

Д. т. н. **Т. П. Салихов**, к. т. н. **В. В. Кан** (✉), **Э. М. Уразаева**,  
к. т. н. **Т. В. Саватюгина**, **Г. М. Арушанов**, **С. Н. Кан**

Институт материаловедения НПО «Физика-Солнце» АН РУз,  
г. Ташкент, Республика Узбекистан

УДК 622.375:523.9-7

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА В СОЛНЕЧНЫХ ПЕЧАХ

Рассмотрена возможность получения мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната с использованием высокотемпературных процессов в солнечных печах. Выявлено влияние плотности теплового потока концентрированного излучения при обработке смеси оксидов иттрия и алюминия на фазовый состав полученного расплава. Оптимальная плотность потока излучения для получения образцов мелкокристаллического монофазного иттрий-алюминиевого граната составляет 8,4 МВт/м<sup>2</sup>.

**Ключевые слова:** иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ), моно- и поликристаллы, солнечные печи, фокальное пятно, плотность теплового потока.

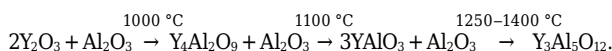
**М**атериалы на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) представляют научный и практический интерес, так как обладают набором ценных свойств: высоким коэффициентом преломления и оптически прозрачны в области 0,24–6 мкм. Кроме того, материал перспективен благодаря высокой температуре плавления, отсутствию полиморфных превращений, высоким твердости и термостойкости, хорошим электрофизическим свойствам (в 1,5 раза большим пробивным напряжением, чем у корунда) [1].

Исследованию оптических, магнитных и магнитооптических свойств монокристаллического ИАГ посвящено множество работ, и он хорошо изучен [2, 3]. Однако в последнее время отмечается рост интереса к поликристаллическому ИАГ, обусловленный новыми уникальными свойствами материалов на его основе. Так, в последнее десятилетие получен керамический поликристаллический ИАГ для лазерного материаловедения, который по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступает монокристаллам, а по некоторым превосходит их [4]. Мелкокристаллический ИАГ, легированный ионами редкоземельных и переходных металлов, является перспективным люминофором для низковольтных электровакуумных приборов [5]. Композиционный плавильный материал на основе системы  $Y_3Al_5O_{12}-Al_2O_3$  является материалом нового поколения с высокой окислительной стойкостью — до 1700 °С [6].

Основными этапами технологического процесса получения материалов на основе ИАГ являются:

- синтез ИАГ;
- использование синтезированного ИАГ в качестве шихты при выращивании монокристаллов ИАГ для лазерной и ювелирной техники;
- использование синтезированных порошков ИАГ для изготовления керамики с заданной микроструктурой и прочностью.

Понимание процессов получения ИАГ связано с рассмотрением фазовой диаграммы состояния  $Y_2O_3-Al_2O_3$ , которая характеризуется тремя химическими соединениями  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Y_4Al_2O_9$  и  $YAlO_3$ . Технологически сложно на стадии синтеза получить однофазный ИАГ без сопутствующих анизотропных фаз  $Y_4Al_2O_9$  и  $YAlO_3$ . Так как твердофазная реакция между оксидами носит гетерогенный характер и происходит за счет односторонней медленной диффузии  $Al_2O_3$  в  $Y_2O_3$ , первоначально образуются соединения, богатые оксидом иттрия [7]:



Необходимым условием образования структуры ИАГ является обеспечение доступа  $Al_2O_3$  к соединениям, содержащим  $Y_2O_3$ . Для протекания реакции необходима гомогенизация исходных оксидов до молекулярного уровня.

Получение ИАГ, обладающего фазовой чистотой, представляет сложную задачу, заключающуюся в подборе методов и параметров синтеза. Методы получения ИАГ разнообразны: твердофазный синтез [7, 8] из исходных оксидов, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [9], золь-гель методы [10], метод химического осаждения [11], метод вымораживания и др. Анализ показывает, что эти методы в основном применимы и освоены только



В. В. Кан

E-mail: valery-kan1957@yandex.ru

в лабораторных условиях, что связано с достаточной длительностью синтеза и загрязнением получаемого продукта. Один из путей преодоления трудностей синтеза ИАГ — применение нетрадиционных высокоэнергетических источников, таких как лазер, низкотемпературная плазма, солнечный нагрев, которые позволяют за короткие промежутки времени достигать высоких температур нагрева материала бесконтактным методом.

Взаимодействие  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  в расплаве исследовалось довольно широко, однако результаты, полученные разными авторами, неоднозначны. Так, в публикации [12] при синтезе гранатовой фазы из расплава получается монофазный продукт состава  $Y_3Al_5O_{12}$ , а по данным [13] фазовый состав закристаллизовавшегося образца меняется с температурой, а именно: перегрев или переохлаждение расплава приводит к распаду  $Y_3Al_5O_{12}$  на  $YAlO_3$  и  $\alpha-Al_2O_3$ . Неоднозначность результатов [12, 13] объясняется, по-видимому, существенными различиями в условиях проведения эксперимента: характером нагрева и охлаждения образцов, составом газовой среды в печах.

В настоящей работе предлагается синтез  $Y_3Al_5O_{12}$  из расплавленных концентрированным солнечным излучением  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$ . Метод позволяет полностью гомогенизировать систему исходных оксидов. Цель исследований — отработка технологии синтеза тугоплавких неметаллических оксидных материалов из расплава на примере ИАГ в фокусе высокотемпературных солнечных печей. В ходе экспериментальных исследований решали следующие задачи: получение монофазного ИАГ в условиях солнечного нагрева; исследование энергетических параметров зоны плавления солнечной установки; определение факторов, влияющих на синтез ИАГ из исходных оксидов; исследование структуры и свойств полученного плавленного поликристаллического ИАГ.

Синтез ИАГ проводили на установке, созданной на базе солнечной печи с вертикальной оптической осью СП-3 (рис. 1). Установка состоит из параболического концентратора 1, жалюзийного регулятора светового потока 2, гелиостата 3, координатного устройства с приспособлением для плавления и охлаждения образцов 4, а также для крепления измерителя теплового потока. Параболический концентратор диаметром 3 м имеет фокальное пятно диаметром 32 мм. Общая мощность концентрированного солнечного излучения в фокусе концентратора 3,1 кВт (при плотности прямой солнечной радиации  $800 \text{ Вт/м}^2$ ). Максимальная плотность теплового потока в центре фокального пятна  $12,2 \text{ МВт/м}^2$ . Плотность концентрированного солнечного излучения варьировалась регулятором теплового потока, а величина интегральной плотности теплового потока измерялась плоским проточным калориметром (ППК)

с водоохлаждаемой диафрагмой, диаметр отверстия которой соответствовал диаметру образца [14]. Образец устанавливался на водоохлаждаемую подложку, которая состоит из двух половинок и может раздвигаться, что позволяет при необходимости сбрасывать расплавленный образец в емкость с охлаждающей жидкостью.

Исходными материалами для изготовления опытных образцов служили оксид алюминия квалификации х. ч. и оксид иттрия марки ИТО-В. Оксиды смешивали в стехиометрическом соотношении и увлажняли водой. Из шихты готовили образцы в виде таблеток диаметром 10, 15 и 20 мм и массой соответственно 1,5, 3 и 5 г пресованием на ручном прессе при небольшом давлении. Состав образцов, мол. %:  $Al_2O_3$  62,5,  $Y_2O_3$  37,5. Влияние режимов плавки на кристаллизацию расплавов изучали на составе, соответствующем стехиометрическому составу гранатовой структуры. Исследовали влияние плотности теплового потока, выдержки в расплаве и способа охлаждения на фазовый состав образцов.

Синтез осуществлялся путем плавления образцов при различных технологических режимах. Нагрев образца в виде спрессованной таблетки проводился в два этапа: нагрев до плавления с одной стороны, затем образец переворачивался и нагревался до плавления с другой стороны. Параметры процесса (плотность потока и время выдержки) были одинаковы для каждого этапа термообработки (табл. 1).

Плавленные образцы исследовали методами рентгенофазового (РФА) и микроструктурного анализа. РФА выполняли на дифрактометре ДРОН-УМ1 (Cu  $K_\alpha$ -излучение) в интервале углов 20–80 град. Определены параметры элементар-

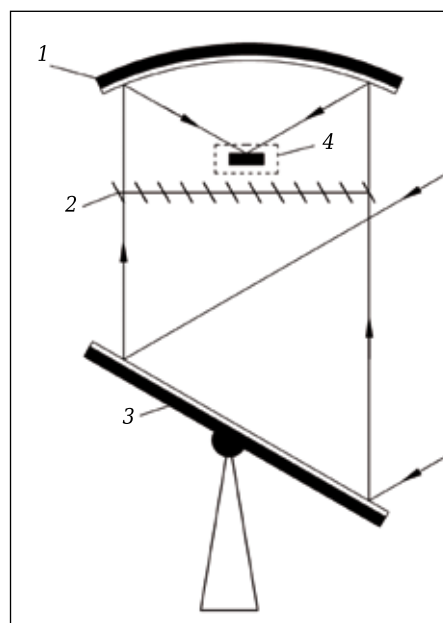


Рис. 1. Схема солнечной печи с вертикальной оптической осью

Таблица 1. Основные параметры режимов плавления образцов в солнечных печах

Образец	Диаметр образца, мм	Длительность*		Плотность теплового потока, МВт/м <sup>2</sup>	Режим охлаждения	Примечание
		нагрева до появления расплава, с	выдержки в расплаве, мин			
1	15	6–7	Без выдержки	6,7	На воздухе	Неправильная форма
2	15	6–7	» »	6,7	Закалка водой	То же
3	20	6–7	» »	4,0	На воздухе	Не проплавлено
4	10	4–5	» »	8,4	» »	Округлая капля
5	10	4–5	» »	8,4	Закалка водой	» »
6	10	4–5	10	8,4	На воздухе	» »

\* С каждой из двух сторон образца.

ной ячейки гранатовой фазы методом наименьших квадратов с погрешностью 0,0002–0,0005 нм. Для повышения чувствительности РФА была проведена съемка без β-фильтра и щелей Соллера, что позволило довести порог чувствительности по обнаружению примесных фаз до долей процента. Микроструктуру механически отполированных образцов изучали на микроскопе «Neophot-21» в отраженном свете.

Плавленные образцы подвергали помолу и изотермическому отжигу при 1200–1500 °С. Помол проводили в планетарной мельнице САНД-1 с отделением фракций мельче 2 мкм методом седиментации. Отжиг образцов при 1200–1300 °С проводили в печи с силитовыми нагревателями, при 1400–1500 °С — в газовой печи.

Интервал изменения значений плотности теплового потока излучения был выбран по результатам первого блока исследований синтеза ИАГ (см. табл. 1, образцы 1–3). Результаты РФА показаны на рис. 2. Образцы, полученные при плотности теплового потока 4,0–6,7 МВт/м<sup>2</sup>, многофазные (см. рис. 2, а), в них присутствуют Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и YAlO<sub>3</sub>. Таким образом, из результатов первого блока исследований следует, что в теплообменных процессах нагрева недостаточно подводимой энергии для синтеза гранатовой структуры во всем объеме образца.

Второй блок исследований проводили при плотности теплового потока излучения выше 8,4 МВт/м<sup>2</sup>. Фазовая чистота ИАГ определялась оптимальной плотностью концентрированного солнечного излучения 8,4 МВт/м<sup>2</sup> (см. рис. 2, б). Остальные параметры эксперимента — выдержка в расплаве и способ охлаждения не нарушали монофазности гранатовой структуры, которая представляла собой кубическую сингонию с параметром элементарной ячейки  $a = 1,2000$  нм. Данные микроструктурного анализа образцов второго блока исследований подтвердили результаты РФА и показали структуру только с изометричными зернами. Плотность плавленных поликристаллических монофазных гранул опре-

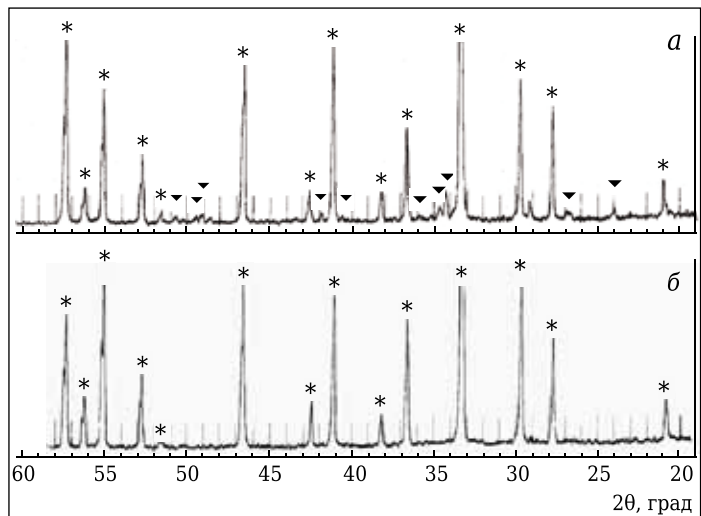


Рис. 2. Дифрактограмма образцов, полученных плавлением оксидов алюминия и иттрия: а — образец 1 (см. табл. 1), плотность теплового потока 6,7 МВт/м<sup>2</sup>; б — образец 4 (см. табл. 1), плотность теплового потока 8,4 МВт/м<sup>2</sup>; \* — Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>; ▼ — YAlO<sub>3</sub>

деляли пикнометрическим способом. Она составила 4 и 4,15 г/см<sup>3</sup> у образцов 5 и 4 соответственно (см. табл. 1).

Высокотемпературный многочасовой обжиг закристаллизованных после плавления гранул не обнаружил распада ИАГ при 1200–1500 °С, что позволяет использовать их в качестве исходного материала в керамической технологии. Были проведены лабораторно-технологические исследования по их помолу и высокотемпературному отжигу. Гранулы после сплавления подвергали помолу в планетарной мельнице с корундовой футеровкой и корундовыми шарами с последующей седиментацией фракции мельче 2 мкм. Халцедоновые ступки и помольные шары вносят большие загрязнения в материал в виде диоксида кремния, который при дальнейшем отжиге реагирует с гранатом с образованием примесных фаз, заметно ухудшающих огнеупорные свойства материала. Закалка расплава водой значительно ускоряет процесс помола, не влияя при этом на конечный размер зерна молотого материала.

Керамические образцы на основе синтезированного ИАГ формовали одноосным прессованием, используя в качестве связки поливиниловый спирт. Спекание проводили на воздухе в

Таблица 2. Характеристика керамических образцов

Температура обжига, °С	Линейная усадка, %		Объемная усадка, %	Водопоглощение, %	Пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>
	по высоте	по диаметру				
1250	1,84	1,99	5,70	16,58	42,55	2,56
1300	4,54	2,01	8,68	15,45	39,70	2,57
1400	9,38	10,26	27,02	7,21	26,00	3,61
1500	13,60	14,90	37,43	0,03	0,14	4,14

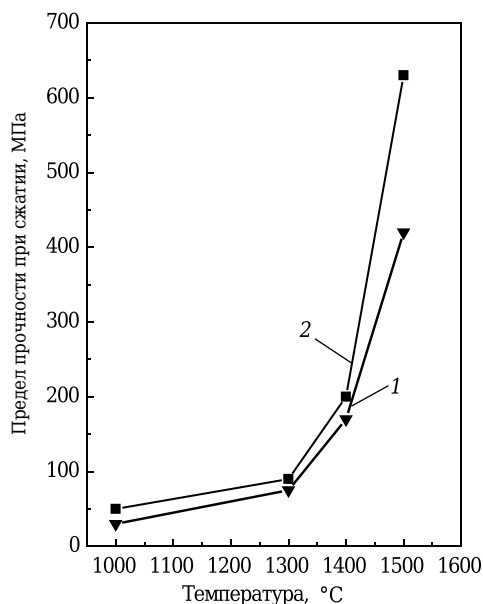


Рис. 3. Изменение предела прочности при сжатии в зависимости от температуры обжига керамических образцов на основе монофазного ИАГ, синтезированного в расплаве состава: 1 — 100 %  $Y_3Al_5O_{12}$ ; 2 — 100 %  $Y_3Al_5O_{12}$  + 0,1 %  $ZrO_2$

печах с силитовыми нагревателями от 1000 до 1500 °С. Характеристика образцов представлена в табл. 2. Размер зерен керамики составил 10–20 мкм. Термостойкость образцов 20 теплосмен (1300 °С – вода). Температурная зависимость механической прочности спеченных керамических образцов показана на рис. 3. Активное спекание порошков происходит в интервале 1400–1500 °С. Особенности структуры образцов — отсутствие рекристаллизации при обжиге на воздухе до 1500 °С. Керамический материал обладает высокой устойчивостью к циклическим температурным нагрузкам, т. е. имеет повышенную термостойкость.

Следует отметить, что керамика с указанными физико-механическими свойствами получена из порошков, имеющих сравнительно малую удельную поверхность. Резервы улучшения свойств керамики на основе плавящихся порошков связаны с техникой диспергирования расплавов при синтезе ИАГ.

**Библиографический список**

1. **Лукин, Е. С.** Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой структурой / *Е. С. Лукин* // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 9. — С. 13–18.

2. **Арсеньев, П. А.** Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I–III групп / *П. А. Арсеньев, Л. М. Ковба, Х. С. Багдасаров* [и др.]. — М.: Наука, 1983. — С. 165.

3. **Каминский, А. А.** Лазерные кристаллы / *А. А. Каминский*. — М.: Наука, 1975. — 256 с.

4. **Ikesue, A.** Fabrication and optical of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state laser / *A. Ikesue* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1995. — Vol. 78, № 4. — P. 1033.

5. **Урецкая, О. В.** Синтез наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевого граната, легированного ионами церия термохимическим методом с различными восстановителями / *О. В. Урецкая, Н. Е. Дробышевская, Е. Н. Подденежный, А. О. Добродей* // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. — 2013. — № 3. — С. 50–57.

6. New ceramics retain strength at high temperatures // *Atoms Jap.* — 1997. — Vol. 41, № 12. — P. 20. (Огнеупоры и техническая керамика. — 1998. — № 5. — С. 39).

7. **Нейман, А. Я.** Условия и макромеханизм твердофазного синтеза алюминитов иттрия / *А. Я. Нейман, Е. В. Ткаченко, Л. А. Квичко, Л. А. Коток* // Журнал неорганической химии. — 1980. — Т. 25, № 9. — С. 2340–2345.

8. **Guo, X.** Formation of yttrium aluminum perovskite and yttrium aluminum garnet by mechanical solid-state reaction / *X. Guo, K. Sakurai* // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2000. — Vol. 39, Pt. 1, № 3. — P. 1230–1234.

9. **Shea, L. E.** Synthesis of red-emitting small particle size luminescent oxides using on optimized combustion / *L. E. Shea, J. McKittrik, O. A. Lopez* // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79, № 12. — P. 3257–3265.

10. **Nassar, E. J.** Nonhydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG / *E. J. Nassar* // *J. Mater. Sci.* — 2007. — Vol. 42, № 7. — P. 2244–2249.

11. **Глушкова, В. Б.** Синтез алюмоиттриевого граната РЗЭ и иттрия при совместном осаждении гидроксидов / *В. Б. Глушкова, С. Ю. Зиновьев* // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. — 1986. — Т. 22, № 7. — С. 1219–1222.

12. **Бондарь, И. А.** Редкие металлы и сплавы: Тр. ИМЕТ им. А. А. Байкова / *И. А. Бондарь, Л. Н. Королева*. — М., 1983. — С. 81–85.

13. **Галахов, Ф. Я.** Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: справочник. Вып.5. Двойные системы. Ч. 1 / *Ф. Я. Галахов* (отв. ред.). — Л.: Наука, 1985. — С. 135.

14. **Мавашев, Ю. З.** Установка радиационного нагрева / *Ю. З. Мавашев, Г. М. Арушанов* // Гелиотехника. — 1993. — № 6. — С. 37–39. ■

Получено 24.01.17

© Т. П. Салихов, В. В. Кан, Э. М. Уразаева, Т. В. Саватюгина, Г. М. Арушанов, С. Н. Кан, 2017 г.