

6. ГОСТ 21216.7–93. Сырье глинистое. Метод определения хлорид-ионов в водной вытяжке. Взамен ГОСТ 2216.7–81 ; введ. 1996–01–01.– Москва : Изд-во стандартов, 1993. – 6 с.
7. Демина, Л. А. Ионметрия в неорганическом анализе / Л. А. Демина [и др.]. – Москва : Химия, 1991. – 192 с.

Статья поступила в редакцию 26.01.2010 г.

SUMMARY

The technique of ionometry definitions of ions of chlorine in nonmetallic materials with use of the background electrolyt containing sulfuric acid is offered.

УДК 537.226.4

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

А.В. Мясоедов, А.А. Сушинская

1 ВВЕДЕНИЕ

Германат свинца является уникальным сегнетоэлектрическим материалом, обладающим интересными свойствами с научной и практической точек зрения. По этой причине кристаллы германата свинца стали объектом многочисленных исследований, выполненных в последние годы различными авторами. В результате были получены значительные сведения о структуре и свойствах этих сегнетоэлектрических кристаллов.

В кристаллах германата свинца происходит обратимый фазовый переход II рода из электрически полярной в неполярную высокотемпературную фазу.

Сегнетоэлектрическая точка Кюри равна 177°C. В области 20 – 177 С в кристаллах были зафиксированы петли диэлектрического гистерезиса с параметрами при комнатной температуре соответствующим величинам спонтанной поляризации $P_s = 4.6$ мкКл/см² и коэрцитивного поля $E_c = 16.0$ кВ/см. Переполяризация кристаллов подчиняется ряду закономерностей, установленных ранее для других сегнетоэлектриков. Наблюдается формовка петель диэлектрического гистерезиса. При импульсной переполяризации имеет место характерная для всех сегнетоэлектриков экспоненциальная зависимость, наблюдается

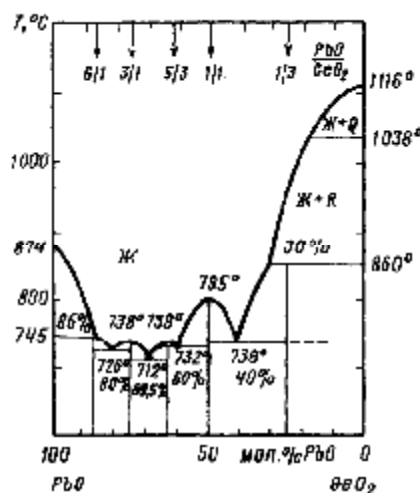


Рисунок 1

также явление усталости. Зарегистрирована люминесценция кристаллов. Германат свинца является одноосным сегнетоэлектриком, поэтому у него возможны лишь 180 домены. Доменная структура наблюдается в поляризационном микроскопе из-за различия в знаках оптической активности доменов с разными направлениями P_s . Кристаллы германата свинца имеют сравнительно большую величину пьезоэлектрического коэффициента $= 0.95 \cdot 10^{-8}$ Кл/см².

2 ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Диаграмма состояний системы PbO-GeO₂ изучалась рядом исследователей [1-3]. Результаты этих работ существенно различаются между собой по числу и составу промежуточных соединений, по координатам неинвариантных точек.

Согласно Сперанской [1], в системе образуется пять промежуточных соединений с отношениями в них числа молекул PbO к числу молекул GeO₂, равными 6/1, 3/1, 5/3, 1/1 и 1/3. В последующих работах [2,3] образования соединения 6/1 зафиксировано не было; вместо соединений составов 3/1, 5/3 и 1/3 приводились соединения составов 4/1, 3/2 и 1/4.

Суммируя данные этих работ, посвященных изучению фазовых равновесий в системе PbO-GeO₂, можно констатировать следующее. Соединения составов 1/4, 1/3, 1/1, 5/3, 3/1 и 5/1 в настоящее время можно считать надежно установленным фактом. Указанные соединения получены в виде монокристаллов.

3. ПОЛУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНАТА СВИНЦА

Монокристаллы германата свинца Pb₅Ge₃O₁₁ тригонального габитуса оптически прозрачные размерами до нескольких сантиметров были выращены из расплава методами Чохральского, Бриджмена, спонтанной кристаллизации. Нами в выращивании монокристаллов методом Чохральского в качестве исходных веществ использовались: окись свинца (II) красной модификации марки ОСЧ 5-3 PbO ТУ 6-09-4742-79, двуокись германия (IV) для оптического стекловарения марки ОСЧ 9-2 GeO₂ ТУ 48-0415-95-78.

Известны две полиморфные формы кристаллов окиси свинца – желтая (ромбическая – R-PbO) и красная (тетрагональная – T-PbO) [4]. При комнатной температуре термодинамически стабильной формой PbO является ее красная форма. Однако при комнатной температуре в сравнительно устойчивом метастабильном состоянии может неопределенно долго существовать и желтая

форма окиси свинца. Переход $T \rightleftharpoons R\text{-PbO}$ происходит при $\sim 500^\circ\text{C}$.

Двуокись германия может быть кристаллической и аморфной (стеклообразной) [5]. В кристаллическом состоянии GeO₂ существует в виде тригональной (кварцеподобной – G-GeO₂) и тетрагональной (рутилоподобной – R-GeO₂) модификаций. Низкотемпературной, термодинамически устойчивой в нормальных условиях является рутилоподобная форма GeO₂. Однако ввиду чрезвычайной

замедленности превращений $G \rightleftharpoons R\text{-GeO}_2$ в нормальных условиях при охлаждении G-GeO₂ практически не переходит в R-GeO₂. Значительное количество R-GeO₂ можно получить лишь используя совместные действия высоких давлений и температуры, катализаторов. Двуокись германия, полученная из соединений германия, обычно представляет собой аморфную или кварцеподобную модификации, или их смесь. Переход $R \rightarrow G \text{ GeO}_2$ происходит при 980°C с эндотермическим эффектом.

Сначала окись свинца была прокалена в течение 8 часов при температуре 550°C для того чтобы вывести воду и монооксид углерода. Исходный материал готовится смешиванием окиси свинца PbO и двуокиси германия GeO₂ в соответствии 5:3 [смесь x PbO (1-x)GeO₂, где x=0,625] [6]. Полученный материал был синтезирован при 650°C в платиновом тигле в течение 15 часов.

Вытягивались монокристаллы Pb₅Ge₃O₁₁ в направлении [001]. Выращенные кристаллы имели 6 хорошо развитых граней: (010), (010), (110), (110), (100) и (100). Все кристаллы были прозрачными, достигали в длину 8–10 и в поперечнике 1 см. Окраска кристаллов изменялась в зависимости от условий выращивания от светло-желтой до темно-коричневой. Характерными формами роста кристаллов являются грани [0001] и [1010].

При выращивании оптически совершенных кристаллов Pb₅Ge₃O₁₁ соблюдались следующие технологические условия: исходные компоненты смеси 0.625 PbO x 0.375 GeO₂ перед плавлением смеси тщательно перемешивались в растворе этилового спирта в течение двух часов. Во время выращивания обеспечивалась однородность нагрева расплава по объему тигля (для этого устанавливались дополнительные тепловые экраны). Во избежание потерь PbO из расплава его температура не превышала 800°C . Скорость вытягивания составляла 3 мм/час,

скорость вращения – 50 об/мин., температурный градиент – 80 С/см. При этом данный расплав использовался только один раз. Несоблюдение указанных условий ведет к тому, что в кристаллах происходит образование вторичных фаз – PbGeO_3 , Pb_3GeO_5 (газовых пузырей, металлических частиц Pb или Pt). Качество кристаллов резко ухудшается, происходит их помутнение, появление в них трещин и двойникования [6, 7].

С целью улучшения структурного совершенства выращиваемых кристаллов за счет повышения перемешивания расплава было использовано устройство, на которое получено положительное решение [8].

Формула изобретения данного приспособления следующая: устройство для вытягивания кристаллов, содержащее тигель для расплава, установленный с возможностью вращения вокруг вертикальной оси, и шток с кристаллодержателем, установленный с возможностью вертикального перемещения, снабжено полым цилиндром, установленным неподвижно внутри тигля и имеющим на наружной поверхности пластинчатые ребра с отверстиями, расположенные по винтовой линии.

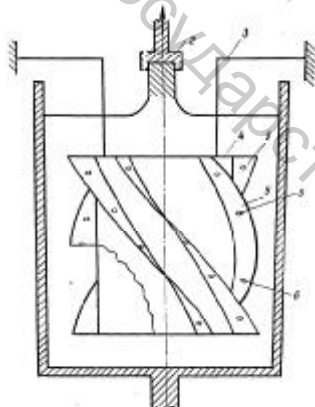


Рисунок 2

На чертеже продольный разрез описываемого устройства имеет следующий вид. Оно содержит тигель 1 для расплава, установленный с возможностью вращения вокруг вертикальной оси, шток 2 с кристаллодержателем, который перемещается вертикально. Внутри тигля 1 неподвижно установлен на держателях 3 полый цилиндр 4, на наружной поверхности которого имеются пластинчатые ребра 5 с отверстиями 6.

Цилиндр 1 и держатели 3 были изготовлены из материала, не взаимодействующего с расплавом (платина).

Устройство работает следующим образом. При вращении тигля 1 вследствие действия сил вязкости, расплав увлекается его стенками и приходит во вращательное движение в горизонтальной плоскости. Встречая на своем пути неподвижные пластинчатые ребра 5, расположенные под углом к плоскости вращения, расплав отбрасывается вверх или вниз в зависимости от знака угла наклона ребер 5 или от направления вращения тигля 1. В результате образуется более сложное движение расплава, состоящее из вращательного движения, доминирующего у стенок тигля 1, и движения по замкнутому контуру, окаймляющему стенку цилиндра 4. При этом потоки расплава внутри и за пределами цилиндра 4 приобретают преимущественно вертикальные и взаимно противоположные направления. В каждом конкретном случае направление и скорость этих потоков зависит от угла наклона ребер 5, направления и скорости вращения тигля 1.

Наличие отверстий 6 в ребрах 5 еще более усложняет движение расплава в пространстве между стенками тигля 1 и цилиндра 4. Происходит это вследствие того, что микропотоки, возникающие при прохождении расплава через отверстия 6 в ребрах 5 встречают далее на своем пути поток, движущийся вертикально, и, взаимодействуя с ним образуют при этом локальные области расплава с высокой турбулентностью.

Применение данного устройства заставляет расплав совершать гораздо более сложное движение, состоящее из нескольких простых. Вследствие этого перемешивание расплава происходит более интенсивно, а выращиваемые при этом кристаллы получаются более однородными и совершенными.

Благодаря более сложному движению расплава увеличивается его концентрационная и температурная однородность как в целом по объему, так и непосредственно у фронта кристаллизации, что ведет к повышению однородности кристалла и уменьшению количества ростовых дефектов и связанных с ними ростовых напряжений.

Изменяя требуемым образом скорость потока расплава, движущегося непосредственно у фронта роста, можно управлять характером распределения по объему кристаллов как ростовых дефектов, так и легирующих примесей.

Предложенное устройство позволяло выращивать более однородные кристаллы, обладающие меньшей плотностью ростовых дефектов, управлять в процессе роста распределением примесей и дефектов по объему кристалла и тем самым получать кристаллы с заданными физическими свойствами.

Характерным типом ростовых дефектов для кристаллов германата свинца, выращенных из расплавов, являлась их оптическая неоднородность в виде полос, повторяющих форму фронта кристаллизации. Причиной появления слоевой неоднородности у кристаллов $\alpha\text{-Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ согласно [9] являются небольшие флуктуации температуры на фронте кристаллизации.

ВЫВОДЫ

Определены оптимальные условия для выращивания кристаллов германата свинца. Во избежание потерь PbO из расплава его температура не превышала 800°C . Скорость вытягивания составляла 3 мм/час, скорость вращения - 50 об/мин., температурный градиент – 80 $^\circ\text{C}/\text{см}$.

Исследованы факторы, приводящие к возникновению различных дефектов в выращиваемых кристаллах. Предложено устройство, позволяющее получать более однородные и совершенные кристаллы.

Список использованных источников

1. Сперанская, Е. И. Исследование состояний системы PbO-GeO_2 / Е. И. Сперанская // Журнал неорганической химии/ – 1960, Т. 5/ – №2. – С. 421-432.
2. Formation of Secondary Phases of $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ / R. Phillips [et. al.] // J. Amer. Ceram. Soc.-1965, Vol. 48, No.8. - P. 398-401.
3. Growth of Single Crystals in PbO-GeO_2 Binary System/ D. Gouju [et. al.] // Compt. Rend, 1968, Vol. 266 C. No.14. – P. 1063-1065.
4. Извозчиков, В. А. Фотопроводящие окислы свинца в электро-нике / В. А. Извозчиков, О. А. Тимофеев. – Ленинград : Энергия, Ленинградское отделение, 1979. – 142 с.
5. Тананаев, И. В. Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. – Москва : Химия, 1967. – 451 с.
6. Мясоедов, А. В. Выращивание кристаллов германата свинца / А. В. Мясоедов, А. А. Сушинская // Тезисы докладов XXXVII научно-технической конференции преподавателей и студентов. / УО ВГТУ, Витебск, 2004. – С.29-30.
7. Сушинская, А. А. Германат свинца. Исследование дефектов при выращивании кристаллов. А. А. Сушинская, А. В. Мясоедов // Тезисы докладов XXXIX научно-технической конференции преподавателей и студентов. / УО ВГТУ, Витебск, 2006. – С. 68-69.
8. Авторское свидетельство № 957594 СССР, МКИ В 25 J 15/00. Устройство для выращивания кристаллов из расплава / В. В. Михневич, Н. К. Толочко, А. В. Мясоедов, Л. И. Трофимович (СССР). – № 3239069/ -08 ; заявл. 17.12.80.
9. Панченко, Т. В. Выращивание и дефекты в кристаллах $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ / Т. В. Панченко [и др.] // Физика твердого тела, 1977/ – Т. 19, № 8. – С.1238-1244.

SUMMARY

Crystals of germanate lead have been grown by the fusion using the method of Czochralski. Factors leading to the appearance of different defects have been researched. The device which allows to get more homogeneous and perfect crystals has been offered.

УДК.628.16:665.6

МЕТОДОЛОГИЯ ПРИМЕНЕНИЯ СПОСОБОВ И ТЕХНИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ ЗАЩИТЫ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В.Е. Савенок

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение континентальных и океанических вод углеводородами является в настоящее время одним из основных видов загрязнения гидросферы современным цивилизованным обществом. Даже в минимальных количествах нефть смертельно опасна для водных обитателей.

В Республике Беларусь проблема охраны вод от загрязнения, несмотря на снижение сброса загрязняющих веществ и принимаемые меры по очистке сточных вод, остается острой. Нефтепродукты являются наиболее распространенными и опасными веществами, загрязняющими поверхностные воды Беларуси. Самыми масштабными загрязнениями рек нефтью и нефтепродуктами являются аварийные сбросы. Борьба с нефтяными загрязнениями окружающей среды (главным образом воды и почвы) сегодня является актуальной экологической задачей. В данной работе рассмотрена методология применения, разработанных нами способов и технических устройств, предназначенных для защиты водных объектов от аварийных разливов нефти.

1 МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Для использования разработанных способов и технических устройств, предназначенных для защиты водных объектов от аварийных разливов нефти, предлагается методика расчета, включающая в себя:

- расчет расстояния установки боновых заграждений;
- расчет количества вылившейся нефти;
- расчет отстойника (котлована);
- расчет сил и средств.

Расстояние от места попадания нефти в реку до места установки бонового заграждения может быть определено по формуле [1]:

$$L = \frac{3600 \cdot v \cdot t}{1000}, \text{ км}, \quad (1)$$

где v – скорость течения реки, м/с,

t – время с момента аварии до момента прибытия аварийно-восстановительной бригады (АВБ) и окончания установки бонового заграждения, мин.

Время t определяется как: $t = t_1 + t_2 + t_3 + t_4$, час,

где t_1 – время с момента аварии до поступления сигнала на аварийно-восстановительный пункт (АВП), час;

t_2 – время на сборы и подготовку аварийных бригад с момента поступления сигнала об аварии до момента выезда на трассу, час;

t_3 – время в пути аварийной бригады от АВП до места установки бонового заграждения, час;