

ДЕНИСОВА Л.Т., ЖЕРЕБ В.П., ДЕНИСОВ В.М.,
ЭЛЬБЕРГ М.С., ТАСКИН В.Ю.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОКСИДНЫХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

МОНОГРАФИЯ

НАУЧНО-ИННОВАЦИОННЫЙ ЦЕНТР
КРАСНОЯРСК, 2019

Денисова Л.Т., Жереб В.П., Денисов В.М.,
Эльберг М.С., Таскин В.Ю.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОКСИДНЫХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

Монография

Научно-инновационный центр
Красноярск, 2019



УДК 544.016:546.87
ББК 24.53
Д33

Рецензенты:

А.Е. Михеев, доктор технических наук, профессор
С.Н. Верецагин, кандидат химических наук, ст. науч. сотр.

Д33 **Денисова, Л.Т.**
Метастабильные состояния в оксидных свинецсодержащих системах:
Монография / Денисова Л.Т., Жереб В.П., Денисов В.М., Эльберг М.С.,
Таскин В.Ю. – Красноярск: Научно-инновационный центр. 2019. – 118 с.

ISBN 978-5-907208-14-8
DOI: 10.12731/978-5-907208-14-8

Монография посвящена исследованию природы метастабильного фазообразования в двойных и тройных системах, содержащих оксид свинца (II) и оксиды германия и кремния. Представлены результаты экспериментального изучения условий образования, устойчивости и распада метастабильных состояний, реализованных в них. Обсуждаются особенности физико-химического анализа метастабильных равновесий в оксидных свинецсодержащих системах, реализуемых при охлаждении метастабильного расплава и с помощью механохимического воздействия.

Издание предназначено для специалистов в области физико-химического анализа оксидных систем и получения оксидных свинецсодержащих материалов, а также может быть полезна аспирантам и студентам соответствующих специальностей вузов.

ISBN 978-5-907208-14-8

© Авторский коллектив, 2019
© Оформление.
Научно-инновационный центр, 2019



СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
ГЛАВА I. СТАБИЛЬНЫЕ И МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ	
СИСТЕМЫ $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$	9
1.1. Фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$	9
1.2. Термически активированное метастабильное фазовое равновесие в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$	12
1.3. Фазовые равновесия в системе $\text{PbO} - \text{SiO}_2$	17
1.4. Фазовые равновесия в системе $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$	20
1.5. Фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$	21
1.6. Метастабильные равновесия в физико-химических системах	22
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ	
СОСТОЯНИЙ В ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ	27
2.1. Методы анализа	27
2.2. Реактивы и материалы	29
2.3. Механохимическая активация образцов	30
ГЛАВА III. ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$	
ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ РАСПЛАВА	31
3.1. Фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия, реализованного термической активацией расплава	31
3.2. Исследование условий образования метастабильной фазы PbGeO_3	42
3.3. Метастабильные фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$	50
3.3.1. Триангуляция системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия	50
3.3.2. Триангуляция системы $\text{PbO-GeO}_2\text{-SiO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия и условия стеклообразования при охлаждении расплава	54
3.4. Исследование структуры стекла и его термической устойчивости $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$	60
3.4.1. Измерение твердости керамики после изотермического отжига	73



ГЛАВА IV. ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ	
В СИСТЕМЕ PbO – GeO₂, РЕАЛИЗУЮЩИЕСЯ	
ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ	75
4.1. Механохимическая активация исходных оксидов.....	75
4.2. Загрязнение системы PbO – GeO ₂ железом в процессе механоактивации	82
4.3. Механохимический синтез фаз в системе PbO – GeO ₂	84
4.4. Исследование влияния механоактивации на интенсификацию процессов спекания	98
Заключение.....	107
Выводы.....	109
Список литературы	110



ВВЕДЕНИЕ

Интерес к фазовым равновесиям в бинарных и многокомпонентных системах, содержащих оксид свинца (II), связан с большим практическим значением разнообразных оксидных свинецсодержащих монокристаллических, керамических и стеклообразных материалов, используемых в различных областях современной техники. Расплавы PbO и свинецсодержащих оксидных и оксифторидных смесей широко используются как высокотемпературные растворители [95, 94], а также играют важную роль в технологии неорганических материалов. Однако для описания фазовых равновесий в системах, содержащих PbO, предложено много различных, нередко – противоречащих друг другу, фазовых диаграмм.

Система PbO – GeO₂ представляет большой интерес в связи с разнообразием материалов, получаемых на основе образующихся в ней соединений. Из них наибольшее внимание исследователей на протяжении уже более 35 лет привлекает германат свинца с соотношением компонентов 5PbO·3GeO₂. Прежде всего, этот интерес связан с наличием у Pb₅Ge₃O₁₁ хорошо выраженного сегнетоэлектрического фазового перехода при относительно низкой (177°C) температуре Кюри [9, 18–21, 23, 26–29, 30, 35, 42, 47, 48, 50, 51, 61, 62, 72]. Это соединение перспективно в качестве пьезоэлектрического материала [21, 47, 48], может применяться для создания элементов сегнетоэлектрической памяти [26–28], для записи и считывания голограмм [30, 42, 50, 51]. Кроме того, кристаллы германата свинца Pb₅Ge₃O₁₁ из-за ярко выраженного сегнетоэлектрического фазового перехода, лежащего в удобной для исследований температурной области стали модельными объектами для изучения различных особенностей сегнетоэлектричества [9, 29, 61]. Сегнетоэлектрические и родственные свойства, значительно менее изученные, обнаружены также и у других германатов свинца: Pb₃GeO₅, Pb₁₁Ge₃O₁₇, PbGe₄O₉ [61]. Приведенные ссылки показывают высокий уровень изучения физических свойств соединений, при котором большую роль в процессах превращения



веществ в материалы начинает играть полнота представлений об их физико-химической природе, без которой не бывает полноценной технологии. Однако, несмотря на разнообразие работ, посвященных исследованию фазовых отношений в системе PbO-GeO_2 , остаются не достаточно изученными явления, связанные с образованием и распадом метастабильных состояний и их влиянием на весь комплекс проблем получения германатов свинца. Значительный вклад в исследование проблемы метастабильного фазообразования в этой системе внесли отечественные и зарубежные ученые Е.И. Сперанская, А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев, К. Нассай (К. Nassau), Х. Хасегава (Н. Hasegawa), М. Скавини (М. Scavini) и др.

Обнаружение сегнетоэлектрических и других важных для современной электроники физических свойств у ряда фаз системы PbO-GeO_2 побудило исследователей к изучению влияния на эти свойства частичного изоморфного замещения германия кремнием. Тесное кристаллохимическое родство между германатами и силикатами, с одной стороны, позволяет надеяться на возможность направленного изменения этих свойств с изменением состав твердого раствора, с другой стороны, предлагает путь существенного удешевления сегнетоэлектрических материалов заменой дорогостоящего германия на относительно дешевый кремний, а также дает основания для поиска сегнетоэлектрических или родственных свойств и у кристаллов фаз системы PbO-SiO_2 . Поэтому предметом нашего интереса стали фазовые отношения в этой бинарной системе, а также в тройной системе $\text{PbO-GeO}_2\text{-SiO}_2$.

Действительно, в результате дилатометрических и диэлектрических исследований керамики $\gamma\text{-Pb}_4\text{SiO}_6$ в этом соединении при 430 К был зафиксирован обратимый фазовый переход $\gamma \rightarrow \beta$ дисторсионного типа [1, 11, 12, 61, 74, 75], сделано заключение о том, что эта фаза обладает антисегнетоэлектрическими свойствами. Аномалий в тепловом расширении поликристаллических образцов соединений PbSiO_3 и Pb_2SiO_4 в области 290–950 К не обнаружено [1, 11]. К настоящему времени отечественными и зарубежными исследователями проведена огромная работа по исследованию фазовых отношений в системах PbO-GeO_2 , PbO-SiO_2 и тройной системы $\text{PbO-GeO}_2\text{-SiO}_2$, определению составов и температурных интервалов существования индиви-



дуальных фаз в них, выращиванию монокристаллов этих соединений и изучению их структуры и свойств с целью выявления среди них новых сегнетоэлектрических и родственных веществ.

Несмотря на большое число выполненных работ [1–3, 6, 10–17, 30, 34, 38, 39, 41, 43–45, 56, 57, 64, 82], касающихся изучения фазовых отношений в системах PbO-GeO_2 и PbO-SiO_2 , данные, полученные разными авторами, во многих случаях не вполне согласуются между собой. Например, авторы практически всех работ, посвященных исследованию системы PbO-SiO_2 , указывают на существование в ней фаз составов Pb_2SiO_4 , PbSiO_3 и $\text{Pb}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, получены монокристаллы этих фаз, а также проведены расшифровки их кристаллических структур [4, 7, 22, 25, 40]. Вместе с тем, в сведениях о полиморфизме этих фаз, а также о составе и полиморфизме других соединений, образующихся в этой системе, имеются существенные разногласия.

Так, в частности, в системе PbO-SiO_2 было установлено [17], что фазы, считавшиеся ранее высоко-(α) и низкотемпературными (γ , β) модификациями соединения Pb_4SiO_6 представляют собой индивидуальные фазы состава Pb_5SiO_7 и $\text{Pb}_{11}\text{Si}_3\text{O}_{17}$ соответственно. Однако только неточностями в определении фаз объяснить всю совокупность имеющихся противоречий в фазообразовании в этих системах не удастся. По-видимому, более естественной их причиной являются неконтролируемые процессы с участием метастабильных состояний.

Для оптимизации технологии уже использующихся и прогнозирования технологических перспектив новых материалов в указанных системах, необходимы надежные представление о характере фазовых отношений, особенностях образования индивидуальных фаз, областях стеклообразования и интервалах термической устойчивости стекол. Особенностью фазовых взаимодействий в указанной системе является легкая достижимость и относительно высокая устойчивость метастабильных состояний, которые не только являются причиной имеющиеся противоречия в характере фазовых отношениях, но и оказывают значительное, нередко определяющее, влияние на технологию получения и служебные характеристики материалов на основе германатов свинца. Имеющихся исследований, выполненных в разное время и посвященных изучению метастабильных состояний,



недостаточно для получения представлений о природе метастабильности, условиях ее возникновения и устойчивости.

В монографии представлены результаты исследования закономерностей взаимосвязи условий формирования метастабильных состояний (кристаллизация расплава и стекла, механохимическое взаимодействие) в системе PbO-GeO_2 с их составом, структурой и термической устойчивостью как физико-химической основы технологии метастабильных материалов.

Авторы выражают глубокую благодарность коллегам, которые внесли свой вклад в создание монографии: д-ру физ.-мат. наук, профессору Владимиру Игоревичу Кирко, канд. хим. наук, ст. науч. сотрудникам Тарасовой Людмиле Семеновне и Маркосян Светлане Мушеговне, канд. техн. наук, зав лабораторией Института химии и химической технологии СО РАН Жижяеву Анатолию Михайловичу и Каргину Валерию Федоровичу. Особую благодарность авторы выражают студентам, которые принимали участие в подготовке монографии.



ГЛАВА I

Стабильные и метастабильные состояния системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

1.1. Фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$

Первые публикации, посвященные изучению фазообразования в этой системе относятся к тридцатым годам прошлого века. Систематические исследования фазовых равновесий в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ были выполнены Е.И. Сперанской [45, 93], опубликовавшей в 1958–1960 годах фазовую диаграмму этой системы. За прошедшие более чем пятьдесят лет систему $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ изучали неоднократно и различными методами (Таблицы 1.1, 1.2).

Таблица 1.1.

Состав соединений и особенности получения образцов системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ по данным разных авторов

Автор	Год	Обнаруженные соединения	Способ получения образцов
Сперанская Е.И. [94]	1960	6:1, 3:1, 5:3, 1:1, 1:3	высокотемпературный твердофазный синтез и закалка
Eulenberger G. e.a. [8]	1962	4:1, 2:1(или 5:3), 1:1, 1:2, 1:4, 1:3	высокотемпературный твердофазный синтез и закалка
Phillips B. e.a. [41]	1965	4:1, 2:1(или 5:3), 1:1, 1:2, 1:4, 3:2	высокотемпературный твердофазный синтез и закалка
Gonju D. e.a. [14]	1968	3:1, 3:2, 1:3, 1:4	сплавление и кристаллизация расплава



МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОКСИДНЫХ СВИНЕЦОСодЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

Окончание табл. 1.1.

Hasegawa H. e.a. [15]	1973	3:1, 5:3, 3:2	сплавление и кристаллизация расплава
Nassau K. e.a. [36]	1977	5:3	сплавление и кристаллизация расплава
Янушкевич Т.М. и др. [107]	1978	3:1, 5:3, 3:2	отжиг 40–50 ч при 500–680°C
Hirota K. e.a. [16]	1979	3:1, 5:3, 5:1, 11:3	сплавление и кристаллизация расплава
Буш А.А. и др.[61]	1981	1:3, 1:4, Q-GeO ₂	сплавление и кристаллизация расплава
Scavini M. e.a. [43]	2001	1:1, 1:4, 1:3	отжиг при 660°C в течение 2 ч и 360 ч

В таблице 1.1 в исторической последовательности представлены работы разных авторов: количество обнаруженных ими соединений изменяется от 3-х до 6-ти, существенно различаются их составы, а также использованные авторами способы получения равновесных образцов.

Таблица 1.2.

**Термическая устойчивость германатов свинца
по данным разных исследователей**

Источник	[41]	[107]	[94]	[14]	[15]
состав, PbO:GeO ₂	$t_{пл} C^o \backslash \text{х.п.}$	$t_{пл} C^o \backslash \text{х.п.}$	$t_{пл} C^o \backslash \text{х.п.}$	$t_{пл} C^o \backslash \text{х.п.}$	$t_{пл} C^o \backslash \text{х.п.}$
6:1	-	-	740\и	-	-
4:1	730\и	-	-	-	-
3:1	-	745\к	738\к	738\к	732\к
5:3	-	743\к	738\к	-	737\к
3:2	744\к	738\к	-	733\и	733\к
1:1	799\к	810\к	795\к	802\к	-
1:2	740\и	-	-	-	-
1:3	-	-	850\и	-	-
1:4	785\и	-	-	844\и	-

х.п. – характер плавления

и – инконгруэнтно

к – конгруэнтно



Наиболее полный и систематизированный обзор 35-ти публикаций, посвященных различным аспектам фазообразования в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$, подготовлен М.А. Петровой для раздела «Германатные системы» справочника [71]. Сделанный в этой работе анализ различий в характере фазовых отношений, предлагаемых разными исследователями, показал, что одной из наиболее вероятных причин большинства противоречий в представлении фазовых отношений в указанных системах является неконтролируемое образование в них весьма устойчивых метастабильных состояний.

Этапными в исследовании всех аспектов материаловедения германатов свинца стали работы А.А. Буша с соавторами [61–64], в которых впервые выполнены систематические исследования метастабильных равновесий в этой системе. Относительно высокая доступность метастабильных состояний в системах с PbO и отсутствие разработанных физико-химических представлений об их природе и влиянии на кристаллизацию расплавов и стекол, а также твердофазные взаимодействия тормозит, а в некоторых случаях делает невозможным, развитие технологии оксидных свинецсодержащих материалов. Поэтому в нашей работе основное внимание уделяется определению условий достижения метастабильных состояний как средства эффективного управления фазообразованием в указанных системах.

Естественно, что метастабильные состояния в системе, в зависимости от их природы, могут различным образом, и не обязательно негативно, оказывать влияние на протекание технологических процессов.

Так, получение материалов системы PbO-GeO_2 связано с рядом трудностей. Например, согласно [72], в связи с близостью температур спекания и плавления PbGeO_3 керамика, полученная при 943–963 К, несмотря на нулевую открытую поверхность, имеет неоднородную структуру. При синтезе шихты и росте монокристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ нельзя предотвратить потерю летучего компонента PbO , если не поддерживать постоянным парциальное давление этого оксида в окружающей атмосфере [73]. Существует мнение, что подобная ситуация является общей при получении свинецсодержащих оксидных соединений [107].



1.2. Термически активированное метастабильное фазовое равновесие в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$

Термически активированным является метастабильное состояние, реализованное в системе с помощью повышения температуры, т.е. за счет такого режима термообработки вещества, при котором обеспечивается сохранение в нем избыточной энергии Гиббса, полученной при нагревании. Как правило, термическая активация метастабильного состояния обеспечивается за счет сохранения высокотемпературной структуры (высокотемпературного фазового состояния) при охлаждении [74, 52].

Рассмотрим подробнее систему Pb-O и области существования оксидов: PbO_2 , Pb_3O_4 , PbO , Pb_2O_3 , $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$. (рисунок 1.1) [87, 105].

Оксид свинца PbO существует в двух модификациях: низкотемпературной – $\alpha\text{-PbO}$ (глет) и высокотемпературной $\beta\text{-PbO}$ (массикот) с расстояниями Pb-O 2,31 и 2,36 Å для $\alpha\text{-PbO}$ и $\beta\text{-PbO}$ соответственно. Их составы могут отклоняться от стехиометрии, границы областей гомогенности показаны на рисунке 1.2 [105]. Полиморфный переход протекает при 540°C , $\Delta G^0=0,92$ кДж/моль [87]. Переход $\beta \rightarrow \alpha$ протекает медленнее, чем $\alpha \rightarrow \beta$, поэтому $\beta\text{-PbO}$ может существовать при комнатной температуре в метастабильном состоянии, но уже при растирании переходит в $\alpha\text{-PbO}_2$. Обе фазы имеют слоистое строение и сходный ближний порядок: каждый атом Pb связан с четырьмя атомами O , образуя тетраэдр $[\text{PbO}_4]$. Слоистая структура характеризуется ионно-ковалентными связями внутри слоев и Ван-дер-Ваальсовыми – между слоями. PbO обладает полупроводниковыми свойствами и, в зависимости от состава (в пределах области гомогенности), имеет электронный или дырочный тип проводимости [87].

Одной из наиболее существенных особенностей кристаллической структуры PbO является то, что в пределах одного кристаллического типа они могут характеризоваться различными группами симметрии, что отражает альтернативное положение атомов кислорода при неизменной подрешетке свинца, так как вакантных положений кислорода больше, чем имеющихся атомов.



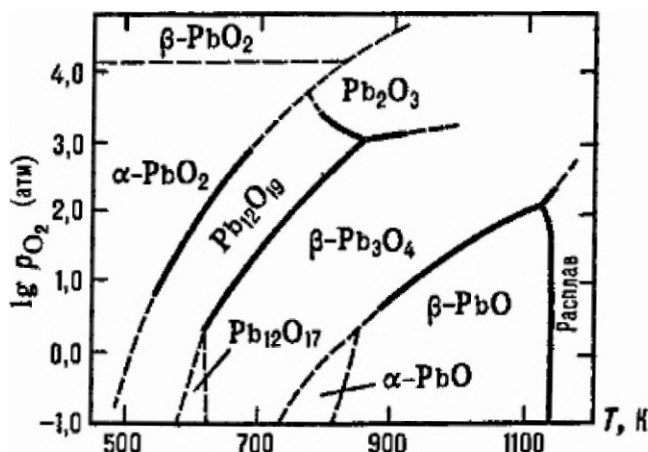
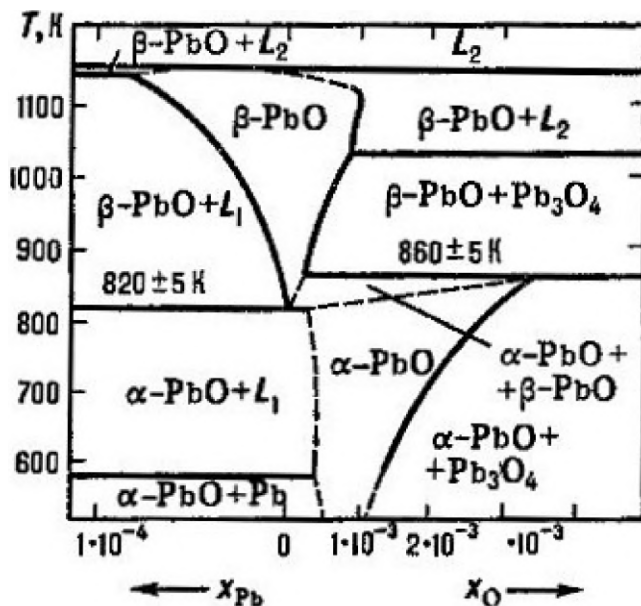


Рис. 1.1. Фазовая диаграмма «давление O_2 – температура» системы Pb– O_2 [87, 105]



x_{Pb} и x_O – соответственно концентрация Pb и O_2 , в мол. долях;
 L_1 и L_2 – расплавы.

Рис. 1.2. Фазовая диаграмма системы Pb–O [105]



Диоксид германия GeO_2 имеет две модификации. До 1035°C устойчива α -модификация, решетка тетрагональная типа рутила, построена из слегка искаженных тетраэдров $[\text{GeO}_6]$, выше 1035°C устойчив β - GeO_2 , имеющий гексагональную решетку типа α -кварца, построенную из слегка искаженных кислородных тетраэдров с Ge в центре. Значение ΔH перехода $\alpha \rightarrow \beta$ составляет $21,6$ кДж/моль. Существует также стеклообразный диоксид германия, тетрагональная модификация типа α -кристобалита (образуется при кристаллизации GeO_2 при 650°C), обладает диамагнитными свойствами [33, 70].

Состояние стабильного равновесия в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ достигали длительным высокотемпературным твердофазным синтезом [45, 94], а метастабильное равновесие – различными способами от кристаллизации стекла до медленного охлаждения расплава [43, 61]. На рисунке 1.3 представлены фазовые диаграммы стабильного и метастабильных равновесий в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$.

Публикаций, посвященных целенаправленному исследованию метастабильных состояний в этой системе не много. Для системы, содержащей более 50 мол. % GeO_2 , в [61] предложены три фазовые диаграммы. В состоянии стабильного равновесия, которое достигалось длительным и многоступенчатым высокотемпературным отжигом, в указанном концентрационном интервале при комнатной температуре сосуществуют α - PbGeO_3 и рутилоподобная модификация GeO_2 , находящиеся при 760°C в эвтектическом равновесии с расплавом, содержащим 60 мол. % GeO_2 . Для метастабильных состояний, которые были реализованы при твердофазном синтезе одинаковой продолжительности (36 ч) при температурах 700 и 750°C , в [61] предложены две фазовые диаграммы, являющиеся, по мнению авторов, политермическими разрезами пространственной диаграмма состояния квазитройной системы, образованной находящимися в метастабильном равновесии рутилоподобной (R) и кварцеподобной (Q) модификаций GeO_2 , а также низкотемпературной модификацией ортогерманата свинца – α - PbGeO_3 . В зависимости от условий твердофазного синтеза в системе α - $\text{PbGeO}_3 - R - \text{GeO}_2 - Q - \text{GeO}_2$ образуются инкогруэнтно плавящиеся фазы PbGe_4O_9 и PbGe_3O_7 , которые могут быть получены при кристаллизации медленно охлаждаемого расплава.



В [36] при кристаллизации стекла состава $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ была получена метастабильная, не обладающая сегнетоэлектрическими свойствами, гексагональная форма соединения $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, переходящая по экзотермической реакции в стабильную сегнетоэлектрическую фазу того же состава (Рисунок 1.4).

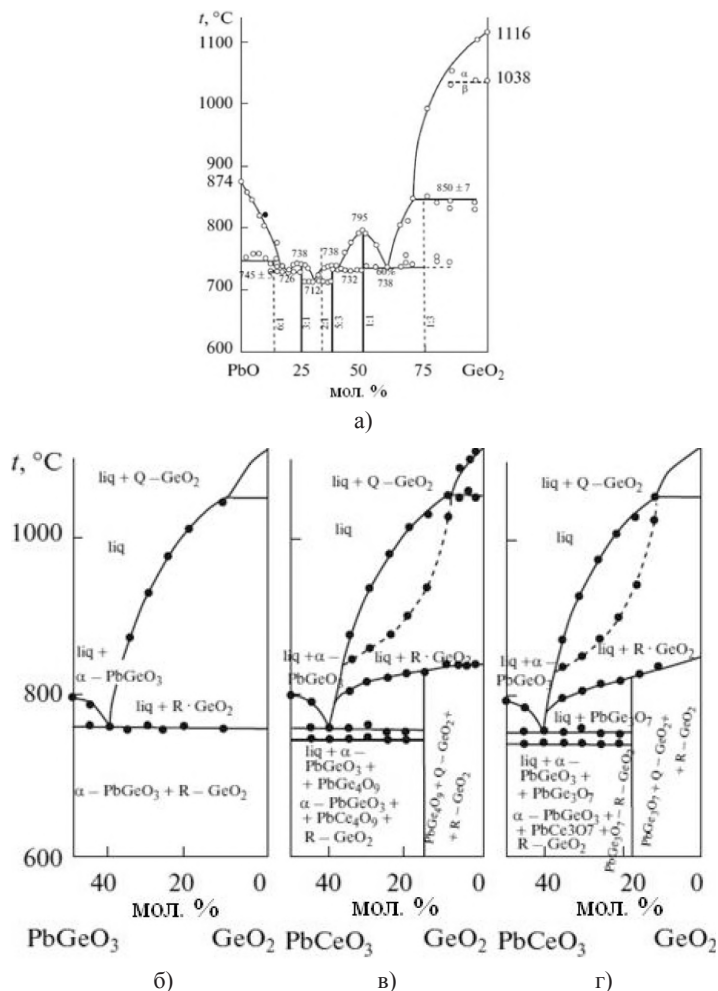


Рис. 1.3. Фазовые диаграммы стабильного (а, б) и метастабильного (в, г) равновесий системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ (а - [45, 94], б, в, г - [61])



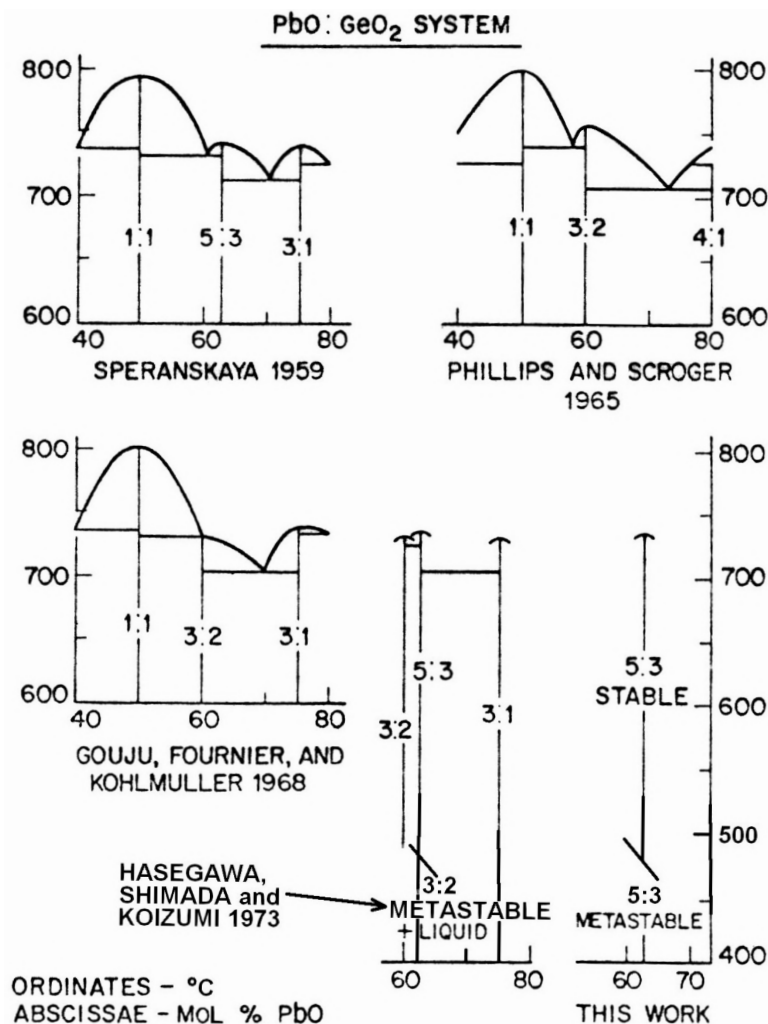
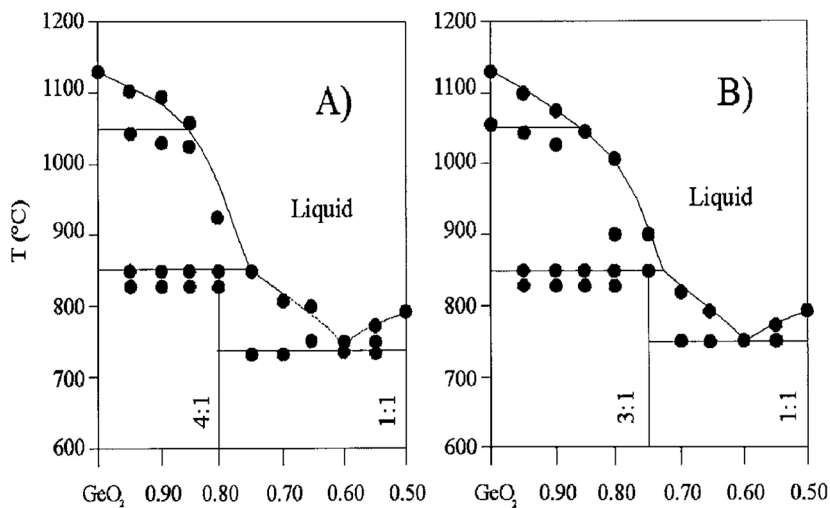


Рис. 1.4. Анализ фазовых равновесий с участием метастабильных фаз в системе PbO – GeO₂ с высоким содержанием PbO [36]

Наиболее поздний вариант диаграммы метастабильного состояния для составов системы PbO – GeO₂, содержащих более 50 мол. % GeO₂, предложен в [43] (Рисунок 1.5).





А) – после выдержки 2 часа при температуре 660°C;

В) – после выдержки 360 часов при температуре 660°C.

Рис. 1.5. Фазовые диаграммы системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ [43]

Авторы [43] утверждают, что в метастабильном состоянии образуется соединение PbGe_4O_9 , которое при последующем длительном (360 ч) отжиге распадается с образование термодинамически стабильной фазы – соединения PbGe_3O_7 .

1.3. Фазовые равновесия в системе $\text{PbO} - \text{SiO}_2$

Обзор различных интерпретаций фазовых отношений, предлагаемых для описания равновесий в системе $\text{PbO} - \text{SiO}_2$, сделан Ф.Я. Галаховым для справочника [99] на материале десяти публикаций и демонстрирует затруднения, связанные с достижением фазового равновесия в этой системе.

В таблице 1.3, взятой из [99], и дополненной нами, представлены уточненные составы и кристаллографические характеристики некоторых соединений, обнаруженных в этой системе. Для иллюстрации разнообразия вида фазовых диаграмм на рисунке 1.6 представлены отсутствующие в [88] три из них: одна из наиболее ранних фазовых



МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОКСИДНЫХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

диаграмм (а), предложенная [11] для системы PbO-SiO₂ в 1934 г. и две других, *b* и *c*, относящиеся к 1999 г. и 1993 г., соответственно.

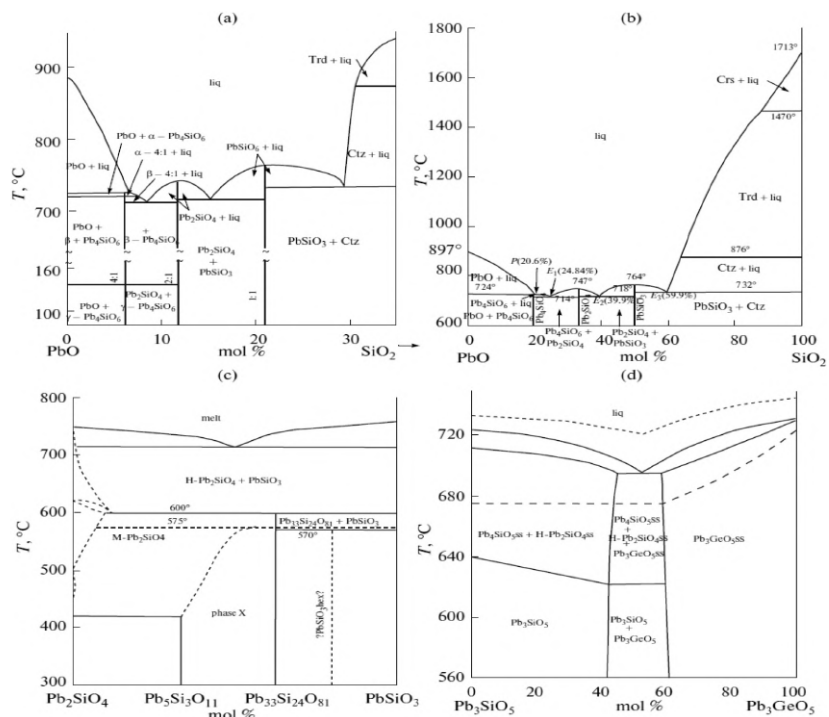


Рис. 1.6. Фазовые диаграммы системы PbO-SiO₂ (а - [34], б - [39], в - [44]) и политермический разрез системы PbO-SiO₂-GeO₂ (д - [6])

Таблица 1.3.

Кристаллографические данные некоторых соединений системы PbO - SiO₂ [99]

Соединение (полиморфная форма)	Сингония	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	β	Z	$\frac{d}{\text{выч.}}$	$\frac{d}{\text{изм.}}$	$\frac{d}{\text{э/см}^3}$	Литература
γ-4PbO · SiO ₂	Моноклинная	P2/m	22.45 ± 0.03	15.157 ± 0.008	6.27 ±	103,30°±3'					[63]
11PbO · 3SiO ₂	Триклинная	P1	22.502	12.982	0.005 7.313	α=92.52 (2) β=99.17(3) γ=100.92	4	8,46	-		[22]
	Моноклинная	A2				99.55(3)	16	7.62	7.44		[7]



Окончание табл. 1.3.

$M\text{-}2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	Моноклинная	$P2/m$, $P2$ или Pm	19.43 22.30	7.64 $5.36=b_0 \times 4$	12.24 6.42	93 93				[34]
$2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$	Ромбоэдрическая (в гексагон. установке)	$R3c$	22.3	$23.04=b_0 \times 6$	6.4		18	6.87	6.84	[22]
$3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (барисилит)			10.1264		38.678					
$H\text{-PbO} \cdot \text{SiO}_2$		$P2/n$	12.25 ± 0.03	7.03 ± 0.02	11.24 ± 0.03	112.9 ± 0.2	12	6.32	6.27	[3]
$H\text{-PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (аламозит)		$P2/n$	11.23	7.08	12.26	113.25	12	6.30	-	[4]
$5\text{PbO} \cdot 8\text{SiO}_2$	Орторомбическая	Pna или $Pnam$	9.12 (3)	11.80 (7)	6.26 (8)		4	6.06		[44]
$5\text{PbO} \cdot 3\text{SiO}_2$	Ромбоэдрическая (псевдогексагон)		9.93	8.31	34.4					[15]

В [11] предложена фазовая диаграмма для интервала концентраций, содержащих до 35 мас. % SiO_2 . В этом интервале образуются три бинарных соединения с соотношением компонентов 4:1, 2:1 и 1:1 $\text{PbO}:\text{SiO}_2$, соответственно. Соединение Pb_4SiO_6 имеет два полиморфных превращения и плавиться инконгруэнтно около 725°C . Два других соединения Pb_2SiO_4 и PbSiO_3 плавятся конгруэнтно при 750°C и 770°C .

Показанная на рис. 1.6, *b* фазовая диаграмма построена по результатам ДТА, РФА и химического анализа образцов, полученных сплавлением исходных оксидов в электропечи с перемешиванием. На этом рисунке представлен вариант диаграммы состояния, оптимизированный методом CALPHAD. Равновесное плавление силикатов свинца определено термодинамическим расчетом, основанном на данных по температурным и концентрационным зависимостям химических потенциалов компонентов расплава. В системе образуется три соединения состава 4:1, 2:1 и 1:1 $\text{PbO}:\text{SiO}_2$, соответственно.

Соединение Pb_4SiO_6 плавиться инконгруэнтно при 724°C , Pb_2SiO_4 и PbSiO_3 – конгруэнтно при температурах 747°C и 764°C ,



соответственно. Диаграмма системы $\text{Pb}_2\text{SiO}_4 - \text{PbSiO}_3$, показанная на рис. 1.6 с, построена по результатам РФА синтезированных при 400 °С и 600 °С в течении 1 часа стекол с последующим их спеканием в течение 120 час.

При температурах выше 600 °С в этом интервале составов сосуществуют только Pb_2SiO_4 и PbSiO_3 . Перекристаллизация образцов в интервале температур от 400 °С до 570 °С приводит к появлению фазы X и гексагональной модификации PbSiO_3 . Нагревание твердого раствора – фазы X до 575 °С приводит к образованию фаз $\text{Pb}_{53}\text{Si}_{11}\text{O}_{11} - \text{Pb}_{33}\text{Si}_{24}\text{O}_{81}$.

Приведенные примеры показывают, что в большинстве случаев синтез образцов проводится через сплавление компонентов в виде стекла, а вид фазовых равновесий в субсолидусной области этой системе сильно зависит от способа синтеза образцов и их последующей термообработки.

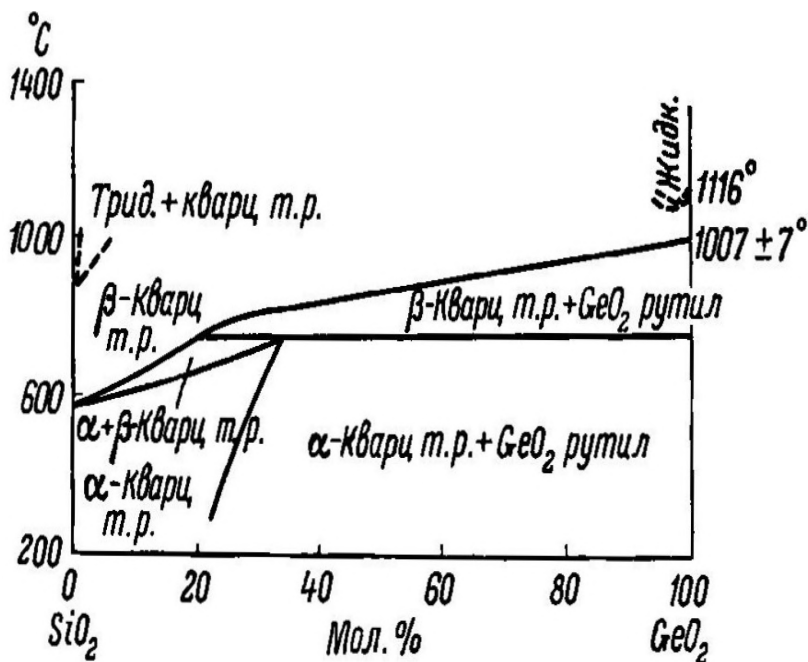
1.4. Фазовые равновесия в системе $\text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

В работе [49] указывают, что GeO_2 (в форме кварца) способен образовывать твердый раствор с кремнеземом, причем количество SiO_2 , входящего в твердый раствор, достигает 60–70%. Кремнезем (в форме кварца) растворяет всего лишь около 5% GeO_2 . Образование твердых растворов в системе происходит легче, если исходить из амонийно-силикогерманатных цеолитов переменного состава (прокалывание при 800 °С).

Миллер и др. [32] изучили фазовые равновесия в низкотемпературной области, проводя опыты в гидротермальной аппаратуре (рисунки 1.7). При 700 °С и 0.7 кбар количество GeO_2 , растворенного в кварце, доходит до максимального содержания, составляющего 31 мол. %. При повышении давления (29 кбар, 450 °С) существует только SiO_2 (коэсит) и GeO_2 (рутил).

Рутиловая и коэситовая фазы не образуют твердых растворов. После вхождения GeO_2 в решетку кварца $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение последнего повышается до 870 °С. При этом также резко повышается температура превращения кварца в тридимит [99].



Рис. 1.7. Диаграмма состояния системы GeO_2 - SiO_2 [32]

1.5. Фазовые отношения в системе PbO - GeO_2 - SiO_2

В [34] показали, что германий в германатах может замещаться кремнием, но в силикатах кремний не замещается германием. Не происходит замещения на кремний и в богатых германием германатах (например, $\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2$).

Авторы получали однородные твердые растворы, исходя из $3\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$ (это соединение, открытое в [14], подтверждено в [34]), $3\text{PbO} \cdot 2\text{GeO}_2$ и $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$. Соответствующие смеси оксидов отжигали сначала кратковременно при температуре около 1000°C , а затем длительно (до 50 часов) – при 600°C . Были получены следующие однородные фазы: $3\text{PbO} \cdot x\text{GeO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.0, 0.33, 0.5, 0.67$), $3\text{PbO} \cdot 2x\text{GeO}_2 \cdot 2(1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.0, 0.17, 0.25, 0.33, 0.5, 0.66, 0.83$), $\text{PbO} \cdot x\text{GeO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.0, 0.25, 0.5, 0.75$) [99].

1.6. Метастабильные равновесия в физико-химических системах

В термодинамической системе в соответствии с принципом возрастания энтропии среди возможных состояний особую роль играет состояние равновесия, к которому эволюционирует все другие состояния. Иными словами, состояние равновесия любой термодинамической системы является глобальным аттрактором [85]. Однозначным критерием состояния равновесия в изолированной системе является максимум ее энтропии. В неизолированной термодинамической системе состояние равновесия характеризуется минимумом энтальпии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса [78, 85]. Наличие нескольких минимумов указанных энергии позволило разделить все состояния равновесия на стабильные и метастабильные; свободная энергия в состояниях метастабильного равновесия выше, чем в стабильном. Было показано, что из-за различных кинетических затруднений, в термодинамических системах, особенно в условиях фазового равновесия, могут наблюдаться в течение длительного времени. Так появилось представление об энергонасыщенных состояниях систем и энергонасыщенных веществах как аккумуляторов этой энергии. Если зависимость свободной энергии от состояния системы имеет несколько минимумов, то термин “стабильная фаза” соответствует самому глубокому минимуму, остальные минимумы соответствуют метастабильным фазам.

Метастабильные состояния возникают как промежуточные при фазовых превращениях [74]. Известны экспериментальные данные о существовании одних фаз в области стабильных других: перегретые и переохлаждённые жидкости, перегретые кристаллы, пересыщенный пар. Во многих случаях фаза устойчивая при высоком давлении, остаётся в виде метастабильной фазы после снятия давления. Наиболее известный пример такой фазы – алмаз [85].

Границы областей стабильного и метастабильного состояний двух- и многокомпонентных систем определяются уравнениями равновесия, которые выводятся из условия минимума энергии Гиббса всей системы, а, значит, могут быть представлены фазовой диаграммой, то есть быть объектом физико-химического анализа [91].



Таким образом, состояние метастабильного равновесия, как и стабильного, характеризуется минимумом энергии Гиббса G (в изобарных условиях) или энергии Гельмгольца F (в изохорных условиях), но в отличие от стабильного, имеет более высокое значение минимума этой свободной энергии (рисунок 1.8). Из рисунка 1.8а видно, что для реализации стабильного или метастабильного равновесий необходимо изменить параметр состояния X_1 . Такое изменение возможно в точке бифуркации λ_c , для достижения которой требуется энергетическая активация системы, изменяющая параметр активации X_2 , как это показано на рисунке 1.8б. В точке бифуркации выбор направления эволюции системы к метастабильному состоянию осуществляется по правилу ступеней Освальда (рисунок 8в), а стабилизируется это состояние различными индивидуальными особенностями физико-химической системы.

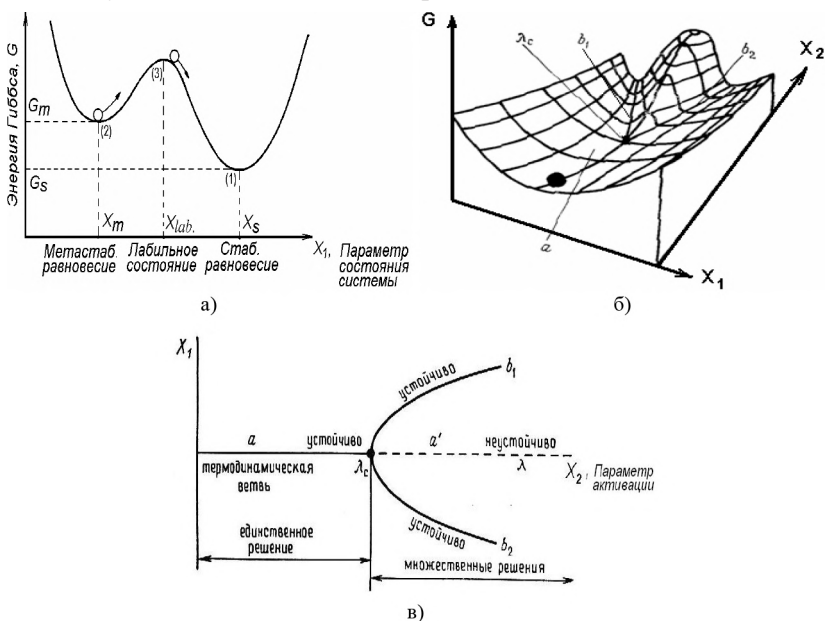


Рис. 1.8. Зависимость параметров состояния системы от энергонасыщения

В физико-химическом анализе показано, что во всех случаях как стабильного, так и метастабильного равновесия соответствующий



фазовый и химический состав должен реализовываться независимо от пути приближения к равновесию [74, 84]. Однако, неизменность состояния метастабильного равновесия сохраняется только в пределах локальной вариации параметров состояния (рисунок 8а). Характер и величина внешнего энергетического воздействия на систему, т.е. разные формы и способы реализации метастабильного равновесия могут существенно повлиять на количественные характеристики сосуществующих фаз и обеспечить реализацию широкого спектра метастабильных состояний.

Выделяют два вида метастабильности. Первый связан с возрастанием энергии Гиббса за счёт общего диспергирования фаз. Он характерен для металлических систем и кристаллизации солей из пересыщенных растворов. Именно к таким случаям относится термин “энергонасыщенные вещества”. Второй вид метастабильности связан с увеличением объёмной энергии Гиббса. В этом случае имеют место следующие эффекты: расширение области твёрдых растворов в системах эвтектического и перитектического типов; кристаллизация метастабильных промежуточных фаз; получение сплавов в твёрдом аморфном состоянии [91].

Изменение вида фазовой диаграммы системы в метастабильном равновесии качественно можно объяснить характером концентрационной и температурной зависимостей энергии Гиббса [74].

Устойчивость метастабильных кристаллических фаз связывается со следующими явлениями: удержание высокотемпературного катионного распределения по кристаллографически неэквивалентным позициям решётки; сохранение метастабильных модификаций; смещение отдельных атомов в междоузлия, что не характерно для стабильных модификаций; наличие протяжных дефектов типа дислокаций [84, 91].

Таким образом, энергонасыщение за счёт повышения объёмной энергии Гиббса, будет характеризоваться меньшей зависимостью от внешних условий, и становиться перспективным способом обратимого аккумулирования тепла [88, 89]. Реализацию метастабильного состояния такого вида обычно связывают с кинетическими факторами [92, 93, 102, 104].



Механохимическая обработка же позволяет реализовать в исходных оксидах, а также в образованных ими промежуточных фазах [53, 54], широкий спектр как стабильных, так и метастабильных состояний в условиях, далеких от равновесия [92].

Основным отличием механохимических превращений от термически активированных является способ преодоления энергетического барьера, который разделяет исходное и конечное состояния в элементарном акте реакции. Ранее подразумевалось, что форма и высота энергетического барьера не зависят от того, как он преодолевается: под действием упругих напряжений или термофлуктуационным путем. Систематические исследования воздействия упругих напряжений на форму потенциальной поверхности и маршрут движения системы реагирующих частиц вдоль координаты реакции не проводились. Поэтому неизвестны границы применимости этого приближения [58–60]. Однако, энергонасыщенность метастабильных состояний представляет большой интерес для различных практических применений. В настоящее время возникло самостоятельное направление в материаловедении, основной задачей которого является разработка физико-химических основ получения метастабильных материалов.

Наиболее значительные успехи связаны с получением метастабильных металлических материалов [85, 91, 104]. Неметаллические, в частности, оксидные метастабильные материалы имеют широкие перспективы применения в самых неожиданных областях [88, 89, 102].

Поэтому актуальной проблемой фазообразования в обсуждаемых системах является исследование закономерностей взаимосвязи условий формирования метастабильных состояний (кристаллизация расплава и стекла, механохимическое взаимодействие) в системе PbO-GeO_2 с их составом, структурой и термической устойчивостью как физико-химической основы технологии метастабильных материалов.

Для более ясного понимания этой проблемы необходимо было решить следующие задачи:

- экспериментально исследовать условия реализации метастабильного равновесия при кристаллизации переохлажденных



расплавов в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$, определить характер фазовых отношений и построить фазовую диаграмму;

- определить термическую устойчивость и особенности распада метастабильных фаз, полученных кристаллизацией медленно охлажденных расплавов;
- исследовать условия стеклообразования и кристаллизации стекол в системах $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ и $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$;
- изучить особенности формирования метастабильных состояний в процессе механохимического взаимодействия смесей исходных оксидов PbO и GeO_2 , исследовать их термическую устойчивость.



ГЛАВА II

Методы исследования метастабильных состояний в оксидных системах

2.1. Методы анализа

Дифференциально-термический анализ (ДТА) образцов проводили на дериватографах фирмы МОМ (Венгрия) трех различных модификаций: компьютерном дериватографе С, дериватографах Q-1500 и дериватографе с фоторегистрацией результатов. Все процессы, связанные с термообработкой образцов, выполняли в платиновых тиглях с негерметичными крышками.

Для изучения метастабильных равновесий, реализующихся при кристаллизации перегретых расплавов, навески исходных реактивов после взвешивания на аналитических весах ВЛА с точностью до 0,1 мг смешивали в яшмовой ступке в течение получаса до получения однородного цвета образца. Для реализации метастабильных равновесий в оксидных системах при кристаллизации расплава решающую роль играет температура начала охлаждения. Поэтому для надежного контроля этой температуры метастабильное состояние образцов достигалось непосредственно в печи дериватографа в условиях проведения дифференциально-термического анализа.

Процесс анализа образцов полученных методом термической активации на дериватографе протекал в трех режимах: сначала – нагревание с постоянной скоростью 10 град/мин до температуры начала охлаждения (обычно – 950°C), затем – охлаждение с такими же скоростями до комнатной температуры для получения метастабильных образцов. После такой термообработки на дериватографах МОМ и



Q-1500 из тигля извлекается часть образца для проведения рентгенофазового анализа, а оставшийся образец вновь нагревается до плавления в процессе ДТА. В этом цикле исследуется процесс распада метастабильного состояния, определяется характер термических эффектов, связанных с нагреванием образовавшихся стабильных фаз и повторяется процесс метастабильного фазообразования при кристаллизации перегретого расплава. Таким образом, осуществляется достижение состояния метастабильного равновесия с двух сторон - в первом цикле со стороны неравновесной смеси компонентов, во втором цикле – со стороны стабильного равновесия [52, 74].

Рентгенофазовый анализ (РФА) фазового состава образцов проводили на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3 (излучение CuK_α , $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, шаг сканирования $0,02^\circ$, время накопления импульсов 1 с) и Shimadzu XRD 7000 с вертикальным гониометром, излучение CuK_α , детектор сцинтилляционный (NaI легированный Tl). Условия съемки: диапазон от 5° до 70° по 2θ , шагом $0,03^\circ$, $\Delta t - 1,2 \text{ с}$. Образец растрепали в агатовой ступке и готовили методом прямой набивки кюветы. Для расшифровки рентгенограмм использовали базу данных ICSD [version 1.8.2-2012-1], а также компьютерную программу качественного и количественного фазового анализа д-ра физ.-мат. наук И.С. Якимова.

Растровую электронную микроскопию и локальный рентгеноспектральный анализ выполняли на растровом электронном микроскопе РЭМ 100У с компьютерной записью полученного изображения. Для электронного микроскопа порошковые образцы разбавляли водой и диспергировали ультразвуком в УЗДН-2Т в течение 1 мин. Каплю взвеси наносили на металлический столик объекта, высушивали и наносили проводящий слой с использованием вакуумного универсального поста ВУП-4, сначала нанося слой углерода толщиной $50\text{--}100 \text{ \AA}$, а затем металлизированный слой (Au) толщиной $30\text{--}50 \text{ \AA}$. Подготовленные образцы помещали в шлюзовую камеру электронного микроскопа РЭМ-100У.

Оценку размеров частиц проводили по фотографиям образцов с использованием масштабной паллеты, учитывая масштабный маркер электронного микроскопа, путем измерения каждой частицы в одном и том же направлении, т. е. определением линейной проекции частицы на общую ось. Определяли максимальный и минимальный предел размерности.



Для рентгено-флуоресцентного анализа разработали особую методику подготовки проб: отбирали навеску 50 мг образца, помещали между двумя слоями полиэтиленовой пленки (ТУ-1627) толщиной 10 мкм, вырезали контейнер площадью $\sim 1 \text{ см}^2$, пропаявая специально изготовленной пресс-формой по краям, и равномерно распределяли материал по площади.

Присутствие примеси железа в продуктах механохимического синтеза определяли методом рентгено-флуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре «Спектроскан 004» сканированием области от 1,915 до 1,965 Å с шагом 2 мÅ по вторичному характеристическому излучению FeK_α ($\lambda=1,937 \text{ Å}$). Первичное излучение MoK_α . Кристалл-анализатор LiF .

2.2. Реактивы и материалы

Исходный порошок оксида свинца (PbO), квалификации ч.д.а., по данным РФА представлен высокотемпературной орторомбической модификацией $\beta\text{-PbO}$ (массикот, JCPDS, 38-1477, $d = 3,06; 2,95; 1,723 \text{ Å}$), имеет интенсивно желтую окраску. Размер частиц определен в интервале 40–50 мкм. Форма частиц – оплавленные поверхности, острые края недоформировавшихся октаэдров и поры, пронизывающие структуру, – свидетельствует об осаждении оксида из газовой фазы.

Порошок оксида германия (GeO_2) полупроводниковой чистоты, по результатам РФА был представлен в основном гексагональной модификацией GeO_2 (JCPDS, 43-1016, $d=4,32; 3,43; 2,36 \text{ Å}$), но в очень небольших количествах присутствует тетрагональный GeO_2 (JCPDS, 35-729, $d=3,11; 3,39; 1,62 \text{ Å}$).

Для получения стекла PbO-GeO_2 использовали порошки оксида германия и оксида свинца в таком количестве, чтобы получить 10 гр. стекла. После перетирания в яшмовой ступке смесь оксидов помещали в платиновый тигель и нагрели до 950–1100°C, плавил в течение одного часа и выдерживали 20 минут. Затем расплав закаливали между двумя медными пластинами. Для определения кажущейся энергии активации процесса кристаллизации с помощью ДТА [55, 86] стекла с содержанием 70 мол.% GeO_2 нагревали с последующим охлажде-



нием со скоростями обоих процессов 2, 3,5, 5, 10, 15 град/мин для пластинок и капель отдельно. Для стекол другого состава скорости нагревания и охлаждения были 3, 5, 10, 15 град/мин.

2.3. Механохимическая активация образцов

Механохимическую активацию смесей порошков проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2У (рисунок 2.1), с объемом барабанов – 150 см³, использующей в качестве мелющих тел – подшипниковую дробь $\varnothing = 4$ мм. В мельницах АГО барабаны находятся в обоймах, в которые под давлением подается вода, прижимающая барабаны к стенке и выполняющая одновременно роль смазки. В этом активаторе исключается так же нагрев материала вследствие охлаждения барабанов [53, 54, 58–60].



Рис. 2.1. Общий вид центробежно-планетарной мельницы АГО-2У

Механическую активацию оксидов свинца и германия и их смесей (навеска материала 10 г, измельчающих тел 300 г) проводили при частоте вращения $\omega_1 = 1390$ об/мин и $\omega_2 = 2830$ об/мин на воздухе с непрерывным охлаждением барабанов проточной водой. Расчетная нагрузка составляла 100 g. Обработку вели в течение нескольких часов (до 30 ч) с периодической остановкой мельницы и отбором проб для анализа.



ГЛАВА III

Фазообразование в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ при охлаждении расплава

3.1. Фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия, реализованного термической активацией расплава

Для ясного представления фазовых отношений с участием метастабильных фаз в этой системе нами исследованы условия реализации метастабильного равновесия с помощью термической активации расплава. Так как критическая температура перегрева расплава [52, 74] в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ по результатам исследования температурных зависимостей вязкости и электропроводности расплава не может быть определена [69], для этих целей использовали получаемую с помощью дифференциально-термического анализа зависимость температуры кристаллизации расплава от температуры начала его охлаждения [52] (рис. 3.1).

Эксперименты по определению критической температуры начала охлаждения проводили на дериватографе С при охлаждении расплава соответствующего состава. Зависимость температуры кристаллизации ($t_{\text{крист}}$) от температуры начала охлаждения ($t_{\text{нач охл}}$) расплава $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ (рисунок 3.1) показывает, что только охлаждение расплава от 910°C и более высоких температур со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ обеспечивает надежную кристаллизацию метастабильных фаз.

Характер фазовых отношений в состоянии метастабильного равновесия, полученного при кристаллизации метастабильного расплава и в субсолидусной области фазовой диаграммы $\text{PbO} - \text{GeO}_2$,



определяли по результатам ДТА, при комнатной температуре – по данным РФА.

Фазовое превращение PbO из низкотемпературной модификации в высокотемпературную происходит при 738°C, плавление – при 890°C. Это значение всего на 2°C превышает значение, принятое для этого оксида в справочнике [58] и на 16°C выше температуры плавления того оксида свинца(II), который использовала Е.И. Сперанская.

На рисунке 3.2 представлен фрагмент термограммы нагрева и до 950°C и охлаждения оксида свинца(II).

Охлаждение расплава PbO от температуры 950°C со скоростью 10°C/мин приводит к незначительному переохлаждению и кристаллизации расплава при 887°C. Однако фазовый переход в низкотемпературную модификацию протекает при существенно более низкой (на 78°C) температуре, чем при нагревании.

Как показал РФА, полученный кристаллизацией расплава образец имеет кристаллическую структуру низкотемпературной α -модификации PbO – массивот. На рисунке 3.3 приведена дифрактограмма этого образца.

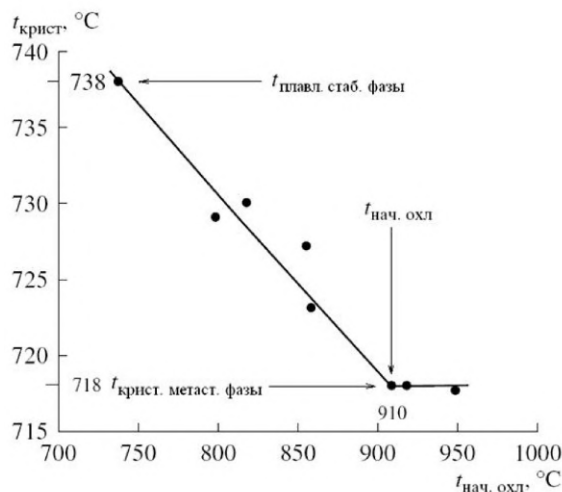


Рис. 3.1. Зависимость температуры кристаллизации ($t_{\text{крист.}}$) от температуры начала охлаждения ($t_{\text{нач. охл.}}$) расплава состава $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$



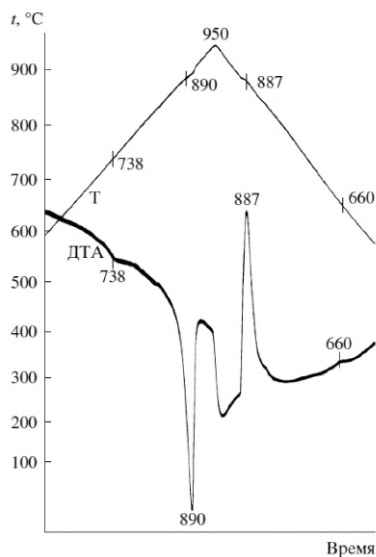


Рис. 3.2. Фрагмент термограммы нагрева и охлаждения исходного PbO

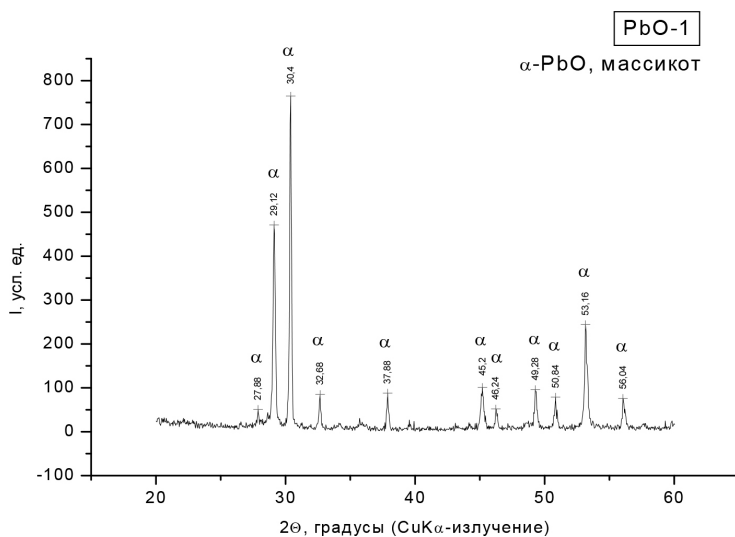


Рис. 3.3. Дифрактограмма α -модификации PbO, полученного при кристаллизации расплава



С добавлением второго компонента – GeO_2 – характер термограмм изменяется. На рисунке 3.4 приведена термограмма второго нагрева и охлаждения образца, содержащего 4 мол.% GeO_2 .

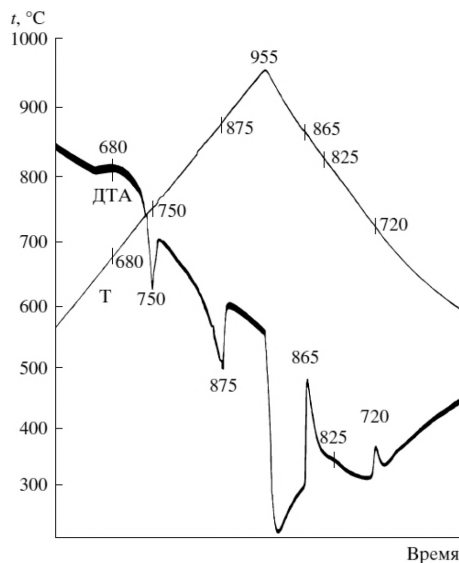


Рис. 3.4. Фрагмент термограммы нагрева и охлаждения образца, содержащего 4 мол.% GeO_2

Повторное нагревание – это нагревание метастабильного образца, полученного при кристаллизации расплава в первом опыте. Поэтому экзотермический эффект при 680°C необходимо отнести к процессу распада метастабильного состояния. Последующие эндотермические эффекты при 750°C и 875°C относятся к превращениям в состоянии стабильного равновесия: перитектическому распаду фазы $6\text{PbO} \cdot 1\text{GeO}_2$ и ликвидусу соответственно. Охлаждение расплава сопровождается совершенно иной, чем при нагревании, последовательностью экзотермических превращений, но совпадает с характером превращений образца при его первом охлаждении от температуры 950°C .

По результатам РФА после первого нагревания в закристаллизованном образце кроме $\alpha\text{-PbO}$ присутствует соединение Pb_3GeO_5 – фаза 3:1 (рисунок 3.5).



На рисунке 3.6 показан фрагмент повторного нагрева и охлаждения образца, содержащего 10 мол.% GeO_2 .

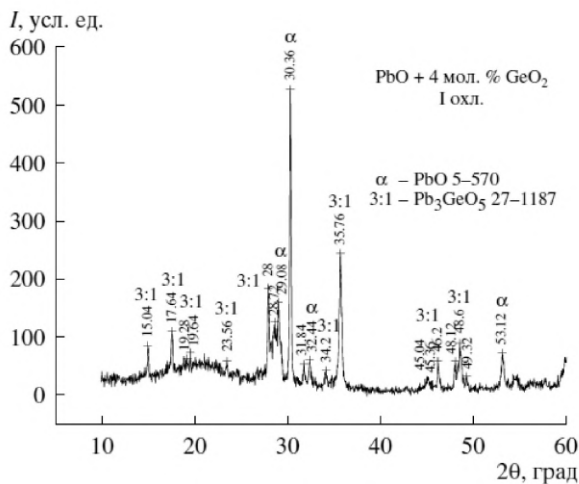


Рис. 3.5. Дифрактограмма метастабильного образца, содержащего 4 мол.% GeO_2

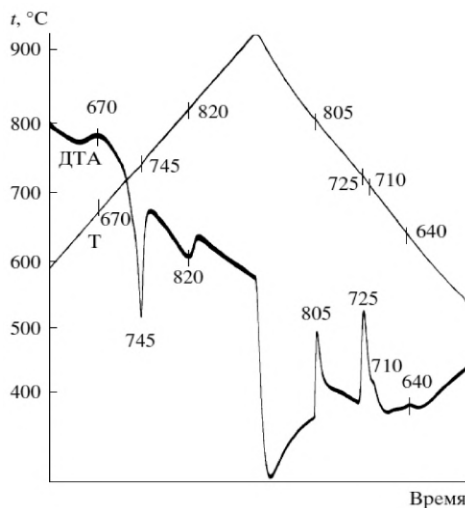


Рис. 3.6. Фрагмент термограммы повторного нагрева и охлаждения образца, содержащего 10 мол.% GeO_2



Экзотермический эффект 670°C при нагревании, как и в предыдущем случае, относится к распаду метастабильного состояния образца, а последующие эндотермические процессы связаны с превращениями в стабильном равновесии – перитектической реакцией и полным плавлением образца.

Появление дополнительных экзотермических эффектов при охлаждении расплава и иная последовательность температур превращений указывает на более сложный характер фазовых отношений в субсолидусной области диаграммы метастабильного состояния, связанный с формированием кристаллических структур фаз 4:1 и 3:1 по перитектоидным реакциям $\alpha + 5:3 \rightarrow 4:1$ и $\alpha + 4:1 \rightarrow 3:1$ при 610°C и 550°C соответственно (рисунок 3.7).

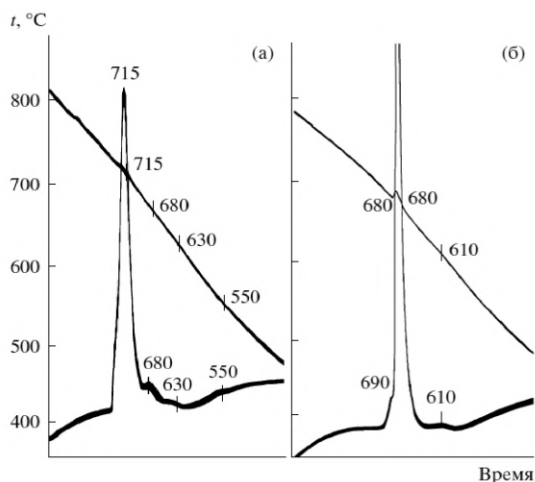


Рис. 3.7. Фрагменты дериватограмм охлаждения образцов, содержащих 20 мол.% GeO_2 (а) и 30 мол.% GeO_2 (б)

Субсолидусный характер формирования этих фаз – образования фаз Pb_4GeO_6 (4:1) и Pb_3GeO_5 (3:1) по перитектоидным реакциям, не позволяет получить однофазные образцы при охлаждении расплавов стехиометрического состава. Так в образце, содержащем 20 мол.% GeO_2 , по результатам РФА присутствует, кроме Pb_3GeO_5 (28-531), также фаза Pb_4GeO_6 (18-697) и следы $\alpha\text{-PbO}$ (рисунок 3.8).





ются только два соединения: $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (24-576) PbGeO_3 с оригинальной, ранее не встречавшейся у соединения этого состава структурой. Фаза 5:3 наблюдается в образцах, содержащих и 30 мол.% GeO_2 и 40 мол.% GeO_2 (рисунки 3.9 и 3.10).

Нагревание эквимольной смеси исходных компонентов $\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$ сопровождается эндотермическими эффектами при температурах 712°C, 748°C, 775°C и 808°C. Последний эндотермический эффект при 808°C соответствует плавлению метагерманата свинца. Кроме этих эффектов обнаружены два экзотермических эффекта при 732°C и 730°C, причём второй эффект появляется при охлаждении расплава и соответствует кристаллизации метастабильного метагерманата свинца.

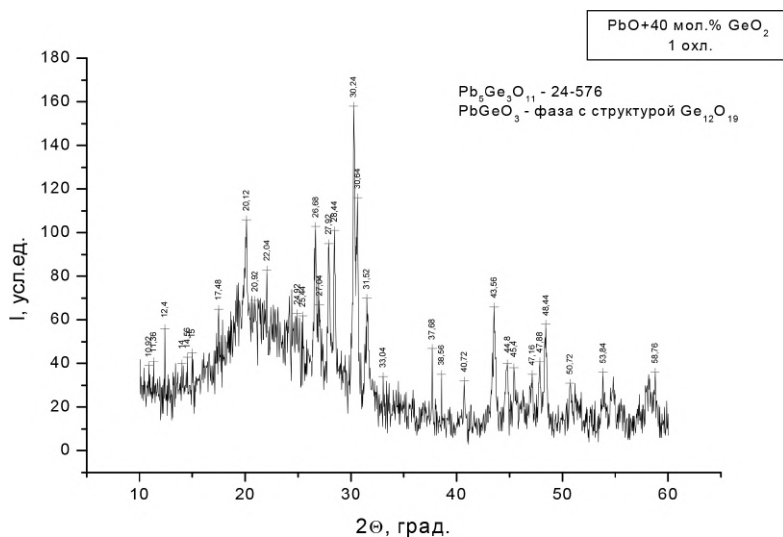


Рис. 3.10. Дифрактограмма метастабильного образца, содержащего 40 мол.% GeO_2

На рисунке 3.12 присутствуют экзотермические эффекты при 610°C и 648°C, которые говорят о наличии метастабильной фазы, образующейся в результате первоначальной термообработки смеси оксидов и относятся к протекающему при этих температурах процессу ее термического распада. По результатам ДТА охлаждения перегретых расплавов, содержащих более 50 мол.% GeO_2 построена линия



ликвидуса. Образец, содержащий 52 мол.% GeO_2 кристаллизуется при 710°C , 54 мол.% GeO_2 – при 690°C , 56 мол.% GeO_2 – при 660°C , 58 мол.% GeO_2 – при 630°C , 60 мол.% GeO_2 – при 618°C , 70 мол.% GeO_2 – при 870°C , а 80 мол.% GeO_2 – при 920°C (рисунок 3.14).

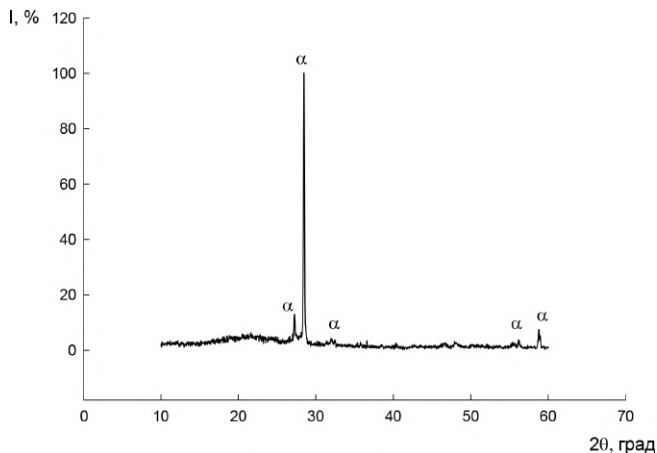


Рис. 3.11. Дифрактограмма метастабильной фазы PbGeO_3

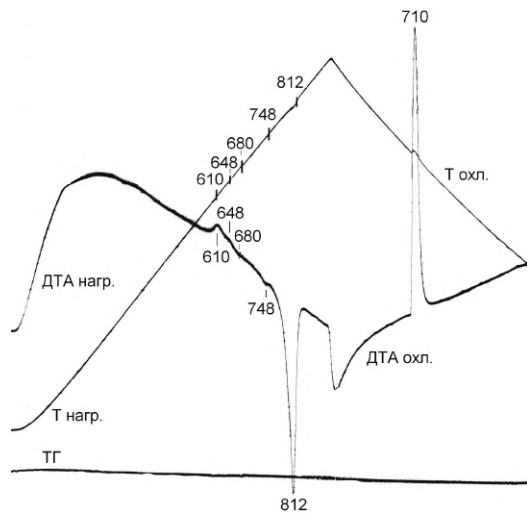


Рис. 3.12. Дериватограмма второго нагрева и охлаждения образца с исходным содержанием 50 мол. % PbO – 50 мол. % GeO_2



Экзотермические эффекты отвечают эвтектическим и перитектическим температурам. Наличие одного пика на большинстве термограмм говорит о небольшой величине тепловых эффектов кристаллизации.

Установлен процентный состав эвтектики, кристаллизующейся при 891К – 59 мол.% содержания диоксида германия, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Диаграмма была построена после совместного анализа результатов ДТА и РФА полученных при кристаллизации расплава метастабильных образцов системы $PbO - GeO_2$. В отличие от фазовой диаграммы Е.И. Сперанской (рисунок 3.13) [94], на диаграмме, представленной на рисунке 3.14 наблюдается понижение температур кристаллизации.



Рис. 3.13. Диаграмма стабильного равновесия системы $PbO-GeO_2$ [94] с экспериментально определенной границей двух температурных зон

В области до 16 мол.% GeO_2 образуются области твердых растворов на основе низкотемпературной модификации оксида свинца.

При понижении температуры β фаза распадается с образованием α фазы, по перитектоидной реакции при взаимодействии с жидкой фазой. В области от 6 до 37 мол.% GeO_2 α -фаза находится в равновесии с конгруэнтно кристаллизующейся фазой $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$. В области от 37 до 50 мол.% GeO_2 в равновесии находятся фазы $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ и $1\text{PbO} \cdot 1\text{GeO}_2$. При дальнейшем повышении содержания GeO_2 в равновесии находятся фаза $1\text{PbO} \cdot 1\text{GeO}_2$ и стеклообразная форма GeO_2 . При большем содержании GeO_2 исследования затруднены в связи с высокой вязкостью расплава и большой склонностью к стеклообразованию. Эвтектика кристаллизуется при 618°C .

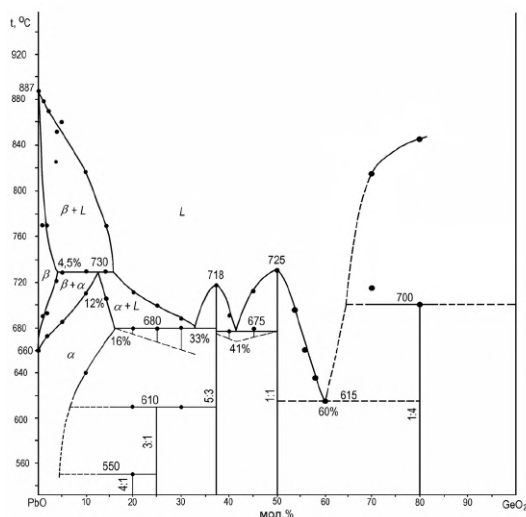


Рис. 3.14. Фазовая диаграмма системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ для состояния метастабильного равновесия, реализуемого при кристаллизации расплава, охлаждаемого от температур, лежащих в зоне В (рисунок 3.13)

Фазовая диаграмма термически активированного метастабильного равновесия отличается тем, что температуры ликвидуса и солидуса в метастабильном равновесии понижены на $20-60^\circ$, а также:

- наличием широких (до 16 мол. % GeO_2) областей гомогенности на основе высокотемпературной β - и низкотемпературной α -модификации PbO ;



- перитектическим равновесием при температуре 730 °С, в котором участвуют высокотемпературный β -твердый раствор, содержащий 4,5 мол. % GeO_2 , расплав, содержащий 16 мол. % GeO_2 и твердый раствор на основе α -модификации PbO , содержащий 12 мол. % GeO_2 в соответствии с реакцией $\beta + \text{L} \rightarrow \alpha$;
- эвтектическим равновесием при 680 °С, в котором участвуют α -модификация PbO и фаза состава 5:3. Соединение 1:1 в этой системе сохраняется, но температура кристаллизации его существенно понижается на 70 °С. По данным РФА метастабильная фаза 1:1 имеет кристаллическую структуру, существенно отличную от структуры стабильного соединения 1:1;
- перитектоидными равновесиями при 610 °С и 550 °С с участием соединений Pb_3GeO_5 и Pb_4GeO_6 соответственно;
- значительной термической устойчивостью метастабильных фаз; они распадаются при нагревании в интервале 580–670 °С с экзотермическим эффектом.

3.2. Исследование условий образования метастабильной фазы PbGeO_3

Медленное (≤ 10 град/мин) охлаждение расплава состава $1\text{PbO} \cdot 1\text{GeO}_2$ от температур, лежащих в зоне В (рисунок 3.13) на диаграмме состояния системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2$, сопровождается переохлаждением расплава ниже температуры кристаллизации стабильной фазы 795 °С. Кристаллизация расплава при 725 °С сопровождается образованием метастабильной фазы, имеющей высокосимметричную структуру, дающую относительно простую дифрактограмму с малым числом дифракционных максимумов (рисунки 3.11 и 3.14).

Сопоставление дифрактограмм образцов, полученных при первом и втором охлаждениях, указывает на идентичность их структуры. Поиск фаз с близкой по числу и характеру чередования дифракционных максимумов штрих-рентгенограммой показал, что дифрактограмма этой фазы аналогична дифрактограмме фазы $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ по числу дифракционных максимумов, количеству их групп и величинам их относительной интенсивности, а отличается от фазы 1:1 параметрами решетки (рисунок 3.15).



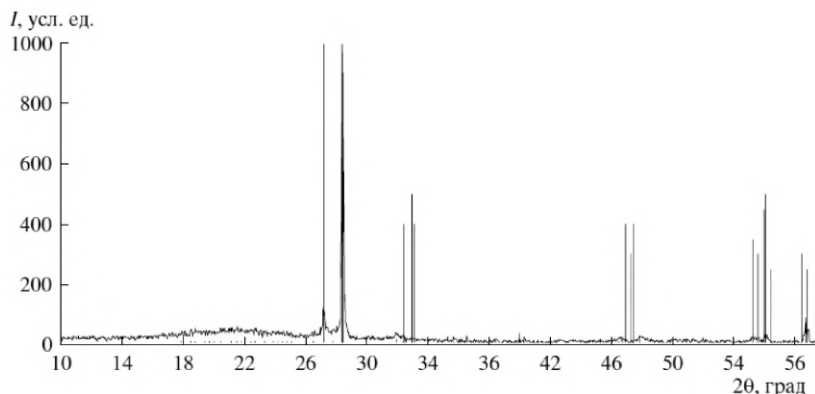


Рис. 3.15. Дифрактограмма метастабильного соединения PbGeO_3 , в сопоставлении со штрих-рентгенограммой фазы $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$

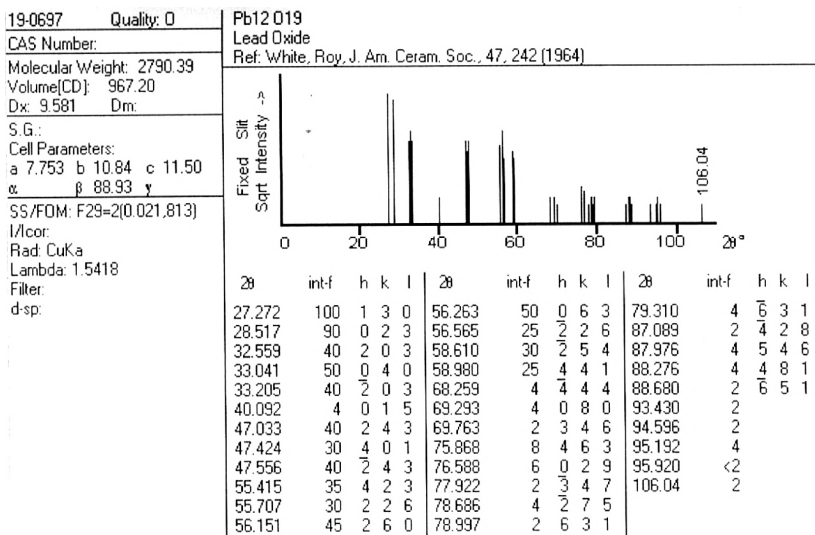


Рис. 3.16. Карточка JCPDS для $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$

На рисунке 3.16 представлена карточка JCPDS для соединения $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, а на рисунках 3.17, 3.12 и 3.18 результаты дифференциально-термического и рентгенофазового анализа образцов состава 50 мол. % PbO – 50 мол. % GeO_2 (1:1) после первого и второго нагревания.



Из рисунка 3.17 видно, что для смеси данного состава характерны эндотермические эффекты при 712, 748, 775 и 808°C. Эндотермический эффект при 748°C соответствует фазовому превращению высокотемпературной модификации оксида свинца в низкотемпературную модификацию. Эндотермический эффект при 808°C соответствует плавлению метагерманата свинца. Кроме этих эффектов обнаружены два экзотермических эффекта при 730 и 732°C, которые относятся к процессам твердофазного синтеза стабильной фазы. Плавление этой фазы начинается вблизи 800°C, а максимум экзотермического эффекта плавления соответствует температуре 808°C, что хорошо согласуется с диаграммой стабильного равновесия этой системы (рисунок 3.13). Кристаллизация этого расплава при охлаждении происходит при 730°C с образованием метастабильной фазы.

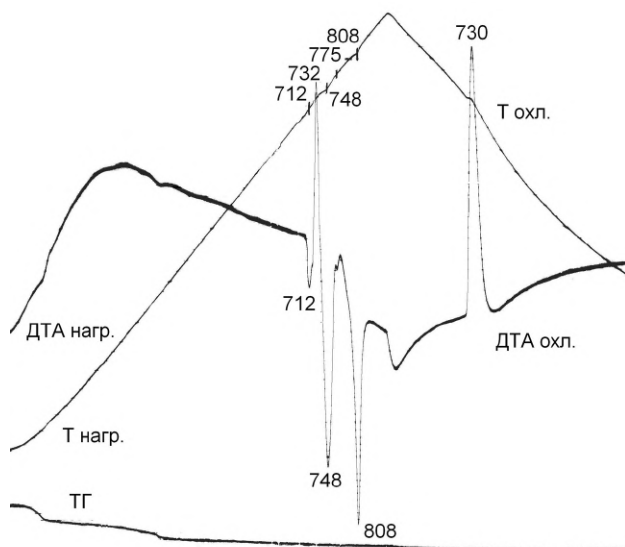


Рис. 3.17. Дериватограмма первого нагревания и охлаждения образца, содержащего исходную смесь 50 мол. % PbO – 50 мол. % GeO₂

Нагревание полученной метастабильной фазы (рисунок 3.12) сопровождается экзотермическими эффектами распада при 610°C и 648°C с образованием, как, видно из последующих эндотермических



превращений, стабильной фазы метагерманата свинца. Повторная кристаллизация расплава дает метастабильную фазу, дифрактограмма которой (рисунок 3.18) практически не отличается от представленной на рисунке 3.11. Установление условий образования метастабильной фазы PbGeO_3 позволило получить спонтанной кристаллизацией ее крупные кристаллы (рисунок 3.19).

А.А. Буш [61], причиной метастабильного фазообразования в этой системе считал способность германия иметь как тетраэдрическую, так и октаэдрическую координацию по кислороду. Действительно, сложный характер линий фазовых равновесий на представленных в этой работе диаграммах метастабильного состояния, указывает на небинарность системы $\text{PbGeO}_3 - \text{GeO}_2$ в реализованных в [61] условиях.

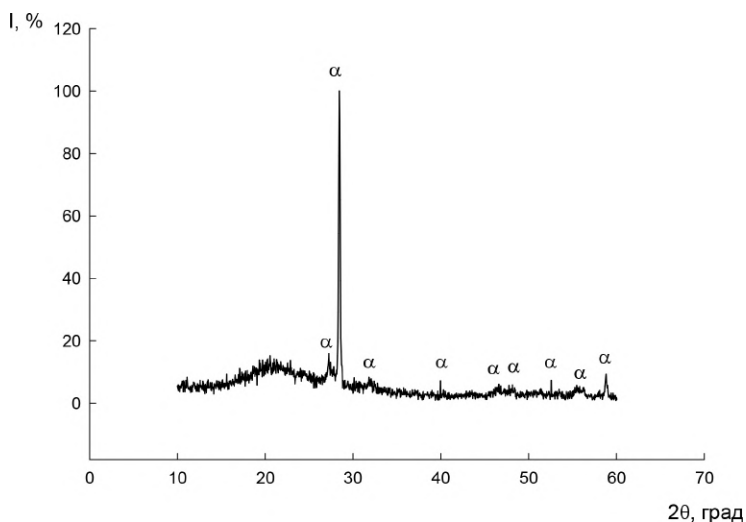


Рис. 3.18. Дифрактограммы кристаллов после повторного нагревания и охлаждения образца, содержащего 50 мол. % PbO – 50 мол. % GeO_2

Показанная на рисунке 3.20 гипотетическая тройная система, образованная, кроме PbO , оксидами германия с различной координацией по кислороду, казалось бы, объясняет происхождение небинарности полученных диаграмм, однако выполненные в [36] исследования показали, что метастабильное фазообразование наблюдается и при



высоком содержании PbO , в частности, у соединения $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, где влияние различной координации германия сказываться не должно.



а



б

Рис. 3.19. Кристалл метастабильной фазы PbGeO_3 , полученный из метастабильного расплава спонтанной кристаллизацией

Другой предполагаемой нами причиной метастабильного фазообразования изученной системы могла быть способность свинца иметь две степени окисления: 4+ и 2+ (рисунок 3.21). На возможность одновременной реализации этих степеней окисления в германатах свинца указывала относительно высокая устойчивость свинце в степени окисления 4+. На рисунке 3.22 показаны результаты синхронного термогравиметрического анализа и ДСК образца исходного бурого оксида свинца.



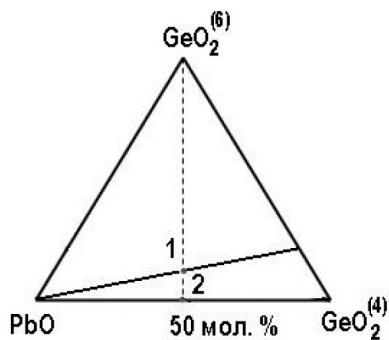


Рис. 3.20. Диаграмма гипотетической тройной системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2^{(6)} - \text{GeO}_2^{(4)}$

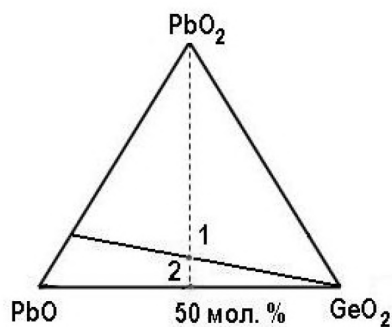


Рис. 3.21. Диаграмма гипотетической тройной системы $\text{PbO} - \text{PbO}_2 - \text{GeO}_2$

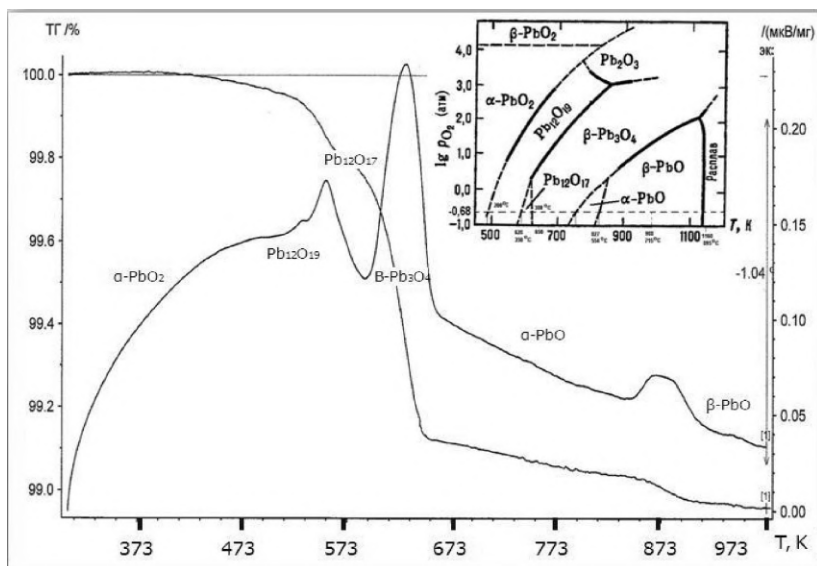


Рис. 3.22. Сопоставление термограммы нагревания монооксида свинца и диаграммы фазовых равновесий в системе $\text{Pb} - \text{O}_2$

Характер убыли массы и термические эффекты хорошо совпадают с температурами превращений оксидов свинца разного состава,

показанных на диаграмме состояния $Pb - O_2$ (рисунок 1.1), представленной в верхнем правом углу рисунка 3.22. Штриховая линия соответствует изменению температуры оксида свинца на воздухе ($P_{O_2} = 0,21$ атм). В этом случае можно утверждать, что мы имеем дело не с бинарной, а с тройной оксидной системой, в которой метастабильное соединение 1:1 имеет состав, отвечающий точке 1 на треугольнике составов этой системы (рисунок 3.21).

Это же объясняет наличие двойных линий моновариантного равновесия на метастабильных диаграммах, полученных А.А. Бушем и М. Скавини [62, 43].

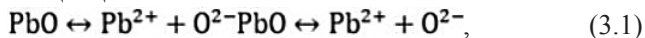
Если фазу $Pb_{12}O_{19}$ представить формулой $Pb^{2+}5Pb^{4+}7O_{19}$, то изоморфное замещение $Pb^{4+} \rightarrow Ge^{4+}$ приводит к идеальной формуле метастабильной фазы с такой структурой $Pb^{2+}_5Ge^{4+}_7O_{19}$. Ионный радиус октаэдрически координированного иона Ge^{4+} , по Шеннону и Прюиту, равен $0,64 \text{ \AA}$, что позволяет замещать более крупный катион Pb^{4+} такой же координации с радиусом $0,92 \text{ \AA}$. Выполненная рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия образцов метастабильной фазы подтверждает это предположение. По результатам РФЭС метастабильная фаза содержит свинец только в степени окисления 2+. При полном замещении Pb^{4+} на Ge^{4+} соединение $Pb_5Ge_7O_{19}$ должно содержать 58,3 мол.% GeO_2 .

Такая возможность у ионов Pb^{2+} , а также Bi^{3+} и Tl^{1+} появляется из-за присутствия у них неподделенной $6s^2$ -электронной пары, обладающей большой кристаллохимической активностью [67, 68]. Появление в расплаве таких нехарактерных для кристаллического состояния структур можно рассматривать как введение «структурной примеси». Кристаллическая структура стабильной фазы $PbGeO_3$ содержит только димеры $[Ge_2O_7]^{6-}$, поэтому роль «структурной примеси» будут играть и тетраэдры – мономеры $[GeO_4]^{4-}$, образующиеся в расплаве при диссоциации димеров $[Ge_2O_7]^{6-}$ после плавления стабильной фазы, а также более сложные германий-кислородные полимеры. Присутствие указанной «структурной примеси», в соответствии с криоскопическим эффектом, может понижать температуру кристаллизации охлаждаемого расплава, обеспечивая необходимую для кристаллизации метастабильной фазы величину переохлаждения.

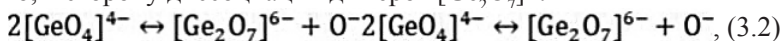


При достижении критической величины переохлаждения расплава, начинается конкуренция между зародышеобразованием стабильной и метастабильной фаз. В соответствие с правилом последовательных реакций Оствальда, физико-химической системе при изменении параметров ее состояния термодинамически выгодно образовать менее устойчивое (метастабильное) соединение, но с наиболее близкой по величине энергии Гиббса к исходному состоянию. Таким образом, есть основания предполагать, что основной причиной образования метастабильных фаз в системе PbO-GeO₂ является, по-видимому, не полиморфизм диоксида германия (рисунок 3.19), а появление в расплаве структурной примеси, вызванной присутствием германий-кислородных мономеров полимеров. В соответствие с полимерной моделью силикатных и германатных расплавов предложена следующая схема.

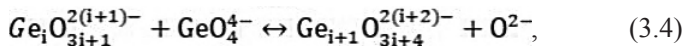
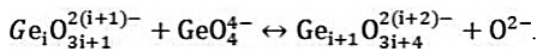
С учетом диссоциации PbO



и появлением «свободных» ионов кислорода, реакция 3.2 смещается влево, в сторону диссоциации димеров [Ge₂O₇]⁶⁻:



понижая вероятность их участия в формировании кристаллической структуры стабильной фазы. Однако, формирование более сложных полимерных структур по реакции равновесия 3.3 и реакции равновесия более общего вида 3.4 имеет место в широком температурной интервале:



Полимерная модель расплава системы PbO – GeO₂ хорошо описывает его основные термодинамические свойства (рисунок 3.23).

Анализ известных к настоящему времени представлений о структуре содержащих свинец и висмут силикатных и германатных расплавов и их аналогов позволяет говорить о том, что наиболее вероятной структурной примесью являются полимерные структуры, аналогичные тем, что образуются при плавлении силикатов [74, 52].



На рисунке 3.23 представлена экспериментальная зависимость активностей компонентов при 1000°C.

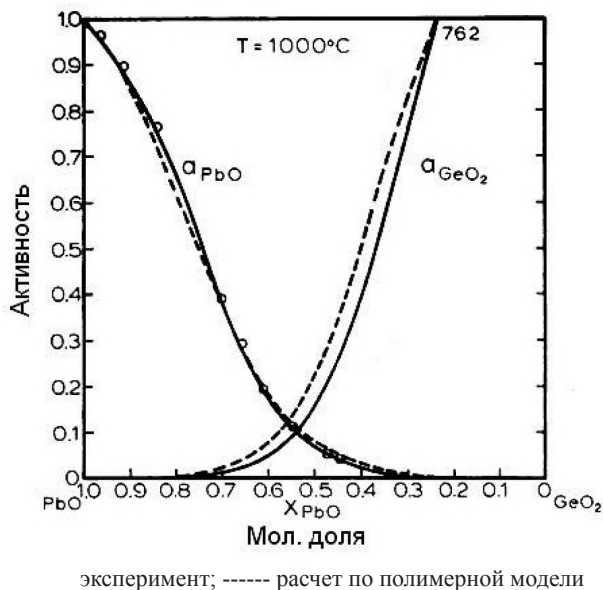


Рис. 3.23. Концентрационная зависимость активности компонентов в расплаве в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ при 1000 °C

Как видно из представленных данных наблюдаются сильные отрицательные отклонения от аддитивности для PbO и значительные знакопеременные отклонения от аддитивности для GeO_2 , что является косвенным доказательством явления полимеризации GeO_2 в расплаве.

3.3 Метастабильные фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

3.3.1 Триангуляция системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия

Характер фазовых отношений в этой системе определяли с помощью дифференциально-термического и рентгенофазового анализов образ-



цов, полученных сплавлением исходных компонентов, затем охлажденных со скоростью не более 10 град/мин до комнатной температуры и вновь нагретых до плавления. Повторное нагревание образца, как правило, сопровождалось экзотермическими эффектами распада метастабильных состояний, реализованных при первом медленном охлаждении расплава. Однако предлагаемая нами интерпретация полученных таким образом фазовых отношений отличается от наблюдавшихся в [34, 39, 49, 5], что дает нам основание рассматривать их как метастабильные.

Физико-химический анализ тройных систем начинался с проведения триангуляции – разбиения сложной тройной системы на ряд вторичных (простых) подсистем с относительно самостоятельным характером фазовых отношений. Обычно такую процедуру проводят методом перекрещивающихся разрезов.

Система $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ в состоянии такого метастабильного равновесия с помощью перекрещивающихся разрезов разделена на 7 вторичных подсистем (рисунок 3.24а): $\text{SiO}_2 - \text{PbGeO}_3 - \text{GeO}_2$, $\text{SiO}_2 - \text{PbGeO}_3 - \text{PbSiO}_3$, $\text{PbSiO}_3 - \text{PbGeO}_3 - \text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, $\text{PbSiO}_3 - \text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} - \text{Pb}_2\text{SiO}_4$, $\text{Pb}_2\text{SiO}_4 - \text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11} - \text{Pb}_3\text{GeO}_5$, $\text{Pb}_2\text{SiO}_4 - \text{Pb}_3\text{GeO}_5 - \text{Pb}_4\text{SiO}_6$ и $\text{Pb}_4\text{SiO}_6 - \text{Pb}_3\text{GeO}_5 - \text{PbO}$.

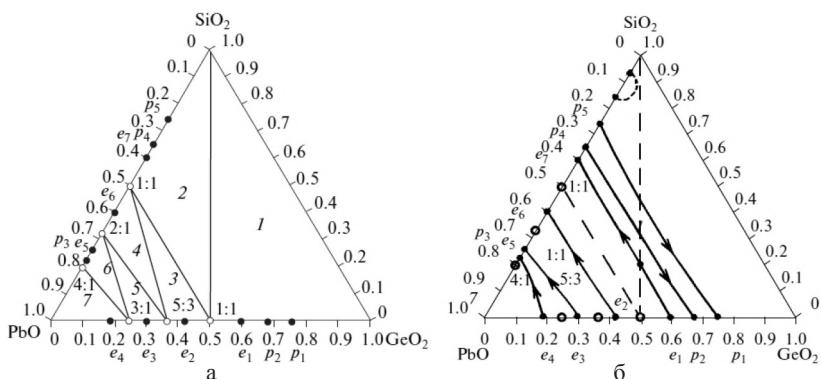


Рис. 3.24. а – Вторичные (простые) подсистемы в состоянии метастабильного равновесия в системе; б – Поверхность ликвидуса в состоянии метастабильного равновесия в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

На рисунке 3.24б показана поверхность ликвидуса в состоянии стабильного равновесия в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$.



Эвтектические тальвеги $e_1 - e_7$, $e_2 - e_6$ и $e_3 - e_5$ имеют слабый наклон в сторону системы $PbO - SiO_2$. Перитектические складки $p_6 - p_1$ и $p_5 - p_2$ наклонены в сторону системы $PbO - GeO_2$, а $e_4 - p_4$ – в сторону системы $PbO - SiO_2$. Вид поверхности ликвидуса в стабильном равновесии представляет собой серию чередующихся поверхностей первичной кристаллизации соответствующих двойных фаз или их твёрдых растворов.

Фазовые отношения в системе $PbO - GeO_2 - SiO_2$

Для состояния метастабильного равновесия по данным ДТА и РФА построен политермический разрез $PbGeO_3 - SiO_2$, который указывает на квазибинарность этой системы – в исследованном интервале концентраций основной фазой является германат свинца (рисунок 3.25а). По результатам термического анализа, разрез $PbGeO_3 - SiO_2$ является эвтектическим (эвтектика образуется при 20 мол.% SiO_2 и температуре 739°C). В интервале 735–739°C образуется область, в которой в равновесии находятся три фазы – $PbGeO_3$, SiO_2 и жидкость (область, которая является разрезом трёх линейчатых поверхностей). Но в трёхкомпонентной системе в соответствии с правилом фаз Гиббса это равновесие не является невариантным, реализуется моновариантное равновесие.

На рисунке 3.25б представлен политермический разрез $PbSiO_3 - PbGeO_3$ в состоянии метастабильного равновесия.

По результатам РФА в исследованных образцах этого разреза при комнатной температуре присутствуют только две фазы, соответствующие стабильным состояниям соответствующих силиката и германата свинца, что позволяет говорить об этом разрезе как о квазибинарном. Близость кристаллических структур силиката свинца – аламозита и германата свинца аналогичного состава обеспечивает возможность образования в этой системе при высоких температурах непрерывного ряда α -твёрдых растворов. При понижении температуры кристаллохимические отличия между соединениями возрастают, что сопровождается распадом твердых растворов на α_1 и α_2 и появлением бинодали в субсолидусной области фазовой диаграммы.

На рисунке 3.26 представлена построенная по результатам ДТА и РФА пространственная фазовая диаграмма системы $PbO - GeO_2 -$



SiO_2 . На диаграмме показана поверхность ликвидуса в объёмной форме, которая образована поверхностями первичной кристаллизации, линии триангуляции и разрезы $\text{PbGeO}_3 - \text{SiO}_2$ и $\text{PbGeO}_3 - \text{PbSiO}_3$.

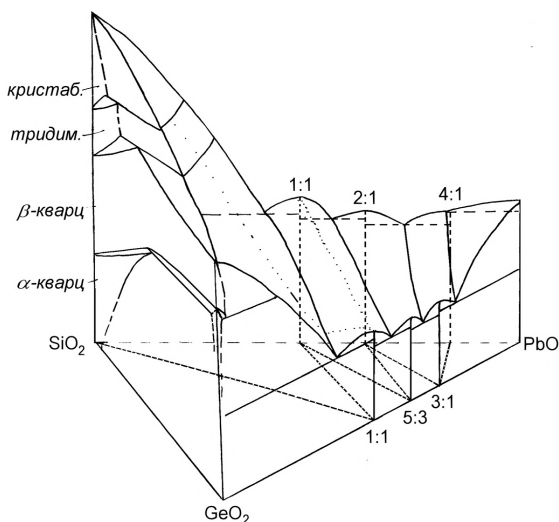


Рис. 3.25. (а) Квазибинарный разрез $\text{PbGeO}_3 - \text{SiO}_2$ системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия; (б) Политермический разрез $\text{PbSiO}_3 - \text{PbGeO}_3$ системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия

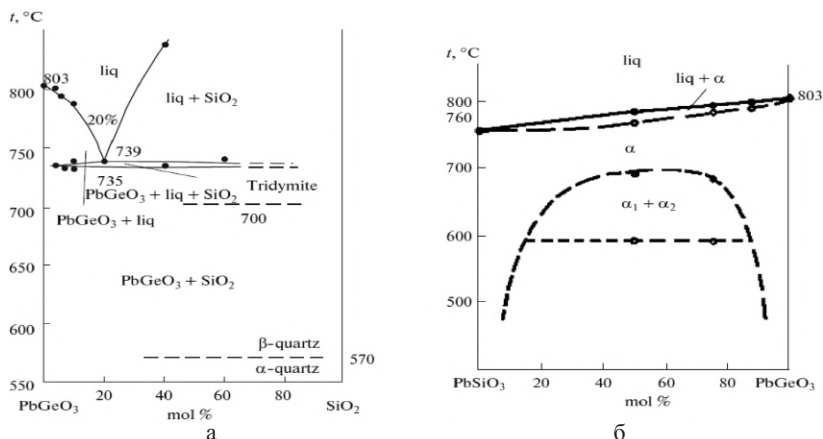


Рис. 3.26. Пространственная фазовая диаграмма системы $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия



**3.3.2. Триангуляция системы $PbO - GeO_2 - SiO_2$
в состоянии метастабильного равновесия и условия
стеклообразования при охлаждении расплава**

Реализация метастабильных равновесий с участием кристаллических метастабильных фаз в этой системе при охлаждении расплава существенно ограничивается характерными для этой системы процессами стеклообразования. По полученным результатам ДТА и РФА можно надежно определить область стеклообразования по отсутствию экзотермического эффекта кристаллизации расплава при его охлаждении и по наличию размытого гало на дифрактограммах.

Были приготовлены образцы, состоящие из оксидов PbO , SiO_2 , GeO_2 , содержащие 2, 5, 10, 20, 40, и 60 мол. % SiO_2 (разрез $PbGeO_3 - SiO_2$). Для исследования политермического разреза $PbGeO_3 - PbSiO_3$ были приготовлены образцы, содержащие 50 мол. % $PbO - 50$ мол. % GeO_2 ; 50 мол. % $PbO - 50$ мол. % SiO_2 ; 50 мол. % $PbO - 25$ мол. % $GeO_2 - 25$ мол. % SiO_2 ; 50 мол. % $PbO - 37,5$ мол. % $GeO_2 - 12,5$ мол. % SiO_2 ; 50 мол. % $PbO - 43,75$ мол. % $GeO_2 - 6,25$ мол. % SiO_2 . Процесс анализа протекал в трех режимах: сначала – нагревание с постоянной скоростью 10 °/мин до температуры начала охлаждения (обычно – 950°C), затем – охлаждение с такими же скоростями до комнатной температуры для получения метастабильных образцов. После такой термообработки образец вновь нагревается до плавления в процессе ДТА. В этом цикле исследуется процесс распада метастабильного состояния, определяется характер термических эффектов, связанных с нагреванием образовавшихся стабильных фаз и повторяется процесс метастабильного фазообразования при кристаллизации перегретого расплава. Таким образом, осуществляется достижение состояния метастабильного равновесия с двух сторон – в первом цикле со стороны неравновесной смеси исходных компонентов, во втором цикле – со стороны стабильного равновесия.

Для проведения РФА образцы готовили, наплавляя их в отдельной печи в платиновых чашках. По результатам ДТА характер термических превращений в процессах нагревания и охлаждения отличается как по количеству превращений, так и по их температурам. Полученные на дериватографе С дериватограммы нагревания и охлаждения образца,



содержащего 49 мол. % PbO – 49 мол. % GeO₂ – 2 мол. % SiO₂ показали, что при нагревании после эндотермического перехода β-PbO → α-PbO при 139°C начинается взаимодействие исходных компонентов по экзотермической реакции при 314°C. При 739°C происходит переход низкотемпературной модификации свинца в высокотемпературную модификацию. Последующие эффекты при 717°C, 750°C соответствуют процессам превращения продуктов взаимодействия. При 802°C происходит плавление смеси компонентов. Охлаждение расплава от температуры 952°C сопровождается кристаллизацией метастабильной фазы при 698°C. Повторное нагревание образца метастабильной фазы приводит к ее распаду при температуре 641°C – переходу в стабильное состояние с последующими превращениями при нагревании уже как стабильной фазы. Плавление стабильного образца происходит при 805°C.

Таблица 3.1.

Характер фазовых превращений в системе PbO - GeO₂ - SiO₂

Состав образцов, мол. %	Режимы термообработки	Цвет образца после охлаждения	ДТА		РФА
			нагревание	охлаждение	
50 PbO – 50 GeO ₂	нагревание до 950°C и охлаждение	прозрачный	712°C – эндо 732°C – экзо 748°C – эндо 775°C – эндо 808°C – эндо	730°C - экзо	стекло
50 PbO – 50 GeO ₂	повторное нагревание до 950°C и охлаждение	прозрачный	812°C - эндо	710°C - экзо	стекло
50 PbO - 50 SiO ₂	нагревание до 950°C и охлаждение	прозрачный	584°C – эндо 602°C – экзо 712°C – экзо 729°C – эндо 773°C – эндо		стекло
50 PbO – 50 SiO ₂	повторное нагревание до 952°C и охлаждение	прозрачный	586°C – эндо 653°C – экзо 713°C – эндо	588°C - экзо	стекло
50 PbO – 25 GeO ₂ - 25 SiO ₂	нагревание до 953°C и охлаждение	прозрачный	330°C – экзо 584°C - эндо 699°C – эндо 716°C – эндо 731°C – экзо 785°C – эндо	824°C – экзо 669°C – экзо 586°C – экзо	стекло



Окончание табл. 3.1.

50 PbO – 25 GeO ₂ - 25 SiO ₂	повторное нагревание до 953°C и охлаждение	прозрачный	358°C – экзо 576°C – экзо 685°C – эндо	585°C - экзо	стекло
50 PbO – 37,5 GeO ₂ - 12,5 SiO ₂	нагревание до 954°C и охлаждение	прозрачный	744°C – эндо 755°C – экзо 810°C – эндо	560°C - экзо	стекло
50 PbO – 37,5 GeO ₂ - 12,5 SiO ₂	повторное нагревание до 953°C и охлаждение	прозрачный	531°C – экзо 578°C – экзо 796°C – эндо 932°C – экзо	588°C - экзо	стекло с вкрапле- ниями желтоватых кристаллов

Охлаждение полученного расплава от 952°C сопровождается кристаллизацией метастабильной фазы при 709°C. Определенные с помощью ДТА и РФА температуры фазовых превращений и характер полученных продуктов представлены в таблице 3.1. Из построенной по результатам РФА и ДТА фазовой диаграммы метастабильного равновесия следует, что в этом состоянии в бинарной системе образуются два конгруэнтно плавящихся соединения Pb₅Ge₃O₁₁ и PbGeO₃, а также инконгруэнтное соединение PbGe₄O₉, которое определяет характер фазовых отношений в области концентраций, богатых диоксидом германия. Соединения 4:1 и 3:1 образуются в субсолидусной области по эвтектоидным реакциям как правило значительного влияния на характер триангуляции в метастабильном состоянии тройной системы PbO - GeO₂ - SiO₂ не оказывают.

Исследование метастабильного равновесия в бинарной системе PbO - SiO₂, выполненное в работе [76], позволяет говорить о том, что наиболее устойчивой фазой в этом состоянии является, по-видимому, соединение PbSiO₃, образование которого наблюдалось при кристаллизация стекла в этой системе. Поэтому нами предложена триангуляция фазовых отношений в состоянии метастабильного равновесия тройной системы PbO - GeO₂ - SiO₂, показанная на рисунке 3.27. В этом состоянии в системе можно выделить 5 простых подсистем: SiO₂-PbGe₄O₉-GeO₂, SiO₂-PbGeO₃-PbGe₄O₉, SiO₂-PbGeO₃-PbSiO₃, PbSiO₃-PbGeO₃-Pb₅Ge₃O₁₁, PbO-PbSiO₃-Pb₅Ge₃O₁₁.



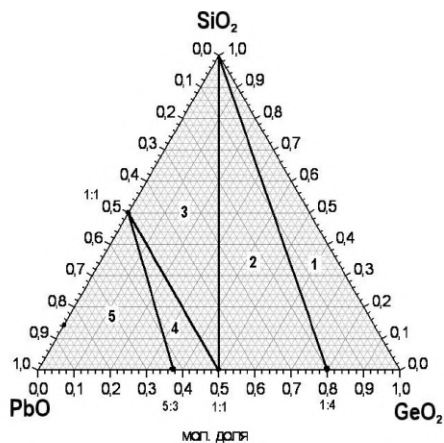


Рис. 3.27. Вторичные (простые) подсистемы в состоянии метастабильного равновесия в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

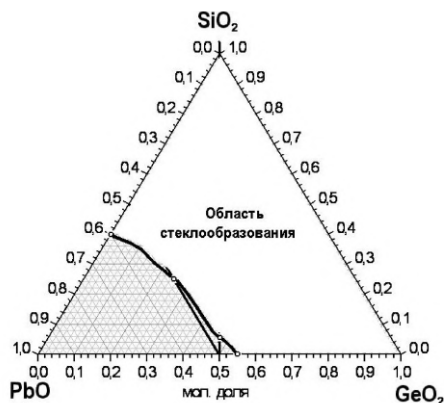


Рис. 3.28. Область стеклообразования в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

Анализ полученных результатов позволил определить концентрационный интервал образования стекла при охлаждении расплава со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, который представлен на рисунке 3.28. Стеклообразное состояние не следует рассматривать как состояние метастабильного равновесия, поэтому в исследуемой системе область стеклообразования существенно сокращает концентрационные интервалы образования метастабильных кристаллических фаз, которые для раз-



реза PbSiO_3 - PbGeO_3 ограничены содержанием 50 мол.% PbGeO_3 , а для разреза PbGeO_3 - SiO_2 содержанием 5 мол.% SiO_2 .

Фазовые отношения в метастабильном равновесии, полученном кристаллизацией расплава в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$

Построенные по температурам экзотермических эффектов на ДТА кристаллизации расплавов линии ликвидуса и солидуса в системе PbSiO_3 - PbGeO_3 представлены на рисунке 3.29. Характер изменения этих линий метастабильного равновесия, а также данные РФА, указывающие на определяющий характер в образовавшихся кристаллических образцах метастабильной α_m - фазы (рисунок 3.30).

В исследованном интервале составов образуются твердые растворы на основе α_m - фазы, которые при нагревании распадаются по экзотермической реакции. Температура распада является важной характеристикой термической устойчивости метастабильных состояний.

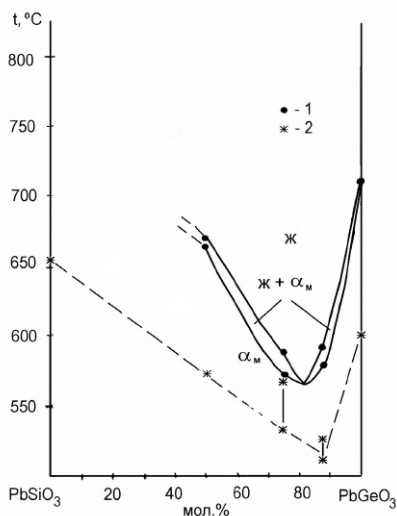


Рис. 3.29. Участок фазовой диаграммы метастабильного равновесия в системе PbSiO_3 - PbGeO_3 (линии ликвидуса – солидуса 1) и температуры распада метастабильного состояния при нагревании (2)



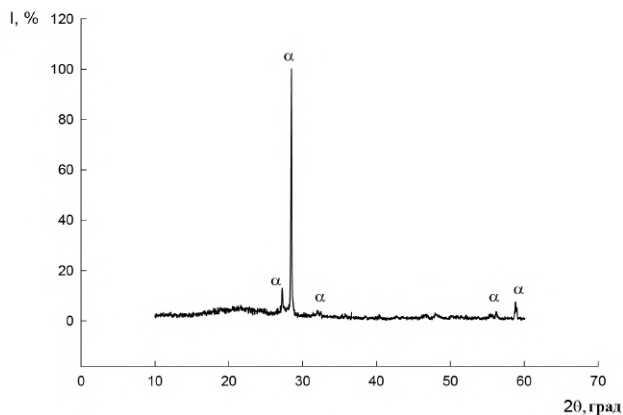


Рис. 3.30. Дифрактограмма метастабильной α_m – фазы, полученной при кристаллизации расплава состава $1\text{PbO}:1\text{GeO}_2$

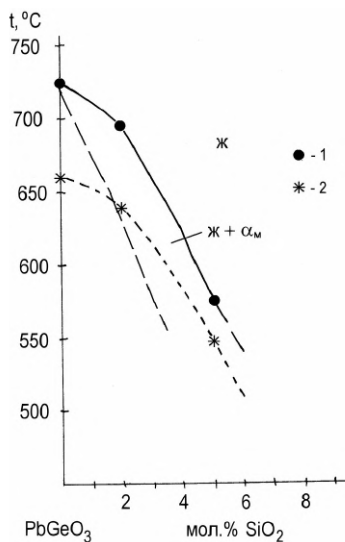


Рис. 3.31. Участок фазовой диаграммы метастабильного равновесия в системе $\text{PbGeO}_3 - \text{SiO}_2$ (линии ликвидуса – солидуса 1) и температуры распада метастабильного состояния при нагревании (2)

На рисунке 3.29 показано изменение температуры термического распада метастабильных фаз с изменением содержания германата



свинца (кривая 2). Интервал изменения температуры распада в метастабильных твердых растворах достигает почти 150°C , а минимум этой температуры соответствует минимальной температуре ликвидуса.

Метастабильное равновесие в системе $\text{PbGeO}_3 - \text{SiO}_2$, полученное кристаллизацией расплавов этой системы, ограничивается содержанием диоксида кремния, не превышающем 5 мол.%. В расплавах, с большим содержанием SiO_2 в этой системе образуются при охлаждении расплава стекла.

С увеличением содержания диоксида кремния температура кристаллизации метастабильной α_m – фазы (рисунок 3.31) понижается. При этом падает термическая устойчивость этих метастабильных кристаллических фаз (кривая 2 на рисунке 3.31) – с добавлением 5 мол. % SiO_2 наблюдается понижение температуры ее распада более чем на 100°C .

3.4. Исследование структуры стекла и его термической устойчивости

На рисунке 3.32 приведены фотографии образцов, на которых проводились исследования.

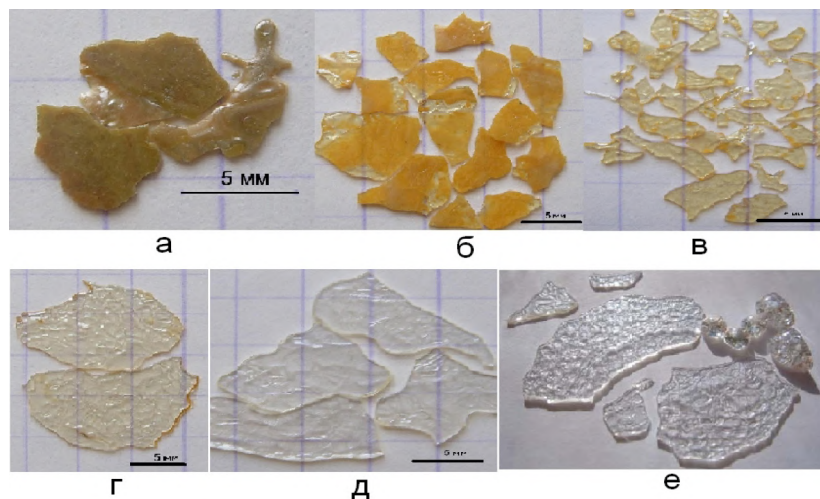


Рис. 3.32. а) Фото образца состава $28\text{GeO}_2-72\text{PbO}$, б) – Фото образца состава $35\text{GeO}_2-65\text{PbO}$ при медленном охлаждении, в) – Фото образца состава $35\text{GeO}_2-65\text{PbO}$ при быстром охлаждении, г) – Фото образца состава $40\text{GeO}_2-60\text{PbO}$, д) – Фото образца состава $50\text{GeO}_2-50\text{PbO}$, е) – Фото образца состава $70\text{GeO}_2-30\text{PbO}$



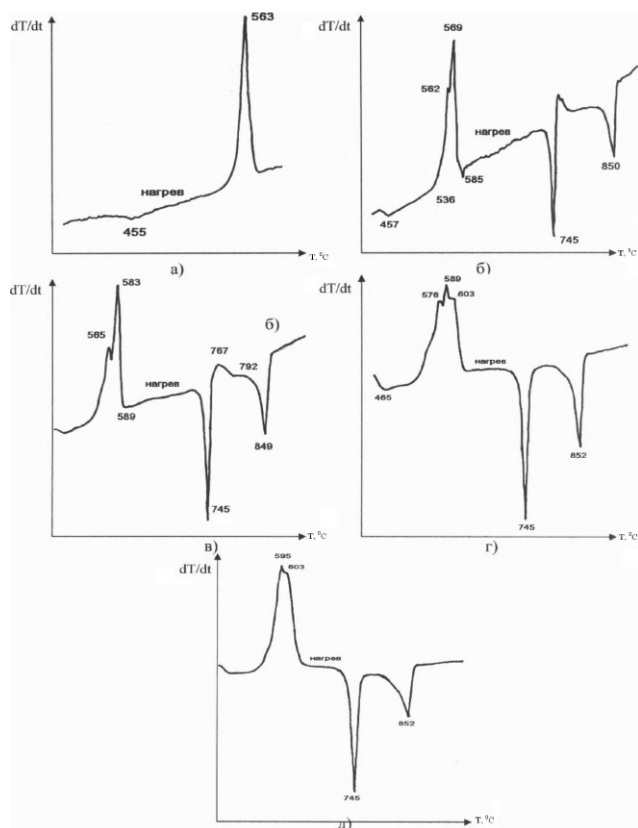


Рис. 3.33. Данные ДТА для пластинки стекла $70\text{GeO}_2 - 30\text{PbO}$ при разных скоростях нагрева а) 2; б) 3,5; в) 5; г) 10; д) 15 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Образцы с содержанием оксида германия больше 35 мол.% представляют собой стекло, увеличивающее свою прозрачность при увеличении концентрации оксида германия, и становится полностью прозрачным при содержании оксида германия более 40 мол.%. Образцы с содержанием оксида германия 35 мол.% полученные при быстром охлаждении представляют собой стеклообразную массу с небольшими включениями желтого цвета, которые вероятно являются кристаллическими. Образцы с содержанием оксида германия 35 мол.% полученные при медленном охлаждении представляют



собой стеклокристаллическую массу, представленную обширными областями желтого цвета и небольшими включениями прозрачного стекла. Образец с содержанием оксида германия 28 мол.% является кристаллическим.

На рисунках 3.33 и 3.34 представлены данные дифференциально-термического анализа для пластинок и капли стекла. Для стекла с содержанием 70 мол.% оксида германия пластинки и капли перетерлись отдельно.

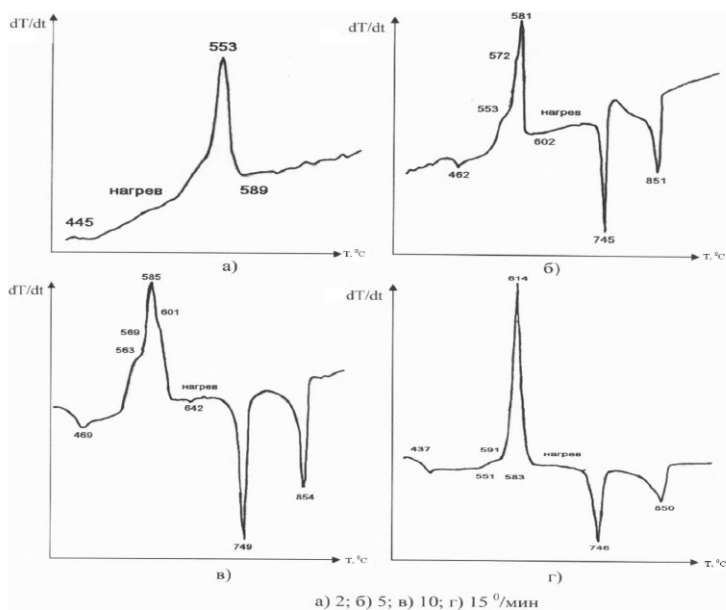


Рис. 3.34. Данные ДТА для капли стекла $70\text{GeO}_2 - 30\text{PbO}$ при разных скоростях нагревания а) 2; б) 5; в) 10; г) 15 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

На всех термограммах нагревания со скоростью 20 град/мин пластинок стекла исходного состава 70 мол. % GeO_2 и 30 мол. % PbO наблюдаются 2 эндотермических эффекта при 745 и 850 $^{\circ}\text{C}$, которые полностью согласуются с диаграммой стабильного равновесия Е.И. Сперанской [44, 92] и относятся к эвтектической реакции с участием соединений PbGe_4O_9 и PbGeO_3 и перитектическому распаду PbGe_4O_9 .



Для пластинки стекла при скорости процесса $2^\circ/\text{мин}$ наблюдается 1 тепловой эффект при $T = 563^\circ\text{C}$. Далее при увеличении скорости процесса до $3,5^\circ/\text{мин}$ наблюдается 2 эффекта при $T = 562^\circ\text{C}$ и $T = 569^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении скорости процесса до 5 и $10^\circ/\text{мин}$ наблюдаются эффекты при $T = 565$ и 583°C , и $T = 576, 589, 603^\circ\text{C}$ соответственно. При увеличении скорости процесса до $15^\circ/\text{мин}$ наблюдается уменьшение числа эффектов до двух при $T = 595$ и 603°C .

Для капли стекла при скорости процесса $2^\circ/\text{мин}$ наблюдается 1 тепловой эффект при $T = 553^\circ\text{C}$. При дальнейшем увеличении скорости процесса до 5 и $10^\circ/\text{мин}$ наблюдаются эффекты при $T = 553, 572$ и 581°C , и $T = 563, 569, 585^\circ\text{C}$. При увеличении скорости процесса до $15^\circ/\text{мин}$ наблюдается уменьшение числа эффектов до двух при $T = 583$ и 614°C . При кристаллизации стекла этого состава происходит последовательное фазообразование соединений PbGeO_3 и PbGe_4O_9 , которое завершается около 600°C . Последующие эндотермические превращения относятся к эвтектической реакции с участием указанных соединений и перитектическому распаду PbGe_4O_9 , соответственно, в хорошем соответствии с фазовой диаграммой стабильного равновесия Е.И. Сперанской [45, 94].

Как видно процесс политермической кристаллизации весьма сложен и состоит из нескольких стадий. Следовательно, и у каждой реакции будет свое значение энергии активации кристаллизации. Расчет энергии активации кристаллизации проводили по температуре 1 эффекта. Энергия активации кристаллизации стекла рассчитана для пластинок и для капель из графической зависимости логарифма скорости нагрева от обратной температуры кристаллизации. Данные зависимости представлены на рисунках 3.35 и 3.36.

Расчетная энергия активации кристаллизации для пластинки стекла составляет 261 кДж/моль, а для капли стекла 134 кДж/моль, то есть способ получения влияет на процесс кристаллизации стекла. Пластины получали быстрым охлаждением расплава, а капли медленным. Так же было замечено при подготовке порошков стекла, что капли измельчались гораздо легче, чем пластинки.

На рисунке 3.37 представлены кривые дифференциально-термического анализа для стекла состава $50\text{GeO}_2\text{--}50\text{PbO}$.



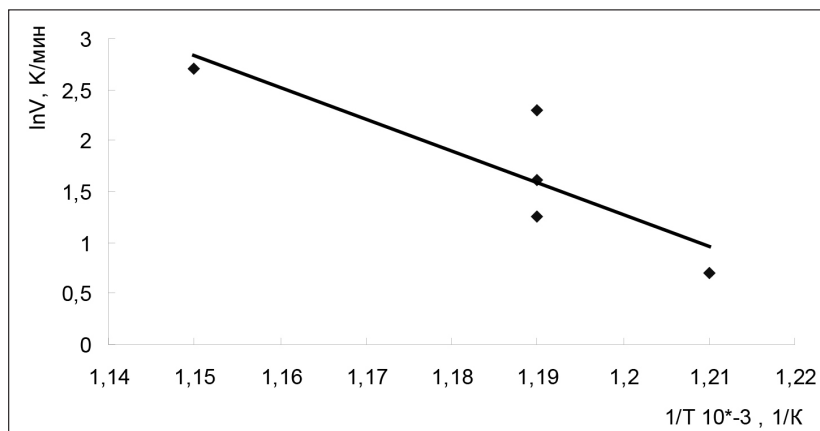


Рис. 3.35. Зависимость логарифма скорости нагревания от обратной температуры для пластинки стекла

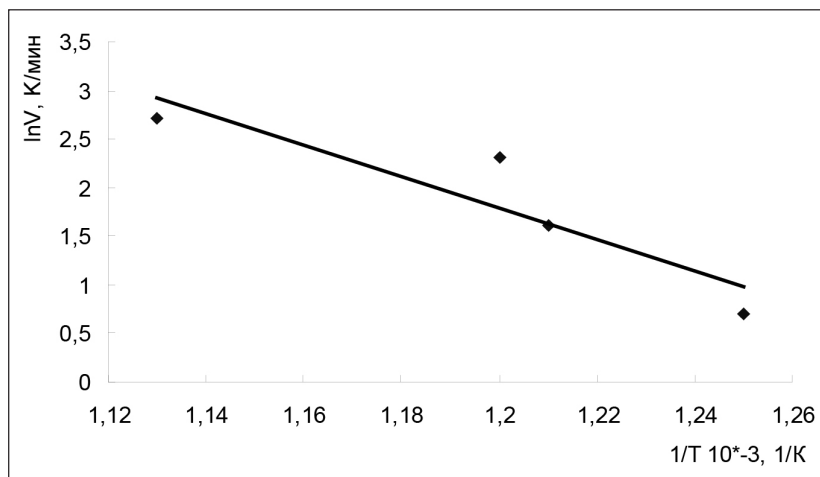
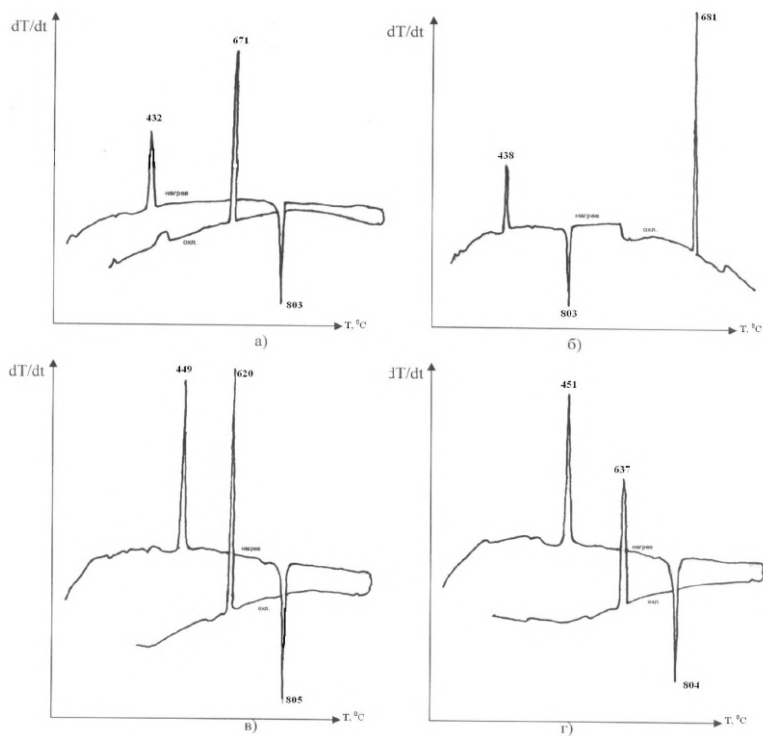


Рис. 3.36. Зависимость логарифма скорости нагревания от обратной температуры для капли стекла

Для стекла данного состава при скорости процесса $3^\circ/min$ наблюдается тепловой эффект при $T = 432^\circ C$, эндоэффект при $803^\circ C$ и экзоэффект $671^\circ C$ при охлаждении. При увеличении скорости процесса до 5, 10 и $15^\circ/min$ наблюдается такая же последовательность эффектов, меня-



ется только их величина и температура. Стекло данного состава сначала кристаллизуется с образованием одной кристаллической фазы, затем происходит плавление получившихся кристаллов, и далее при охлаждении снова кристаллизуется. Температура экзотермического эффекта кристаллизации при увеличении скорости нагрева от 3 до 15°/мин изменяется в интервале от 432 до 451°/С. Стекло кристаллизуется в экзотермическом процессе с образованием одной кристаллической фазы PbGeO_3 , которая при последующем нагревании плавится при 805°С. Кристаллизация полученного расплава при охлаждении от температуры 1100°С происходит при 620°С с большим переохлаждением и сопровождается образованием метастабильной фазы того же состава.



а) 3; б) 5; в) 10; г) 15 $^\circ/\text{мин}$

Рис. 3.37. Данные ДТА для стекла $50\text{GeO}_2 - 50\text{PbO}$ при разных скоростях нагрева и охлаждения



Расчетная энергия активации из графической зависимости логарифма скорости нагрева от обратной температуры кристаллизации представлена на рисунке 3.38.

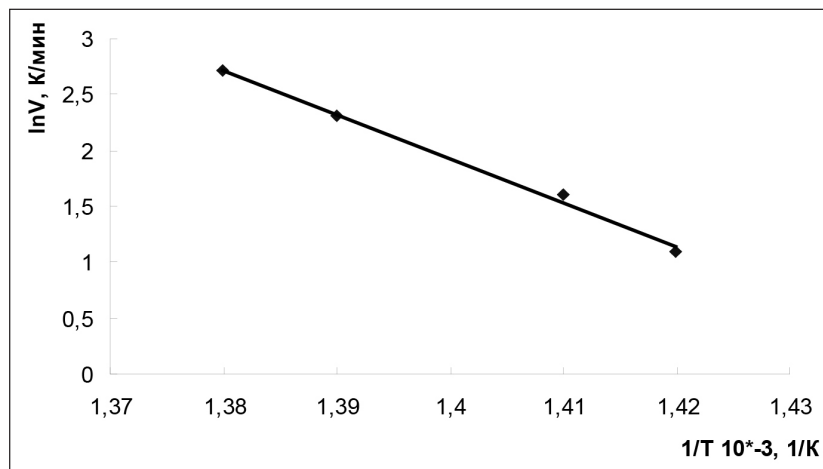


Рис. 3.38. Зависимость логарифма скорости нагревания от обратной температуры при кристаллизации стекла состава $50GeO_2-50PbO$

Энергия активации процесса кристаллизации для данного стекла составляет 325 кДж/моль. Получившаяся кристаллическая масса из данного стекла изображена на рисунке 3.39.

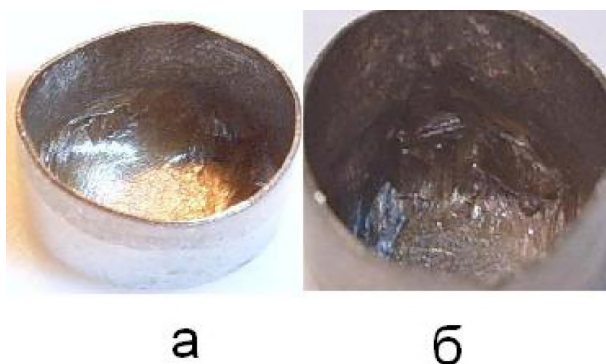
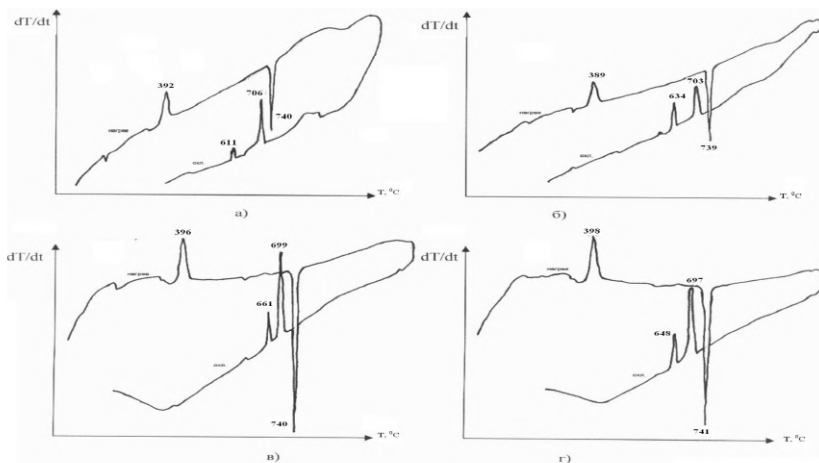


Рис. 3.39. Кристаллы, полученные при кристаллизации стекла состава $50GeO_2-50PbO$



На рисунке 3.40 представлены полученные данные дифференциально-термического анализа для стекла состава $40\text{GeO}_2-60\text{PbO}$.



а) 3; б) 5; в) 10; г) 15 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Рис. 3.40. Данные ДТА для стекла $40\text{GeO}_2-60\text{PbO}$

Для стекла данного состава при скорости процесса $3^{\circ}/\text{мин}$ наблюдается тепловой эффект при $T = 392^{\circ}\text{C}$, эндозффект при 740°C и 2 экзозффекта при 706 и 611°C при охлаждении. Далее при увеличении скорости процесса до 5 , 10 и $15^{\circ}/\text{мин}$ наблюдается такая же последовательность эффектов, меняется только их величина и температура. Стекло данного состава сначала кристаллизуется с образованием одной кристаллической фазы, затем происходит плавление получившихся кристаллов, и далее при охлаждении снова кристаллизуется. При увеличении скорости процесса от 5 до $15^{\circ}/\text{мин}$, наблюдается увеличение температуры кристаллизации от 389 до 398°C . Нагревание стекла сопровождается одновременной экзотермической кристаллизацией фаз $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ и PbGeO_3 , с последующим плавлением получившихся кристаллов в соответствии с фазовой диаграммой стабильного равновесия. Расчетная энергия активации данного процесса из графической зависимости логарифма скорости нагрева от обратной температуры кристаллизации представлена на рисунке 3.41.



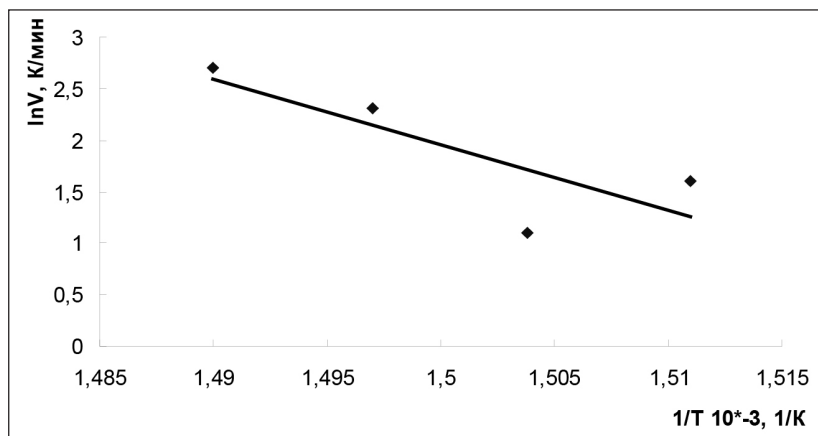


Рис. 3.41. Зависимость логарифма скорости нагревания от обратной температуры для кристаллизации стекла $40\text{GeO}_2-60\text{PbO}$

Энергия активации процесса кристаллизации для данного стекла составляет 532 кДж/моль. Получившаяся кристаллическая масса из данного стекла показана на рисунке 3.42.



Рис. 3.42. Кристаллическая масса, образовавшаяся при кристаллизации стекла состава $40\text{GeO}_2-60\text{PbO}$

Величины экзотермических эффектов кристаллизации были определены с помощью стандартного вещества с известным тепловым



эффектом при фазовом переходе по известной методике, в качестве стандарта был взят CaCO_3 , $T = 850^\circ\text{C}$, $\Delta H = -178,5$ кДж/моль [101]. Для этого был проведен ДТА CaCO_3 такого же количества и при тех же условиях что и для стекла, нагрев до 1000°C со скоростью $10^\circ/\text{мин}$, определена площадь пика на термограмме и посчитаны энтальпии фазового превращения стекла, рисунок 3.43.

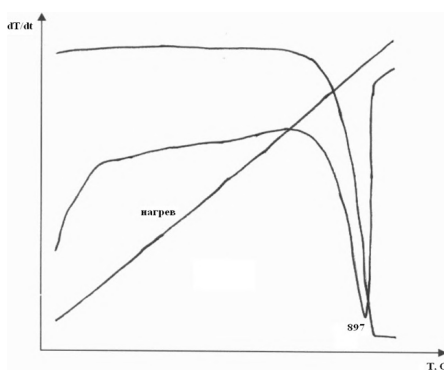


Рис. 3.43. Данные ДТА для CaCO_3

Полученные величины представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2.

Энтальпия фазового превращения стекла

Состав стекла, мол. %	ΔH фазового превращения, кДж/моль
70GeO ₂ -30PbO пластинка	22
70GeO ₂ -30PbO капля	21
50GeO ₂ -50PbO	20
40GeO ₂ -60PbO	12

Для того, что бы охарактеризовать получившиеся кристаллические фазы нами проводился изотермический отжиг, который заключался в нагревании порошка стекла со скоростью $10^\circ/\text{мин}$ в количестве необходимом для РФА до температуры завершения процесса кристаллизации и выдержки в течение 1 часа затем охлаждение с такой же скоростью. Для стекла состава 70GeO₂-30PbO это – 650°C , 50GeO₂-50PbO – 470°C , 40GeO₂-60PbO – 450°C (рисунок 3.44).





$40\text{GeO}_2\text{--}60\text{PbO}$ (450 °C) $50\text{GeO}_2\text{--}50\text{PbO}$ (470 °C) $70\text{GeO}_2\text{--}30\text{PbO}$ (650 °C)

Рис. 3.44. Керамические образцы, полученные
в результате изотермического отжига стекол различных составов

В результате изотермического отжига стекла состава $40\text{GeO}_2\text{--}60\text{PbO}$ при 450°C образовалась спекшаяся масса бледно-желтого цвета, которая была легко вынута из Pt-тигля, то есть не взаимодействовала с ним.

Для всех стекол наблюдался небольшой эндоэффект, который соответствует предкристаллизационному процессу размягчения стекла, зарождению центров кристаллизации, образованию нанокристаллов и их росту с последующим переходом в экзотермический процесс фазового превращения стекла – его кристаллизации. Порошок стекла состава $50\text{GeO}_2\text{--}50\text{PbO}$ начал уплотняться при 351°C и затем при 435°C начался процесс фазового превращения стекла – кристаллизации, сопровождающийся мощным экзоэффектом таким, что в момент фазового превращения наблюдалось резкое повышение температуры с заданной 470 до 481°C, то есть выделилась избыточная теплота по сравнению со стабильной фазой, для стекол других составов этого не наблюдалось. Получившаяся спекшаяся масса серого цвета была легко изъята из Pt-тигля, то есть не взаимодействовала с ним, и имела оплавленный вид, что указывает на сверхпластичность.

Таким образом, процесс кристаллизации стекла можно рассматривать как способ получения керамики в этой системе при относительно низкой температуре - 470°C. В результате изотермического отжига стекла состава $70\text{GeO}_2\text{--}30\text{PbO}$ при 650°C образовалась



спекшаяся масса белого цвета, которая припеклась ко дну Pt-тигла и была вынута только при некотором усилии.

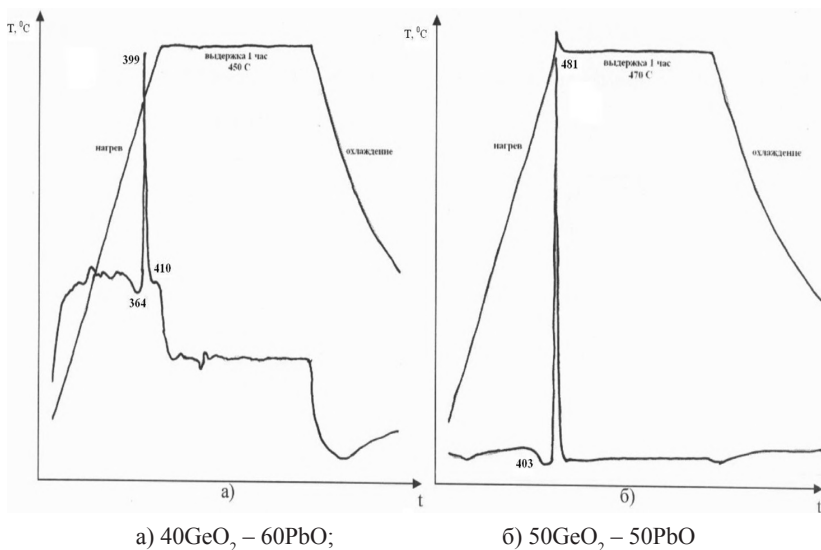


Рис. 3.45. Изотермический отжиг стекол с содержанием GeO_2 40 и 50 мол. %

Как видно из рисунка 3.45 для стекол с содержанием GeO_2 40 и 50 мол. % при изотермическом отжиге наблюдается 1 экзотермический эффект как и в политермическом режиме. Для стекла с содержанием GeO_2 70 мол. % взятого в количестве 50,7 мг процесс политермической кристаллизации весьма сложен и состоит из нескольких стадий. В результате процесса кристаллизации происходит последовательное формирование различных фаз.

Это можно объяснить тем, что протекают реакции с образованием различных фаз в определенной последовательности. При изотермическом отжиге порошка стекла массой 648,60 мг при 650°C в течение 1 часа наблюдается 1 мощный экзотермический эффект при 609°C и слабый при 642°C .

Поскольку в ходе экспериментов меняется характер процесса кристаллизации – синтеза керамики, возникает интерес к процессу кристаллизации стекла данного состава. Для того, чтобы это



проверить был проведен изотермический отжиг других количеств стекла: 40,65, 73,45, 119,50 и 648,60 мг. При изменении количества стекла участвующего в отжиге меняется соотношение между тепловыми эффектами. При малых количествах стекла наблюдается 3 тепловых эффекта, а при увеличении его количества сильно выражен средний экзоэффект и слабо 2 другие. Кривые ДТА изотермического отжига для разных количеств стекла представлены на рисунке 3.46.

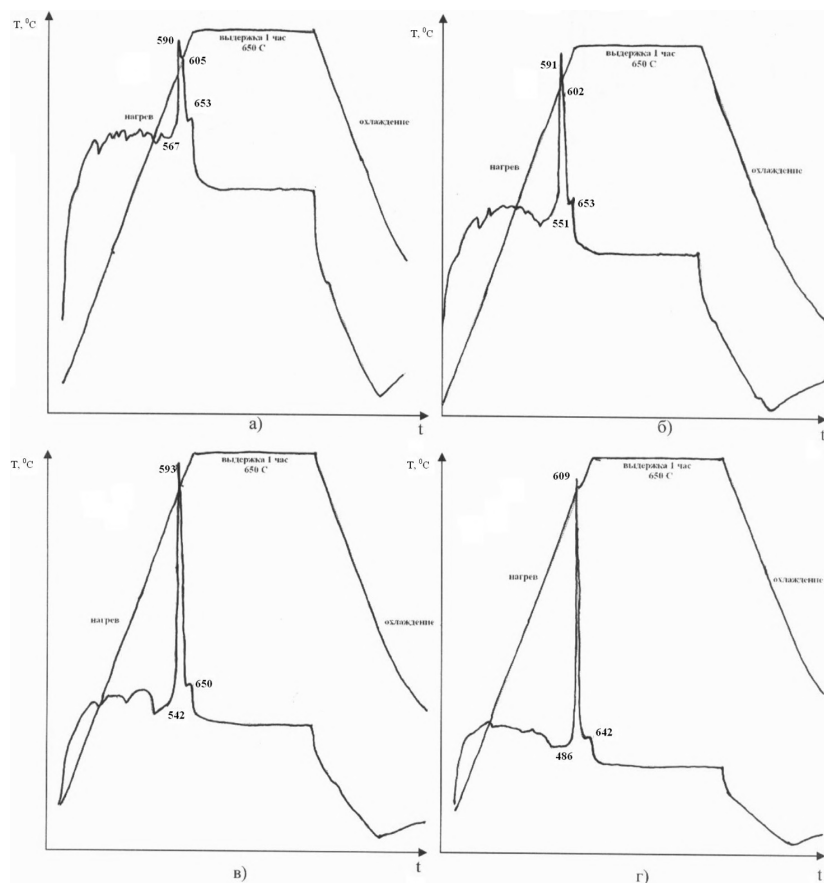


Рис. 3.46. Изотермический отжиг различных количеств стекла с содержанием GeO_2 70 мол.%. а) 40,65 мг; б) 73,45 мг; в) 119,50 мг; г) 648,60 мг



3.4.1. Измерение твердости керамики после изотермического отжига

В условиях изотермической кристаллизации получены образцы керамики из стекла, обладающие твердостью, близкой к твердости циркониевой керамики заводского производства. Процесс кристаллизации стекла можно рассматривать как способ получения керамики в этой системе при температурах 450–650°C.

Твердость полученных керамических образцов была определена на приборе микротвердомер ПМТ-3М. Метод измерения твердости по Виккерсу (HV) [67] основан на вдавливании под действием нагрузки P в течение определенного времени (обычно 15 с) четырехгранной алмазной пирамиды.

Полученные значения твердости представлены в таблице 3.3, в сравнении с твердостью керамики на основе ZrO_2 промышленного производства.

Таблица 3.3.

Значения твердости керамики по Виккерсу

Состав керамики, мол. %	HV, Н/мм ²
40GeO ₂ -60PbO	627
50GeO ₂ -50PbO	3881
70GeO ₂ -30PbO	7272
На основе ZrO ₂	9016

Полученные образцы керамики были измельчены с целью проведения рентгенофазового анализа, для определения кристаллических фаз, которые образуются в результате процесса кристаллизации стекла. В результате проведения РФА установлено, что стекло состава 40GeO₂-60PbO кристаллизуется с образованием фаз Pb₅Ge₃O₁₁ и PbGeO₃, стекло состава 50GeO₂-50PbO – с образованием фазы PbGeO₃, стекло состава 70GeO₂-30PbO – с образованием фаз PbGe₄O₉ и PbGeO₃. Полученные данные приведены в таблице 3.4.



**МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ
В ОКСИДНЫХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ**

Таблица 3.4.

Фазовый состав образцов

Состав, мол.%	Фазы
40GeO ₂ -60PbO	Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁ , PbGeO ₃
50GeO ₂ -50PbO	PbGeO ₃
70GeO ₂ -30PbO	PbGe ₄ O ₉ , PbGeO ₃



ГЛАВА IV

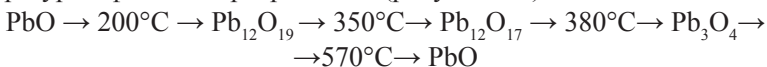
Фазовые состояния в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$, реализующиеся при механохимической активации

4.1. Механохимическая активация исходных оксидов

Характер фазообразования при механохимической активации исходных компонентов PbO и GeO_2 и их смесей состава $6\text{PbO}:1\text{GeO}_2$, $3\text{PbO}:1\text{GeO}_2$, $5\text{PbO}:3\text{GeO}_2$, $1\text{PbO}:1\text{GeO}_2$ и $1\text{PbO}:3\text{GeO}_2$ исследовали с помощью РФА, ДТА (ДСК) и растровой электронной микроскопии.

На термограмме ДСК (рисунок 4.1) исходной β - PbO уже после 5 мин активации в планетарной мельнице АГО в стальных охлаждаемых барабанах с использованием стальных мелющих тел, наблюдается размытый экзотермический эффект при $T \sim 189 \div 203^\circ\text{C}$, который не наблюдался при времени обработки 1 и 2 мин.

Это может быть связано с тем, что при нагреве активированного вещества выделяется значительная энергия, запасённая в ходе интенсивного механического воздействия, причём это проявляется уже после первых 5 мин помола. Дальнейшие пики соответствуют температурам фазовых превращений (рисунок 4.2):



Проходя через вышеуказанные модификации, оксид свинца из высокотемпературной β -формы переходит в низкотемпературную α -форму, причём, при ничтожном времени механической обработки (1 и 2 мин) отсутствие избыточной энергии, сказывается на отсутствии полиморфного перехода при 570°C . Таким образом, активирован-



ное вещество, уже при незначительном времени механического воздействия, накапливает в себе существенную энергию, влияющую на проявление эффекта Хедвала. Самый мощный эндотермический пик порядка 380°C соответствует переходу слоистой структуры $Pb_{12}O_{17}$ в Pb_3O_4 . При этом теплота фазового превращения равна -720 кДж/моль.

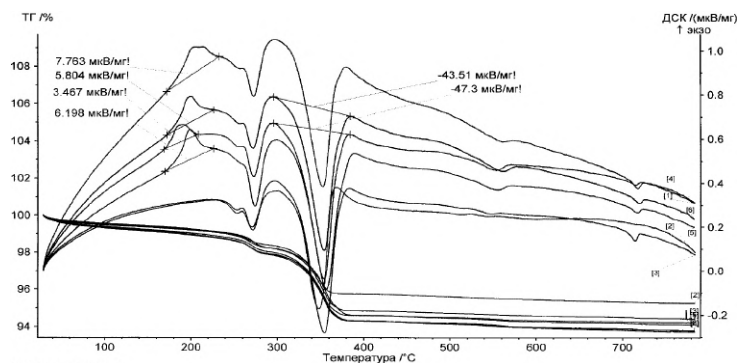


Рис. 4.1. Результаты ДСК для активированного оксида свинца (PbO)
1 – 15 мин. обработки в мельнице; 2 – 1 мин. обработки в мельнице; 3 – 2 мин.
обработки в мельнице; 4 – 5 мин. обработки в мельнице; 5 – 7 мин. обработки
в мельнице; 6 – 10 мин. обработки в мельнице

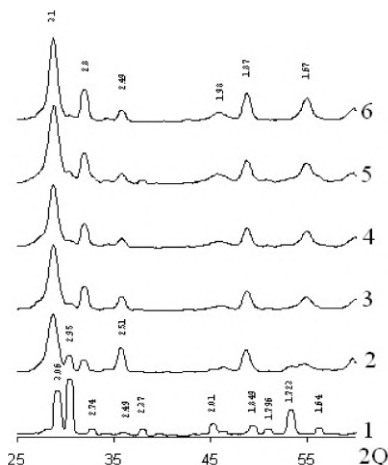


Рис. 4.2. Дифрактограммы исходного оксида свинца (1)
и продуктов его механоактивации в центробежно-планетарной мельнице
АГО-2У в течение, мин: 1 – 2; 2 – 3; 10 – 4; 15 – 5; 60 – 6



Оценка накапливаемого оксидом свинца тепла в зависимости от времени механоактивации приведена на рисунке 4.3:

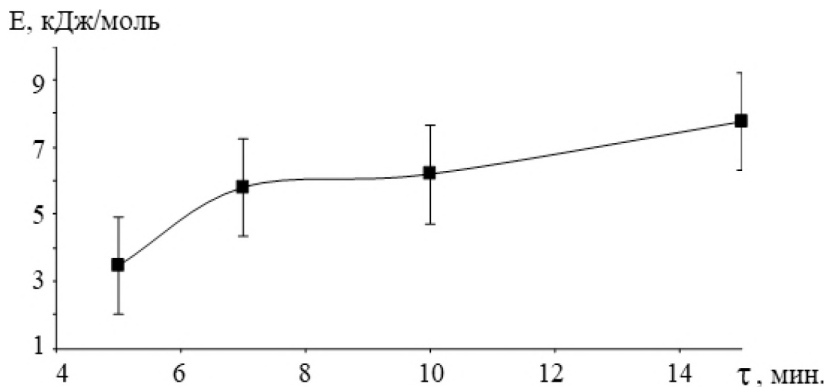


Рис. 4.3. Величина экзотермического эффекта активированного PbO в зависимости от времени механоактивации

С увеличением времени механоактивации избыточная энергия накапливается в дефектной структуре. Максимум наблюдается при времени обработки, равном 15 мин соответственно. Такая прямая зависимость накопленной энергии от времени механоактивации является следствием структурных перестроек в решётке оксида свинца, (эффект Хедвала), проходящих с образованием метастабильных фаз. Рентгенограммы механоактивированных в течение 1, 2, 5, 7, 10, 15 мин. Образцов показывают одни и те же пики, соответствующие α -фазе PbO (JCPDS, № 35-1482, $d=1.3$; 2.8; 1.98).

Размер частиц в ходе механоактивации исходного PbO определен в интервале 40–50 мкм (рисунок 4.4). Форма частиц – оплавленные поверхности, острые края недоформировавшихся октаэдров и поры, пронизывающие структуру, – свидетельствует об осаждении оксида из газовой фазы. Отсутствуют обломочные структуры и свежесколотые поверхности (рисунок 4.5, а).

По данным растровой электронной микроскопии полиморфному переходу, инициированному механоактивацией, соответствует резкое уменьшение размеров частиц от 40–50 до 1–8 мкм. Причем все стадии измельчения сопровождаются ростом содержания мелких фракций



(Рис. 4.5, б). Форма частиц чешуйчатая, образовавшаяся в результате сбойки наклепанного на поверхность измельчающих тел оксида свинца, не меняется в процессе обработки. Заметно постепенное сворачивание чешуек в трубочки в результате последующей ударной обработки (рис. 4.5, б, в). Нижняя граница размерности уходит в субмикронную область за пределы чувствительности электронного микроскопа. Об этом свидетельствует характерная «опушенность» фрагментов (затруднения с наведением резкости на контур) вызванная налипанием свежееобразованных тонкодисперсных частиц с высокой адгезионной способностью, которые не удастся диспергировать даже ультразвуком.

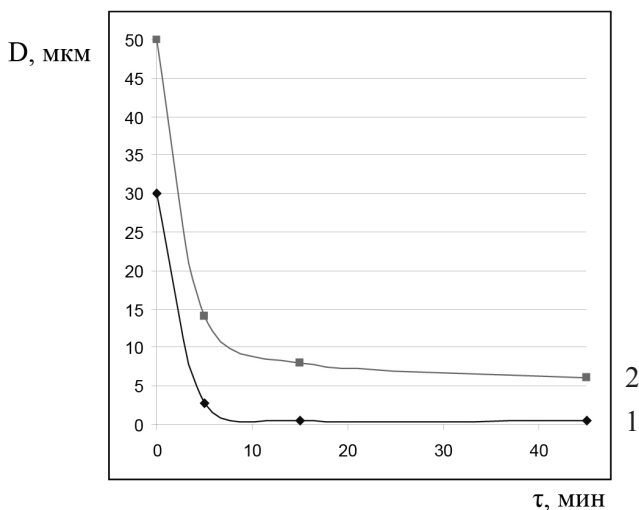


Рис. 4.4. Изменение размеров частиц PbO в процессе механоактивации в центробежно-планетарной мельнице АГО-2У (по данным электронной микроскопии) для минимального (1) и максимального (2) порога размерности

Механоактивация GeO_2 не приводит к существенному изменению его фазового состава. Наблюдается аморфизация дифракционных пиков (уширение и уменьшение интенсивности) (рис. 4.6), вероятно вследствие уменьшения областей когерентного рассеяния частиц порошка в процессе обработки до размеров менее 1 мкм.



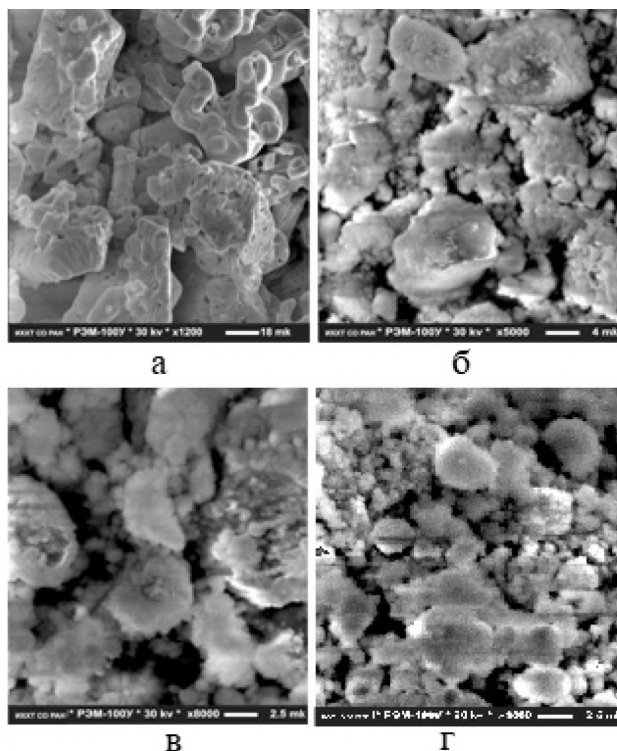


Рис. 4.5. Электронно-микроскопические изображения исходного порошка PbO (а) и продуктов его механической активации в течение 5 (б); 15 (в); 45 (г) мин.

Оксид германия достаточно стоек к ударным воздействиям даже активация в течение 2 часов не приводит к существенному разрушению кристаллической структуры (рис. 4.6, кривая 4). Однако после 5 часовой обработки образец полностью аморфизуется. Прослеживается только слабый остаточный пик с $d=3,41 \text{ \AA}$ (рис. 4.6, кривая 5).

Размер частиц по данным электронной микроскопии не превышает 15–25 мкм. Форма частиц округлая, глобуловидная, поверхность покрыта почковидными наростами (рисунок 4.7, а). Частицы образованы слившимися шариками размером 1 и менее микрон. Что свидетельствует об осаждении оксида германия гелевым методом из растворов.



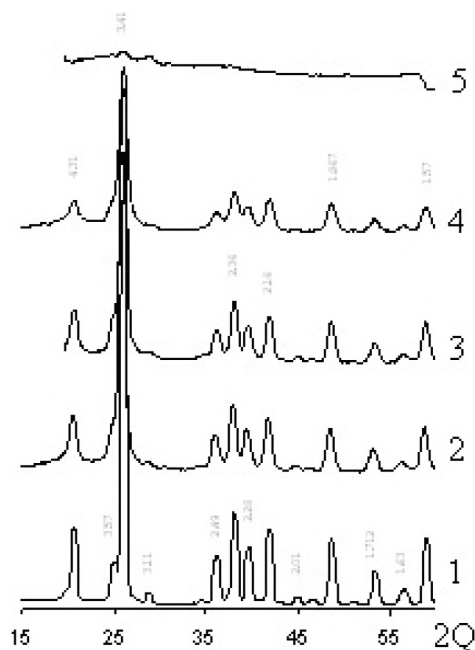


Рис. 4.6. Дифрактограммы исходного диоксида германия (1) и продуктов его механоактивации в центробежно-планетарной мельнице АГО-2У в течение, мин: 20 – 2; 60 – 3; 120 – 4; 300 – 5

По данным электронной микроскопии в ходе первых минут механоактивации происходит разрушение глобул, увеличение доли мелких фракций с размером частиц до 2–5 мкм (рисунок 4.7). Но сохраняются и отдельные крупные глобулы с размерами до 8–12 мкм (рисунок 3.53 б). Дальнейшее измельчение в течение нескольких часов приводит к разрушению крупных частиц, но при этом уменьшения среднего размера частиц не наблюдается. Основная фракция имеет размеры 1–2 мкм (рисунок 3.54). Частицы округлые, практически изометрические (рисунок 3.53 б,в).

Существенные изменения происходят в результате пяти часов измельчения. Наблюдается некоторое увеличение размеров частиц до 3–5 мкм. Форма частиц обломочная, брекчиевидная (рисунок 4.7, г). Очевидно, что происходит агрегация и уплотнение материала (рису-



нок 4.8). Фазовый состав проследить не удастся из-за полной рентгеноаморфности структуры (рисунок 4.6, кривая 5).

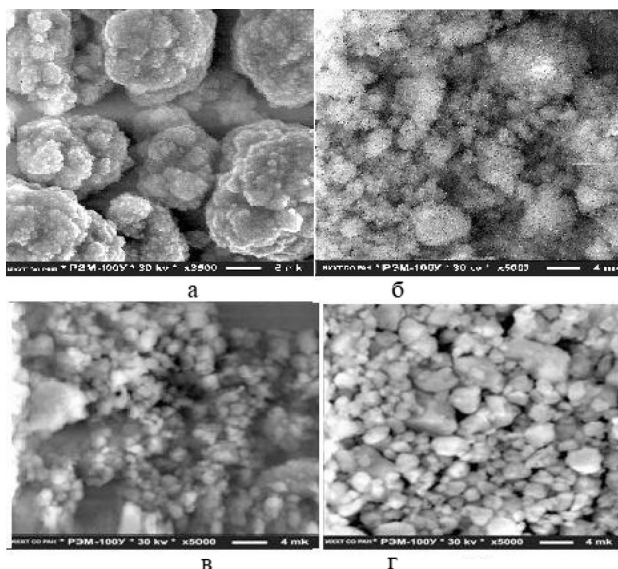


Рис. 4.7. Электронно-микроскопические изображения исходного порошка GeO_2 (а) и продуктов его механической активации в течение 20 (б), 120 (в); 300 (г) мин.

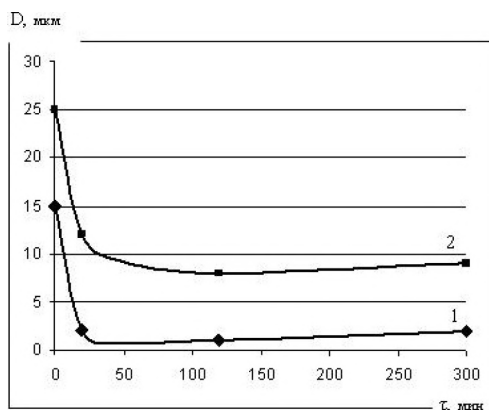


Рис. 4.8. Изменение размеров частиц GeO_2 в процессе механоактивации в центробежно-планетарной мельнице АГО-2У (по данным электронной микроскопии) для минимального (1) и максимального (2) предела



Таким образом, механическая активация приводит к существенным изменениям фазового состава и морфологии частиц оксидов свинца и германия. Оксид свинца легко измельчается до субмикронных размеров в течение одного часа, сохраняя, тем не менее, кристаллическую структуру, вероятно за счет релаксации дефектов при перекристаллизации. Диоксид германия более стоек к активирующим ударным воздействиям, дольше сохраняет свою кристаллическую структуру. Но и он становится полностью рентгеноаморфным после 5 часов обработки.

4.2. Загрязнение системы PbO-GeO_2 железом в процессе механоактивации

В связи с тем, что при механоактивации исходных оксидов и механосинтезе соединений в планетарной мельнице со стальными барабанами и стальными мелющими телами (стальными шариками) может происходить загрязнение веществ материалом барабана и шаров, был проведен анализ продуктов механоактивации на наличие железа в зависимости от времени синтеза. На рисунке 4.9 представлены данные по относительному содержанию железа в активированных пробах GeO_2 .

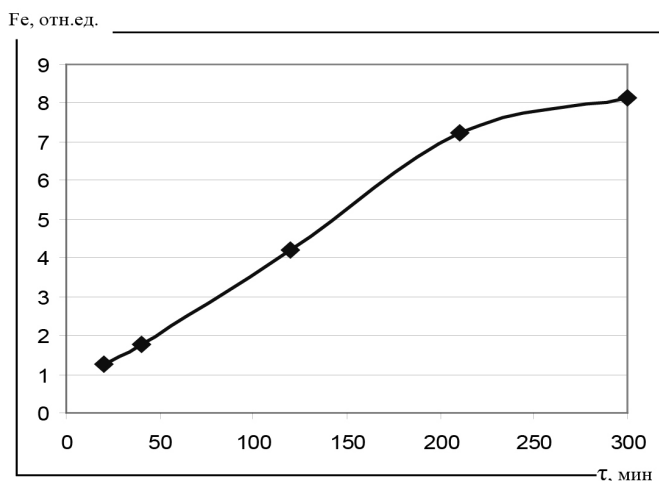
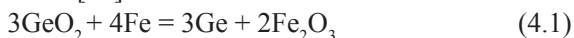


Рис. 4.9. Изменение относительного содержания железа в GeO_2 в зависимости от времени механоактивации



На графике наблюдается практически линейное увеличение относительного содержания железа от длительности обработки вплоть до трех с половиной часов. Далее переход железа в образец замедляется. За последующие полтора часа (210 → 300 мин) содержание железа увеличивается не более чем на одну относительную единицу, тогда как за такой же предыдущий период – на три. Следует отметить, что прямая линия, характеризующая начальный период механоактивации, пересекает ось абсцисс не в нулевой точке. Это свидетельствует о присутствии железа в неактивированном диоксиде германия. Идентификация фазы Fe_2GeO_5 (*JCPDS*, 38-787, $d=3,57\text{\AA}$) в исходном образце подтверждает данные рентгеновской флуоресценции.

Эрозия металлического железа может быть вызвана химическими и механическими причинами. Прежде всего, можно предположить возможность восстановления германия в степени окисления 4+ до металлического. Этот процесс достаточно легко происходит в присутствии восстановителей [70]:



Однако расчет энергии Гиббса для реакции (табл. 4.1) показывает, что прямое протекание процесса невозможно даже в предположении сильных локальных перегревов при обработке (напомним, что шаровая мельница охлаждается проточной водой – хотя даже при принудительном охлаждении могут быть достигнуты высокие локальные перегревы при механической активации). По различным оценкам локальные перегревы достигают 400–600°C [60].

Таблица 4.1.

**Расчетные величины изменения свободной энергии Гиббса
при восстановлении германия из оксида металлическим железом
при различных температурах**

T, K	298	498	698	898	1098	1273
ΔG , кДж	76,8	67,5	56,2	43,5	30,8	15,99

Поэтому накопление железа в GeO_2 при механоактивации, по-видимому, связано с механическим загрязнением, что согласуется с литературными данными [59, 60]. Снижение абразивных свойств измельчаемого диоксида германия совпадает по времени с максимальным его измельчением (рисунок 4.7, в). В дальнейшем размер частиц



увеличивается. По-видимому, происходит изменение пластичности материала. То есть механическая энергия тратится не на диспергирование частиц при истирании и ударе, что сопряжено с абразивным износом барабанов и измельчающих тел, а на компактирование дисперсного материала в молекулярно плотные агрегаты [60].

Свинец из оксидов согласно литературным данным восстанавливается еще легче. Расчет температурной зависимости ΔG для реакции:



показывает, что ее протекание в прямом направлении возможно уже при комнатной температуре. Однако специальными тщательными рентгенофазовыми исследованиями образцов металлического свинца, также как и металлического германия, в механоактивированных продуктах не обнаружено. При механоактивации оксида свинца содержание железа в пробах ниже такового для диоксида германия (таблица 4.2). PbO привносит в систему меньшую абразивную нагрузку (рисунок 4.6).

Таблица 4.2.

**Расчетные величины изменения свободной энергии Гиббса
при восстановлении свинца из оксида металлическим железом
при различных температурах**

T, К	298	498	698	898	1098	1273
ΔG , кДж	-177,0	-183,4	-193,0	-204,3	-215,3	-214,5

При анализе процесса механоактивации смеси PbO и GeO₂ (5:3) установлено, что время помола не оказывает влияния на содержание железа в образцах, оно остается постоянным в течение всего времени эксперимента (1,25 отн.ед).

4.3. Механохимический синтез фаз в системе PbO - GeO₂

Полученные механической активацией материалы имеют сильно нарушенную структуру (вплоть до полной аморфности), с большим количеством дефектов. Они должны иметь повышенную реакционную способность, что может быть выгодно использовано при последующем твердофазном синтезе.

Как показал РФА (рисунок 4.10), после 13 часов механоактивации в смеси 6PbO:1GeO₂ присутствуют дифракционные макси-



мумы от нескольких фаз: PbO (массикот), $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (5:3), PbGeO_3 (1:1) и GeO_2 .

Первый продукт механического взаимодействия фазы состава 6:1 после 5 ч – $\text{Pb}_{19}\text{Ge}_{12}\text{O}_{45}$. На диаграмме фазового равновесия данное соединение соответствует 51,4 мол.% PbO и ближе всего к фазе 1:1.

Соединения 5:3 и 1:1 наблюдаются в системе Е.И. Сперанской в диапазоне от 50 до 65 мол.% PbO . Данный факт объясняется тем, что процесс фазообразования идет одновременно со стороны PbO и GeO_2 в сторону образования соединения 6:1, при этом происходит реализация наиболее устойчивых соединений. Однако, согласно фазовой диаграмме стабильного равновесия Е.И. Сперанской соединение 5:3 является неустойчивым, вследствие чего отмечено пунктиром, то в нашем случае можно утверждать обратное из-за большого количества совпадающих на рентгенограмме спектров.

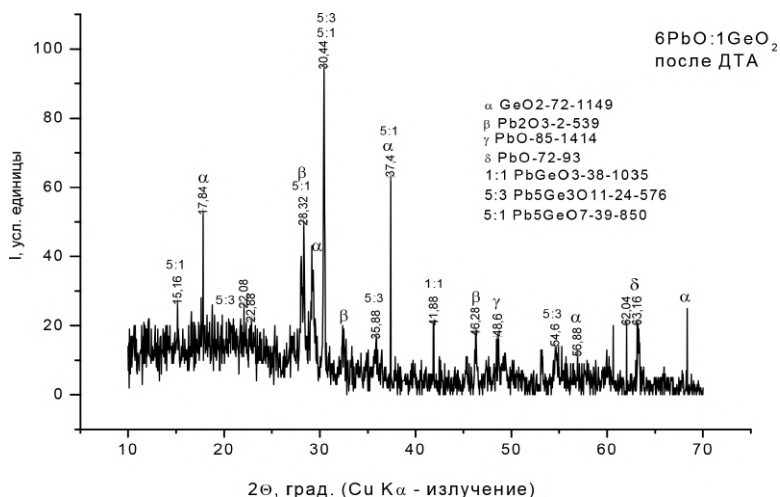


Рис. 4.10. Дифрактограмма образца состава $6\text{PbO}:\text{GeO}_2$ после 13 часов механоактивации

На рисунке 4.11 представлена термограмма нагревания до 1111 К и охлаждения исходной смеси $6\text{PbO}:\text{GeO}_2$. Первоначальным этапом механообработки являются процессы, связанные с водой. На кривой ТГ наблюдается убыль массы, которая завершается при температуре

861К. На данном промежутке экзотермические эффекты связаны с появлением активных состояний с присутствием воды.

Эндотермический эффект при температуре 670К характеризуется появлением оксида с высокой степенью окисления. Как показал РФА, после 7 часов механоактивации был получен оксид Pb_2O_3 , этот участок сопровождается самой высокой скоростью превращения.

Максимальный тепловой эффект происходит при температуре 1024К, что соответствует перитектической горизонтали на фазовой диаграмме стабильного равновесия. Последующий небольшой эндотермический пик при 1082К относится к точке ликвидуса диаграммы Е.И. Сперанской вблизи соединения 6:1.

Охлаждение исходной смеси $6PbO:GeO_2$ от температуры 1111К приводит к незначительному переохлаждению и кристаллизации расплава при 994К. Наблюдаемый эффект соответствует пересечению ликвидуса на диаграмме метастабильного равновесия в системе $PbO - GeO_2$.

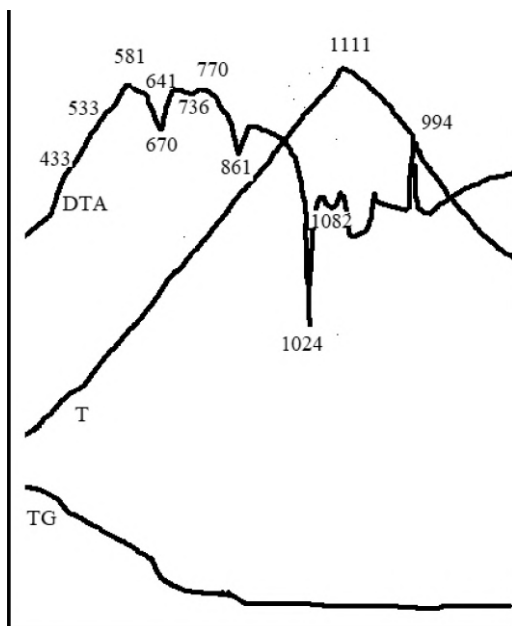


Рис. 4.11. Термограмма нагрева и охлаждения исходной смеси $6PbO:GeO_2$ после 7 часов механоактивации



Не смотря на то, что по результатам РФА соединения 6:1 так и не было получено, но механоактивация позволила снизить температуру взаимодействия исходных оксидов с последующим образованием продуктов. Учитывая то, что оксид свинца обладает значительной летучестью, данный факт играет существенную роль для системы в целом и не требует достижения высоких температур.

После 15 минут механоактивации в смеси $3\text{PbO}:\text{GeO}_2$ происходит последовательная реализация соединений наблюдаемых в системе Е.И. Сперанской в диапазоне от 33,3 до 75 мол. % PbO . После 30 часов механоактивации реализуются следующие фазы: PbO , Pb_3GeO_5 (3:1) и GeO_2 (рисунок 4.12). Концентрация Pb_3GeO_5 (3:1) растет с увеличением времени активации, что соответствует фазовой диаграмме стабильного равновесия, которое наблюдается при 75мол. % PbO . Соединение Pb_3GeO_5 (3:1) наблюдается уже после 15 минут механоактивации, его концентрация растет с увеличением времени активации. Данное соединение соответствует фазовой диаграмме стабильного равновесия Е.И. Сперанской, которое наблюдается при 75мол. % PbO , что говорит о стабильности данного соединения.

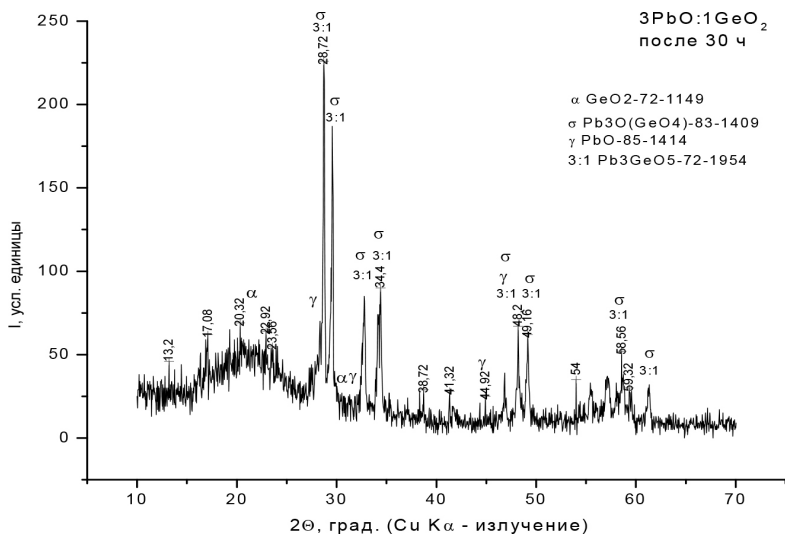


Рис. 4.12. Дифрактограмма образца состава $3\text{PbO}:\text{GeO}_2$ после 30 часов механоактивации



Механоактивация смесей PbO и GeO_2 стехиометрического состава 5:3 в начальный период обработки в целом соответствует данным предварительных экспериментов (рис. 4.13). Осуществляется быстрый переход $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ (в течение 15 мин). Структура оксида свинца сильнее аморфизована в сравнении с измельчением мономинеральной фракции. Через 1 час механоактивации продукты представлены смесью GeO_2 ($d=3,41 \text{ \AA}$) и $\alpha\text{-PbO}$ ($d=3,10 \text{ \AA}$). Аморфизуются мелкие рефлексы, растёт амплитуда фона.

Линия диоксида германия практически не изменяются в течение 2 часов обработки. Однако на дифрактограмме продуктов двухчасовой активации проявляется интенсивный пик с $d=3,18; 3,06; 2,90; 2,82 \text{ \AA}$. Их интенсивность даже превышает интенсивность пика GeO_2 . Возможно присутствие нескольких новых фаз как дефицитных по германию: $\text{Pb}_5\text{GeO}_{11}$ (JCPDS, 39-850, $d=3,18; 3,09; 2,90 \text{ \AA}$), $\text{Pb}_5\text{GeO}_{11}$ (JCPDS, 34-1310, $d=3,06; 2,95; 2,82 \text{ \AA}$), Pb_4GeO_6 (JCPDS, 17-789, $d=3,18; 3,12; 3,07, 1,87 \text{ \AA}$), так и равновесных по составу относительно исходной смеси: $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (JCPDS, 37-259, $d=3,06; 2,95; \text{ \AA}$). Однако точно идентифицировать принадлежность линий не удалось в связи с высокой общей аморфизованностью системы и сложным фазовым составом (рис. 4.13, кривая 1).

Образец после 5 часов механоактивации представлен в основном орторомбическим $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (JCPDS, 37-259, $d=4,37; 3,33; 3,06 \text{ \AA}$) (Рис. 4.13, кривая 2). Рефлексы четкие, хорошо окристаллизованные. Межплоскостные расстояния несколько отличаются от таковых для образца синтезированного совместным гидролитическим осаждением оксидов из раствора [73]. Присутствуют пики остатков диоксида германия ($d=3,42 \text{ \AA}$) и синтезированных ранее соединений ($d=3,18 \text{ \AA}$). Не идентифицирован ряд рефлексов ($d=3,86; 3,53; 2,11 \text{ \AA}$), возможно они принадлежат гексагональному $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ (JCPDS, 33-751), полученному [35] измельчением стехиометрических количеств чистых оксидов с последующим нагревом и рекристаллизацией образовавшихся стекол. Дальнейшая механическая обработка качественно не изменяет дифракционную картину вплоть до 25 часов (рисунок 4.14).

При механохимическом синтезе соединения $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ в течение 30 часов из исходной смеси оксидов стехиометрического состава по-



лучена смесь фаз, расположенных на фазовой диаграмме в интервале от 25 до 40 мол. % GeO_2 .

На рисунке 4.15 представлена термограмма нагревания до 1093K и охлаждения исходной смеси $5\text{PbO}:3\text{GeO}_2$. Тепловые эффекты до 873K связаны с сушкой и коагуляцией исходных оксидов, что сопровождается выделением тепла и убылью массы на кривой TG. Последующие эндотермические эффекты при 998K и 1027 на 15K больше значений на диаграмме стабильного равновесия и связаны с перетектическим равновесием и достижением температуры ликвидуса соответственно.

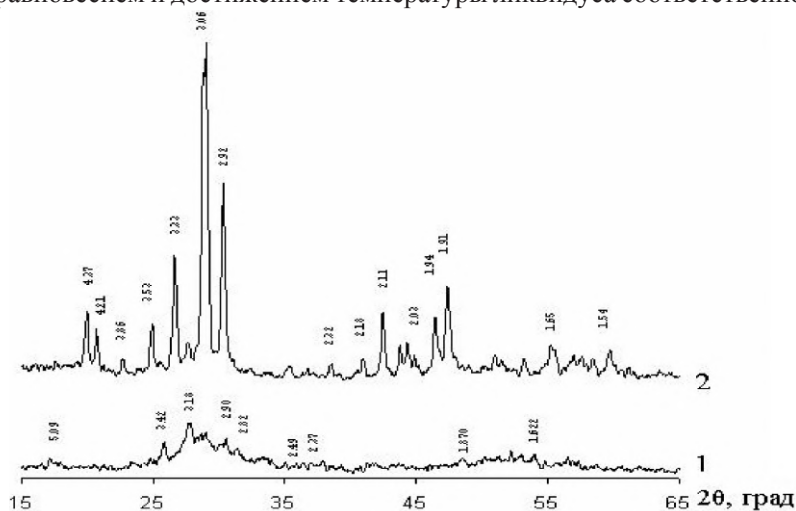


Рис. 4.13. Дифрактограммы продуктов механоактивации в центробежно-планетарной мельнице АГО-2У смеси оксидов свинца и германия в соотношении 5:3 в течение, мин: 120 – 1; 300 – 2

Данные температурные различия можно объяснить, тем, что фазовая диаграмма стабильного равновесия Е. И. Сперанской [44, 92] была получена при длительном высокотемпературном твердофазном синтезе, а в нашем случае – механической активацией. Однако разница в значениях не превышает 5% что позволяет утверждать их достоверность.

Экзотермические эффекты при охлаждении (998K и 961K) совпадают с фазовой диаграммой метастабильного равновесия и связаны



с кристаллизацией и достижением температуры приходящейся в область гомогенности.

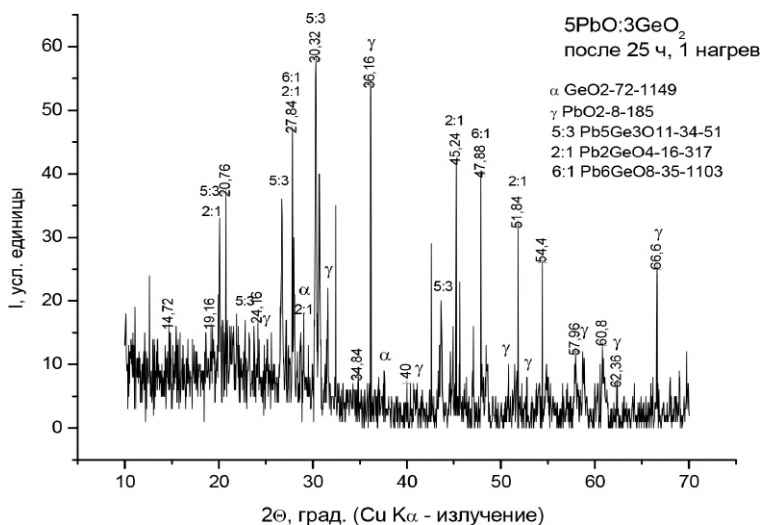


Рис. 4.14. Дифрактограмма образца состава 5PbO:3GeO₂ после 25 часов механоактивации

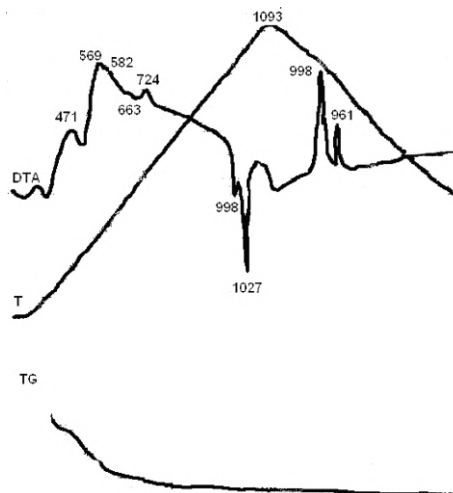


Рис. 4.15. Термограмма нагревания и охлаждения исходной смеси 5PbO:3GeO₂ после 25 часов механоактивации



Полученные результаты показывают, что в фазовых отношениях, реализуемых при механохимическом синтезе соединения $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ из исходных компонентов участвуют различные метастабильные состояния как исходных компонентов, так и промежуточных фаз другой стехиометрии, образующихся как интермедиаты, способствующие процессу синтеза конечного продукта. Однако прямой связи между фазообразованием в условиях термической активации и механохимической активации обнаружить не удалось.

По данным электронной микроскопии частицы смеси оксидов свинца и германия состава 5:3 после 2 часов механоактивации имеют субмикронные размеры (рис. 4.16, а). Форма частиц изометрическая, округлая. Наблюдаются слипание частиц в агрегаты и корочки, но непрочные, легко разрушаемые ультразвуком. Для 5-часовой фракции характерно резкое увеличение размеров частиц и большой разброс по размерам. Присутствует некоторое количество мелкой фракции (1 и менее микрон), но основная масса собрана в агрегаты различной крупности (5–30 мкм, отдельные частицы – до 50 мкм) резко неправильной формы с «изъеденной-оплавленной» поверхностью. Форма крупных частиц неправильная, неизометрическая. Однако острые углы и прямые плоскости отсутствуют. Мелкие частицы имеют шарообразную форму (рисунок 4.16, б).

После 11 часов измельчения мелкая фракция в образце практически не наблюдается. Частицы имеют неправильно-овальную форму с размерами 30–40 мкм по длинной оси и 8–12 – по короткой. Поверхность плотная, гладкая (рисунок 4.16, в). Дальнейшее измельчение (25 часов) несколько уменьшает размеры частиц, однако большого количества тонких классов (менее 1 мкм) не образуется (рисунок 4.16, г).

Таким образом, совместная активация оксидов свинца и германия после первичного измельчения частиц до субмикронных размеров приводит к синтезу сначала неравновесной смеси их сложных, нестехиометрических оксидов (2 часа обработки), а затем – к механохимическому синтезу орторомбического $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ с небольшим примесью прекурсоров (после 5 часов обработки). Фаза устойчива и при дальнейшей активации не меняется. В дальнейшем (до 25 часов обработки) несколько уменьшаются линии прекурсоров (возможно за счет



общей аморфизации структуры), а также резко сокращается количество мелкой фракции (рисунок 4.17). Образуются крупные, плотные агрегаты, которые видимо в силу пластичности в условиях обработки приобретают округлую изометрическую форму. Увеличение размеров частиц идет за счет поглощения крупными частицами мелких.

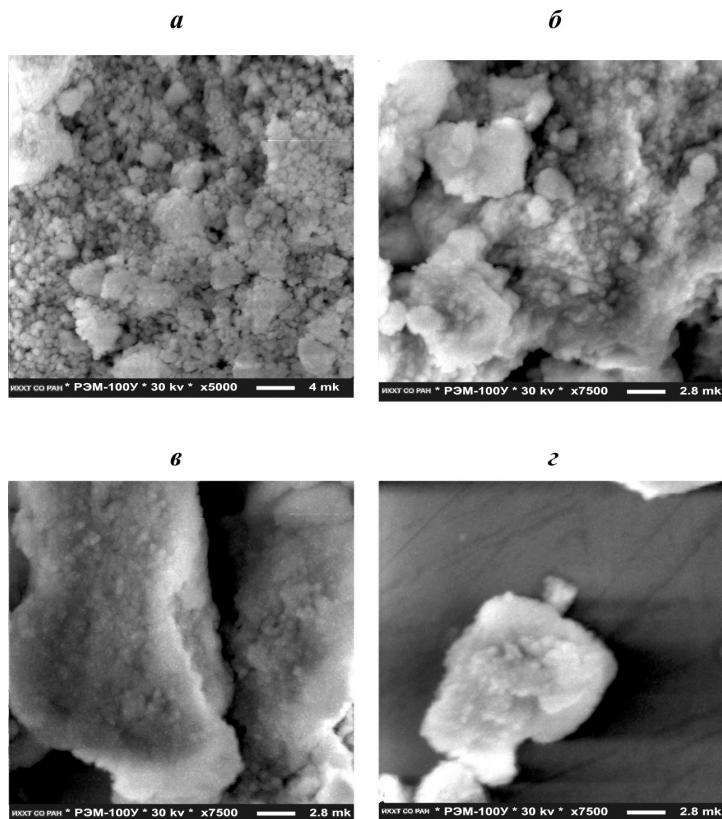


Рис. 4.16. Электронно-микроскопические изображения продуктов механической активации оксидов свинца и германия в течение, мин: 120 – а; 300 – б; 660 – в; 1500 – г.

В процессе механоактивации смеси $1\text{PbO}:1\text{GeO}_2$ после 5 часов механоактивации в смеси кроме исходных компонентов наблюдается фаза PbGeO_3 (1:1), т.е. в течение 13 часов происходит последователь-



ная реализация соединений, образующихся в системе в интервале составов от 33,3 до 75 мол. % PbO (рисунок 4.18).

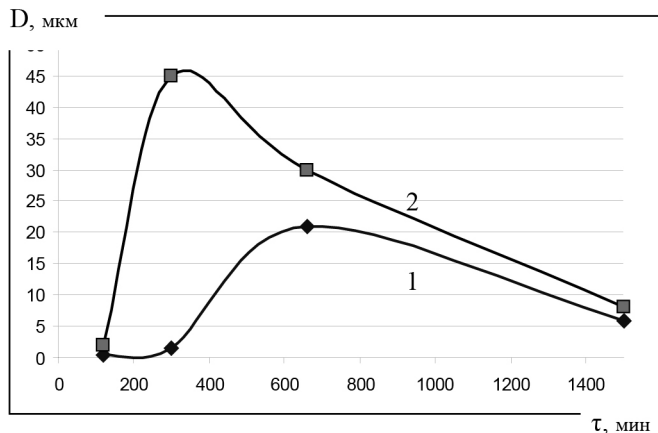


Рис. 4.17. Изменение размеров частиц в процессе механоактивации смеси $PbO:GeO_2$ (5:3) в центробежно-планетарной мельнице АГО-2У (по данным электронной микроскопии) для минимального (1) и максимального (2) предела размерности

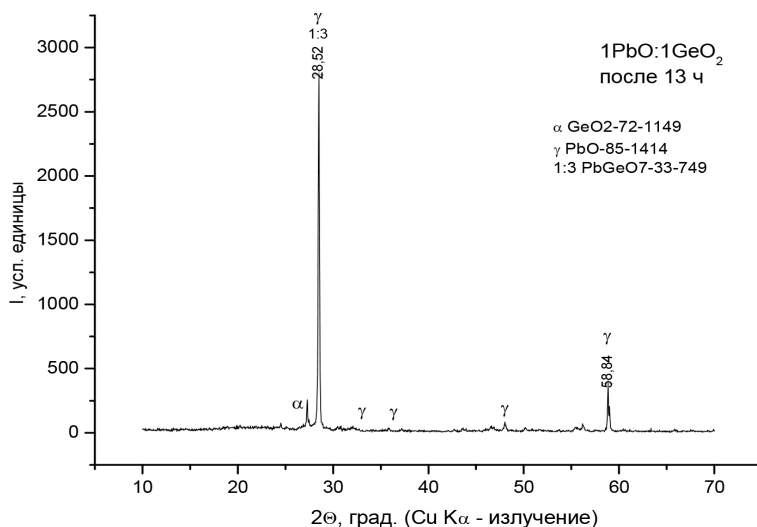


Рис. 4.18. Дифрактограмма образца состава 1:1
после 13 часов механоактивации



На рисунке 4.19 представлена термограмма нагревания до 1173K и охлаждения исходной смеси $\text{PbO}:\text{GeO}_2$.

Эндотермические эффекты при 383K и 613K относятся к появлению активных состояний с присутствием воды. Последующий максимальный эффект при 713K указывает на взаимодействие подсушенных исходных оксидов с соответствующими фазовыми переходами.

Эндотермический эффект при 1083K относится к плавлению образца и соответствует диаграмме стабильного равновесия. После охлаждения происходит незначительная кристаллизация и переохлаждение образца при 983K и 973K, что соответствует точке на ликвидусе вблизи соединения 1:1 и области гомогенности смещенной в сторону PbO на диаграмме метастабильного равновесия.

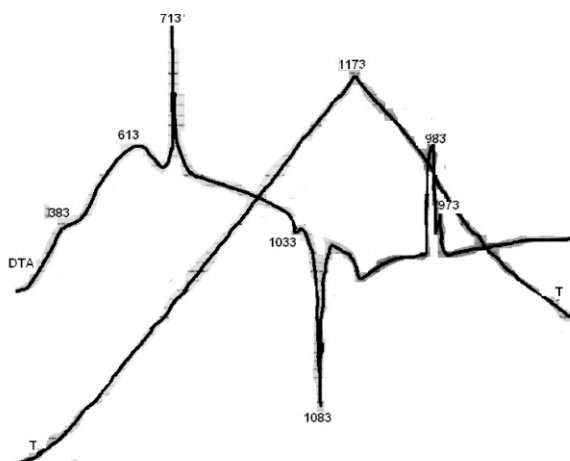


Рис. 4.19. Фрагмент термограммы нагревания и охлаждения исходной смеси $\text{PbO}:\text{GeO}_2$ после 13 часов механоактивации

После 11 часов механоактивации в смеси $1\text{PbO}:3\text{GeO}_2$ присутствуют дифракционные максимумы от нескольких фаз: PbO , $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3:2) и GeO_2 (рисунок 4.20). Фаза $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$ (3:2) увеличивает свое содержание с течением времени до концентрации 46,8 масс. %.

Данное соединение (соответствует 60 мол.% PbO) не наблюдается на фазовой диаграмме стабильного равновесия Е.И. Сперанской, что позволяет говорить о его метастабильности.



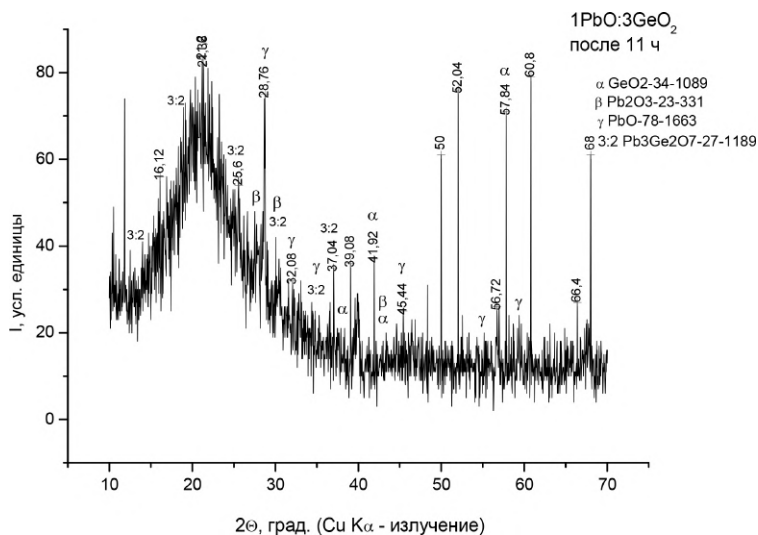


Рис. 4.20. Дифрактограмма образца состава 1PbO:3GeO₂ после 11 часов механоактивации

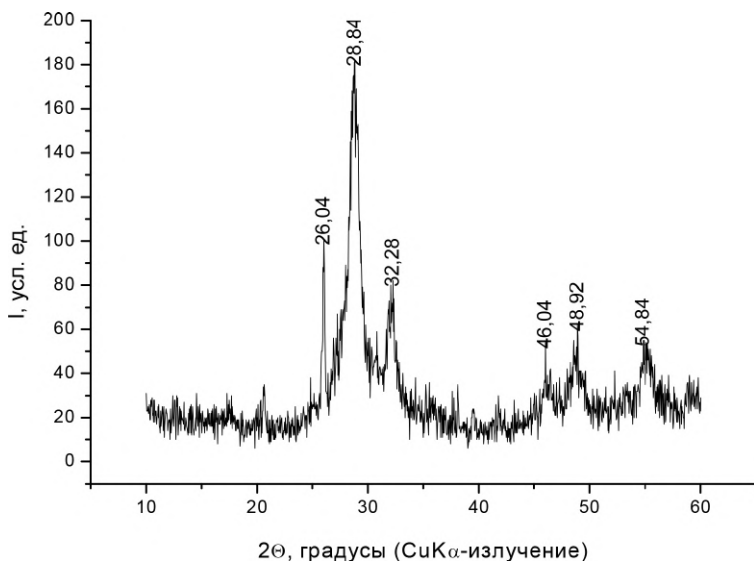


Рис. 4.21. Дифрактограмма образца состава 3PbO:2GeO₂, полученная после отжига смеси механоактивированных в течение двух часов оксидов



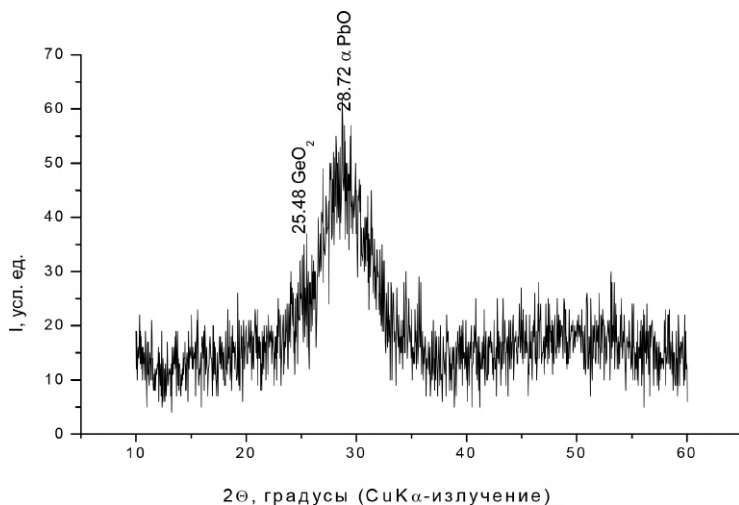


Рис. 4.21. Дифрактограмма образца состава $3\text{PbO}:2\text{GeO}_2$, полученная после отжига смеси механоактивированных в течение 29 часов оксидов

В процессе механоактивации исходной смеси $3\text{PbO}:2\text{GeO}_2$ происходит насыщение оксида свинца оксидом германия. По результатам РФА при механоактивации соединение 3:2 в системе $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ не образуется, а образуется аморфный продукт, в котором присутствует смесь метастабильных фаз составов 1:1 и 5:3, и в незначительных количествах 3:1.

На рисунке 4.21 и 4.22 показана дифрактограмма после 2-х и 29 часов механоактивации оксидов состава $3\text{PbO}:2\text{GeO}_2$.

При активировании смеси оксидов германия (IV) и свинца (II) в процессе помола исходные оксиды аморфизуются, что отражается на дифрактограммах усиленным фоном. В области углов от $25\text{-}35^\circ$ появляется размытый диффузионный максимум после отжига, свидетельствующий о наличии ультрадисперсных кластеров. Это так же связано со значительным количеством дефектов и искажений, а также неравновесностью состава.

Рассмотрим процессы распада метастабильной системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ состава 3:2, т.к. в различных работах, представленных в литературной части, имеются расхождения по поводу образования этого



соединения. Основной максимум в этой области соответствует α фазе оксида свинца PbO (система JCPDS, № 35-1482, $d = 3.1; 2.8; 1.98$). Соотношение интенсивностей PbO/GeO₂ составило 1:1 (оксид германия GeO₂: система JCPDS, №04-0497, $d = 3.43; 2.37; 4.32$), таким же образом можно дать оценку и качественного состава аморфизированного продукта отжига, т.е. 1:1. Помимо этих фаз, обнаруживаются так же следы соединения 3:1. При увеличении времени механоактивации, происходит рост интенсивности метастабильной фазы массивот β -PbO (система JCPDS, №38-1477, $d = 3.07; 2.94; 2.74$). Так же, при увеличении времени помола от 2 до 29 часов, мы наблюдаем на дифрактограммах основные максимумы уже в соотношении концентраций метастабильных фаз 5:3. Таким образом, состав образующегося соединения смещается по диаграмме состояния в сторону насыщения оксида свинца оксидом германия. Результаты рентгенофазового анализа показали, что соединение 3:2 в системе PbO-GeO₂ не образуется. Размытие интерференций говорит о том, что распад полученной фазы после отжига растягивается на очень большое время и не доходит до конца, поэтому во всех опытах имеют место метастабильные образцы. Таким образом, механоактивацией получили аморфный материал, в котором имеется смесь метастабильных фаз составов 1:1 и 5:3, и, в незначительных количествах, 3:1.

На рисунке 4.23 представлена термограмма нагревания до 820 °C и дальнейшего охлаждения механоактивированного образца состава 3PbO:2GeO₂.

Как видно из рисунка 4.23, начиная от температуры 320 °C, наблюдаются три последовательных экзотермических эффекта (~320 °C, ~390 °C, ~490 °C). Эти эффекты указывают на то, что аморфная смесь оксидных фаз при отжиге начинает переходить в стабильное состояние. Возможный вариант такого распада: сначала 5:3, затем 1:1 и, наконец, 3:1. При температурах в области 720 °C на всех термограммах наблюдается эндотермический эффект, связанный с превращениями в состоянии стабильного равновесия: распадом фазы 3PbO-2GeO₂ и достижением температуры эвтектики, соответственно. При охлаждении мы уже имеем дело с метастабильными образцами. Экзотермический эффект при 732 °C соответствует температуре ликвидуса метастабиль-



ной диаграммы. Следующий небольшой эффект соответствует температуре эвтектики данного состава этой же диаграммы.

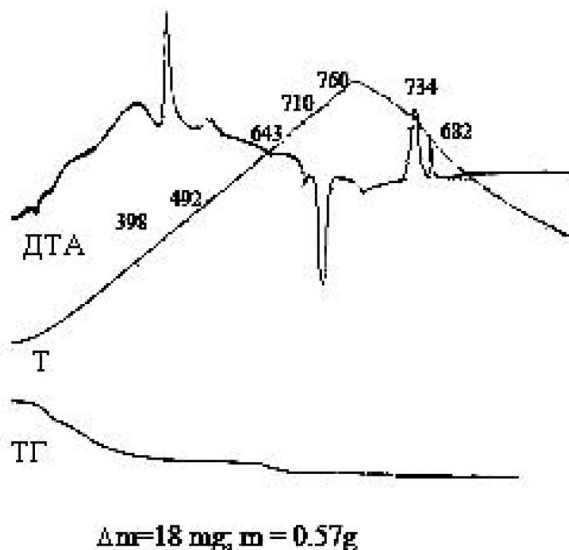


Рис. 4.23. Термограмма нагревания и охлаждения аморфизированного образца, полученного 15 часовым помолом смеси оксидов свинца (II) и оксида германия состава $3\text{PbO}:2\text{GeO}_2$

Таким образом, механохимический синтез германатов свинца из исходных оксидов сопровождается не только образованием стабильных и метастабильных фаз, но формированием их метастабильных сочетаний.

4.4. Исследование влияния механоактивации на интенсификацию процессов спекания

Известно, что состояние поверхности частиц является причиной аномальных свойств дисперсных материалов. Поверхностная энергия твердой частицы определяется механическим напряжением поверхностного слоя и связана с поверхностным натяжением ε , которое для частицы сферической формы с радиусом R можно записать в виде:

$$\varepsilon = \frac{2\alpha}{R}, \varepsilon = \frac{2\alpha}{R}, \quad (4.3)$$



где α – коэффициент поверхностного натяжения, а R можно рассматривать как средний размер частиц в керамике [65]. Приняв вероятный средний коэффициент поверхностного натяжения в оксидах $\alpha \approx 50$ Н/м, можно показать, что в области, где размерные эффекты существенны ($10 \leq R \leq 100$ нм) значения механического напряжения лежат в пределах $10^9 \leq \epsilon \leq 10^{10}$ Н/м². Таким образом, диспергированное вещество подвергается влиянию сильного статического давления, которое в 10^4 - 10^5 раз больше атмосферного. Далее будем рассматривать данные частицы как модель нанозёрненной керамики, где каждое зерно подвергается механическому давлению. Многочисленные эксперименты показывают, что внешнее механическое давление уменьшает энергетические барьеры, т.к. оно создаёт внутренние деформации, причиной которых может быть поверхностное натяжение. Пусть мы имеем одномерную диффузию ионов кислорода через кислородные вакансии в оксидной керамике. Очевидно, что поток анионов кислорода в одном направлении равен потоку вакансий в другом. Отсюда рассмотрим поток кислородных вакансий как центр дилатации с упругим дипольным моментом, равным объёму вакансии $P = -V$. Этот дипольный момент будет «чувствовать» деформации, созданные поверхностным натяжением. Тогда дополнительная энергия кислородной вакансии в наночастице будет равна $\Delta W = -2\alpha P/R = 2\alpha V/R$, где R – средний радиус частицы в керамике.

Эта дополнительная энергия может уменьшать энергетический барьер диффузии в одном направлении и увеличивать его в другом. Таким образом, результирующий поток определится как разница между потоками в обоих направлениях:

$$K = 2K_0 sh \frac{\Delta W}{kT} \quad (4.4)$$

Здесь коэффициент K_0 связан с тепловым процессом активации, а именно:

$$K_0 = K_1 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (4.5)$$

Коэффициент K_1 зависит от колебаний атомной решётки, E_0 – энергия активации процесса диффузии в объёме.



Из двух последних выражений следует, что ионный ток может быть представлен в виде:

$$I = A \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) sh\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \quad (4.6)$$

Коэффициент A имеет размерность проводимости и зависит от характеристик образца и ионов, а также от концентрации вакансий. Подставим в это уравнение выражение для учёта дополнительной энергии [65]:

$$I = A \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) sh\left(\frac{2\alpha V}{kTR}\right) \quad (4.7)$$

Формулу для энергии активации получают простым дифференцированием:

$$E = k \frac{d \ln(I/A)}{d(T^{-1})} = E_0 - \frac{2\alpha V}{R} \operatorname{cth}\left(\frac{2\alpha V}{kTR}\right) \quad (4.8)$$

Откуда следует, что диффузионный барьер частиц уменьшается благодаря поверхностному натяжению, а его величина зависит от размера частиц. На рисунке 4.24 приведена зависимость энергии активации диффузии ионов от температуры [65].

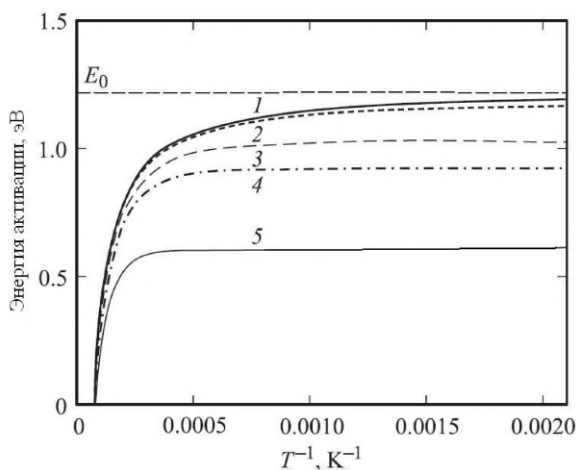


Рис. 4.24. Температурная зависимость энергии активации диффузии ионов [65]. R (размер частиц) = 1200 (1), 100 (2), 30 (3), 20 (4) и 10 (5) нм



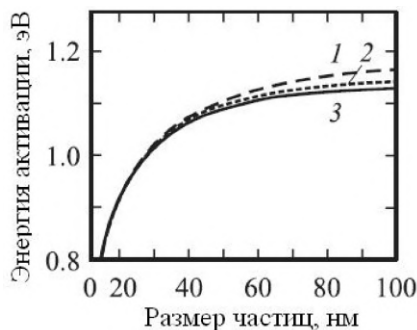


Рис. 4.25. Влияние размера частиц на энергию активации [65] при 100 (1), 800 (2), 1000 (3) К

Из графиков видно, что существует широкая область, где энергия не зависит от T , и эта область увеличивается с уменьшением размера частиц. На рисунке 4.25 приведены кривые влияния температуры на изменение энергии активации в зависимости от размеров частиц, рассчитанные по полученной формуле 4.8, а на рисунке 4.26 – размерная зависимость энергии активации при различных значениях удельной поверхностной энергии [65].

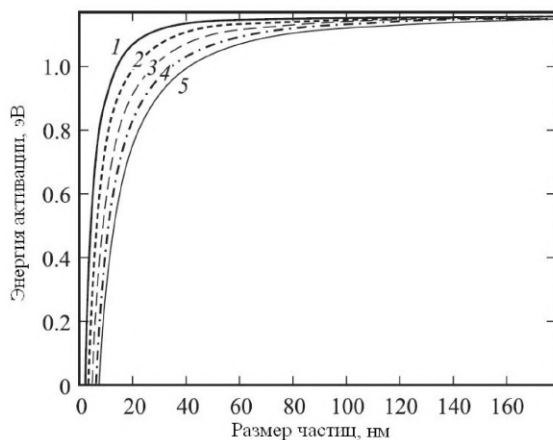


Рис. 4.26. Влияние размера частиц на энергию активации при различных значениях поверхностного натяжения α при $T = 800$ К: $\gamma = 25$ (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4), 125 Н/м [65]



При $R \leq 100$ нм явно прослеживается уменьшение активационного барьера. Величина снижения энергетического барьера зависит от произведения параметров α и V , здесь V для кислородных вакансий равно $1,68 \cdot 10^{-3}$ нм², α было взято как вероятное значение поверхностного натяжения для оксидов, равное 50 Н/м. При принятом значении этих параметров, энергия активации для размера $R = 10$ нм и 20 нм соответственно в 1,5-2 раза меньше, чем для зёрен микронного размера. При расчёте было принято, что $E_0 = 1,23$ эВ, равная усреднённой объёмной энергии оксида. Резкое снижение энергии активации при $R \leq 40$ нм прослеживается при всех рассматриваемых температурах, а на участке $40 \leq R \leq 100$ нм $E(R)$ снижается медленнее, а его значение становится несколько меньше с ростом температуры. Для всех выбранных α энергии активации практически совпадают при $R > 100$ нм, однако при $R \leq 100$ нм, наблюдаются некоторые различия. Таким образом, измерение энергии активации диффузии в керамических образцах размером частиц менее 100 нм можно использовать в качестве измерения коэффициента поверхностного натяжения, на основе рассчитанного и наблюдаемого поведения $E(R)$.

Рассмотрим учёт энергетической составляющей при активации вещества. Прирост тепловой составляющей внутренней энергии в процессе пластического течения и химических превращений осуществляется заданием источников членов в уравнении теплопроводности:

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda_s \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) + \phi_m + Q \frac{\partial z}{\partial t} - \beta_T \quad (4.9)$$

где ρ_s , c_s , λ_s – эффективные значения плотности, теплоемкости и теплопроводности, z – степень превращения, Q – тепловой эффект реакции, ϕ_m , $Q\Delta z/\Delta t$ и β_T – источники и стоки, определяемые экзо- и эндотермическими эффектами физико-химического поведения реагирующей смеси. Это статистическое уравнение даёт качественную оценку для оценки влияния основных факторов на ускорение и понижение температуры спекания.

Первый фактор – это плотность. Особенность механически стимулированных переходов заключается в том, что в результате перестройки решётки возникают более плотные фазы. Повышение же



температуры стимулирует обычно переход из более плотной в менее плотную, т.е. высокие температуры перегрева противоположны по действию механоактивации. Второй – это тепловой эффект, избыточное тепло, накопленное в результате глубоко неравновесного процесса [59, 77].

Проанализируем баланс энергии [60]. Пусть мы имеем при спекании упрощённую модель столкновения неупругих шаров. Такой шар при за время контакта передаёт порошку дозу энергии D^* . Это накопленная им энергия в результате каких-либо первичных процессов активации. В результате в смеси образуются продукты синтеза и выделяется энергия химической реакции, равная произведению: $\Delta G S \Delta H D^*$. Здесь ΔG – энергетический выход реакции, отнесённый к единице площади контакта (моль·г/м²·МДж), S – удельная поверхность контакта (м²/г); ΔH – энтальпия превращения (Дж/моль). Следовательно, результирующее выражение для энергии релаксации в ходе химического превращения активированного состояния принимает вид [60]:

$$Q_{rel} \approx (1 + GS\Delta H)D^* \quad (4.10)$$

Это уравнение устанавливает связь между высвобожденной энергией и работой образования поверхности ($S \sim 1/A$ в ходе измельчения, для нашей смеси оксидов $A \sim 100$ Дж/м²) и перемешивания (величина G порядка 10^{-1} моль/МДж), а так же с энтальпией реакции и энергией активированного вещества (энергия удара при измельчении, либо энергия, накопленная при перегреве). D^* – доза механической энергии, передаваемой порошку, для механохимической активации, порядка $10^2 - 10^3$ кДж/г ($D = It$). Тогда энергия релаксации, описываемая уравнением (4.10), для системы PbO-GeO₂ равна $Q_{rel} \approx 100,3$ кДж/моль.

Уровень энергии релаксации влияет на кинетику образования продукта, его природу и химическое строение. Примером этого являются взрывные деформационные процессы. Для перехода в режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза необходимо, чтобы адиабатическая температура в акте релаксации превысила температуру плавления одного из компонентов.

Оценим энтропию системы по приближённой формуле Истмена [78]:

$$S_{298}^0 = R \left(\frac{3}{2} \ln A_{cp} + \ln V_{cp} - \frac{3}{2} \ln T_{nl} \right) + a, \quad (4.11)$$



где R – универсальная газовая постоянная; A_{cp} – средний атомный вес, т.е. молекулярный вес, деленный на число атомов в молекуле ($M = 200$ г/моль); V_{cp} – средний атомный объем ($V_{cp} = 15$ см³/моль); $T_{пл}$ – температура плавления соединения (1027,7К); a – константа, равная 52,3 Дж/(моль·К). Расчеты дают: $\Delta S_{\text{продукта}} = 72$ Дж/моль·К. Тогда энтропию реакции, вычислим по формуле:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{PbO}} + \Delta S_{\text{GeO}_2} - \Delta S_{\text{продукта}} \quad (4.12)$$

Получаем, что энтропия реакции равна $\Delta S = 45,27$ Дж/моль·К. Теперь оценим энергию активации данного процесса:

$$E_{ai} = T_{пл}(S_i + R). E_{ai} = T_{пл}(S_i + R). \quad (4.13)$$

Имеем $E_{ai} = 45,4$ кДж/моль. Помимо этой величины попытаемся оценить константу скорости данной реакции по уравнению:

$$k_i = e \cdot \left[\frac{RT}{N_A h} \right] \cdot \exp \left[\frac{\Delta S_{\text{реак}}^0}{R} \right] \quad (4.14)$$

где N_A – число Авогадро; h – постоянная Планка; $\Delta S_{\text{реак}}^0$ – энтропия реакции. Тогда константа скорости рассматриваемой реакции $k = 1,347 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$.

Рассмотрим зависимость избыточной энергии от времени механоактивации для различных составов системы PbO-GeO₂ (рисунок 4.27).

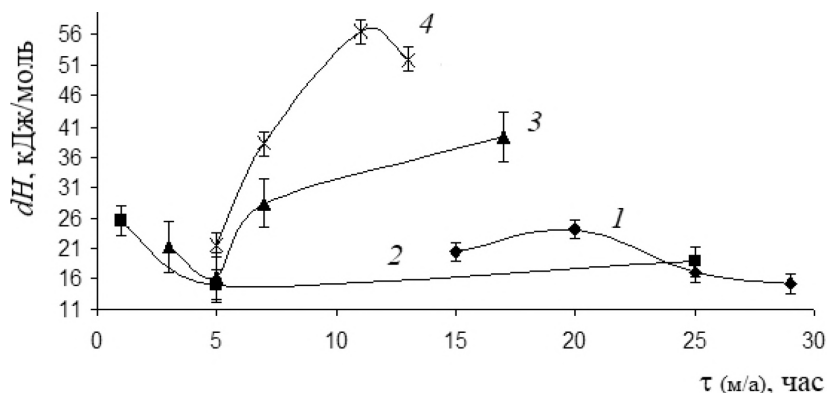


Рис. 4.27. Изменение избыточной энергии от времени механоактивации составов 3PbO–2GeO₂ (1); 5PbO–3GeO₂ (2); PbO–3GeO₂ (3); 6PbO–GeO₂ (4)

Сопоставляя величины избыточных энергий, полученных для систем PbO-GeO₂ и отдельно для оксида свинца, отметим, что наиболее



легко активируется оксид свинца; время, необходимое для активирования составляет порядка нескольких минут.

Энергия ромбической кристаллической решётки для оксида свинца составляет 3567,15 кДж/моль, в то время как для тетрагонального оксида германия она в три раза больше – 12 836,73 кДж/моль, твёрдость по минералогической шкале для PbO – 2 у.е., а для GeO_2 – 7,5 у.е. По-видимому, механоактивирование оксида свинца, в связи с его меньшей прочностью, сопровождается большим энергонасыщением, чем оксида германия. Литературные данные зависимости различных свойств оксида свинца от времени механоактивирования подтверждают, что основные изменения его свойств происходят в процессе полчасовой обработки, в то время как для оксида германия этот интервал растягивается на период обработки около суток.

Активирование системы PbO-GeO_2 происходит, в основном, за счёт активации оксида свинца, причём, предварительное активирование чистого оксида свинца (PbO -глёт) ведёт к существенному сокращению времени обработки – до 15 мин.

Для составов 6PbO-GeO_2 и PbO-3GeO_2 наблюдается плавный рост высвободившейся накопленной при измельчении энергии, в то время как для составов 3PbO-2GeO_2 и 5PbO-3GeO_2 величина экзотермического эффекта в ходе данного процесса практически не меняется с ростом времени механоактивации, кроме того, как видно из рисунка 4.27, процесс механоактивации данных составов увеличен до 25–30 часов измельчения, однако даже такие временные интервалы на энергонасыщение системы не повлияли, в то время как для составов 6PbO-GeO_2 и PbO-3GeO_2 наблюдается заметное активирование системы уже после 20 часов помола. По-видимому, чем больше время механоактивации, тем меньше изменяется избыточная энтальпия реакции, следовательно, активирование происходит в первые часы помола, причём, максимальные энтальпии зафиксированы при максимальном количестве оксида свинца, откуда можно предположить, что именно процессы, происходящие с этим веществом при механоактивации, влияют на температуры твердофазного синтеза германатов.

Заметим, что публикации по исследованию термического активирования данной системы показали избыточные тепловые эффекты



порядка 30кДж, в то время как наше исследование указывает на бóльшие эффекты, порядка 50кДж. Кроме того, распад метастабильных фаз, полученных термической активацией (кристаллизация метастабильного расплава) происходил при $T \sim 873 \div 953\text{K}$, в то время как при механоактивации появление экзотермических эффектов наблюдается уже при 600K, что указывает на предпочтительность механического активирования, по сравнению с термическим.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование метастабильных состояний в системах, содержащих $\text{PbO-GeO}_2\text{-SiO}_2$, показало, что, в отличие от термодинамически стабильного равновесия, на характер метастабильных состояний большое влияние оказывает форма энергетического воздействия и разнообразие возможностей накопления энергии в веществе. Поэтому в одной и той же физико-химической системе могут реализовываться несколько различных по своей природе метастабильных состояний. Этому способствуют развитый полиморфизм составляющих системы и присутствие примесей, включая так называемую собственную «структурную примесь» [52, 74].

Соотношение между метастабильным равновесием, достигаемым с помощью термической активации при кристаллизации метастабильных расплавов, и метастабильным состоянием, полученным при механохимической активации, удобно представить в виде схемы

- реализация метастабильного состояния достигается различными путями активации;
- путь подхода к метастабильному равновесию и возможность его реализации напрямую зависит от способа энергонасыщения.

Существенно более важные сведения о природе метастабильности в этой системе удалось получить при исследовании с помощью термического анализа зависимости температуры кристаллизации расплава от температуры начала его охлаждения. Следует подчеркнуть, что скорости нагревания и охлаждения расплава были равны 10 град/мин, т.е. были настолько медленными, что обеспечивали практически равновесный процесс нагревания и охлаждения. Представленная на рисунке 3.1 зависимость для расплава состава $5\text{PbO} : 3\text{GeO}_2$ показывает, что охлаждение расплава, нагреваемого до температур, не превышающих 910°C, сопровождается кристаллизацией стабиль-



ных фаз при возрастающем переохлаждении расплава. Охлаждение расплава от температуры 910°C и выше приводит к кристаллизации метастабильной фазы при постоянной температуре, которая является температурой ликвидуса диаграммы метастабильного состояния. Подобное поведение расплава можно объяснить только явлением криоскопии – влиянием структурной примеси, концентрация которой в расплаве повышается с ростом температуры расплава. При достижении критической температуры расплава концентрация этой структурной примеси становится достаточной для того, чтобы обеспечить наибольшее переохлаждение расплава и осуществить зародышеобразование метастабильной фазы.

Выявленная закономерность взаимосвязи режима термообработки расплава с возможностью реализации метастабильного равновесия в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ позволила исследовать фазовые отношения в этом состоянии, построить фазовую диаграмму метастабильного равновесия и изучить термическую устойчивость образующихся в этой системе метастабильных фаз в концентрационном интервале до 80 мол. % GeO_2 .

В системах $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ и $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ были определены концентрационные интервалы стеклообразования при закалке расплава, изучены основные этапы и кинетические характеристики процессов термически активированной кристаллизации свинцово-германатных стекол. Исследованные особенности метастабильного фазообразования при механохимическом взаимодействии смесей оксидов свинца и германия и позволили определить условия перехода к стабильному равновесию.

Выявленные в работе условия формирования, интервалы устойчивости и особенности распада реализуемых разными путями метастабильных состояний обеспечивают развитие физико-химических основ технологии стекол и метастабильных материалов, содержащих германаты свинца. Было достигнуто повышение эффективности процесса твердофазного синтеза керамических материалов в условиях управляемого распада метастабильных состояний и разработан защищенный патентом РФ способ получения пьезоэлектрической керамики на основе метагерманата свинца.



ВЫВОДЫ

1. В системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$ для интервала состава 0 – 80 мол.% GeO_2 выполнен физико-химический анализ состояния метастабильного равновесия, реализующегося при кристаллизации переохлажденного расплава. С помощью термического и рентгенофазового анализов определены условия реализации метастабильного равновесия и исследованы фазовые отношения в нем. Построена фазовая диаграмма метастабильного равновесия, характеризующаяся более низкими, сравнению со стабильным равновесием, температурами ликвидуса и солидуса, а также кристаллизацией метастабильных фаз и их метастабильных сочетаний. Определена термическая устойчивость метастабильных фаз – при нагревании они переходят в стабильное состояние с экзотермическими эффектами при температурах 560–640 °С.

2. В системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2$, получены однородные стекла, содержащие более 70 мол.% GeO_2 , изучена их термическая устойчивость и фазовые превращения при кристаллизации. Предложен, защищенный патентом РФ, способ синтеза керамики на основе PbGeO_3 в условиях управляемой кристаллизацией стекла стехиометрического состава.

3. Исследованы фазовые отношения в системе $\text{PbO} - \text{GeO}_2 - \text{SiO}_2$ в состоянии метастабильного равновесия и определены концентрационные границы области стеклообразования при охлаждении расплава. Построены изотермические проекции и политермические разрезы $\text{PbGeO}_3 - \text{SiO}_2$ фазовых диаграмм тройной системы для состояний метастабильных равновесий.

4. Установлено, что в процессе механохимического взаимодействия исходных оксидов PbO и GeO_2 различного состава формируются метастабильные состояния, характеризующиеся метастабильным сочетанием стабильных и метастабильных фаз и отличающейся, по сравнению с термически активированным метастабильным равновесием, последовательностью распада при нагревании.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Argyle J.F. Humell F.A. Dilatometrie and X-ray data for lead compounds, I // J. Amer. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 9. P. 452-457.
2. Berdeaux D., Lajerowicz J. Syntheses of the barisilite $Pb_3Si_2O_7$ // Bull. Soc. Franc. Mineral. Crystallogr. 1969. V. 92. № 3. P. 383-385.
3. Billhardt, X.W. Phasenuntersuchungen im System PbO - $PbSiO_3$ // Glastechn. Ber. 1969. B. 42. H. 12. S. 498-505.
4. Boucher M.L., Peakor D.R. The crystal structure of alamosite, $PbSiO_3$ // Z. Kristallogr. 1968. V. 126. B. № 1-6. S. 98-111.
5. Breuer K.H., Eysel W. DTA investigations in the system lead monoxide-silicon dioxide-germanium dioxide // Therm. Anal., [Proc. Int. Conf. Therm. Anal.], 6th, Bayreuth, Germany, July 6-12, 1980, Vol. 2. Edited by W. Hemminger. Birkhaeuser Verlag. Basel. Switzerland. 1980. P. 263-268
6. Brewer K.H., Eysel W. Mischkristalle und Phasenbeziehungen im System PbO - SiO_2 - GeO_2 // Fortschr. Mineral. 1978. B. 56. H. 1. S. 10-12.
7. Dent Glasser L.S., Howil R.A., Smart R.M. The Structure of Lead 'Orthosilicate' $2PbO \cdot SiO_2$ // Acta Crystallogr. 1981. V. 37B. № 2. P. 303-306.
8. Eulenberger G., Wittmann A., Nowotny H. Germanate mit zweiwertigen Metallionen // Monatsh. Chem. 1962. Bd 93. H.5. S. 1046-1054.
9. Fleury P.A., Lyons K.B. Central Peak Dynamics at the Ferroelectric Transition in Lead Germanate // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. № 6. P. 1088-1091.
10. Furukawa T., Brawer S.A., White W.B. Raman and Infrared Spectroscopic Studies of the Crystalline Phases in the System Pb_2SiO_4 - $PbSiO_3$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1979. V. 62. № 7-8. P. 351-356.
11. Geller B.F., Creamer A.S., Bunting E.N. The system: PbO - SiO_2 // J. Res. NBS US. 1934. V. 13. № 2. P. 237-244.
12. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Blei Teil C3. System number 47. 1970. Verlag Chemie, GmbH. Weinheim/Bergstr. S. 808-854.
13. Götz J., Hoebbel D., Wiek W.Z. Die Konstitution der Silicatanionen im kristallinen $2PbO \cdot SiO_2$ // Anorg. Allgem. Chem. 1975. B. 416. H. 2. S. 163-168; 1975. B. 418. H. 1. S. 29-34.



14. Gouju D., Fournier J., Kohlmuller R. Sur Le systeme GeO_2 - PbO // Compt. Rend. Seances Acad. Sci., Ser. C. 1968. Vol. 266 C. № 14. P. 1063-1965.
15. Hasegawa H., Shimada M., Kanamaru F., Koizumi M. The Cristallization of $\text{Pb}_5\text{Si}_3\text{O}_{11}$ from the Glass in the PbO - SiO_2 System // Bull. Chem. Soc. Jap. 1977. V. 50. № 2. P. 529-530.
16. Hirota K., Sekine T. Phase Relation in the System PbO - PbGeO_3 // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1979. V. 52. No 5. P.1368-1371.
17. Hirota K., Hasegawa Y.T. Phase Relations in the System PbO - PbSiO_3 // Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. V. 54. № 3. P. 754-756.
18. Iwasaki H., Miyazawa S., Kiyomada H. et. al. Ferroelectric and optical properties of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ and its isomorphous compound $\text{Pb}_5\text{Ge}_2\text{SiO}_{11}$ // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 4907-4915.
19. Iwasaki H., Sugii K., Yamada T., Niizeki N. $5\text{PbO} \cdot 3\text{GeO}_2$ crystal; a new ferroelectric // Appl. Phys. Lett. 1971. V.18. № 12. P. 4907-4915.
20. Iwata Y. Neutron Diffraction Study of the Structure of Paraelectric Phase of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ // J. Phys. Soc. Japan. 1977. V.43. № 3. P. 961-967.
21. Jones C.R., Show N., Vere A.W. Pyroelectric properties of lead germanate // Electronics Lett. 1972. V. 8. № 14. P. 345-346.
22. Kato V.K. Die OD-Struktur von Bleisilicat Pb_2SiO_4 und Bleisilicat – germanat Mischkristall $\text{Pb}_2(\text{Si,Ge})\text{O}_4$ // Acta Cryst. 1980. V. 36B. № 11. P. 2539-2545.
23. Kay M.I., Newnham B.E., Wolfe R.W. The crystal structure of the ferroelectric phase of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ // Ferroelectrics. 1975. V. 9. № 1-2. P. 1-6.
24. Kuang X., Carotenuto G., Nicolais L. A Review of Ceramic Sintering and Suggestions on Reducing Sintering Temperatures // Advanced Performance Materials. 1997. V. 4. P. 257–274
25. Lajzerowicz J. Etude par diffraction les rayons X et absorption infra-rouge de la barysilite, $\text{MPb}_8\text{3Si}_2\text{O}_7$, et de composes isomorphes // Acta crystallogr. 1965. T. 20. № 1-2. P. 357-363.
26. Li T., Hsu S.T. Ferroelectric $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ MFMOS capacitor for one transistor memory applications // Integrated ferroelectrics. 2001. V. 34. № 1-4. P. 55-64.
27. Li T., Hsu S.T., Ulrich B., Evans D. Comparison of MFMOS and MFOS One Transistor Memory Devices // Integrated Ferroelectrics. 2002. V. 48. № 1. P. 91-99.



28. Li T., Hsu S.T., Ulrich B.D. et. al. One transistor ferroelectric memory with Pt/Pb₅Ge₃O₁₁/Ir/poly-Si/SiO₂/Si gate-stack // Electron Device Letters. IEEE. 2002. V. 23. № 6. P. 339-341.
29. Lockwood D.J., Hosea H.J., Taylor W. The complete Raman spectrum of paraelectric and ferroelectric lead germanate // J. Phys. 1980. V.13C. № 8. P. 1539-1553.
30. McMurdie, X.F. X-ray studies of compounds in the system PbO-SiO₂ / X.F. McMurdie, E.N. Bunting // J. Res. NBS US. - 1939. - V.23. - № 4. - P. 543-547.
31. Mendricks S., Yue X., Pankrath R. et. al. Dynamic properties of multiple grating formation in doped and thermally treated lead germanate // Appl. Phys.: Lasers and Optics. 1999. V. 68. № 5. P. 887-891.
32. Miller W.S., Dacheille F., Shafer E.C., Roy R. The system GeO₂ – SiO₂ // Amer. Mineralogist. 1963. Vol. 48. № 9-10. P. 1024-1032.
33. Montenero A., Baiocchi E., Bettinelli M., Di Sipio L., Sotgiu A. Non-isothermal analysis of the crystallization of the amorphous germanium dioxide // Mater. Chem. Phys. 1983. V. 8. P. 379-386.
34. Mydlar M., Nowotny H., Seifert K.J. Untersuchungen im dreistoff PbO-SiO₂-GeO₂ // Monatsh. Chem. 1969. Bd.100. H. 1. S. 191-202.
35. Nanamatsu S., Sugiyama H., Doi K., Kondo Y. Ferroelectricity in Pb₅Ge₃O₁₁ // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V. 31. № 2. P. 616-619.
36. Nassau K., Shiever J.W., Joy D.C., Glass A.M. The crystallization of vitreous and metastable Pb₅Ge₃O₁₁ // J. Cryst. Growth. 1977. V. 42. P. 574-578.
37. Yamaguchi O., Takeoka K., Hayashida A. Formation of alkoxy-derived Y₃Al₅O₁₂ // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 10. P.101-103.
38. Ott W.R., McLaren M.G. Subsolidus Studies in the System PbO-SiO₂ // J. Amer. Ceram. Soc. 1970. V. 53. № 7. P. 374-375.
39. Pashkev Yu., Vlasov V.N. To the problem of phase equilibrium in PbO-SiO₂ system // Russian journal of non-ferrous metals. 1999. V. 3-6. No. 4. P. 3-6. (Пашкев И.Ю., Власов В.Н. К вопросу о фазовых равновесиях в системе PbO-SiO₂ // Известия вузов. Цветная металлургия. 1999. № 4. С. 3-6)
40. Peter W., Harnik A.B., Kepper U. Die Kristallstruktur von blei-barisilit, Pb₃Si₂O₇ // Z. Kristallogr. 1971. Bd. 133. H. 1-3. S. 445-458.
41. Phillips B., Scroger M.G. Phase Relations and Glass Formation in the System PbO-GeO₂ // J. Amer. Ceram. Soc. 1965. V. 48. No 8. P. 398-401.



42. Reyher H.J., Pape M., Hausfeld N. Photoactive Pb^{3+} host lattice ions in photorefractive $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ investigated by magnetic resonance techniques // J. Phys.: Condens. Matter. 2001. V. 13. № 16. P. 3767-3778.
43. Scavini M., Nomasi C., Speghini A. et al. Stable and metastable phases within the GeO_2 -rich part of the binary PbO-GeO_2 system // J. Mater. Synthesis and Processing. 2001. V. 9. № 2. P. 93-102.
44. Smart R.M., Glasser F.P. Compound Formation and Phase Equilibria in the System PbO-SiO_2 // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 9. P. 378-382.
45. Speranskaya E.I. The system PbO-GeO_2 // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of Chemical Sciences. 1959. T. 8, № 1. C. 145-146.
46. Stemmermann P., Pöllmann H. Lead Silicate Apatites: Structure Models and Anion Condensation of Phase X by Powder Data // Mater. Sci. Forum. European Powder Diffraction. Ed. R. Delhez and E.J. Mittemeijer. [Proceedings of the Second European Powder Diffraction Conference, 1992, Pt. 2]. 1993. P. 703-708.
47. Watton R., Smith C., Jones G.R. Pyroelectric materials: operation and performance in the pyroelectric camera tube // Ferroelectrics. 1976. V. 14. № 1-4. P. 719-721.
48. Whatmore R.W. Pyroelectric devices and materials // Rep. Prog. Phys. 1986. V. 49. P. 1335-1386.
49. Wittmann A., Nowotny H., Munster N. Ein Beitrag zum System: $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ // Monatshefte Chem. 1959. V. 90. № 5. P. 700-705.
50. Yue X., Mendricks S., Hu Y. et al. Photorefractive effect in doped $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ and in $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 7. P. 3473-3479.
51. Yue X., Mendricks S., Nikolajsen T. et. al. Multiple phase grating in pure, Yb- and P-doped $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ after different thermal treatments // J. Appl. Phys. 1999. V. 87. № 3. P. 1186-1190.
52. Zhereb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorganic Materials. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. S121-S145.
53. Авакумов Е.Г. «Мягкий» механохимический синтез – основа новых химических технологий // Химия в интересах устойчивого развития. 1994. № 2. С. 541-558.
54. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука. 1986. 303 с.



55. Берг Л.Г. Введение в термографию М.: Наука. 1969. 320 с.
56. Березкина Л.Г., Чижиков Д.М. Рентгенографические исследования в системе PbO-SiO_2 // Ж. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 4. С. 856-859.
57. Богословская Е.И., Савина Е.В. Термографическое и рентгенографическое изучение силикатов свинца // В кн. Научн. тр. НИИЦВЕТМЕТ. М.: Химия. 1971. № 34. С. 163-175.
58. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ Новосибирск: Наука. 1983. 65 с.
59. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии // Успехи химии. 1994. Т. 63. № 12. С. 1031-1043.
60. Бутягин П.Ю., Стрелецкий А.Н. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях // Физика твёрдого тела. 2005. Т. 47. № 5. С. 830-836.
61. Буш А.А., Веневцев Ю.Н. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{PbGeO}_3 - \text{GeO}_2$ // Журнал неорган. химии. 1981. Т. 26. № 2. С. 463-469.
62. Буш А.А., Веневцев Ю.Н. Монокристаллы с сегнетоэлектрическими и родственными свойствами в системе PbO-GeO_2 и возможные области их применения. Обзорн. информ. Сер. «Научно-технические прогнозы в области физико-химических исследований». М.: НИИТЭХИМ. 1981. 70 с.
63. Буш А.А., Раннев Н.В., Веневцев Ю.Н. Синтез и рентгенографическое изучение кристаллов $\gamma\text{-4PbO-SiO}_2$ // Кристаллография. 1977. Т. 22. № 5. С. 1096-1097.
64. Буш А.А. Получение кристаллов новых сверхпроводящих, сегнетоэлектрических и родственных фаз оксидных систем, изучение их структуры и свойств: дис. ...д-р техн. наук. М., 2006. 383 с.
65. Глинчук Н.Д., Быков П.И., Хилчер Б. Особенности ионной проводимости кислорода в оксидной нанокерамике // Физика твёрдого тела. 2006. Т. 48. № 11. С. 2079 - 2084.
66. Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. и др. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Часть IV. Л.: Химия. 1972. С. 126-221.
67. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. М.: Мир. 1975. 167 с.
68. Гиллеспи Р., Харгиттаи Х. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул. М.: Мир. 1992. 296 с.



69. Денисов В.М., Истомин С.А., Денисова Л.Т. и др. Вязкость и электропроводность расплавов системы $\text{GeO}_2\text{-PbO}$ // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2010. № 2. С. 26-29.
70. Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И. Германий, его соединения и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН. 2002. 598 с.
71. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. I. Л.: Наука. 1985. 284 с.
72. Дидковская О.С., Климов В.В. Получение и исследование PbGeO_3 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т. 16. № 11. С. 2071-2072.
73. Дуда В.М., Баранов А.И., Ермаков А.С. и др. Дефектная структура и процессы электропроводности монокристаллов $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ при высоких температурах // Физика твердого тела. 2006. Т. 48. № 1. С. 59-63.
74. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс. 2003. 162 с.
75. Исмаилзаде И.Г., Исмаилов Р.М., Эюбова Х.А., Мамедов О.А. Влияние постоянного магнитного поля на температуру Кюри $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$ и Pb_4SiO_6 // Физика твердого тела. 1981. Т. 23. № 3. С. 940-943.
76. Исупов В.А. Антисегнетоэлектрические свойства Pb_4SiO_6 // Физика твердого тела. 1965. Т. 7. № 7. С. 2221-2223.
77. Карагедов Г.Р., Рыжиков Е.А., Шацкая С.С. Особенности наноизмельчения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO_2 // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10, № 1-2. С. 89-98.
78. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. 1975. 584 с.
79. Коныгин Г.Н., Стевулова Н., Дорофеев Г.А., Елсуков Е.П. Влияние износа измельчающих тел на результаты механического сплавления смесей порошков Fe и Si(C) // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 1-2. С. 119-126.
80. Копылов Н.И., Смирнов М.П., Тогузов М.З. Диаграммы состояния систем в металлургии тяжелых цветных металлов. М.: Металлургия. 1993. 302 с.
81. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия. 1987. 264 с.
82. Кракау К.А., Вахрамеев Н.А. Диаграмма равновесной системы PbO-SiO_2 // Стекло и керамика. 1932. Т. 8. № 1. С. 42-44.



83. Кристаллохимия и структурная минералогия: Сб. ст. Отв. ред. В.А. Франк-Каменецкий. Л.: Наука. 1979. 221 с.
84. Мирошниченко, И.С. Образование метастабильных фаз и диаграммы метастабильных равновесий. М.: Наука. 1985. 353 с.
85. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир. 1990. 344 с.
86. Паулик Ф., Паулик И., Эрдеи Л. Дериватограф. Руководство: Будапешт: MOM. 1965. 186 с.
87. Извозчиков В.А., Тимофеев О.А. Фотопроводящие окислы свинца в электронике. Л.: Энергия. 1979. 144 с.
88. Резницкий, Л.А. Исследование метастабильных состояний калориметрическими методами // Химическая термодинамика и равновесия: итоги науки и техники. Т.4. М.: ВИНТИ АН СССР. 1978. С. 43 – 78.
89. Резницкий Л.А., Витинг Л.М. Обратимое аккумулирование тепла // Химическая термодинамика и равновесия: итоги науки и техники. Т.6. М.: ВИНТИ АН СССР. 1984. С. 77–106.
90. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.: Мир. 1970. 312 с.
91. Салли И.В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. Киев: Наукова думка. 1972. 136 с.
92. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука. 1984. 232 с.
93. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука. 1972. 312 с.
94. Сперанская Е.И. Система $PbO-GeO_2$ // Журнал неорганической химии. 1960. Т. 5. Вып. 2. С. 421-432.
95. Тарасова Л.С., Кашкина Л.В. Специальный практикум для студентов межвузовского инженерно-физического отделения. Часть 1. Методы физико-химического анализа. Красноярск: Краснояр. гос. ун-т. 1997. 40 с.
96. Тимофеева В.И. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука. 1978. 268 с.
97. Тимофеева В.И. Развитие исследований по выращиванию объемных кристаллов из растворов – расплавов // Сб. Рост кристаллов. Т. 13. Под ред. Е.И. Гиваргизова. М.: Наука. 1980. С. 205-215.
98. Томашпольский Ю.Я. Методы электронного зонда в исследованиях поверхности и тонких пленок // В кн. Физическая химия. Современные проблемы. Ред.Я.М. Колотыркин. М.: Химия, 1982. С. 214-245.



99. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука. 1969. 300 с.
100. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем. Тройные системы. Л.: Наука. 1972. 448 с.
101. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 515 с.
102. Фадеева В.И. Тонкая кристаллическая структура феррошпинелей и гематита как характеристика неравновесного состояния // Химическая термодинамика и равновесия: итоги науки и техники. Т.6. М.: ВИНТИ АН СССР, 1984. С. 44–76.
103. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир. 1986. 185 с.
104. Херлах Д., Галенко П., Холланд-Мориц Д. Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов. М.-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2010. 496 с.
105. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая российская энциклопедия, 1995. С. 639.
106. Шульц М.М., Мазурин О.В. Современные представления о строении стекол и их свойствах. Л.: Наука. 1988. 198 с.
107. Янушкевич Т.М., Гурьев А.В., Мусалимов Ф.М. Исследование фазообразования в системе $PbO - GeO_2$ // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. №12. С. 3306-3310.
108. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. М.: Мир. 1974. 288 с.



Научное издание

Денисова Л.Т., Жереб В.П., Денисов В.М.,
Эльберг М.С., Таскин В.Ю.

МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ В ОКСИДНЫХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

Монография

Компьютерная верстка, обложка *Р.В. Орлов*

Подписано в печать 31.07.2019.
Формат 60×84 1/16. Усл. печ. л. 8,4.
Бумага типографская. Заказ №3107МС.
Тираж 500 экз.

По вопросам приобретения
и издания литературы обращаться по адресу:
Издательство «Научно-инновационный центр»
ул. 9 Мая, 5/192, г. Красноярск, 660127 Россия
тел. +7 (923) 358-10-20

Электронная почта: monography@nkras.ru
Дополнительная информация на сайте: www.nkras.ru

