

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$

Кириллова С.А., Альмяшев В.И.

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376, Санкт-Петербург, ул. проф. Попова, 5
e-mail: refractory-sveta@mail.ru

Диаграммы состояния являются необходимым элементом физико-химического подхода к конструированию новых конструкционных и функциональных материалов, в том числе и содержащих компоненты системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$. Экспериментальные данные о фазовых равновесиях в системе $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ и ее бинарных подсистемах ограничены и противоречивы. Термодинамическое описание системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ на имеющемся массиве экспериментальных данных также несет в себе множество неопределенностей.

При изучении фазовых равновесий и построении диаграмм состояния необходим анализ условий эксперимента и результатов физико-химического анализа образцов на предмет достижения равновесия. Ошибки при построении в данном случае могут быть связаны с недостаточными временами отжига, переохлаждением, неполным протеканием реакций, смещением равновесия при кристаллизации твердых растворов, метастабильными равновесиями, присутствием примесных компонентов, взаимодействием с материалом тигля, влиянием газовой фазы и т. д. Для минимизации ошибок в данной работе использован комплекс методов физико-химического анализа, в том числе методов *in situ* (методы комплексного термического анализа, высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия, визуально-политермический анализ). Синтез композиций на основе системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$ осуществлялся методами «мокрой» химии и твердофазным методом.

Полученные экспериментальные результаты использованы при проведении термодинамического моделирования. Применение теории изоморфной смесимости, подхода CALPHAD и программы PhDi, позволило провести термодинамическую оптимизацию бинарных фазовых диаграмм системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-GeO}_2$. Также осуществлена оценка термодинамической возможности образования диоксида титана и диоксида германия различных полиморфных модификаций при разложении гидратированного диоксида титана и диоксида германия. Проведенный анализ позволил выявить диапазон параметров, требующих дальнейшего экспериментального и расчетного уточнения.