

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК НА СПЕКТРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОАЛЮМИНАТА ГАДОЛИНИЯ

*С.В.Габелков, Э.П.Шевякова, Е.П.Березняк
ННЦ ХФТИ, Харьков, Украина*

Методами інфрачервоної спектроскопії та кристалооптики досліджені особливості структурно-фазового перетворення кераміки на основі моноалюмінату гадолінію ($GdAlO_3$) під впливом внесених до них оксидних домішок (MgO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 і Nb_2O_5).

Встановлено, що при низьких концентраціях добавок (0,1...1 % мас.) суттєвих змін складу та структурних параметрів матричного матеріалу не відбувається. Зі зростанням вмісту оксидної добавки (до 5...10 % ваг.) відбуваються зміни інфрачервоних спектрів поглинання та кристалооптичних констант в залежності від складу та валентності іону домішки.

Методами ИК спектроскопии и кристаллооптики исследованы особенности структурно-фазового преобразования керамики на основе моноалюмината гадолиния ($GdAlO_3$) под воздействием внесенных в них оксидных добавок (MgO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 и Nb_2O_5).

Установлено, что при низких концентрациях примеси (0,1...1 % мас.) существенных изменений состава и структурных параметров матричного материала не наблюдается. С ростом содержания оксидной примеси (до 5...10 % мас.) происходят изменения ИК спектров поглощения и кристаллооптических констант в зависимости от состава и валентности иона добавки.

Peculiarities of structure-phase transformation of ceramics based on gadolinium monoaluminate ($GdAlO_3$) under action of oxide additions (MgO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 and Nb_2O_5) were studied by the methods of infrared spectroscopy and crystal optics.

In the case of low addition concentrations (0.1...1 wt.%) there were not observed essential changes in the composition and structure parameters of a matrix material. As the oxide addition percentage increases (up to 5...10 wt.%), then the IR absorption spectra and crystal optic constant change depending on the composition and valency of an addition ion.

Методами ИК спектроскопии и кристаллооптики были изучены спектрально-оптические константы важных для приложения в реакторостроении поглощающих композиций на основе моноалюмината гадолиния ($GdAlO_3$) в зависимости от состава введенных примесных оксидных добавок состава: MgO , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Sc_2O_3 , Y_2O_3 и Nb_2O_5 (в количестве от 0,1 до 10 % мас.)

Синтез всех материалов проводился в плазме электродугового плазматрона (при температуре 7000 К, с расчётной скоростью закалки $10^3...10^5$ К/с). Образцы приготавливались из смеси порошковых окисных материалов (марки ч.д.а.), взятых в соответствующих пропорциях и спрессованных в виде таблеток. Гранулированный в плазме материал имеет вид мелких сферических гранул величиной от 10 до 630 мкм в диаметре. В зависимости от состава вещество сфер характеризуется различной степенью кристалличности. Мелкие сферы (диаметром 10...160 мкм) большей частью аморфны.

Исследование ИК спектров поглощения проведено на спектрофотометре УР-20, в диапазоне частот 400...4000 cm^{-1} . Кристаллооптические характеристики получены с помощью иммерсионного метода измерения показателей преломления на поляризационном микроскопе ПОЛАМ-211Л.

Известно, что в системах Gd_2O_3 - TiO_2 , Gd_2O_3 -

Sc_2O_3 и Gd_2O_3 - Nb_2O_5 при соответствующих условиях синтеза реализуются соединения: Gd_2TiO_5 [1-2], $GdScO_3$ [3, 4], Gd_3NbO_7 [5, 6]. В системах Gd_2O_3 - ZrO_2 и Gd_2O_3 - Y_2O_3 получены твёрдые растворы на основе окиси гадолиния с широкой областью гомогенности. Отдельные составы с фиксированным содержанием Gd_2O_3 обладают характерными параметрами кристаллической решётки и оптико-спектральными свойствами. Так твёрдый раствор состава $Gd_2Zr_2O_7$ имеет кубическую структуру пирохлора [5-7], а в системе с Y_2O_3 установлен твёрдый раствор состава " $GdYO_3$ " с моноклинной структурой [8]. В системе с Y_2O_3 , наряду с кристаллическими присутствуют и аморфные фазы.

В проведённых ранее работах было установлено, что в условиях твердофазного синтеза в системе Gd_2O_3 - SiO_2 реализуются три силиката: Gd_2SiO_5 , $Gd_4Si_2O_7$, $Gd_4Si_3O_{12}$ [9], а в системе Gd_2O_3 - Al_2O_3 – четыре алюмината гадолиния: $GdAlO_3$, $Gd_4Al_2O_9$ [5], при плазменном – два метастабильных соединения со структурой β -глинозёма $GdAl_{11}O_{18}$ [10] и кубического граната $Gd_3Al_5O_{12}$ (с широкой областью твёрдых растворов 68...72 % мас. Gd_2O_3) [11].

Кристаллооптические константы и основные максимумы полос ИК поглощения, синтезированных в плазменных условиях соединений, приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2.

Таблица 1

Оптические свойства бинарных окисных соединений и твёрдых растворов на основе Gd₂O₃

№ п/п	Соединения	% мас. Gd ₂ O ₃	Кристаллооптические константы						
			N _g	N _m	N _p	Δ	∠, °	Z	M
1.	GdAlO ₃	78,05	2,050	1,985	1,975	0,045	90	(+)	(+)
2.	Gd ₂ SiO ₅	85,78	1,890	1,875	1,872	0,018	24-30	(+)	(+)
3.	Gd ₂ TiO ₅	81,94	2,076	-	2,040	0,035	90	(+)	(+)
4.	GdScO ₃	72,44	2,083	-	2,040	0,043	32	(+)	(-)
5.	Gd ₃ NbO ₇	80,31	2,050	-	-	-	-	-	-
6.	Тв. раствор ZrO ₂ Gd ₂ O ₃	98,00-88,00	2,050	-	2,010	0,040	30	(+)	(-)
7.	Gd ₂ Zr ₂ O ₇	59,37	-	2,065	-	-	-	-	-
8.	Тв. раствор Y ₂ O ₃ в Gd ₂ O ₃	86,49	2,050	2,020	2,010	0,030	90	(-)	(+)
9.	"Gd ₆ Y ₂ O ₁₁ "	82,80	2,040	2,020	2,010	0,030	90	(+)	(+)
10.	"GdYO ₃ "	61,62	2,020	1,998	1,990	0,032	45сим.	(+)	(+)

Таблица 2

Основные максимумы полос поглощения бинарных окисных соединений и твердых растворов на основе окиси гадолиния

№ п/п	Соединение	Сингония	Основные частоты максимумов полос поглощения в ИК- области, ν, см ⁻¹
1.	GdAlO ₃	ромб.	670с., 590 ср., 555 пер., 520, 505 ср., 470...475 о.с., 435
2.	Gd ₂ SiO ₅	мон.	660 сл., 620 сл., 540...545 ср., 498 ср., 470 сл., 457 сл., 430
3.	Gd ₂ TiO ₅	гекс.	1095,840...850 ср., 610...615 с., 590...600 с. дуплет, 475, 430
4.	GdScO ₃	ромб.	Широкая полоса в области 700...400 см ⁻¹ с рядом максимумов: 615...620, 570, 545, 525, 518...520, 450...455 и 420
5.	Gd ₃ NbO ₇	гекс.	Две полосы с основными максимумами: 1100, 720 сл., 665...660, 625 с., 470 с., 450 плато, 425...420 ср
6.	Твердый раствор состава Gd ₂ Zr ₂ O ₇	куб.	Одна широкая полоса средней интенсивности с двойным максимумом при 625 и 470 и рядом мелких пиков: 640...645, 485...490, 430...435, 590, 520...530
7.	Твердый раствор "GdYO ₃ "	мон.	Широкая полоса 649...400 с максимумами в основании: 645 с., 620 плато, 560 плато, 470 с., 450 плато, 440 ср.

Полученные спектрально-оптические характеристики позволили провести диагностический анализ фазового состояния композиций на основе моноалюмината гадолиния с введенными окисными добавками.

Исследование полученных образцов дало возможность выяснить ход кристаллизации многокомпонентных окисных расплавов (от температуры плавления), определить состав и соотношение продуктов кристаллизации, уточнить характер сосуществования отдельных окисных компонентов в тройных системах в области высоких концентраций РЗО (до 70...90 % мас.).

Использование в качестве примесных добавок оксидов с различной валентностью катионов: Mg²⁺, (Si, Ti, Zr)⁴⁺, (Sc, Y)³⁺ и Nb⁵⁺ - привело к выяснению механизма реакций взаимодействия фаз с образованием стабильных соединений или твёрдых растворов (замещения и включения) на их основе.

В системе Gd₂O₃-Al₂O₃-Mg²⁺O образуется соединение состава GdAlO₃ (моноалюминат со структурой типа перовскита), принимающее до 0,1...1 % мас. добавки MgO без видимых изменений спектральных и оптических свойств. Вероятно, в этом случае происходит образование твёрдых растворов (включения) до 0,9 % мас аналогично тому, что наблюдалось в бинарной системе Gd₂O₃-MgO [12]. В образ-

цах с содержанием добавки MgO – 5 и 10% мас., наряду с преобладающей фазой – моноалюминатом $GdAlO_3$, в межзёрнных участках присутствуют агрегаты своеобразной «цементирующей» массы (полуаморфной), с колебанием величины показателя преломления: $1,740...1,790 \pm 0,003$, скорее всего, относящейся к эвтектике (с 51,5 % мас. Gd_2O_3).

На ИК спектрах образцов с ростом концентрации примеси прослеживается последовательное снижение интенсивности полос поглощения, связанных с фазой $GdAlO_3$. Отдельные максимумы расщепляются, становятся менее отчётливыми (размытыми), возможно, в результате внедрения ионов Mg^{2+} в решётку моноалюмината.

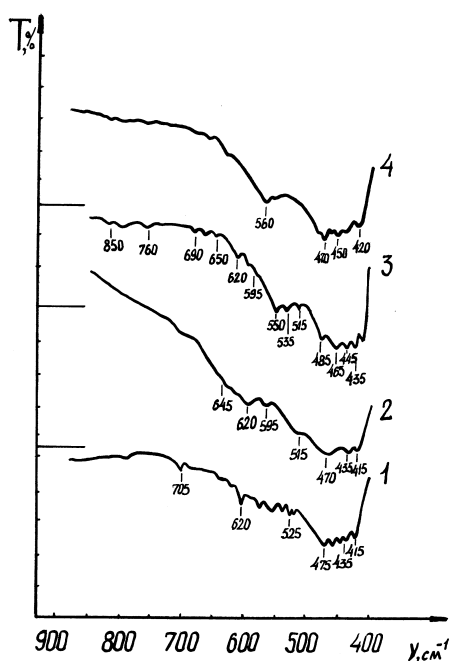


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения бинарных окисных соединений на основе Gd_2O_3 :
1 - $GdAlO_3$; 2 - Gd_2SiO_5 ; 3 - Gd_2TiO_5 ; 4 - $GdScO_3$;
5 - Gd_3NbO_7

В системе $Gd_2O_3-Al_2O_3-Si^{4+}O_2$ в образцах моноалюмината с добавками SiO_2 от 0,1 до 10 % мас. существенных изменений фазового состава и структуры $GdAlO_3$ не происходит, лишь в отдельных участках отмечены реликты исходного кремнеземистого стекла (с $N=1,500 \pm 0,001$). В образцах с 5 % мас. SiO_2 стекло составляет до 10...12 % об. (N стекла $1,805 \pm 0,003$), что позволяет относить его к стеклу эвтектического состава Gd_2O_3 - 86,40 % мас., Al_2O_3 - 7,40 % мас. и SiO_2 - 6,20 % мас.).

Основной кристаллической фазой этих композиций является моноалюминат с нормальными кристаллооптическими характеристиками и дисиликат

состава Gd_2SiO_5 , содержание которого увеличивается с ростом оксидной добавки: в образцах с 10 % мас. SiO_2 количество силиката составляет до 65...70 % об. Соединение Gd_2SiO_5 имеет вид пластинчатых кристаллов, нередко с полисинтетическим двойникованием (в + Ni), с показателем преломления $N_m=1,898 \pm 0,004$, $\Delta=0,015 \pm 0,002$, $Z=\pm$, с характерным косым погасанием.

Одновременно в образцах этой системы установлено развитие небольшого количества (до 15...20 % об.) фазы, скорее всего, представляющей собой твёрдый раствор на основе Gd_2SiO_5 ($N_g=1,815 \pm 0,002$, $N_m=1,805 \pm 0,001$, $N_p=1,800 \pm 0,001$, $\Delta=0,015 \pm 0,002$, $Z=\pm$, с прямым погасанием.).

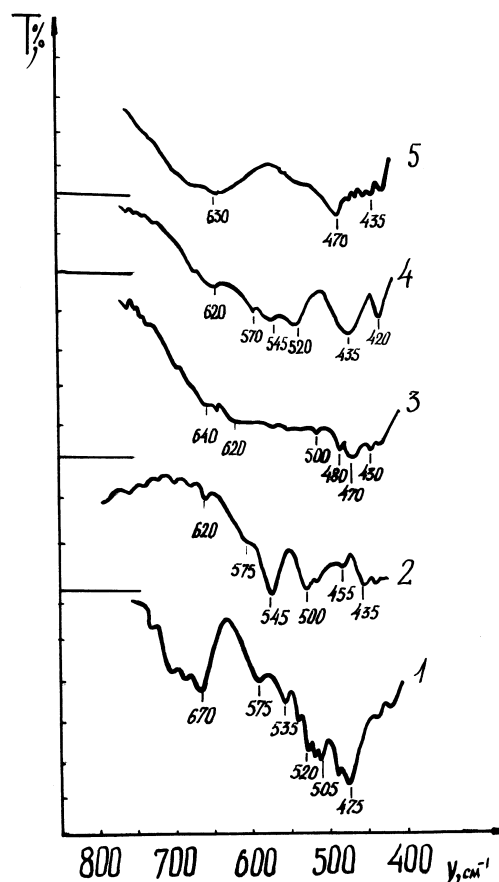


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения твердых растворов в системах на основе Gd_2O_3 : 1 - твердый раствор ZrO_2 в Gd_2O_3 ; 2 - $Gd_2Zr_2O_7$; 3 - твердый раствор Y_2O_3 в Gd_2O_3 , 4 - " $GdYO_3$ "

Анализ ИК спектров, полученных при исследовании образцов с добавками оксида кремния, показывает, что в системе формируется соединение, содержание которого возрастает с повышением концентрации Gd_2O_3 . В спектрах появляются характерные максимумы поглощения этого соединения и одновременно наблюдается ослабление отдельных

(чаще второстепенных) пиков $GdAlO_3$, вплоть до полного их исчезновения.

В системах с четырёхвалентными добавками: $Gd_2O_3-Al_2O_3-Ti^{4+}O_2$ ($Zr^{4+}O_2$) прослеживается видоизменение структуры и фазового состава образцов в зависимости от содержания примеси. При низких концентрациях добавки (0,1...1 % мас.), в основном, идёт кристаллизация моноалюмината в виде полно кристаллическизернистой массы (с величиной зёрен 0,005...0,045 мкм) с изометричной, удлинённо-призматической или дендритной формой зёрен. В ряде случаев отмечается развитие (до 10 % об.) полуморфной «связующей» массы эвтектического состава ($N=1,828 \pm 0,003$). Здесь же присутствуют мелкие участки аморфного строения, относящиеся к стеклу $GdAlO_3$ ($N=1,848 \pm 0,002$).

В образцах с 5 и 10 % мас. ZrO_2 наряду с моноалюминатом развиваются кристаллические новообразования (до 15...20 % об.) изотропной фазы, которую можно идентифицировать как кубический твёрдый раствор состава $Gd_2Zr_2O_7$ (содержание Gd_2O_3 до 50 % мас.) с показателем преломления $N=2,065 \pm 0,001$.

Композиции с 5 и 10 % мас. TiO_2 характеризуются преобладающим развитием кристаллического моноалюмината гадолиния (с размером зёрен до 0,015...0,020 мм) и распространением в межзеренном пространстве кристаллического твёрдого раствора на его основе.

Анализ ИК спектров показывает, что в системах с добавками ZrO_2 реализуется в основном соединение $GdAlO_3$ с некоторым изменением вида спектра за счёт уменьшения интенсивности ряда максимумов, с сохранением соотношения и положения главных полос.

В спектрах образцов с добавками TiO_2 отмечается, что основные линии $GdAlO_3$ испытывают расширение, а отдельные полосы расщепляются (в области 470 и 480 cm^{-1}), что, возможно, обусловлено образованием фаз твёрдого раствора.

В системах с трёхвалентной окисной добавкой $Gd_2O_3-Al_2O_3-Sc_2^{3+}O_3$, при концентрации примеси 0,1...1 % мас., сохраняются структурно-фазовые особенности, свойственные моноалюминату гадолиния.

С увеличением содержания примеси до 5...10 % мас. наблюдаются изменения структурно-фазового состояния композиций.

В образцах с добавками прослеживается отчётливое новообразование фазы состава $GdScO_3$ (до 20...30 % мас.) с нормальными оптическими и спектральными константами. На ИК спектрах появляется ряд максимумов поглощения в области: 450, 550, 580 и 615 cm^{-1} , характерных для соединения $GdScO_3$.

В композициях с добавками Y_2O_3 сохраняется монофазный состав основной массы - это моноалюминат гадолиния, наряду с которым отмечено развитие твёрдого раствора состава " $GdYO_3$ ", $GdScO_3$ и др. [10], что отражается на кристаллооптических

константах кристаллических фаз и виде ИК спектров поглощения. Отмечается появление дополнительных полос с максимумами в области: 455, 555, 530, 620, и 700 cm^{-1} .

В системе $Gd_2O_3-Al_2O_3-Nb_2^{5+}O_5$, как и в предыдущих окисных системах, заметные изменения спектрально-оптических свойств композиций наблюдаются только с ростом содержания добавок до 5...10 % мас. В этих образцах, кроме преобладающей моноалюминатной фазы, отмечается новообразование ортониобата Gd_3NbO_7 (до 20-25 % об. при 5 % мас. и до 50 % об. - при 10 % мас. Nb_2O_5). Соединение Gd_3NbO_7 кристаллизуется в виде изометричных зёрен (величиной до 0,012...0,020 мм) с нормальной кристаллооптикой. В межзеренном пространстве таких образцов наблюдается присутствие участков полуморфной «связующей» массы эвтектического состава ($N=1,900 \pm 0,001$).

В ИК спектрах поглощения образцов с добавками Nb_2O_5 отчётливо проявляются максимумы, связанные с ортониобатом Gd_3NbO_7 : 455, 470, 625 и 665 cm^{-1} .

Проведенные исследования показали, что изученные поглощающие композиционные материалы на основе моноалюмината $GdAlO_3$ с добавками оксидов, в зависимости от их концентрации и валентности катиона примеси, в различной степени испытывают изменения структуры и фазового состава.

При низком содержании примеси (0,1...1 % мас.) существенных изменений состава и структурных параметров не происходит. Отмечается слабый сдвиг главных полос поглощения в ИК спектрах, небольшие изменения величины показателей преломления и силы двойного лучепреломления, вероятно, обусловленные развитием ограниченных твёрдых растворов на основе РЗО и $GdAlO_3$.

Возрастание содержания примеси (до 5...10 % мас.) отражается значительно в зависимости от состава катиона и его валентности.

Добавки оксидов Mg^{2+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} и Y^{3+} практически не изменяют однофазный состав кристаллической фазы моноалюмината $GdAlO_3$. Небольшое изменение оптических и спектральных характеристик вызваны, прежде всего, слабым разупорядочением решётки вследствие растворимости этих катионов.

Добавки оксидов Sc^{3+} , Si^{4+} и Nb^{5+} способствуют новообразованию в образцах состава $GdScO_3$, Gd_2SiO_5 и Gd_3NbO_7 (от 10...15 до 50...60 % об.) при максимальных концентрациях добавки.

Все новообразованные фазы характеризуются полнокристаллическим строением (с величиной зёрен от 0,003...0,005 до 0,025...0,045 мм), а в случае $GdScO_3$ до 0,45 мм, нормальными оптическими параметрами и отчётливыми полосами поглощения в ИК области.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.Z.Waring, S.J.Shneider, Phase equilibrium relationships in the system $Gd_2O_3-TiO_2$ // *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1965, v.69 A, p. 255–258.
2. М.А.Петрова, А.С.Новикова, Р.Т.Гребенщиков. Полиморфизм титанатов РЗЭ состава Ln_2TiO_5 . // *Изв. АН СССР, серия: Неорганические материалы*, 1982, т.20, №2, с.287–291.
3. S.Geller. Crystallographic studies of Perovskite-like compounds. III. Rare Earth Scandates, Vanadates, Gallates, orthochromites // *Acta Crystallogr.*, 1957, v.10, №4, p.243–245.
4. J.M.Badie, Phase et transition de phases a haute temperature dans les system $Sc_2O_3-Ln_2O_3$ // *Res. Int. hautes. Temp. Refract.*, 1978, v.15, №3, p.183–199.
5. Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин и др. *Диаграммы состояния силикатных систем, Справочник*, Л., «Наука», 1969, т.1, с.554, т.5(1), с.327.
6. А.М.Сыч, Р.В.Максакова, Е.Н.Коваленко. Особенности образования ниобатов и титанатов РЗЭ состава Ln_3VO_7 // *ЖНХ*, 1984, т.29, вып.5, с.715.
7. Е.И.Зоз, Е.Н.Фомичёв, А.А.Калашник и др. О структуре и свойствах цирконатов и гафнатов // *ЖНХ*, 1982, т.27, №1, с.95–98.
8. А.В.Шевченко, Б.С.Нигманов, З.А.Зайцев и др. Взаимодействие оксидов самария и гадолиния с оксидом иттрия // *Изв. АН СССР. Серия: Неорганические материалы*, 1986, т.22, №5, с.775–779.
9. Н.А.Торопов, М.А.Бондарь, А.Н.Лазарев и др. *Силикаты РЗЭ и их аналоги*. Л., «Наука», 1971, 215с.
10. Э.П.Шевякова, Е.П.Березняк, В.П.Канцедал, С.В.Габелков и др. Гранатовые твердые растворы в системе $Gd_2O_3-Al_2O_3$ // *Вопросы атомной науки и техники, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, 1994, вып.1(61), с.78–82.
11. Н.Н.Матюшенко, Э.П.Шевякова, Н.В.Лапина, Е.В.Лившиц. Кристаллическая структура и некоторые свойства алюмината $GdAl_{11}O_{18}$ // *ЖНХ*, 1985, т.30, №7, с.112–114.
12. К.И.Портной, Н.И.Тимофеева. *Кислородные соединения редкоземельных элементов*. Справочник, М., Металлургия, 1986, с.51–52.