 7 представлены зависимости величин относительных массовых тепловых эффектов (в условных единица - ΔH, у.е.) солидуса и ликвидуса от времени механохимической обработки для смесей различного исходно состава. Из представленных графиков видно, что с ростом времени обработки, растет величина тепловых эффектов кривой с выходом на плато, что соответствует росту количества образовавшейся стабильной фазы соответствующего состава.

Для смеси состава 1PbO : 1GeO₂ (рисунок 2) завершение процесса образование стабильной фазы наблюдается после 13 час. механоактивации, для смеси состава 1:3 эта продолжительность, по-видимому, равна 12 час.(рисунок 3), для смесей составов 3:1 и 5:3 – 2 и 5 час., соответственно (рисунки 4, 6). В смесях состава 3:2 и 6:1 (рисунки 5, 7) процессы формирования соответствующих стабильных фаз, если определять их по величинам тепловых эффектов солидуса и ликвидуса, не завершаются в течение всего процесса механохимической обработки.

Обнаруженные особенности влияния продолжительности механохимической обработки смеси оксидов на величины тепловых эффектов солидуса и ликвидуса могут использоваться для определения полноты протекания процесса механохимического синтеза.