

Научная статья
УДК 666.3; 666.3.019; 546.05; 535.8
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.010

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ И УСЛОВИЙ СООСАЖДЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И СТРУКТУРУ ПОРОШКОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ

**Алексей Станиславович Протасов¹, Марина Олеговна Сенина²,
Дмитрий Олегович Лемешев³**

^{1, 2, 3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
¹protasov.a.s@muctr.ru

Аннотация

Получены высокодисперсные порошки прекурсоров иттрий-алюминиевого граната различными вариациями метода соосаждения: прямым осаждением, образным гетерофазным осаждением с использованием распылительной воронки. В экспериментах применены различные осадители (растворы гидроксида аммония, гидрокарбоната аммония) с использованием в качестве дисперсанта сульфата аммония и без него. Синтезированы порошки иттрий-алюминиевого граната. Проведены исследования морфологии и структуры порошков прекурсоров и граната, а также сравнительный анализ.

Ключевые слова:

соосаждение, иттрий-алюминиевый гранат, морфология порошков, высокоплотная керамика

Для цитирования:

Протасов А. С., Сенина М. О., Лемешев Д. О. Влияние методов и условий соосаждения на морфологию и структуру порошков иттрий-алюминиевого граната для получения высокоплотной керамики // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.010

Original article

INFLUENCE OF METHODS AND CONDITIONS OF CO-PRECIPITATION ON THE MORPHOLOGY AND STRUCTURE OF YTTRIUM-ALUMINIUM GARNET POWDERS FOR HIGH-DENSITY CERAMICS

Alexey S. Protasov¹, Marina O. Senina², Dmitry O. Lemeshev³

^{1, 2, 3}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
¹protasov.a.s@muctr.ru

Abstract

Highly dispersed powders of yttrium-aluminium garnet precursors were obtained by different variations of the co-precipitation method: direct precipitation, imaginative heterophase precipitation using a spray funnel. Different precipitants were used in experiments: solutions of ammonium hydroxide, ammonium bicarbonate, also with and without ammonium sulphate as a dispersant. Powders of yttrium-aluminium garnet have been synthesised. The morphology and structure of precursor and garnet powders have been studied. Comparative analysis has been carried out.

Keywords:

co-precipitation, yttrium aluminium garnet, powder morphology, high-density ceramics

For citation:

Protasov A. S., Senina M. O., Lemeshev D. O. Influence of methods and conditions of co-precipitation on the morphology and structure of yttrium-aluminium garnet powders for high-density ceramics // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 62–67. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.010

Введение

Керамика из иттрий-алюминиевого граната (YAG) в настоящее время является востребованным материалом во многих областях науки и техники. Благодаря высоким физико-механическим показателям, высокой коррозионной и радиационной стойкости поликристаллических материалов из YAG с их помощью можно решать широкий круг задач: от захоронения отходов высокого класса опасности, включая радиоактивные элементы, до изготовления ответственных узлов и деталей высокоточных приборов [1].

Наибольшую известность получила прозрачная YAG-керамика, применяемая, в частности, в лазерной технике. Технология получения высокоплотной керамики имеет определенные особенности и чрезвычайно требовательна к выбору как исходных веществ, так и методов, реализуемых на каждом технологическом этапе. Актуальной задачей современного материаловедения является изучение взаимосвязи всех технологических этапов создания прозрачной керамики, так называемой концепции «состав — структура — свойство» [2].

В таком аспекте данное исследование рассматривает вариации методов осаждения для получения порошков — прекурсоров керамики. Методы осаждения относятся к методам «мягкой химии», они несложны в реализации, не требуют дорогостоящего оборудования. Вместе с тем метод чрезвычайно вариативен, имеет большое количество управляющих параметров, таких как температура, концентрации, pH [3], скорости распыления и гомогенизации [4] и др. [5, 6]. К недостаткам методов получения высокодисперсных порошков в водных растворах относится склонность получаемых гидроксосоединений вступать в топохимические превращения, приводящие к «сшиванию» частиц, к их агрегации. Для предотвращения или снижения подобного эффекта применяют разного рода дисперсанты. К ним можно отнести вещества — источники сульфат ионов, например сульфат аммония [7]. Это вызывает большой практический интерес как исследователей, так и разработчиков технологий.

Экспериментальная часть

Для исследования применяли реактивы квалификации: «хч» ($Y(NO_3)_3$, $Al(NO_3)_3$, $(NH_4)_2SO_4$); «осч» (NH_4NO_3); «чда» (NH_4HCO_3 (ГКА)). Готовили насыщенные при температуре кипения растворы солей иттрия и алюминия в мольном соотношении 3 : 5. Сульфат аммония добавлялся к осадителю. Полученные порошки фильтровались через фильтр «синяя лента» на воронке Бюхнера в колбу Бунзена под вакуумом.

Исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA III XMU при следующих условиях: среда — высокий вакуум, ускоряющее напряжение 15кВ, время накопления спектра 60 с, детектор вторичных электронов, рабочее расстояние 15 мм. Дифференциальный термический анализ проводился на установке Q-1500D системы Paulig-Paulig-Erdey. Количественная обработка производилась в программе «ЭКОХРОМ». Рентгенофазовый анализ осуществлен на приборе «ДРОН-3М», результаты обработаны с помощью программы Crystallographica Search-Match.

Результаты и обсуждение

Сущность методов соосаждения заключается в получении малорастворимых соединений двух и более металлов одновременным осаждением из раствора. В качестве осадителей наиболее часто используют гидроксид [8] и карбонат [3] аммония или их смесь, а также растворимые оксалаты или щавелевую кислоту. Принципиально различают два варианта метода: прямое осаждение (добавление осадителя к смеси растворимых солей) и обратное осаждение (добавление исходных веществ к избытку осадителя). Существенным достоинством второго подхода является меньший градиент водородного показателя, что делает его предпочтительным при соосаждении гидроксидов с сильно отличным pH осаждения.

Обратное соосаждение гидроксидов алюминия и иттрия

Использовалась методика обратного осаждения распылением под давлением горячего насыщенного раствора стехиометрической смеси солей с помощью распылительной воронки в сильноохлажденный раствор осадителя до температуры $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Так достигалась высокая неравновесность процесса.

Использование двух разных осадителей в распылительном методе позволило получить порошки прекурсоров в виде агрегатов. При этом прочность агрегатов существенно выше в случае использования аммиака. Линейный размер их составил от 2 до 80 мкм при среднем размере 30 мкм (рис. 1, А).

При использовании гидрокарбоната аммония при диапазоне 0,5–10 мкм средний размер — 4 мкм. Получены рыхлые агрегаты, состоящие из наноразмерных частиц (рис. 1, В).

На основании результатов ДТА проводили синтез ИАГ в печи при температуре $930\text{ }^{\circ}\text{C}$ в обоих случаях. На рис. 1, В и Д изображены результаты СЭМ.

РФА прекурсоров в обоих случаях представляет собой рентгеноаморфное гало. После синтеза порошок содержит, помимо фазы ИАГ, также фазу $YAlO_3$ (красный цвет), содержание которой ниже порошков, полученных осаждением с применением гидрокарбоната аммония.

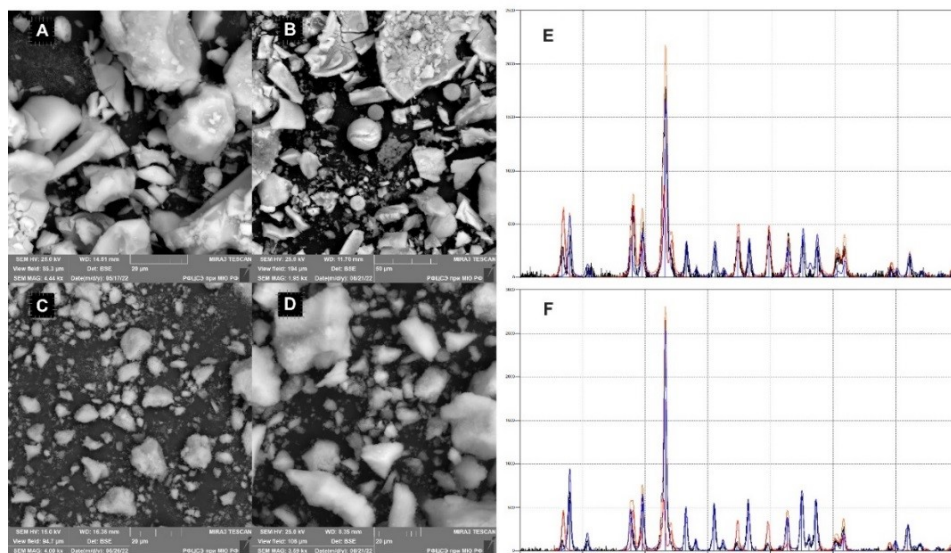


Рис. 1. СЭМ порошков прекурсора (осаждением в аммиак — *A*, осаждением в ГКА — *C*), СЭМ и РФА синтезированного YAG (осаждением в аммиак — *B*, *E*, осаждением в ГКА — *D*, *F*)

Прямое осаждение

Прямое осаждение насыщенного раствора солей иттрия и алюминия в стехиометрическом соотношении проводили аммиаком, аммиаком с добавлением сульфата аммония, гидрокарбонатом аммония и гидрокарбонатом аммония с добавлением сульфата аммония.

Осаждение аммиаком. По результатам СЭМ (примеры приведены на рис. 2, *1*) можно заключить, что полученные порошки прекурсора состоят из прочных агрегатов 20–100 мкм со средним размером 50 мкм. Синтез проводили при температуре 910 °С. Результаты рентгенофазового анализа (рис. 3, *A*) говорят о наличии только одной фазы иттрий-алюминиевого граната.

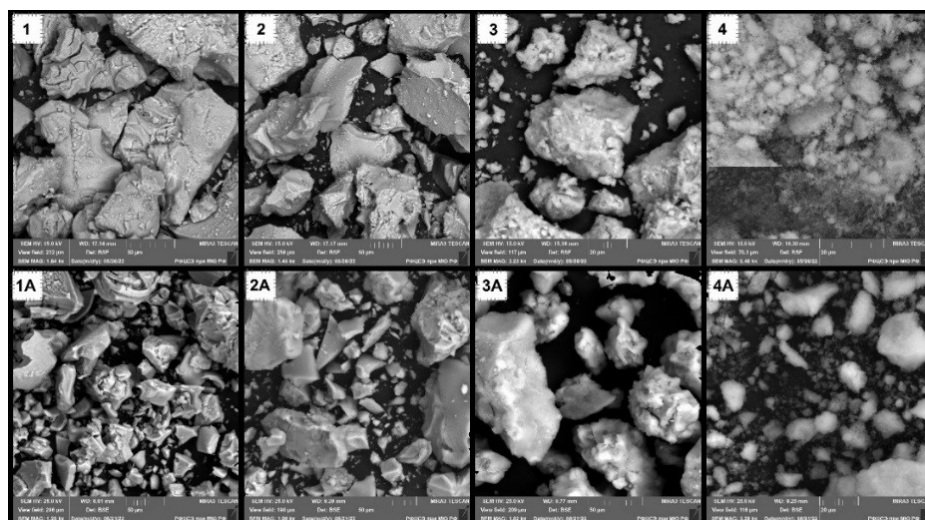


Рис. 2. Изображение СЭМ порошков прекурсора и после синтеза (с буквенным индексом): *1* — аммиак; *2* — аммиак + сульфат аммония; *3* — ГКА; *4* — ГКА + сульфат аммония

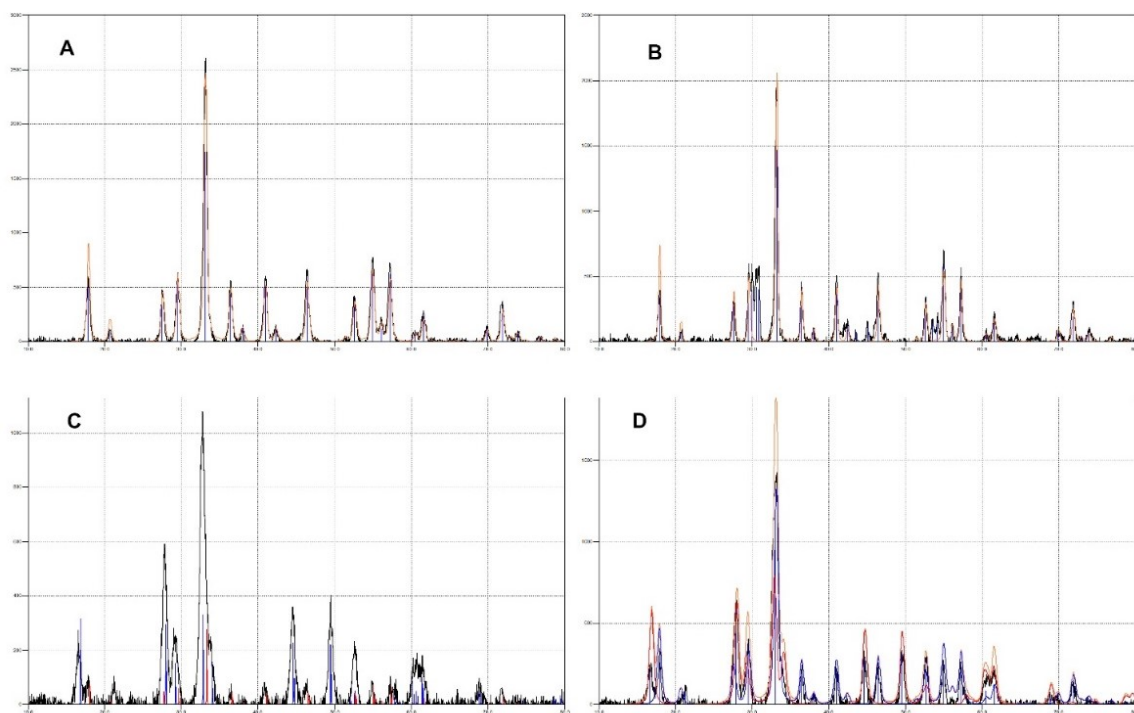


Рис. 3. Результаты РФА порошков, полученных прямым соосаждением:
A — аммиак; *B* — аммиак + сульфат аммония; *C* — ГКА; *D* — ГКА + сульфат аммония

Осаждение аммиаком с добавлением сульфата аммония. Диапазон размеров плотных агрегатов 10–150 мкм, средний размер 25 мкм (см. рис. 2, 2). После температурной обработки при 915 °С получен монофазный порошок ИАГ (см. рис. 3, *B*).

Осаждение гидрокарбонатом аммония. Порошки, полученные после термической обработки, содержат большое количество перовскитовой фазы $YAlO_3$ (см. рис. 3, *C*). Прекурсоры имеют вид плотных агрегатов от 1 до 50 мкм, средний размер 20 мкм (см. рис. 2, 3). Микроструктура порошка после синтеза продемонстрирована на рис. 2, 3*A*.

Осаждение гидрокарбонатом аммония с добавлением сульфата аммония. Добавление сульфата аммония в процессе осаждения существенно повышает рыхлость агрегатов и снижает линейные размеры (рис. 2, 4), однако в результате синтеза образуется многофазный порошок со значительным количеством $YAlO_3$. Средний размер агрегатов 2 мкм, диапазон 0,5–5 мкм, в составе различимы субмикронные частицы. Результаты СЭМ после синтеза при температуре 910 °С приведены на рис. 2 (4, *A*)

Заключение

В таблице сведены результаты эксперимента. Из полученных данных можно сделать вывод, что применение метода обратного соосаждения позволяет несколько снизить размеры частиц порошка. Так, порошок 1 в таблице сравнивается с порошком 3, то есть использование обратного осаждения при прочих равных условиях позволяет снизить на 40 % размер частиц. Однако более существенное влияние на получение порошков прекурсоров иттрий-алюминиевого граната оказывает применение гидрокарбоната аммония (порошки 3 и 4) и сульфата аммония (порошки 3 и 5, порошки 4 и 6) в качестве диспергатора. При использовании ГКА и диспергатора (порошок 6) удалось получить рыхлые агрегаты микронного и субмикронного размеров, состоящие из субмикронных частиц. Нарушение монофазности, вероятно, связано с нарушением стехиометрии из-за различий в произведениях растворимости гидросоединений иттрия и алюминия и в частичном преимущественном «вымывании» одного из компонентов в процессе промывания осадка. В дальнейшем методика будет усовершенствована с учетом вышеуказанного.

Результаты эксперимента

№	Осаждение	Размеры, мкм		Осадитель	(NH ₄)SO ₄	Средний размер, мкм	Степень агрегации	Наличие других фаз
		от	до					
1	Обратное	2	80	Аммиак	Нет	30		Да
2	То же	0.5	10	ГКА	Нет	4	Слабо агрегирован	Да
3	Прямое	20	100	Аммиак	Нет	50		Нет
4	То же	10	150	ГКА	Нет	25		Нет
5	»	1	50	Аммиак	Да	20		Да
6	»	0.5	5	ГКА	Да	2	Рыхлые агрегаты	Да

Список источников

1. Lach R. et al. Transparent YAG material prepared from nano-powder with core-shell morphology // *Ceramics International*. 2019. V. 45, № 15. P. 19141–19147.
2. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой // *Огнеупоры и техн. керамика*. 1996. V. 1. P. 5–14.
3. Ramanujam P. et al. A comparative study of the synthesis of nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet using sol-gel and co-precipitation methods // *Ceramics International*. 2014. V. 40, № 3. P. 4179–4186.
4. Jing W. et al. High efficiency synthesis of Nd:YAG powder by a spray co-precipitation method for transparent ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2018. V. 38, № 5. P. 2454–2461.
5. Chen T.-M., Chen S. C., Yu C.-J. Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation // *Journal of Solid State Chemistry*. 1999. V. 144, № 2. P. 437–441.
6. Zhou D. et al. Mixed precipitants derived nanocrystalline powders and RE doped LuAG transparent ceramics // *Ceramics International*. 2022.
7. Nikova M. S. et al. Synthesis of low-agglomerated YAG:Yb nanopowders for transparent ceramics by method of reverse co-precipitation from chloride salts // *Naučno-teh. vestn. inf. tehnol. meh. opt.* 2019. P. 630–640.
8. Wang L. et al. Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2016. V. 661. P. 148–154.

References

1. Lach R. et al. Transparent YAG material prepared from nano-powder with core-shell morphology. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 15, pp. 19141–19147.
2. Lukin E. S. Sovremennaya vysokoplotnaya oksidnaya keramika s reguliruemoy mikrostrukturnoj [Advanced high-density oxide ceramics with controlled microstructure]. *Ogneupory i tekhn. keramika* [Refractories and technical ceramics], 1996, vol. 1, pp. 5–14. (In Russ.)
3. Ramanujam P. et al. A comparative study of the synthesis of nanocrystalline Yttrium Aluminium Garnet using sol-gel and co-precipitation methods. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, no. 3, pp. 4179–4186.
4. Jing W. et al. High efficiency synthesis of Nd:YAG powder by a spray co-precipitation method for transparent ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38, no. 5, pp. 2454–2461.
5. Chen T.-M., Chen S. C., Yu C.-J. Preparation and Characterization of Garnet Phosphor Nanoparticles Derived from Oxalate Coprecipitation. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999, vol. 144, no. 2, pp. 437–441.
6. Zhou D. et al. Mixed precipitants derived nanocrystalline powders and RE doped LuAG transparent ceramics. *Ceramics International*, 2022.
7. Nikova M. S. et al. Synthesis of low-agglomerated YAG:Yb nanopowders for transparent ceramics by method of reverse co-precipitation from chloride salts. *Naučno-teh. vestn. inf. tehnol. meh. opt.*, 2019, pp. 630–640.
8. Wang L. et al. Preparation and photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphors by a series of amines assisted co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, vol. 661, pp. 148–154.

Информация об авторах

А. С. Протасов — аспирант;

М. О. Сенина — кандидат технических наук, доцент;

Д. О. Лемешев — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

A. S. Protasov— graduate student;

M. O. Senina — PhD (Technology), associate professor;

D. O. Lemeshev — PhD (Technology), associate professor.

Статья поступила в редакцию 10.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 10.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.