

Научная статья
УДК 541.45:666.151
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.003

ПОЛУЧЕНИЕ ОРТОСИЛИКАТА ИТТРИЯ МИКРОВОЛНОВЫМ МЕТОДОМ

Володя Вазгенович Баграмян¹, Николай Бабкенович Князян², Татевик Васаковна Григорян³, Алхас Агабековна Казарян⁴, Венера Рафиковна Арутюнян⁵, Аида Мартиновна Асланян⁶, Лида Камоевна Кочарян⁷, Татьяна Сергеевна Азатян⁸, Анаит Александровна Саргсян⁹
^{1–9}Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН Республики Армения, г. Ереван
Автор, ответственный за переписку: Володя Вазгенович Баграмян, v_bagramyan@mail.ru

Аннотация

Разработан микроволновый метод синтеза ортосиликата иттрия. Определены характеристики синтезированного продукта. На основе физико-химических исследований установлено, что микроволновый синтез ортосиликата иттрия из водорастворимых солей исходных компонентов способствует образованию нанодисперсного порошка ортосиликата иттрия. При температуре 1000 °С получается кристаллическая фаза ортосиликата иттрия состава $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$.

Ключевые слова:

микроволновая обработка, ортосиликат иттрия, кристаллические фазы, высокотемпературные покрытия

Для цитирования:

Получение ортосиликата иттрия микроволновым методом / В. В. Баграмян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 3. С. 21–26. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.003.

Original article

SYNTHESIS OF YTTRIUM ORTHOSILICATE BY MICROWAVE METHOD

Volodya V. Baghrmian¹, Nikolaj B. Knyazyan², Tatevik V. Grigoryan³, Alxas A. Khazaryan⁴, Venera R. Arutyunyan⁵, Aida M. Aslanyan⁶, Lida K. Kocharyan⁷, Tatyana S. Azatyan⁸, Anahit A. Sargsyan⁹
^{1–9}M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of the Republic of Armenia, Yerevan
Corresponding author: Volodya Vazgen Baghrmian, v_bagramyan@mail.ru

Abstract

A microwave method for the synthesis of yttrium orthosilicate has been developed. The characteristics of the synthesized product are determined. On the basis of physical and chemical studies, it has been established that the microwave synthesis of yttrium orthosilicate from water-soluble salts of the initial components promotes the formation of nanodispersed powder of yttrium orthosilicate. At a temperature of 1000 °C, crystalline phases of yttrium orthosilicate of the composition $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$ is obtained.

Keywords:

microwave treatment, yttrium orthosilicate, crystalline phases, high temperature coatings

For citation:

Synthesis of yttrium orthosilicate by microwave method / V. V. Baghrmian [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 3. P. 21–26. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.3.003.

В настоящее время без новых материалов невозможно развитие многих отраслей промышленности — авиационной, электроэнергетики, машино- и приборостроения, строительства, медицины, электроники и др. В частности, композиционные материалы на основе карбида кремния, армированные углеродными волокнами, отличаются высокими прочностными характеристиками, жаропрочностью, легким весом, что позволяет использовать их в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов [1–4]. Однако существенным недостатком при эксплуатации композитов на основе C/SiC в окислительной среде является выгорание углерода уже при температурах выше 400 °С. Возможным способом решения этой проблемы является разработка составов защитных высокотемпературных покрытий и новых керамоматричных материалов на основе силикатов иттрия.

Материалы на основе силикатов иттрия обладают высокой жаропрочностью, повышенной износостойкостью, низкой плотностью и механической прочностью, что позволяет использовать их

в авиации и космической технике в качестве высокотемпературных конструкционных материалов, для изготовления элементов газовых турбин, дизельных двигателей, теплообменников, в триботехнике, в медицине и др. [5–10]. Получение таких материалов по традиционной технологии твердофазового спекания осуществляется при температурах выше 1500–1600 °С и требует значительных энергетических затрат. В связи с этим в последнее время возрастает интерес к новым методам получения материалов с целью снижения энергетических затрат и оптимизации технологических процессов. Перспективным методом является микроволновая (МВ) химия, которая открывает новые возможности в технологии синтеза [11–12]. Микроволновая обработка эффективный способ получения неорганических материалов благодаря равномерному и быстрому нагреву реакционной смеси по всему объему, контролю за временем процесса, а также условиям высокой чистоты процесса.

Цель работы — разработка микроволнового метода получения ортосиликата иттрия высокой дисперсностью.

Экспериментальная часть

Для синтеза ортосиликата иттрия использованы растворы $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марки «хч» и силиката натрия, полученного гидротермально-микроволновым методом [13]. Синтез ортосиликата иттрия ($2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$) осуществляли в МВ печи CE1073AR (частота микроволн — 2,45 ГГц, выходная мощность — 600 Вт) в открытой колбе из пирексового стекла, снабженной обратным холодильником и мешалкой.

Колбу объемом 1 л загружали исходными растворами — 200 мл нитрата иттрия (0,5 моль/л) и 300 мл силиката натрия (0,5 моль/л), температура реакции — 95–100 °С, время — 30 мин. Исходные вещества взяты в молярных соотношениях 2:3 с целью получения соединения состава $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$. Полученный осадок — ортосиликат иттрия — отфильтровывали и многократно промывали дистиллированной водой (70–80 °С) для удаления ионов Na^+ и NO_3^- и сушили при 115–120 °С. Для получения кристаллической фазы ортосиликата иттрия проводили термообработку образцов в электрической печи марки LHT 08/17 фирмы Nabertherm при температурах 800, 1000 и 1300 °С в течение 2 ч. Состав исходных и конечных продуктов определяли физико-химическими методами анализа (весовым, спектроскопическим, фотоколориметрическим, пламенно-фотометрическим). Рентгенофазовый анализ проводили порошковым методом на дифрактометре URD 63, $CuK\alpha$ -излучение, дифференциально-термический и термогравиметрический анализы — на приборе «Дериватограф» Q 1500. ИК-спектры образцов в области 400–4000 cm^{-1} получены на Фурье ИК-спектрометре Cary 630.

Результаты и обсуждение

Микроволновым методом из растворов нитрата иттрия и силиката натрия синтезирован ортосиликат иттрия. Он представляет собой белый, тонкодисперсный порошок. Химический анализ показал, что состав полученного вещества соответствует эмпирической формуле $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$, влажность — 75–80 %, а после сушки — до 5 %. Рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализы показали, что синтезировано мелкодисперсное аморфное химическое соединение — ортосиликат иттрия. ИК-спектры синтезированных образцов представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных кривых (рис. 1), наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 965, 916, 915 и 911 cm^{-1} , которые смещены от полос валентных колебаний связей Si-O-Si, которые в спектрах диоксида кремния поглощают в области 1000–1200 cm^{-1} с максимумом 1100 cm^{-1} . Смещение основной полосы поглощения связи Si-O-Si в низкочастотную область, свидетельствующее об искажении тетраэдров SiO_4 , обусловлено воздействием ионов Y на тетраэдр SiO_4 вследствие образования Y-O-Si связей. Полосы поглощения в области 420–450 cm^{-1} относят к деформационным колебаниям связей Si-O, а в области 442–506 cm^{-1} — к валентным колебаниям связей Y-O-Si. При термообработке с повышением температуры наблюдается уменьшение энергии связей Si-O-Si, о чем свидетельствует смещение полос поглощения от 965 до 911, 845 и 878 cm^{-1} , а частота валентных колебаний связи Y-O увеличивается от 442 до 506 cm^{-1} . Термообработка образцов при 1000 и 1300 °С вследствие образования кристаллической структуры приводит к уменьшению энергии связей Y-O-Si-

и сужению полос поглощения в спектрах (рис. 1, кривые 3 и 4). Исчезает также широкая полоса поглощения ОН-групп воды в области $3500\text{--}3000$ и 1618 см^{-1} , присутствующей в спектре синтезированного гидросиликата иттрия (рис. 1, кривая 1).

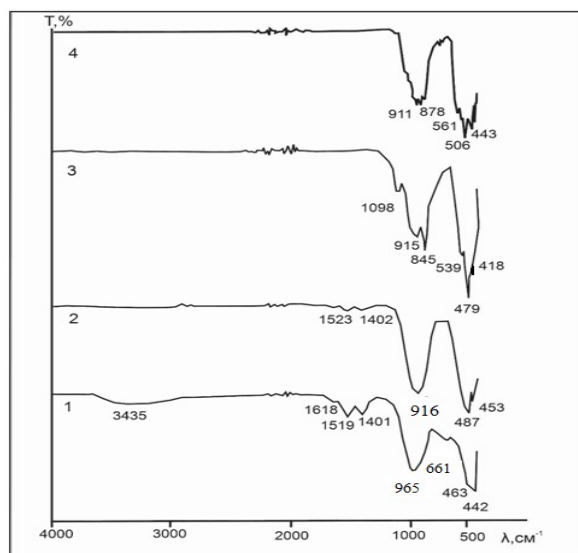


Рис. 1. ИК-спектры высушенных и термообработанных образцов $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$: 1 — $120\text{ }^{\circ}C$; 2 — $800\text{ }^{\circ}C$; 3 — $1000\text{ }^{\circ}C$; 4 — $1300\text{ }^{\circ}C$

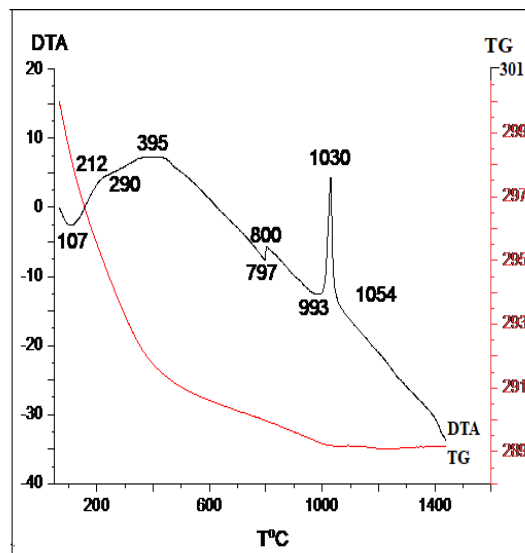


Рис. 2. Термограмма образцов $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$

Термогравиметрический анализ показал образование кристаллической фазы при $1030\text{ }^{\circ}C$ (рис. 2), а экзотермический эффект при $800\text{ }^{\circ}C$, по всей вероятности, обусловлен перестройкой структуры вследствие удаления гидроксильной воды (или ОН-групп). Картину перестройки структуры аморфного ортосиликата с образованием мелких кристаллических частиц показывает рентгенограмма термообработанного при $800\text{ }^{\circ}C$ образца — наличие интенсивной широкой полосы (рис. 3, кривая 1). Удаление связанной воды наблюдается вплоть до $1000\text{ }^{\circ}C$. Отсутствие ОН-групп в кристаллической фазе ортосиликата иттрия видно на ИК-спектрах (рис. 1, кривые 2, 3, 4). Общее изменение массы образца составляет $3,7\%$ — при нагреве от комнатной температуры до $1400\text{ }^{\circ}C$ и $0,7\%$ — при нагреве от 790 до $1000\text{ }^{\circ}C$. Образование кристаллической фазы гексагональной структуры ортосиликата иттрия при температуре $1000\text{ }^{\circ}C$ подтверждает рентгенофазовый анализ (рис. 3). Из рентгенограмм по уравнению Шеррера рассчитан средний диаметр D_c кристаллических частиц, он находится в пределах $180\text{--}250\text{ нм}$.

$$D_c = K\lambda/\beta \cos \theta,$$

где K — безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера); λ — длина волны рентгеновского излучения ($CuK\alpha$ — $0,154\text{ нм}$); β — ширина рефлекса на полувысоте (в радианах и единицах 2θ); θ — угол дифракции (брегговский угол). Коэффициент K зависит от формы частиц: для сферических частиц K обычно принимают равным $0,9$.

Таким образом, микроволновым методом в жидкой фазе синтезирован аморфный гидросиликат иттрия состава $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot nH_2O$. Продукт после сушки при температуре $110\text{--}120\text{ }^{\circ}C$ представляет собой мелкий аморфный белый порошок, при $800\text{ }^{\circ}C$ появляются зародыши кристаллической фазы, которые при $1000\text{ }^{\circ}C$ переходят в гексагональный ортосиликат иттрия $Y_4(SiO_4)_3$ (рис. 3). Согласно известным данным [7, 8], кристаллическая фаза ортосиликата иттрия стабильна при температурах выше $1600\text{ }^{\circ}C$, однако наши исследования [13–17] еще раз показали, что гидротермально микроволновый синтез способствует образованию кристаллических фаз при более низких температурах, чем в условиях твердофазного синтеза и традиционного нагрева. По всей вероятности, это обусловлено

нетермическим воздействием микроволн на реагирующие вещества — взаимодействием электромагнитного поля микроволн и ионов. Таким образом, микроволновый синтез — эффективный метод получения неорганических материалов благодаря сокращению времени и снижения температуры синтеза и кристаллизации.

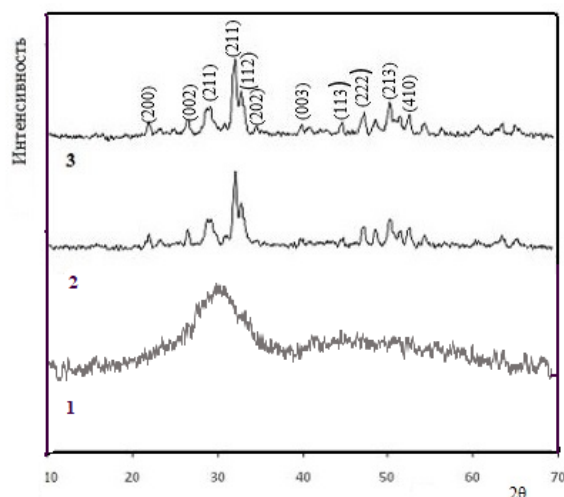


Рис. 3. Рентгенограммы термообработанных образцов $2Y_2O_3 \cdot 3SiO_2$: 1 — 800 °C; 2 — 1000 °C; 3 — 1300 °C

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения в рамках научного проекта 21T-1D146.

Список источников

1. Oxidation Protection of Ceramic Composites with Carbon Fibre Reinforcement / M. E. Westwood [et al.] // J. Mater. Sci. 1996. Vol. 31. P. 1389–1397. <https://doi.org/10.1007/BF00357844>.
2. Warriar K. G., Kumar G. M., Anantha kumar S. Densification and Mechanical Properties of Mullite-SiC Nanocomposites Synthesized Through Sol-gel Coated Precursors // Bull. Mater. Sci. 2001. Vol. 24. P. 191–195. doi:10.1007/BF02710100.
3. Garcia E., Miranzo P., Osend M. The Prospect of Y_2SiO_5 -Based Materials as Protective Layer in Environmental Barrier Coatings // J. Thermal Spray Technology. 2013. Vol. 22 (5). P. 680–689. doi:10.1007/s11666-013-9917-8.
4. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.
5. Пат. 2454377 Рос. Федерация. Микрошарики из иттрий-алюмосиликатного стекла для радиотерапии и способ их получения / Сигаев В. Н. [и др.]. 2013.
6. Dependence of glass-forming ability on starting compositions in Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 system / L. Wu [et al.] // Ceramics — Silikáty. 2011. Vol. 55 (3). P. 228–231.
7. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник / Н. А. Торопов [и др.]. М.; Л.: Наука, 1965. 258 с.
8. Торопов Н. А., Бондарь И. А., Пирютко М. М. Новая кристаллическая модификация ортосиликата иттрия со структурой граната // ДАН СССР. 1964. Т. 156, № 3. С. 619–621.
9. Синтез и перспективное применение материалов в системе Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 / Ю. Е. Лебедева [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S6. С. 59–66. doi:10.18577/2071-9140-2014-0-s6-59-66.
10. Sun Z., Li M., Zhou Y. Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides // Intern. Materials Rev. 2014. Vol. 59 (7). P. 357–383. doi:10.1179/1743280414Y.0000000033.
11. Thostenson E. T., Chou T. W. Microwave processing: Fundamentals and application Composites: Part A. 30. 1999. P. 1055–1071. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2).
12. Hayes B. Microwave synthesis // CEM publishing. 2002. P. 296.
13. Баграмян В. В., Саргсян А. А. Жидкое стекло из горных пород Армении // Химический журнал Армении. 2020. Вып. 73, № 2–3. С. 176–193.
14. Optical Properties and Radiation Resistance of Diopside Obtained by Microwave Method / A. A. Sargsyan [et al.] // J. Contemporary Physics. 2020. Vol. 55 (1). P. 23–29. <https://doi.org/10.3103/S1068337220010041>.
15. Микроволновый синтез ортосиликата свинца / В. В. Баграмян [и др.] // Химический журнал Армении. 2021. Вып. 74, № 3-4. С. 191–199.

16. Баграмян В. В., Саргсян А. А., Казарян А. А. Микроволновый синтез цирконовых пигментов // Химический журнал Армении. 2022. Вып. 75, № 1. С. 7–26.
17. Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings / V. V. Baghrmryan [et al.] // Ceramics International. 2020. Vol. 46. P. 4992–4997. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.239>.

References

1. Westwood M. E., Hayes F. H., Day R. J., Taylor R. Oxidation Protection of Ceramic Composites with Carbon Fibre Reinforcement. *Journal of Materials Science*, 1996, Vol. 31, pp. 1389–1397. <https://doi.org/10.1007/BF00357844>.
2. Warriar K. G., Kumar G. M., Anantha kumar S. Densification and Mechanical Properties of Mullite-SiC Nanocomposites Synthesized Through Sol-gel Coated Precursors. *Bulletin of Materials Science*, 2001, Vol. 24, pp. 191–195, doi:10.1007/BF02710100.
3. Garcia E., Miranzo P., Osend M. The Prospect of Y_2SiO_5 -Based Materials as Protective Layer in Environmental Barrier Coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2013, Vol. 22 (5), pp. 680–689, doi:10.1007/s11666-013-9917-8.
4. Kablov E. N. Strategicheskie napravleniya razvitiya materialov i tehnologii ih pererabotki na period do 2030 goda [Strategical areas of materials developing and their processing technologies for the period up to 2030]. *Aviacionnye materialy i tehnologii* [Aviation materials and technologies], 2012, No. 5, pp. 7–17. (In Russ.).
5. Sigaev V. N., Goubev N. V., Lotarev S. V., Savinkov V. I., Atroshchenko G. N., Sarkisov P. D., Sinyukov I. V., Levchuk A. B. *Mikroshariki iz ittriyalumosilikatnogo stekla dlya radioterapii i sposob ih polucheniya. Patent No. 2454377 Rossiyskaya Federatsiya* [Yttrium-aluminosilicate glass microballoons for radiotherapy and method for their production]. 2013.
6. Wu L., Liu G., Li J., He B., Yang Z., Chen Y. Dependence of glass-forming ability on starting compositions in $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system. *Ceramics — Silikáty*, 2011, Vol. 55 (3), pp. 228–231.
7. Toropov N. A. etc. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh system. Spravochnik* [State diagrams of silicate systems. Reference book]. Moscow, Leningrad, Nauka, 1969, 822 p.
8. Toropov N. A., Bondar I. A., Piryutko M. M. Novaya kristallicheskaya modifikatsiya ortosilikata ittriya so strukturoi granata [A new crystalline modification of yttrium orthosilicate with a garnet structure]. *Doklady Akademii nauk SSSR* [Reports of the Academy of Sciences] 1964, Vol. 156, No. 3, pp. 619–621. (In Russ.).
9. Lebedeva Y. E., Popovich N. V., Orlova L. A., Chainikova A. S. Sintez i perspektivnoe primeneniye materialov v sisteme $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ [Synthesis and perspective use of materials in the $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ system]. *Aviacionnye materialy i tehnologii* [Aviation materials and technologies], 2014, No. S6, pp. 59–66, doi:10.18577/2071-9140-2014-0-s6-59-66. (In Russ.).
10. Sun Z., Li M., Zhou Y. Recent progress on synthesis, multi-scale structure, and properties of Y-Si-O oxides. *International Materials Reviews*, 2014, Vol. 59 (7), pp. 357–383, doi:10.1179/1743280414Y.0000000033.
11. Thostenson E. T., Chou T. W. Microwave processing: Fundamentals and application Composites: Part A. 30. 1999, pp. 1055–1071. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00020-2](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00020-2).
12. Hayes B. Microwave synthesis. CEM publishing. 2002, pp. 296.
13. Baghrmryan V. V., Sargsyan A. A. Jidkoe steklo iz gornyh porod Armenii [Liquid Glass from Rocks of Armenia]. *Himicheskii jurnal Armenii* [Chemical journal of Armenia], 2020, Vol. 73, No. 2–3, pp. 176–193. (In Russ.).
14. Sargsyan A. A., Baghrmryan V. V., Knyazyan N. B., Harutyunyan V. V., Grigoryan N. E., Aleksanyan A. M., Badalyan A. O. Optical Properties and Radiation Resistance of Diopside Obtained by Microwave Method. *Journal of Contemporary Physics*, 2020, Vol. 55 (1), pp. 23–29, <https://doi.org/10.3103/S1068337220010041>.
15. Baghrmryan V. V., Sargsyan A. A., Knyazyan N. B., Kazaryan A. A., Grigoryan T. V. Mikrovolnovii sintez ortosilikata svinca [Microwave Synthesis of Lead Orthosilicate]. *Himicheskii jurnal Armenii* [Chemical Journal of Armenia], 2021, Vol. 74, No. 3–4, pp. 191–199. (In Russ.).
16. Baghrmryan V. V., Sargsyan A. A., Kazaryan A. A. Mikrovolnovii sintez cirkonovix pigmentov [Microwave Synthesis of Zirconium Pigments]. *Himicheskii jurnal Armenii* [Chemical journal of Armenia], 2022, Vol. 75, No. 1, pp. 7–26, doi:10.54503/0515-9628-2022.75.1-7. (In Russ.).
17. Baghrmryan V. V., Sargsyan A. A., Knyazyan N. B., Harutyunyan V. V., Badalyan A. H., Grigoryan N. E., Aprahamian A., Manukyan K. V. Pure and cerium-doped zinc orthosilicate as a pigment for thermoregulating coatings. *Ceramics International*, 2020, Vol. 46, pp. 4992–4997, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.239>.

Информация об авторах

В. В. Баграмян — кандидат технических наук, заведующий лабораторией, v_bagramyan@mail.ru;

Н. Б. Князян — доктор технических наук, профессор, заместитель директора института, knigo51@mail.ru;

Т. В. Григорян — научный сотрудник, tatev1984@mail.ru;

А. А. Казарян — научный сотрудник, alhas88@mail.ru;
В. Р. Арутюнян — научный сотрудник, venerain@rambler.ru;
А. М. Асланян — научный сотрудник, aidaaaslanyan@mail.ru;
Л. К. Кочарян — старший лаборант, lidaqocharyan@mail.ru;
Т. С. Азатян — кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, tatiana.azatian@gmail.com;
А. А. Саргсян — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, asargis@mail.ru.

Information about the authors

V. V. Baghramyan — PhD (Engineering), Head of Laboarory;
N. B. Knyazyan — Dr. Sc. (Engineering), Professor, Deputy institute director;
T. V. Grigoryan — PhD (Engineering), Researcher;
A. A. Khazaryan — Researcher;
V. R. Arutyunyan — Researcher;
A. M. Aslanyan — Researcher;
L. K. Kocharyan — Senior assistant;
T. S. Azatyan — PhD (Physics), Researcher;
A. A. Sargsyan — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 14.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 14.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.