

УДК 536.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГЕКСААЛЮМИНАТОВ МАГНИЯ

К.Л. ОВАНЕСЯН¹, А.С. КУЗАНЯН^{1*}, Г.Р. БАДАЛЯН¹, А.В. ЕГАНИЯН¹,
Р.В. САРГСЯН¹, В.С. КУЗАНЯН¹, А.Г. ПЕТРОСЯН¹, В.С. СТАТОПОУЛОС²

¹Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

²General Department of Applied Sciences, Technological Educational Institute of Sterea
Ellada, GR34400 Psahna Evias, Chalkida, Greece

*e-mail: akuzanyan@yahoo.com

(Поступила в редакцию 19 декабря 2013 г.)

Исследованы условия получения методом твердофазных реакций редкоземельных гексаалюминатов $RE_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ ($RE = La, Sm$; $M, M' = Gd, Yb, Lu, Y, Sc$; $x, y = 0; 0.15; 0.3$). Для ряда составов, синтезированных в процессе многоступенчатой термообработки в среде Ar/H_2 при $1650-1690^\circ C$, достигнута высокая степень однофазности. На рентгенограммах этих образцов наблюдаются интенсивные дифракционные линии (107) и (114), характерные для фазы гексаалюмината. Исследования микроструктуры и элементного состава показали, что дефицит магния на поверхности образцов может достигать $\sim 20\%$, тогда как состав внутри образцов более однороден и близок к стехиометрическому. По оценкам структурной однородности и величины теплопроводности гексаалюминаты лантана $La_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ с парными примесями $Gd-Yb$, $Gd-Y$, $Y-Yb$, $Y-Lu$, $Y-Sc$ ($x = y = 0.15$) и гексаалюминаты самария $Sm_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ с парными примесями $Gd-Yb$, $Y-Yb$ ($x = y = 0.15$), а также $Sm_{0.7}Yb_{0.3}MgAl_{11}O_{19}$, могут представить интерес в качестве теплоизоляционных покрытий.

1. Введение

В последнее десятилетие ведется активный поиск новых теплоизоляционных покрытий для использования при температурах выше $1200^\circ C$. Интерес к ним возник в связи с необходимостью повышения рабочих температур турбогенераторов и реактивных двигателей. Стабилизированная окись циркония (YSZ), которая в настоящее время широко используется в качестве покрытий в этих агрегатах, не может применяться при температурах выше $1200^\circ C$. Этот материал обладает очень хорошими термомеханическими свойствами, в частности, его теплопроводность достигает $1.2-1.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, однако, при температурах $1300-1400^\circ C$ его фазовая устойчивость нарушается и начинается постепенный переход из тетрагональной в моноклинную фазу. Среди исследуемых в настоящее время материалов, обладающих при высоких температурах фазовой стабильностью и относительно низкой теплопроводностью, находится большой класс гексаалюминатов $LnMAl_{11}O_{19}$ (где $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ca, Sr$ и $M = Mg, Mn \div Zn$) [1,2].

Гексаалюминаты $\text{LnMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ принадлежат к гексагональной сингонии (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$) и имеют слабо искаженную структуру магнетоплюмбита. Каждая элементарная ячейка состоит из двух шпинелевых блоков, разделенных зеркальной плоскостью, вследствие чего они кристаллизуются в виде пластинчатых кристаллитов с большой площадью поверхности. Кристаллы гексаалюминатов, активированные редкоземельными примесями, в свое время весьма подробно исследовались в качестве лазерных и сцинтилляционных материалов. Наиболее исследованным в качестве керамического высокотемпературного покрытия является гексаалюминат $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, который обладает высокой температурой плавления (1800°C), высокой фазовой стабильностью [3–6] и достаточно низкой теплопроводностью ($1.7\text{--}2.2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) [7]. Кроме того, покрытия из $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ выдерживают большое количество термоциклирований [8], не уступая по этому параметру YSZ [9].

Одним из способов, используемых для получения керамических гексаалюминатов, является традиционный метод твердофазных реакций. Преимуществом данного метода при промышленном производстве, по сравнению с жидкостными (золь-гелевый и пиролизный), является отсутствие агрессивных исходных компонент. Несколько ограничивают применение этого метода трудности в получении однофазных образцов.

Условия твердофазного синтеза гексаалюмината $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ могут изменяться в широких пределах и включают несколько этапов. Обычно стехиометрические количества исходных оксидов перетираются в течение определенного времени, затем подвергаются термообработке при температурах $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$ в течение $12\text{--}24$ часов. Например, в [10] оксиды La_2O_3 , MgO и Al_2O_3 перемешивались в агатовой ступке в течение 30 минут и затем кальцинировались при 1600°C в течение 12 часов; в [11] термообработка $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ проводилась при 1923 K в течение 24 часов, а в [12] при 1873 K в течение 12 часов. Монофазные керамики $\text{PrMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{NdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита были получены твердофазным синтезом при температурах $1400\text{--}1800^\circ\text{C}$ в течение $10\text{--}24$ часов на воздухе [8, 13–19]. В некоторых случаях процесс перемешивание–термообработка повторялся несколько раз.

Особенности формирования твердых растворов в системе $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{--}\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}\text{--}\text{LaMgFe}_{11}\text{O}_{19}$ при термообработке на воздухе при температурах $1000\text{--}1580^\circ\text{C}$ исследованы в [20]. Показано, что в подсистеме $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{--}\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}$ однофазные образцы гексаалюмината образуются при температурах от 1400°C ($\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}$) до 1500°C ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$) и сохраняют стабильность до $\sim 1580^\circ\text{C}$. В двух других подсистемах $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{--}\text{LaMgFe}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{LaMgFe}_{11}\text{O}_{19}\text{--}\text{LaMgGa}_{11}\text{O}_{19}$ количество фазы магнетоплюмбита обратно пропорционально содержанию железа, а образцы состава $\text{LaMgFe}_{11}\text{O}_{19}$ вообще не содержат эту фазу. К существенному уменьшению температуры твердофазного синтеза редкоземельных гексаалюминатов может привести частичное замещение Al_2O_3 на AlF_3 [21], однако это приводит к нежелательному попаданию фтора в окружающую среду.

Снижение коэффициента теплопроводности даже на 5–10%, а также разработка методов получения материалов с малым содержанием сторонних фаз рассматриваются как важная задача и могут существенно повысить интерес к редкоземельным гексаалюминатам. В [7], на примере соединений пирохлора, была показана возможность снижения коэффициента теплопроводности $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ при добавлении Gd_2O_3 и Yb_2O_3 . Существенное снижение теплопроводности при введении дополнительно одного или нескольких элементов было достигнуто также для YSZ [22,23]. Целью данной работы являлось исследование возможности замещения лантана двумя другими редкоземельными ионами и влияния этих замещений на теплопроводность гексаалюминатов.

2. Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов использовались предварительно прокаленные при 1100°C оксиды La_2O_3 (99.99%), Sm_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%), Lu_2O_3 (99.99%), Y_2O_3 (99.99%), Sc_2O_3 (99.95%), MgO (99.95%) и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (99.97%). Исходные компоненты, взятые в стехиометрических количествах, перемешивались в агатовой мельнице и/или вручную в сапфировой ступке и прессовались в таблетки диаметром 8–20 мм. Полученные образцы подвергались многоступенчатой термообработке: сначала на воздухе при температуре 1100°C , затем в среде Ar/H_2 при температурах 1650°C и 1690°C . Время термообработки варьировалось от 6 до 24 часов. Полученные образцы $\text{La}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ имели белый цвет, бледно-желтый оттенок – образцы $\text{Sm}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Фазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРФ-2.0 с использованием излучения CuK_α . Исходные составы, фазовый состав и измеренные параметры элементарной ячейки полученных образцов приведены в табл. 1.

Микроанализ образцов проводился на растровом электронном микроскопе (SEM) VEGATS 5130MM с системой EDS микроанализа INCA Energy 300. Стандартами для микроанализа служили MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Y, LaB_6 , YbF_3 , SmF_3 . Статистическая ошибка измерения концентраций составляла (в атомных %): Mg – 0.13, Al – 0.35, Y – 0.1, Sm – 0.07, Yb – 0.07, O – 0.65, Si – 0.11.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Твердофазный синтез образцов и их характеристика

Методом твердофазных реакций были приготовлены образцы, соответствующие по составу гексаалюминатам лантана и самария ($\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$), как беспримесные, так и содержащие двойные примеси: Gd–Yb, Gd–Y, Y–Yb, Y–Lu и Y–Sc (табл. 1). Выбор составов определялся тем, что в [2] на образцах редкоземельных магниевых гексаалюминатов, полученных золь-гельным методом было показано, что замещение в $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ионов La на

Табл.1. Исходный и фазовый состав образцов, параметры элементарной ячейки гексаалюминатов.

Исходный состав	Параметры элементарной ячейки гексаалюмината		Другие фазы
	a (Å)	c (Å)	
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.589	21.967	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LaAlO_3 , MgAl_2O_4 незначительно
$\text{La}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.579	21.948	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LaAlO_3 и другие не идентифицированные
$\text{La}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.581	21.959	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и другие не идентифицированные
$\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.580	21.958	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, LaAlO_3 , MgAl_2O_4
$\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.580	21.957	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 и другие не идентифицированные
$\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.578	21.944	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и другие не идентифицированные
$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.570	21.836	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\text{Sm}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.567	21.834	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 и другие не идентифицированные
$\text{Sm}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.568	21.834	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и другие не идентифицированные
$\text{Sm}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	фаза гексаалюмината не обнаружена		
$\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	5.569	21.835	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 и другие не идентифицированные
$\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	фаза гексаалюмината не обнаружена		
$\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	фаза гексаалюмината не обнаружена		

ионы Gd либо Sm понижает теплопроводность; кроме того, теплопроводность $\text{Gd}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ниже, чем у беспримесного $\text{GdMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Согласно теории теплопроводности диэлектриков [24], перенос тепла происходит в результате рассеяния фононов на неоднородностях кристаллической решетки. Таким образом, введение двойных примесей, разность между ионными радиусами которых достаточно велика, может привести к увеличению поля упругой деформации и, соответственно, к уменьшению теплопроводности материала.

Термообработка образцов на воздухе при температуре 1100°C в течение 1–2 часов не приводит к образованию фазы гексаалюмината ни в одном из исследованных составов. Увеличение времени термообработки образца $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ до 200 часов также не привело к образованию фазы гексаалюмината.

Результаты рентгеновского анализа образцов после многоступенчатой термообработки в среде Ar/H_2 при температурах 1650°C (6 часов) и 1690°C (7 часов) показали, что большинство синтезированных образцов в качестве основной фазы содержали фазу гексаалюмината, количество которой варьировалось в

зависимости от состава и длительности обжига. На рентгенограммах этих образцов наблюдались четкие дифракционные линии гексаалюмината, с присутствием интенсивных линий (107) и (114), характерных для этой фазы. Следует отметить, что в образцах содержалось некоторое количество сторонних фаз α - Al_2O_3 , LaAlO_3 , MgAl_2O_4 (табл. 1, рис.1 и 2), количество которых уменьшалось с увеличением длительности термообработки до 24 часов. Сравнение параметров элементарной ячейки $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ с литературными данными показало, что они несколько меньше параметров, приведенных в [6] для керамических образцов ($a = 5.594 \text{ \AA}$, $c = 22.53 \text{ \AA}$) и больше параметров ячейки кристаллов, выращенных методом Чохральского ($a = 5.5816 \text{ \AA}$, $c = 21.918 \text{ \AA}$) [25]. Введение редкоземельных примесей с меньшим ионным радиусом вместо лантана приводит к уменьшению параметров элементарной решетки a на $\sim 0.01 \text{ \AA}$ и c на $\sim 0.02 \text{ \AA}$. Данный факт свидетельствует о вхождении замещающих ионов в решетку гексаалюмината. Уменьшения параметров решетки не наблюдается в самариевых образцах. Более того, при использованных условиях твердофазного синтеза фаза гексаалюмината не сформировалась в образцах $\text{Sm}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ с двойными примесями Gd – Y, Y – Lu и Y – Sc.

На рисунке 3 представлены изображения поверхности образцов $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$. Внешняя поверхность образцов в обоих случаях имеет зернистую структуру. Однако, если в случае гексаалюмината лантана она состоит из хаотично расположенных пластин

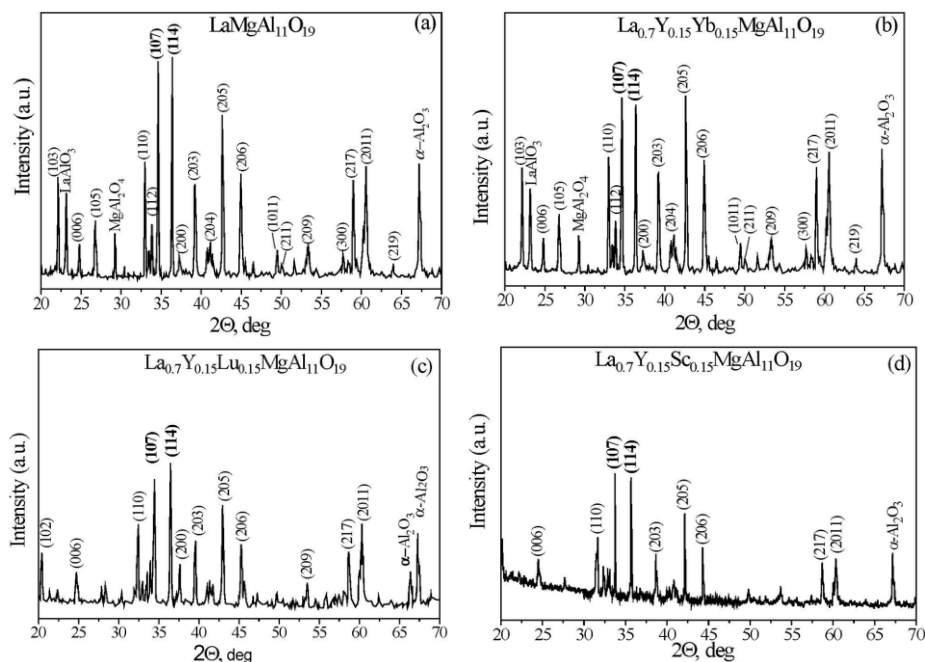


Рис.1. Рентгенограммы гексаалюминатов лантана $\text{La}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ после многоступенчатой термообработки при 1650°C и 1690°C : (a) $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, (b) $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, (c) $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, (d) $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

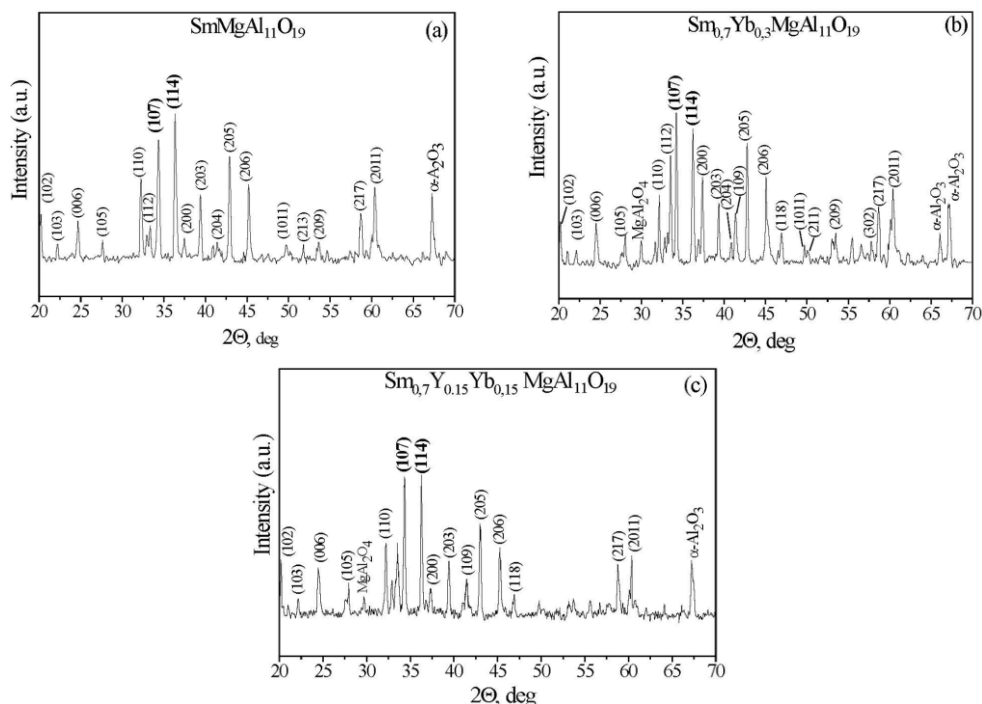


Рис.2. Рентгенограммы гексаалюминатов самария $\text{Sm}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ после многоступенчатой термообработки при 1650°C и 1690°C : (a) $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, (b) $\text{Sm}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, (c) $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

произвольной формы, то в случае гексаалюмината самария – это значительно большего размера продолговатые гранулы диаметром ~ 2 мкм и длиной 4–5 мкм. Поперечные срезы этих образцов имеют слоистую структуру, которая показана на рис.3с на примере $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

На всех фотографиях поверхности образцов можно выделить отличающиеся по контрасту области (темные и светлые), которые, согласно данным микроанализа, существенно отличаются по элементному составу. Отличие гранул по составу наиболее четко прослеживается на микрофотографиях, полученных детектором отраженных электронов (рис.3б). В темных областях наблюдается недостаток иттрия и иттербия с образованием фазы MgAl_2O_4 , а в светлых – их избыток при сильном дефиците магния. Дефицит магния на поверхности составляет в среднем $\sim 20\%$, а в некоторых участках, где наблюдаются гранулы редкоземельных алюминатов и оксидов, а также оксид алюминия, он вообще отсутствует. Компонентный состав на поперечных срезах более однороден и ближе по составу к фазе гексаалюмината. Образец состоит в основном ($\sim 80\%$) из однородной серой области с включениями светлых гранул размерами $0.5\div 5$ мкм, составляющих не более 5% площади изображения, и темных областей примерно таких же размеров ($\sim 15\%$ общей площади). Результаты микроанализа и распределение фаз по поверхности и в поперечном сечении образцов $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (№4.2) при перемешивании исходных компонент в агатовой ступке приведены в табл.2. Микроанализ проводился по

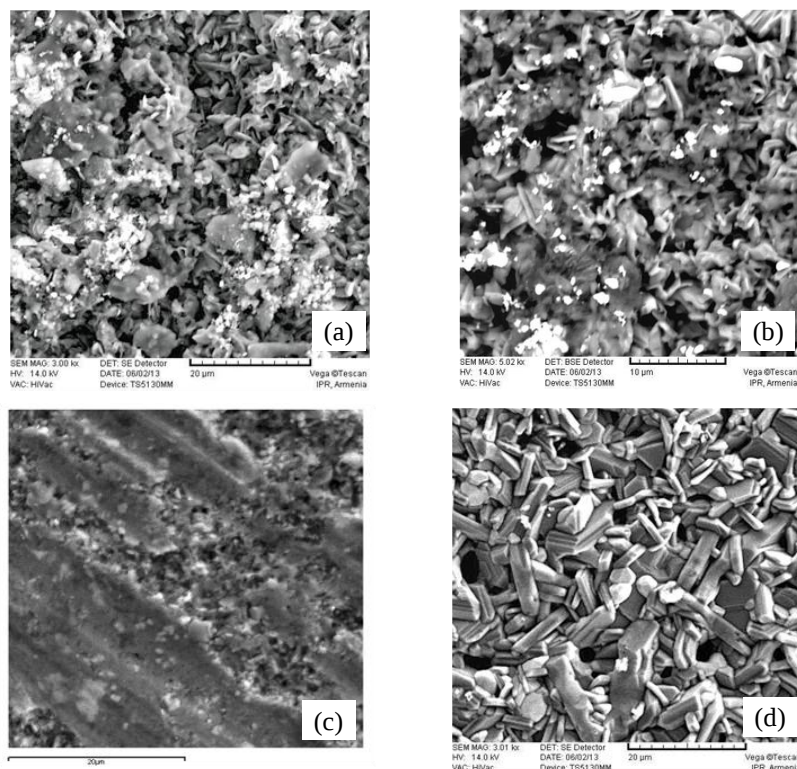


Рис.3. Микроструктура поверхности и поперечного среза гексаалюминатов: (a) и (b) морфология поверхности образца $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, полученная с использованием детекторов вторичных и отраженных электронов, соответственно; (c) морфология поперечного среза образца $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$; (d) морфология поверхности образца $\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

областям размерами $40 \times 40 \text{ мкм}^2$, а также в областях микронных размеров для уточнения компонентного состава светлых и темных участков. Следует отметить, что в некоторых случаях невозможно локализоваться только на одной исследуемой грануле из-за малости ее размеров, что необходимо учитывать при анализе количественных результатов.

Для улучшения однородности образцов были использованы различные режимы перемешивания исходных компонентов перед термообработкой, как вручную в сапфировой ступке, так и в агатовой мельнице. На основе данных микроанализа были найдены оптимальные условия перемешивания исходных оксидов перед таблетированием. Наилучшие результаты по однородности были достигнуты при перемешивании исходных порошков последовательно в сапфировой ступке и в агатовой мельнице. В табл.2 также приведены подробные результаты микроанализа поперечного сечения образца $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ (№4.5), перетертого данным способом, после термообработки сначала на воздухе при 1100°C в течение 5 часов, а затем в среде Ar/H_2 при температуре 1690°C в течение 10 часов. Этот образец практически однороден по всей области и по составу наиболее близок к фазе гексаалюмината.

Табл.2. Результаты микроанализа поверхности и поперечных срезов образцов $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$, полученных при различных экспериментальных условиях.

Область анализа	Элементный состав, ат%						Формульный состав
	La	Y	Yb	Mg	Al	O	
Образец №4.2							
Поверхность							
Область 1 40×40 мкм ²	2.74	0.50	0.54	2.69	34.06	59.46	La _{0.88} Y _{0.16} Yb _{0.17} Mg _{0.86} Al _{10.9} O _{19.03}
Область 2*	0.75	-	-	8.19	32.7	58.36	MgAl ₂ O ₄ ; Al ₂ O ₃ ; LaAlO ₃
Область 3**	0.29	4.09	11.83	-	23.80	60.00	(La _{0.019} Y _{0.27} Yb _{0.79}) ₃ Al _{4.76} O ₁₂
Область 4	2.55	0.39	0.20	2.47	34.88	59.51	La _{0.82} Y _{0.13} Yb _{0.06} Mg _{0.79} Al _{11.16} O _{19.04}
Поперечный срез							
Центр среза	2.74	0.50	0.54	2.69	34.06	59.46	La _{0.88} Y _{0.16} Yb _{0.17} Mg _{0.86} Al _{10.9} O _{19.03}
Покраю 1	3.10	0.66	0.51	2.42	33.79	59.52	La _{0.99} Y _{0.21} Yb _{0.16} Mg _{0.77} Al _{10.81} O _{19.05}
Покраю 2	3.02	0.78	0.77	2.28	33.62	59.54	La _{0.97} Y _{0.25} Yb _{0.25} Mg _{0.73} Al _{10.76} O _{19.05}
Области 2, 3 и 4 находятся в пределах области 1 и имеют размер в несколько микрон; *темная и **светлая области на рис.3b.							
Образец №4.5							
Поперечный срез (Области 40×40 мкм ²)							
1	2.36	0.7	0.60	3.14	33.73	59.47	La _{0.76} Y _{0.22} Yb _{0.19} MgAl _{10.79} O _{19.03}
2	2.11	0.67	0.56	3.74	33.58	59.34	La _{0.68} Y _{0.21} Yb _{0.18} Mg _{1.2} Al _{10.74} O ₁₉
3	2.29	0.52	0.53	3.32	33.87	59.47	La _{0.73} Y _{0.17} Y _{0.17} Mg _{1.06} Al _{10.84} O _{19.03}
4	2.48	0.64	0.52	3.06	33.83	59.46	La _{0.79} Y _{0.20} Yb _{0.17} Mg _{0.98} Al _{10.83} O _{19.03}
5	2.19	0.51	0.59	3.33	33.79	59.59	La _{0.70} Y _{0.16} Yb _{0.19} Mg _{1.07} Al _{10.81} O _{19.07}
6	2.31	0.60	0.57	3.32	33.84	59.36	La _{0.74} Y _{0.19} Yb _{0.18} Mg _{1.06} Al _{10.83} O ₁₉
7	2.38	0.60	0.57	3.40	33.69	59.35	La _{0.76} Y _{0.19} Yb _{0.18} Mg _{1.09} Al _{10.78} O _{18.99}
8	2.23	0.53	0.57	3.25	33.57	59.84	La _{0.71} Y _{0.17} Yb _{0.18} Mg _{1.04} Al _{10.74} O _{19.15}
Усредненный формульный состав							La _{0.73} Y _{0.19} Yb _{0.18} Mg _{1.06} Al _{10.8} O _{19.04}

3.2. Сравнительная оценка теплопроводности образцов

В работе [26] была установлена зависимость минимального значения величины теплопроводности вещества при высоких температурах от его физических параметров:

$$k_{\min} \rightarrow 0.87k_B N_A^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2} M^{-2/3}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса, m – число атомов в молекуле, E – модуль Юнга и ρ – плотность.

Для гексаалюминатов лантана и самария число атомов в молекуле $m = 32$, а величина E меняется незначительно. Таким образом, выражение (1) можно записать в виде

$$k_{\min} \rightarrow A \rho^{1/6} M^{-2/3}, \quad (2)$$

где $A = 0.87k_B N_A^{2/3} E^{1/2} m^{2/3}$.

При сравнительной оценке теплопроводности использовались значения рентгеновской плотности, рассчитанные по формуле

$$\rho_x = nM/N_A V, \quad (3)$$

где n – число формульных единиц в элементарной ячейке ($n = 2$ для гексаалюминатов), V – объем элементарной ячейки.

Из уравнения (2) очевидно, что чем меньше $\rho^{1/6}M^{-2/3}$ соединения, тем меньше будет его теплопроводность. Значения этого параметра для гексаалюминатов $\text{La}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{Sm}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ приведены в табл.3. Из таблицы следует, что гексаалюминаты лантана имеют большую теплопроводность, чем гексаалюминаты самария. И хотя в формуле (1) не учитывается влияние на коэффициент теплопроводности дефектов кристаллической решетки, которые в сложных гексаалюминатах могут иметь значительную плотность, полученные данные подтверждаются экспериментальными результатами [2], в соответствии с которыми теплопроводность $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ во всем температурном интервале 300–1100°C выше, чем у $\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ($k \approx 2.72 \text{ Втм}^{-1}\text{К}^{-1}$ и $k \approx 2.33 \text{ Втм}^{-1}\text{К}^{-1}$ при 300 К, соответственно).

Табл.3. Параметры для оценки теплопроводности гексаалюминатов $\text{La}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ и $\text{Sm}_{1-x-y}\text{M}_x\text{M}'_y\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Состав	M , г	V , Å ³	$\rho_{\text{рентг}}$, гсм ⁻¹	$\rho^{1/6}M^{2/3}$, $\times 10^3$
$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	763.99602	594.25056	4.2698	15.2407
$\text{La}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	771.86787	591.61381	4.3330	15.1738
$\text{La}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	759.24774	592.45441	4.2561	15.2958
$\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	761.61624	592.09557	4.2719	15.2736
$\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Lu}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	761.90529	592.06860	4.2738	15.2709
$\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Sc}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	742.40363	591.29396	4.1699	15.4737
$\text{SmMgAl}_{11}\text{O}_{19}$	775.45052	586.81341	4.3887	15.1596
$\text{Sm}_{0.7}\text{Yb}_{0.3}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	782.25452	586.01182	4.4333	15.0969
$\text{Sm}_{0.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{gAl}_{11}\text{O}_{19}$	779.88602	586.22237	4.4183	15.1189
$\text{Sm}_{0.7}\text{Y}_{0.15}\text{Yb}_{0.15}\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$	769.63439	586.45982	4.3584	15.2182

Введение двойных примесей в гексаалюминат лантана уменьшает теплопроводность в случае пары Gd–Yb и повышает ее в той или иной степени для всех остальных парных примесей, где есть ионы иттрия. В случае гексаалюминатов самария наблюдается аналогичная картина. Таким образом, гексаалюминаты с двойными примесями могут представлять определенный интерес в качестве теплоизоляционных покрытий только при правильном подборе парных примесей как с точки зрения соотношения ионных радиусов, так и их атомных весов.

4. Заключение

Впервые методом твердофазных реакций получены редкоземельные гексаалюминаты лантана $RE_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ ($RE = La, Sm$; $M, M' = Gd, Yb, Lu, Y, Sc$; $x, y = 0, 0.15, 0.3$). Определены параметры элементарной ячейки и фазовый состав синтезированных образцов. На основе исследования микроструктуры, элементного состава поверхности и поперечных сечений образцов показано, что скорость испарения оксида магния значительно выше, чем у других оксидов, что ведет к нарушению стехиометрии на поверхности образцов. Сравнительная оценка изменения теплопроводности при введении двойных примесей свидетельствует о том, что полученные гексаалюминаты могут представить интерес в качестве теплоизоляционных покрытий. Дальнейшая оптимизация изученных составов и условий их получения методом твердофазных реакций (температура, время, среда синтеза) будет необходима после получения экспериментальных данных по температурной зависимости их теплопроводности.

Авторы благодарны за финансирование работы в рамках гранта №310750 «THEBARCODE - Development of multifunctional Thermal Barrier Coatings and modeling tools for high temperature power generation with improved efficiency» FP7-NMP-2012-SMALL-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. N.P. Bansal, D. Zhu. Surf. Coat. Technol, **202**, 2698 (2008).
2. S.R. Choi, N.P. Bansal, D.M. Zhu. Ceram. Eng. Sci. Proc., **26**, 11 (2005).
3. G.W. Schaefer, R. Gadow. Ceram. Eng. Sci. Proc., **20**, 291 (1999).
4. C. Friedrich, R. Gadow, T. Schimer. J. Therm. Spray. Technol., **10**, 592 (2001).
5. C. Friedrich, R. Gadow, M.H. Lischka. Ceram. Eng. Sci. Proc., **22**, 375 (2001).
6. R. Gadow, M. Lischka. Surf. Coat. Technol., **151**, 392 (2002).
7. N.P. Bansal, D. Zhu. Mater. Sci. Eng.: A, **459**, 192 (2007).
8. X.L. Chen, Y.F. Zhang, X.H. Zhong, et al. J. Eur. Ceram. Soc., **30**, 1649 (2010).
9. X.Q. Cao, Y.F. Zhang, J.F. Zhang, et al. J. Eur. Ceram. Soc., **28**, 1979 (2008).
10. Y. Zhang, Q. Li, H. Li, Y. Cheng, et al. J. Crystal Growth, **310**, 3884 (2008).
11. X. Chen, Y. Zhao, W. Huang, H. Maet, et al. J. Europ. Ceram. Soc., **31**, 2285 (2011).
12. B. Zou, Z.K. Khan, L. Gu, X. Fanet, et al. Corrosion Science, **62**, 192 (2012).
13. X. Chen, Y. Zhao, L. Gu, B. Zou, Y. Wang, X. Cao. Corrosion Science, **53**, 2335 (2011).
14. X. Chen, B. Zou, Y. Zhao, Y. Wanget, et al. J. Thermal Spray Technology, **20**, 1328 (2011).
15. X. Chen, Y. Zhao, X. Fan, Y. Liu, B. Zouet, et al. Surf. Coat. Technol., **205**, 3293 (2011).
16. X. Chen, L. Gu, B. Zou, Y. Wang, X. Cao. Surf. Coat. Technol., **206**, 2265 (2012).
17. Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y. Zhou, R.-X. Zhu. J. Europ. Ceram. Soc., **30**, 1649 (2013).
18. H.-Z. Liu, Z.-G. Liu, J.-H. Ouyang, Y.-M. Wang. Appl. Phys. Lett., **101**, 161903 (2012).
19. Y. Liu, B. Jiang, Z. Huang, M. Fang. Low thermal-conductivity GdMgAl₁₁O₁₉ high temperature-resistant ceramic material and preparation, China Patent, 200910243009.
20. W. Schönwelski, F. Haberey, R. Leckebusch, M. Rosenberg, K. Sahl. J. Am. Ceram. Soc., **69**, 7 (1986).

21. **B.-K. Park, S.-S. Lee, J.-K. Kang, S.-H. Byeon.** Bull. Korean Chem. Soc., **28**, 1467 (2007).
22. **D.M. Zhu, Y.L. Chen, R.A. Miller.** Ceramic Engineering and Science Proceedings, **24**, 525 (2003).
23. **Y. Shen, R.M. Leckie, C.G. Levi, D.R. Clarke.** Acta Mater., **58**, 4424 (2010).
24. **C. Kittel.** Introduction to Solid State Physics. New York, Wiley, 2005.
25. **W. Ge, H. Zhang, J. Wang, D. Ran, S. Sun, et al.** J. Cryst. Growth, **282**, 320 (2005).
26. **D.R. Clarke.** Surf. Coat. Technol., **163–164**, 67 (2003).

**ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԱՅԻՆ ՀԵՔՍԱԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻ
ՊԻՆԴ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ՄԻՆԹԵԶՈՒՄԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

Կ.Լ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Ա.Ս. ԿՈՒԶՆԱՅԱՆ, Գ.Ռ. ԲԱԴԱԼՅԱՆ, Ա.Վ. ԵԳԱՆՅԱՆ,
Ռ.Վ. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Վ.Ս. ԿՈՒԶՆԱՅԱՆ, Ա.Գ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ս. ՍՏԱԹՈՊՈՒԼՈՍ

Հետազոտվել են հազվագյուտ հողային հեքսաալյումինատների՝ $RE_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ ($RE = La, Sm; M, M' = Gd, Yb, Lu, Y, Sc; x, y = 0; 0.15; 0.3$) պինդ փուլային ռեակցիաների մեթոդով, ստացման պայմանները: Մի շարք կազմությունների համար, որոնք սինթեզվել են Ar/H_2 միջավայրում, 1650-1690°C-ում բազմակի ջերմամշակման պրոցեսում, հասանելի է դարձել բարձր աստիճանի միափուլ ստացումը: Այդ նմուշների ռենտգենագրամաներում դիտվում են (107) և (114) ինտենսիվ դիֆրակցիոն գծեր, որոնք բնորոշ են հեքսաալյումինատի փուլին: Միկրոկառուցվածքի և էլեմենտային կազմության հետազոտությունները ցույց են տվել, որ նմուշների մակերևույթին մագնիումի պակասորդը կարող է հասնել մինչև 20%, մինչդեռ նմուշների ներքում կազմությունը ավելի համասեռ է և մոտ է ստեխիոմետրիականին: Ըստ կառուցվածքի համասեռության և ջերմահաղորդականության մեծության գնահատմամբ, լանթանով հեքսաալյումինատները՝ $La_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$, հետևյալ զույգ խառնուկներով՝ $Gd-Yb, Gd-Y, Y-Yb, Y-Lu, Y-Sc$ ($x = y = 0.15$), սամարիումով հեքսաալյումինատները՝ $Sm_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$, $Gd-Yb, Y-Yb$ ($x = y = 0.15$) զույգ խառնուկներով, ինչպես նաև $Sm_{0.7}Yb_{0.3}MgAl_{11}O_{19}$ -ը, կարող են հետաքրքրություն ներկայացնել որպես ջերմամեկուսիչ ծածկույթներ:

**PREPARATION AND INVESTIGATION OF LANTHANIDE
MAGNESIUM HEXAALUMINATE SOLID SOLUTIONS**

K.L. OVANESYAN, A.S. KUZANYAN, G.R. BADALYAN, A.V. YEGANYAN,
R.V. SARGSYAN, V.S. KUZANYAN, A.G. PETROSYAN, V.S. STATHOPOULOS

Preparation conditions of rare-earth hexaaluminates $RE_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ ($RE = La, Sm; M, M' = Gd, Yb, Lu, Y, Sc; x, y = 0, 0.15, 0.3$) by solid state reactions were investigated. For a number of compositions high degree single-phase products were obtained applying multi-step heat treatments under Ar/H_2 atmosphere at 1650-1690°C. Intense (107) and (114) diffraction lines typical for the hexaaluminate phase are present in X-ray diffraction patterns. Studies of microstructure and of elemental composition have shown that magnesium deficiency on the sample surface may reach some 20%, while composition in the bulk is more homogeneous and close to stoichiometric. Following the estimations of structural homogeneity and thermal conductivity, lanthanum hexaaluminates $La_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ with pair additives $Gd-Yb, Gd-Y, Y-Yb, Y-Lu, Y-Sc$ ($x = y = 0.15$) and samarium hexaaluminates $Sm_{1-x-y}M_xM'_yMgAl_{11}O_{19}$ with pair additives $Gd-Yb, Y-Yb$ ($x = y = 0.15$), as well as $Sm_{0.7}Yb_{0.3}MgAl_{11}O_{19}$, may present interest as thermal barrier coatings.