

К. Т. Н. Ю. Г. Трифонов¹, К. Х. Н. Г. А. Досовицкий¹, Д. Е. Кузнецова¹,
К. Т. Н. В. П. Тарасовский^{2,3} (✉)

¹ ФГУП «ИРЕА», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «МАМИ», Москва, Россия

³ ЗАО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 661.864.1:66.042.21

ТИГЛИ ИЗ АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ РАБОТЫ С ВЫСОКОЧИСТЫМИ ПОРОШКАМИ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ

Методом шликерного литья получены высокоплотные керамические тигли из алюмоиттриевого граната, легированного церием. При термообработке в тиглях порошков одноименного материала при температуре до 1600 °С загрязнения его материалом тигля не происходит. Представлена лабораторная технология изготовления тиглей.

Ключевые слова: керамика, алюмоиттриевый гранат, порошок, шликерное литье, тигли.

ВВЕДЕНИЕ

При термической обработке высокочистых химических веществ в тиглях, химический состав которых отличен от химического состава термообрабатываемого материала, существует опасность загрязнения этих веществ в результате их взаимодействия с материалом тигля. Одним из стандартных вариантов решения этой проблемы является использование тиглей из того же материала, что и обрабатываемый образец.

Нами проведена разработка технологии тиглей для термообработки порошков алюмоиттриевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG). Этот материал является распространенной матрицей для получения люминесцентных материалов. Алюмоиттриевый гранат, активированный церием (YAG:Ce), служит основой наиболее распространенных люминофоров для получения белого света в твердотельных источниках освещения [1–3], а также является распространенным сцинтиллятором [4]. YAG, легированный Nd, используется для изготовления рабочих сред твердотельных лазеров [5]. Наиболее широко применяемые методы получения порошков алюмоиттриевого граната в качестве одной из стадий получения включают термообработку при высоких температурах смеси оксидов, смешанных гидроксидов или карбонатов или других соединений Y и Al. Для этой цели, как правило, применяют тигли из оксида алюминия. Материал таких тиглей может загрязнять продукт термообработки. Это

особенно нежелательно при получении в ходе лабораторных исследований небольших образцов, для которых велико соотношение площади контакта с тиглем. В связи с отсутствием у производителей тиглей требуемых изделий была предпринята попытка самостоятельного изготовления требуемых изделий из материалов, которые не будут загрязнять прокаливаемый материал посторонними примесями.

Для изготовления тонкостенных изделий сложной конфигурации из керамики широко используется технология шликерного литья в гипсовые формы. Достоинство этого способа — возможность его реализации в обычной химической лаборатории. Для получения изделия с требуемыми характеристиками необходима оптимизация свойств шликера. Прежде всего следует повысить его текучесть и устойчивость к расслаиванию. Для регулирования литейных характеристик шликера нами использованы регуляторы pH, не загрязняющие его посторонними примесями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок YAG, легированный Ce, получали методом совместного осаждения из азотнокислых растворов с использованием в качестве осадителя NH_4HCO_3 . Полученный осадок прокаливали при 1000 °С в течение 2 ч. В качестве сырья использовали оксид иттрия чистотой 99,99 % и нитраты алюминия и церия квалификации ч. д. а. Более подробно методика получения порошка YAG:Ce приведена в работе [6]. Прокаленный порошок загружали в количестве 100 г в барабан шаровой мельницы, футерованный корундовой плиткой, с шарами из плотно спеченного оксида алюминия (масса шаров 450 г), добавляли также



В. П. Тарасовский
E-mail: tarasvp@mail.ru

100–200 мл особо чистой воды. Помол проводили в течение 8–50 ч при частоте вращения барабана 120 об/мин. После помола шликер переливали в емкость из полиэтилена. Водородный показатель pH шликера регулировали, добавляя азотную кислоту или водный раствор аммиака.

Формы для литья изготавливали из гипса двух марок: медицинского марки ГВВС-16 и строительного марки Г5. Толщина стенки гипсовых форм 3–4 см. Модель тигля вытачивали из застывшей заготовки эпоксидной смолы. После изготовления формы сушили в течение 1 сут на воздухе, а затем при температуре не выше 60 °С в сушильном шкафу. Для изготовления заготовок тиглей шликер заливали в форму и через 10–15 мин после набора определенной толщины стенки тигля оставшийся шликер сливали. Использовали шликер влажностью 50–70 мас. %. Скорость набора массы 0,04–0,05 г/см². Заготовки извлекали из форм через 30–60 мин после подсушки их на воздухе. После этого тигли сушили 12 ч на воздухе при комнатной температуре, а затем в сушильном шкафу последовательно при 50 и 100 °С.

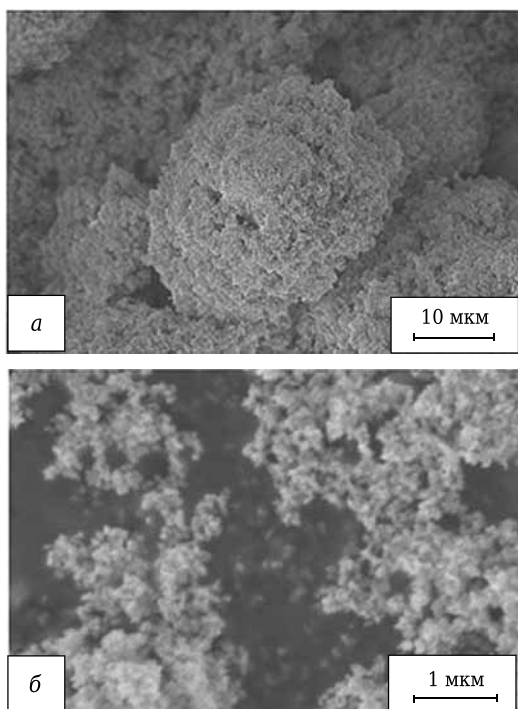


Рис. 1. Микроструктура порошка YAG:Ce (а, б) после термообработки при 1000 °С с выдержкой 2 ч

Характеристические размеры частиц порошка YAG:Ce после помола, мкм

Время помола, ч	Характеристический размер		
	d_{10}	d_{50}	d_{90}
0	3,61	19,34	61,45
8	0,93	3,51	15,71
20	0,19	1,45	3,97
50	0,14	0,79	2,28

Спекание тиглей проводили в камерной высокотемпературной печи (нагреватели из хрома-лантана) в воздушной атмосфере при 1600 °С с выдержкой в течение 2 ч. Скорость подъема температуры 350 °С/ч. После выдержки печь выключали, и тигли остывали вместе с печью.

Микроструктуру порошков и керамики исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе марки SU 1510 фирмы «Hitachi». Распределение частиц порошка по размерам определяли методом лазерной дифракции на приборе марки «Mastersizer 2000» фирмы «Malvern».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошок YAG:Ce после синтеза состоял из первичных частиц размером около 50 нм, собранных в агломераты размерами 1–100 мкм (рис. 1, а, б). Средний медианный размер агломератов синтезированного порошка по данным лазерной дифракции около 20 мкм. Помол порошка в шаровой мельнице приводил к разрушению агломератов (рис. 2, таблица) и при этом не влиял на размер первичных частиц.

Шликер, полученный путем помола в шаровой мельнице порошка алюмоиттриевого граната в воде, имел pH в интервале 10,4–10,8. Тигли из этого шликера растрескивались при сушке. Повышение pH шликера добавлением в него водного раствора аммиака приводило к резкому повышению его вязкости и потере литейных свойств. В интервале pH = 6–8 шликер был седиментационно неустойчивой системой. При pH = 3,5 и ниже наблюдалось резкое увеличение вязкости и загустевание шликера. Оптимальными литейными свойствами (минимальной вязкостью и максимальной скоростью набора массы) обладал шликер с pH в интервале 4,0–4,5. Шликер с таким pH проявлял тиксотропный характер, поэтому перед заливкой в форму его интенсивно перемешивали в лопастной мешалке.

Кажущаяся плотность полученных отливок от 1,10 до 1,15 г/см³, что составляет примерно 25 % от теоретической плотности алюмоиттриевого

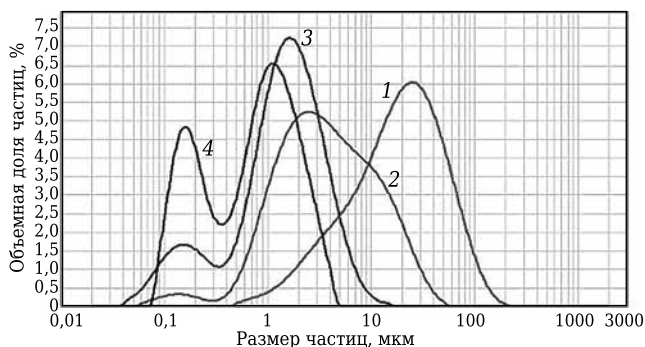


Рис. 2. Распределение частиц порошка YAG:Ce по размерам до (1) и после помола в течение, ч: 2 — 8; 3 — 20; 4 — 50

граната ($4,55 \text{ г/см}^3$). Этим объясняется достаточно высокая величина усадки тиглей (30–35 %). Кажущаяся плотность спеченных тиглей $4,20\text{--}4,25 \text{ г/см}^3$ (93 % от теоретической).

Микроструктура (со скола) отливки, показанная на рис. 3, а, образована из хорошо различимых первичных частиц порошка YAG:Ce. Видно, что микроструктуры отливок из шликеров с различными характеристиками идентичны. На изображении скола отливки, полученном при меньшем увеличении, можно различить неровности, вызванные, по-видимому, упаковкой агломератов частиц (рис. 3, б). При этом сколы отливок из шликеров, изготовленных после более длительного измельчения, выглядят более ровными (рис. 3, в, г), что, по-видимому, связано с наличием значительной объемной доли фракции агломератов с субмикронными размерами, что обеспечивает более равномерную упаковку частиц.

На рис. 4 изображена микроструктура образцов керамики из шликеров, полученных с различной продолжительностью помола и разными pH. Микроструктуры образцов, полученных из шликеров с pH 10,5 и 4,5, идентичны. В то же время увеличение продолжительности помола приводит к более высокой степени срастания зерен в спеченной керамике (рис. 4, г, д). Измельчение порошка шарами из агата (вместо использованных для всех остальных образцов шаров из оксида алюминия) приводит к более плотной микроструктуре (рис. 4, е). Это связано, по

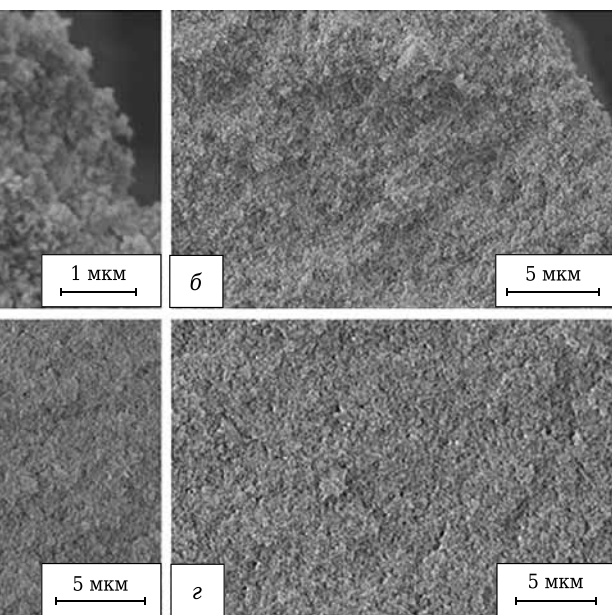


Рис. 3. Микроструктура сколов образцов из порошка YAG:Ce (после формования и сушки): а, б — помол 20 ч, pH = 10,5; в — помол 50 ч, pH = 10,5; г — помол 50 ч, pH = 4,5

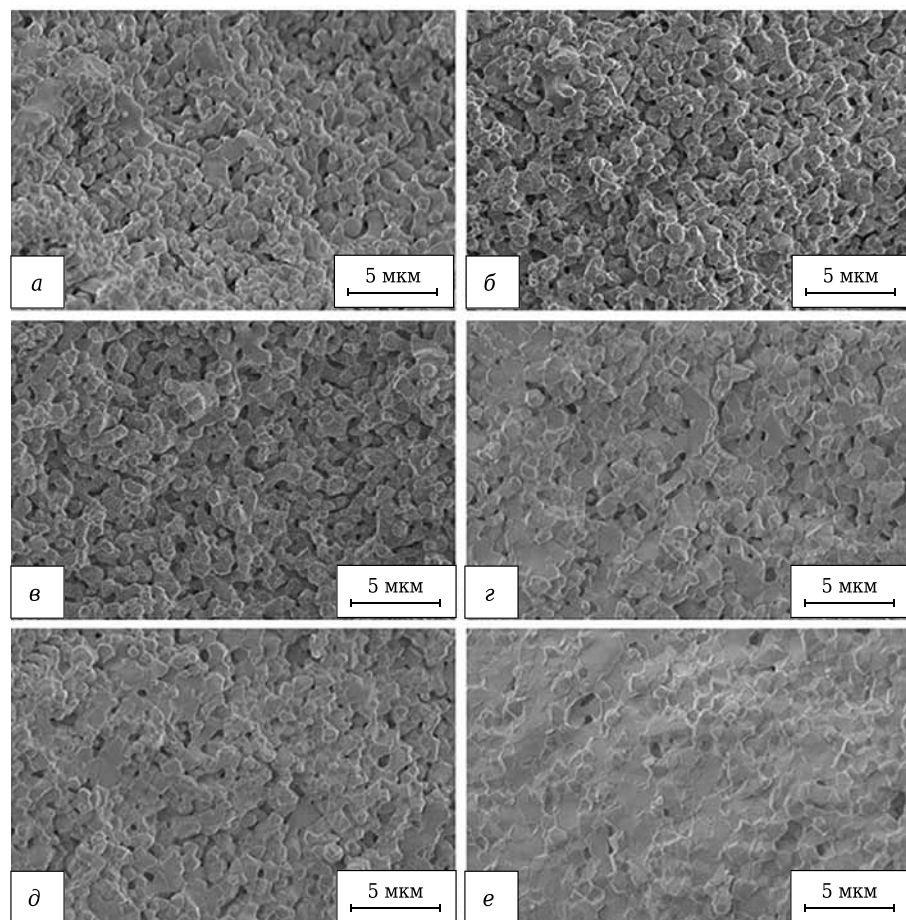


Рис. 4. Микроструктура образцов керамики YAG:Ce (со скола), полученной шликерным литьем, после обжига. Помол шликера 8 (а), 20 (б, в) и 50 ч (г–е), pH шликера 10,5 (а, б, г) и 4,5 (в, д, е); е — помол проводили агатовыми шарами. $\times 5000$

всей видимости, с привнесением в процессе помола в систему примеси диоксида кремния, которая

выступает в роли спекающей добавки. Такой же эффект вызывает добавка коллоидного раствора диоксида кремния (0,5 мас. % SiO_2 по отношению к массе порошка $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$).

На наружной поверхности тиглей, которые были отлиты в формы из строительного гипса, имелись вкрапления, являющиеся, вероятно, материалом гипсовой формы (рис. 5, а). Поверхность тиглей, отлитых в формы из медицинского гипса, таких вкраплений не содержала (рис. 5, б). После термообработки тиглей при 1600 °С в течение 2 ч заметной диффузии загрязнений сквозь стенку тигля на его внутреннюю поверхность не наблюдалось.

На рис. 6 можно видеть внутреннюю поверхность тиглей после термообработки в них порошка $\text{YAG}:\text{Ce}$ при 1600 °С в течение 2 ч. Эксперимент проводили в корундовых тиглях двух независимых производителей (рис. 6, а, б) и в тиглях из алюмоиттриевого граната, полученных в ходе проведения данной работы (рис. 6, в, г). На дне корундовых тиглей при термообработке порошка $\text{YAG}:\text{Ce}$ образуется спек. При этом люминесцентные характеристики порошка алюмоиттриевого граната в непосредственной близости от этого спека оказываются заметно сниженными. Подобного эффекта не наблюдается в тиглях из алюмоиттриевого граната как без спекающих добавок, так и с добавкой SiO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана лабораторная технология получения тиглей из алюмоиттриевого граната методом шликерного литья в гипсовые формы. По разработанной технологии изготовлены тигли из алюмоиттриевого граната. Проведенные исследования подтвердили отсутствие взаимодействия материала тигля с материалом порошка вплоть до 1600 °С.

Авторы благодарят центры коллективного пользования ФГУП «ИРЕА» и ФГБОУ ВПО «МАМИ» за возможность использования их оборудования при выполнении данной работы.

Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки РФ в рамках Соглашения о предоставле-

Библиографический список

1. **Schlotter, P.** Luminescence conversion of blue light emitting diodes / P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider // Applied Physics A: Materials. — 1997. — A 64 (4). — P. 417–418.
2. **Baur, J.** White light emitting diodes / J. Baur, P. Schlotter, J. Schneider // Festkörperprobleme, Advances in Solid State Physics. — 1998. — № 37. — P. 67–78.
3. **Justel, Th.** Luminescent materials for phosphor-converted LEDs / Th. Justel ; ed. by C. R. Ronda // Luminescence, From Theory to Applications. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag, 2008. — 277 p.
4. **Zych, E.** Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramicscintillator materials / E. Zych, C. Brecher,

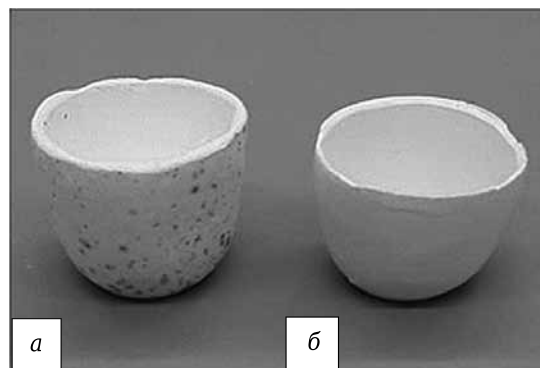


Рис. 5. Тигли, полученные шликерным литьем в формы из строительного (а) и медицинского гипса (б)

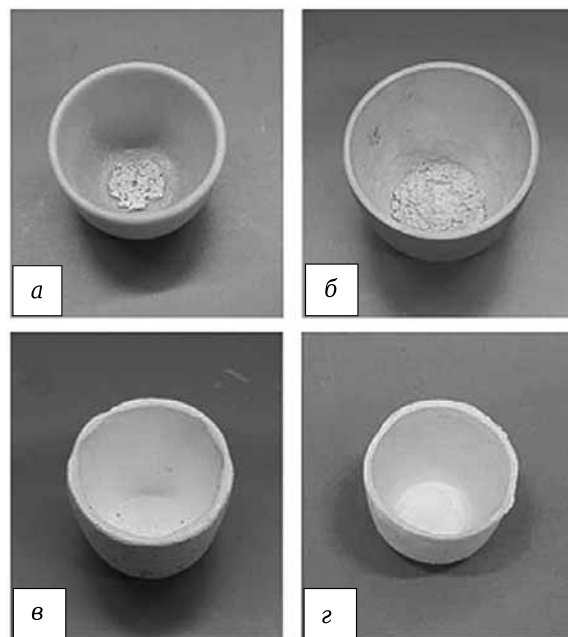


Рис. 6. Внутренняя поверхность тиглей после термообработки в них порошка $\text{YAG}:\text{Ce}$ при 1600 °С: а, б — тигли из оксида алюминия; в, г — тигли из алюмоиттриевого граната

нии субсидии № 14.576.21.0006 от 17 июня 2014 г. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57614X0006).

A. J. Wojtowicz, H. Lingertat // J. Luminescence. — 1997. — № 75. — P. 193–203.

5. **Ikesue, A.** Ceramic laser materials / A. Ikesue, Y. L. Aung // Nature Photonics. — 2008. — № 2. — P. 721–727.

6. **Трифонов, Ю. Г.** Получение люминесцентной керамики из алюмоиттриевого граната, легированного церием / Ю. Г. Трифонов, Д. Е. Кузнецова, Г. А. Досовицкий [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 52–57. ■

Получено 11.11.15

© Ю. Г. Трифонов, Г. А. Досовицкий, Д. Е. Кузнецова, В. П. Тарасовский, 2016 г.