III Совещание по Малоугловому Рассеянию Нейтронов
"МУРомец - 2015"

24-25 сентября 2015

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

[2]Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ КИ

[3]Wigner Research Centre for Physics, Institute for Solid State Physics and Optics, Budapest, Hungary

ЭВОЛЮЦИЯ МЕЗОСТРУКТУРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ

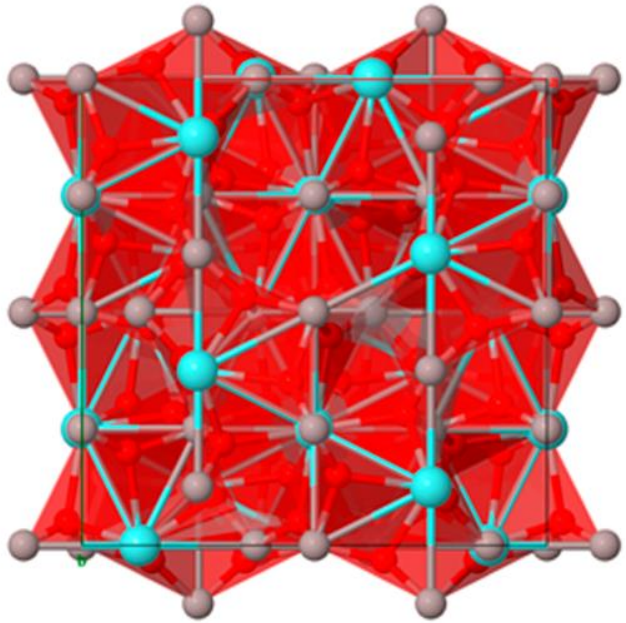
Симоненко Елизавета Петровна

+7 (945) 954-41-26

ep_simonenko@mail.ru

Н.П. Симоненко[1], Г.П. Копица[2], L. Almasy[3], В.Г. Севастьянов[1], Н.Т. Кузнецов[1]

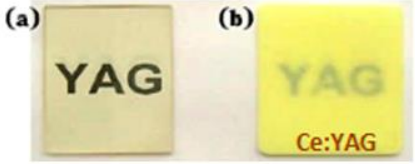
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА $Y_3Al_5O_{12}$



Кристаллическая структура граната $Y_3Al_5O_{12}$
a=b=c=1.2034 нм, α=β=γ=90°, V=1.7427 нм^3
ρ = 4.53 г/см3 [Kolmakova N.P., Levitin R.Z., Orlov V.N., Vedernikov N.F. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 87 (1990) 218-228]
$t_{пл}$ = 1940°C [Gröbner J., Lukas H.L., Aldinger F. Zeitschrift für Metallkunde 87 (1996) 268-273]
λ_{th} = 9.8 W m−1 K−1 (300 K) [Slack G.A., Oliver D.W. Phys. Rev. B: Solid State 4 (1971) 592-609]

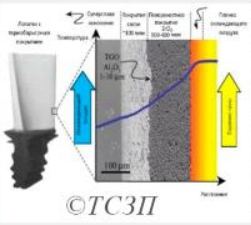
ОПТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

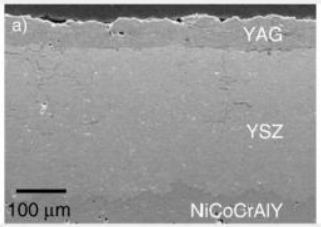
[Zhou J., Zhang W.X., Wang L.A., Shen Y.Q., Li J., Liu W.B., et al. Ceram Int 37(1) (2011) 119-25]



[Tanabe S., Fujita S., Yoshihara S., Sakamoto A., Yamamoto S. Proc SPIE 2005;5941:594112]

ТЕРМОБАРЬЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ

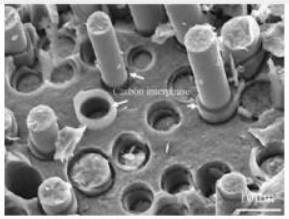




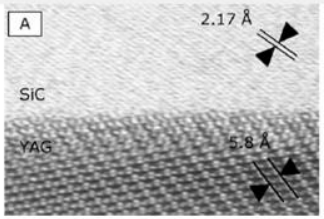
[Weyant C.M., Faber K.T. Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 6081–6089]

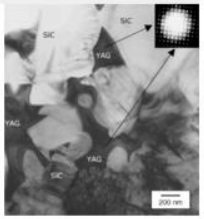
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Cera-NITE



[Dong S., Katoh Y., Kohyama A. J. Am. Ceram. Soc., 86 [1] (2003) 26–32]





[Volz E., Roosen A., Wang S.-C., Wie W.-C. J., J. Mater. Sci. 39 (2004) 4095 – 4101]

СХЕМА ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

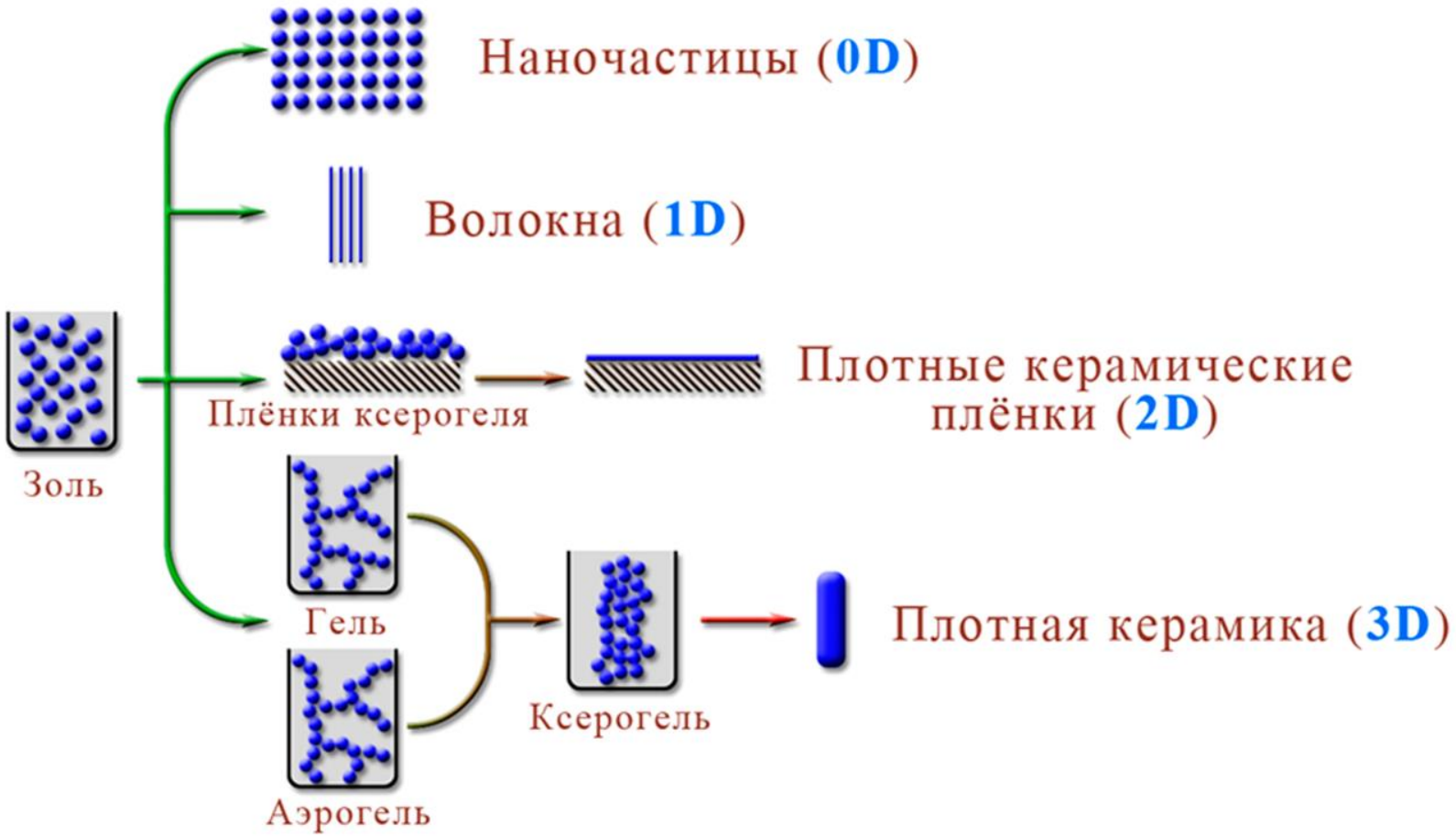
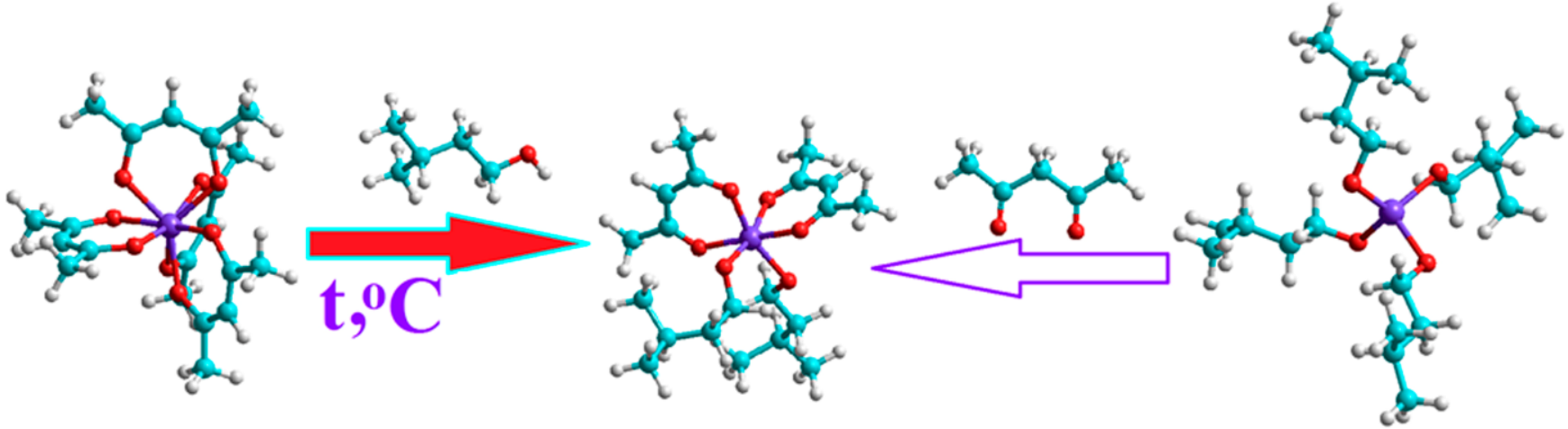


СХЕМА СИНТЕЗА ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ – ПРЕКУРСОРОВ



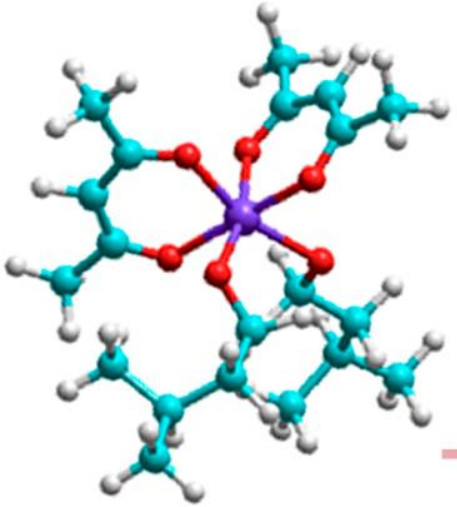
1. Гидролитически неактивны,
2. Относительно простые методы получения,
3. Достаточная стабильность состава при хранении,
4. Удобство при дозировании

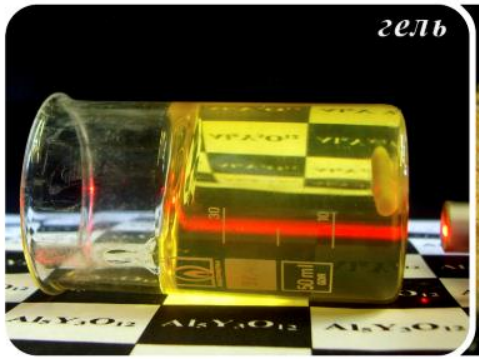
Контролируемая реакционная способность в золь-гель процессах путем варьирования состава координационной сферы – соотношения алкоксидных и хелатных объемных лигандов

1. Высокая чувствительность к влаге, в том числе, влаге воздуха,
2. Трудности при хранении

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА $Y_3Al_5O_{12}$ И ИЗУЧЕНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЕГО МЕЗОСТРУКТУРЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

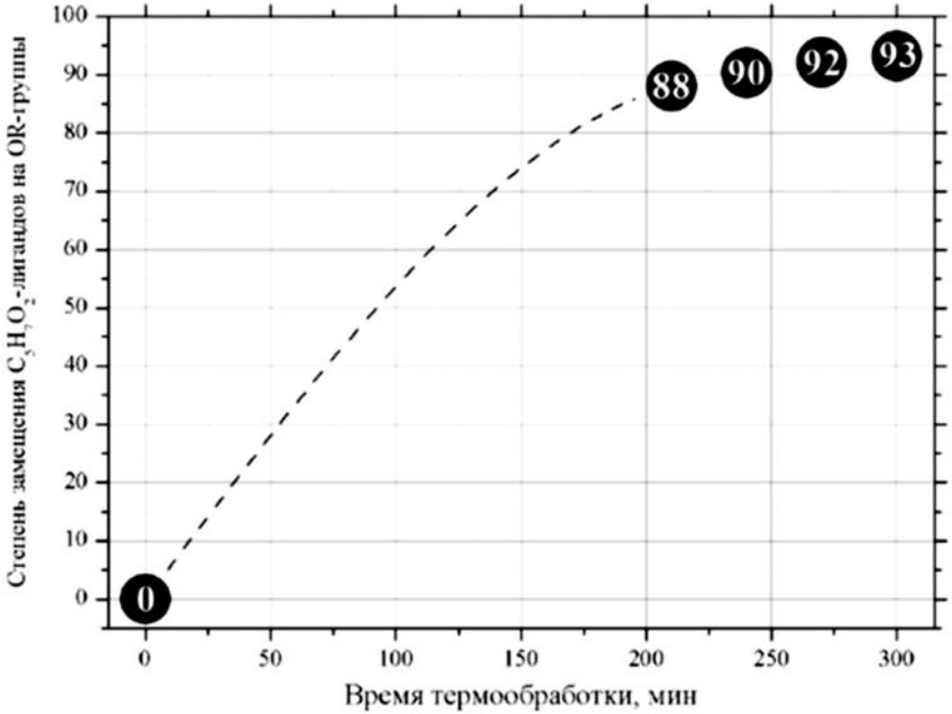




СИНТЕЗ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ – ПРЕКУРСОРОВ КЛАССА АЛКОКСОАЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ

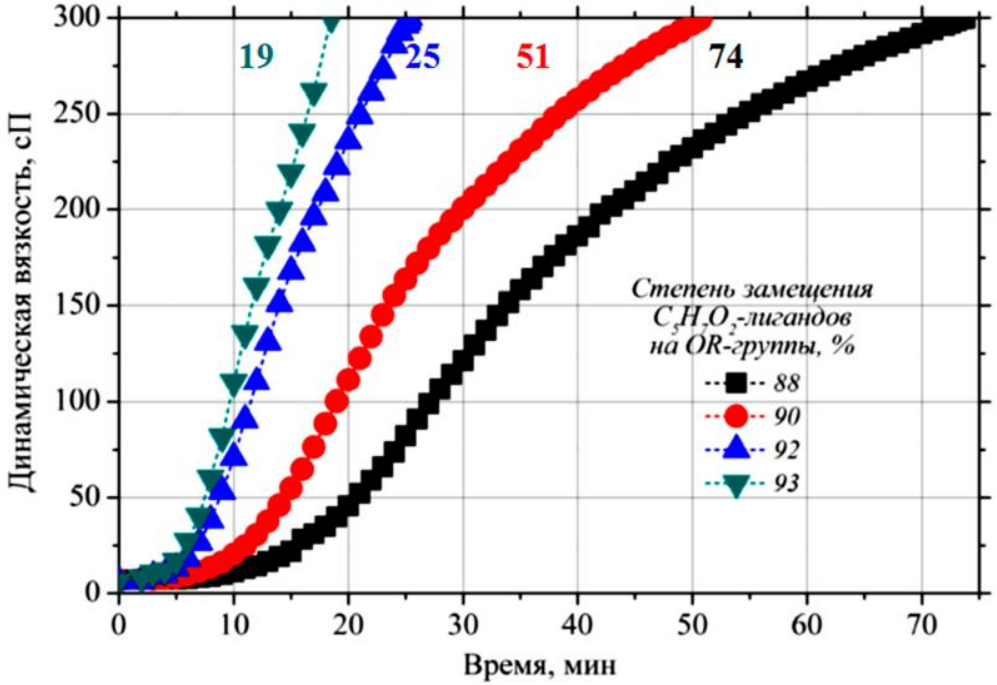
$$[M(O_2C_5H_7)_3] + 2x\ C_5H_{11}OH = [M(O_2C_5H_7)_{3-x}(OC_5H_{11})_x] + xCH_3C(O)CH_3 + xC_2H_5(O)OC_5H_{11}$$

Раствор алкоксоацетилацетонатов алюминия и иттрия $[M(O_2C_5H_7)_{3-x}(OC_5H_{11})_x]$ ($\tau_{m/o}$=4 ч), M – Al, Y

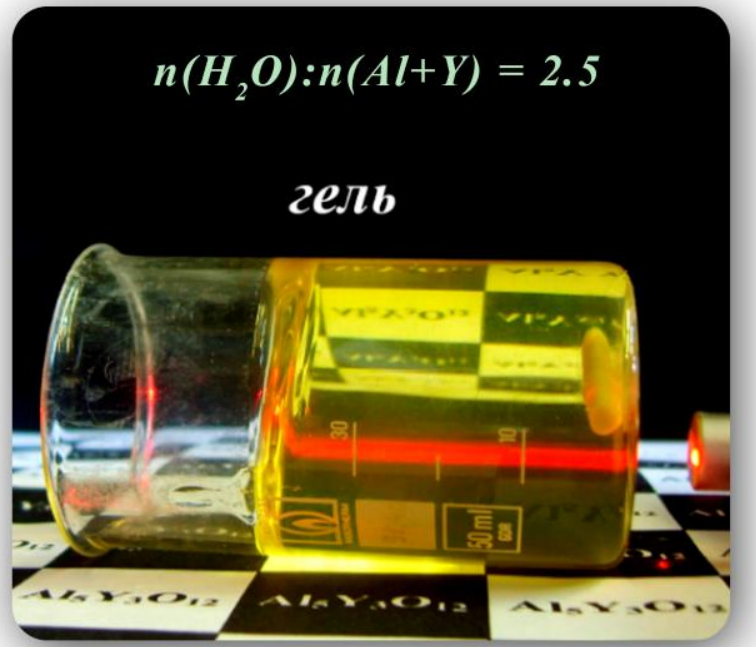


Зависимость степени замещения $C_5H_7O_2$-лигандов на OR-группы от времени термообработки раствора $[Y(O_2C_5H_7)_3]$ и $[Al(O_2C_5H_7)_3]$ в изоамиловом спирте

ЗАВИСИМОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ ГИДРОЛИЗЕ РАСТВОРА $[M(O_2C_5H_7)_{3-x}(OC_5H_{11})_x]$ (M – Al и Y) ОТ СОСТАВА КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЫ ЦЕНТРАЛЬНЫХ АТОМОВ

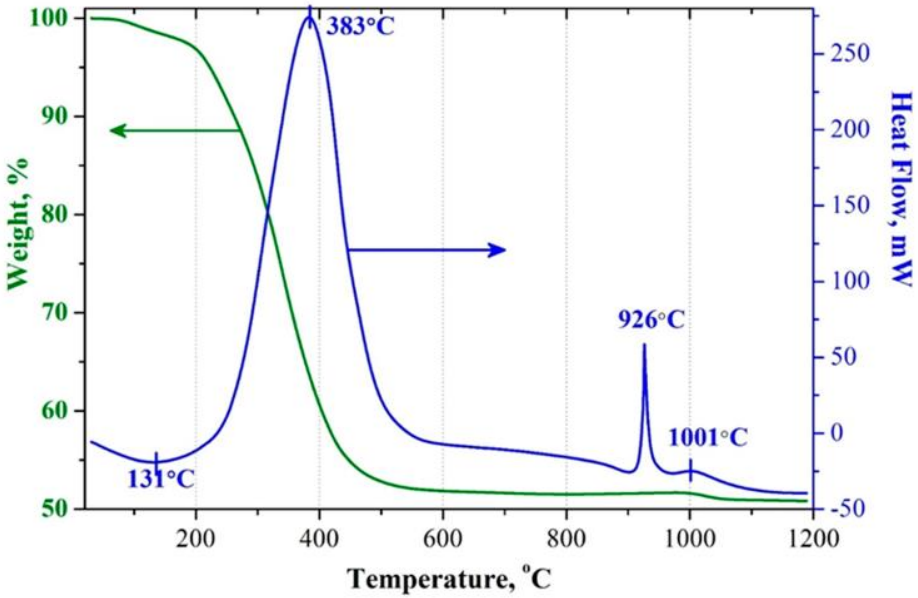


Кривые изменения динамической вязкости растворов алкоксоацетилацетонатов алюминия и иттрия с различной степенью замещения $C_5H_7O_2$-лигандов на OR-группы в ходе гидролиза (скорость сдвига – 100 об./мин, шпиндель L2, температура 22±2°C)

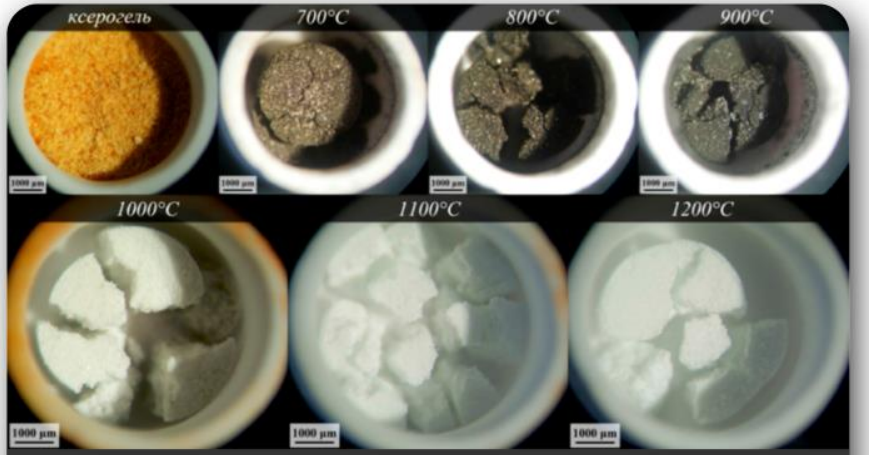


Транспарентный гель, полученный при гелеобразовании в процессе гидролиза раствора $[M(O_2C_5H_7)_{3-x}(OC_5H_{11})_x]$ (M – Al и Y) и эффект Тиндаля при пропускании через него светового пучка

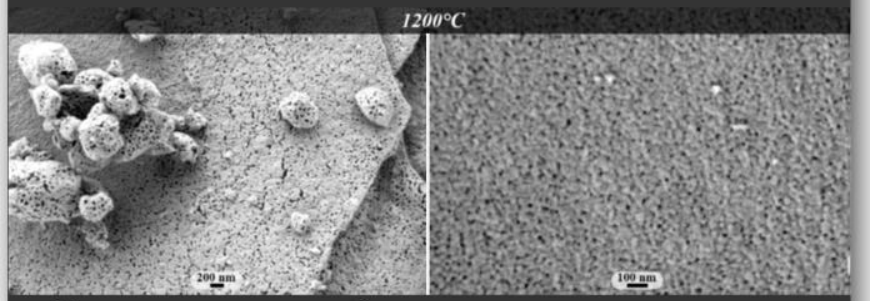
СИНХРОННЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЙ-СОДЕРЖАЩЕГО КСЕРОГЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ СУШКИ ГЕЛЯ ПРИ 200°С



Кривые ДСК (синяя) и ТГА (зелёная) для образца ксерогеля при термическом анализе в токе воздуха (100 мл/мин), скорость нагрева 20°/мин, STD-Q600, TA Instruments

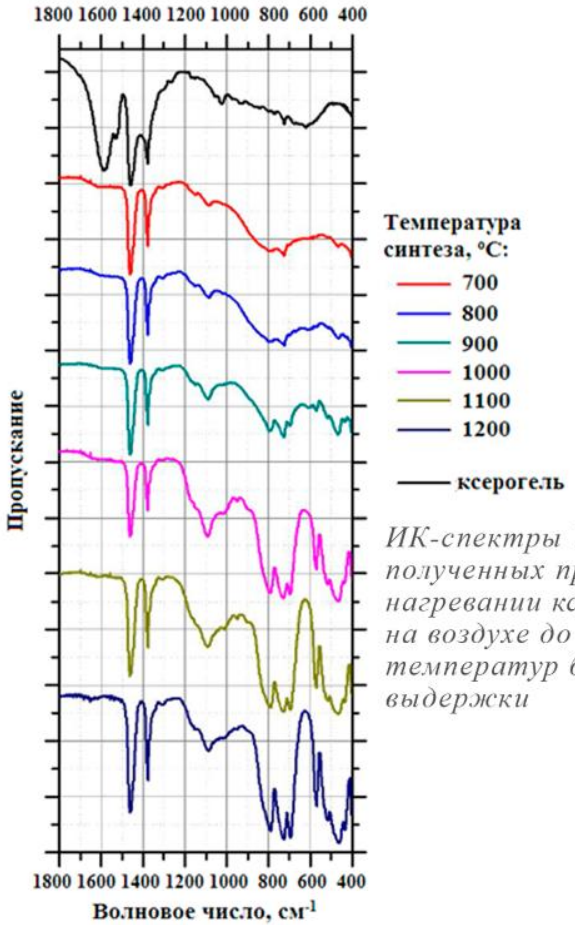


Внешний вид продуктов после нагрева на воздухе до указанных температур без выдержки

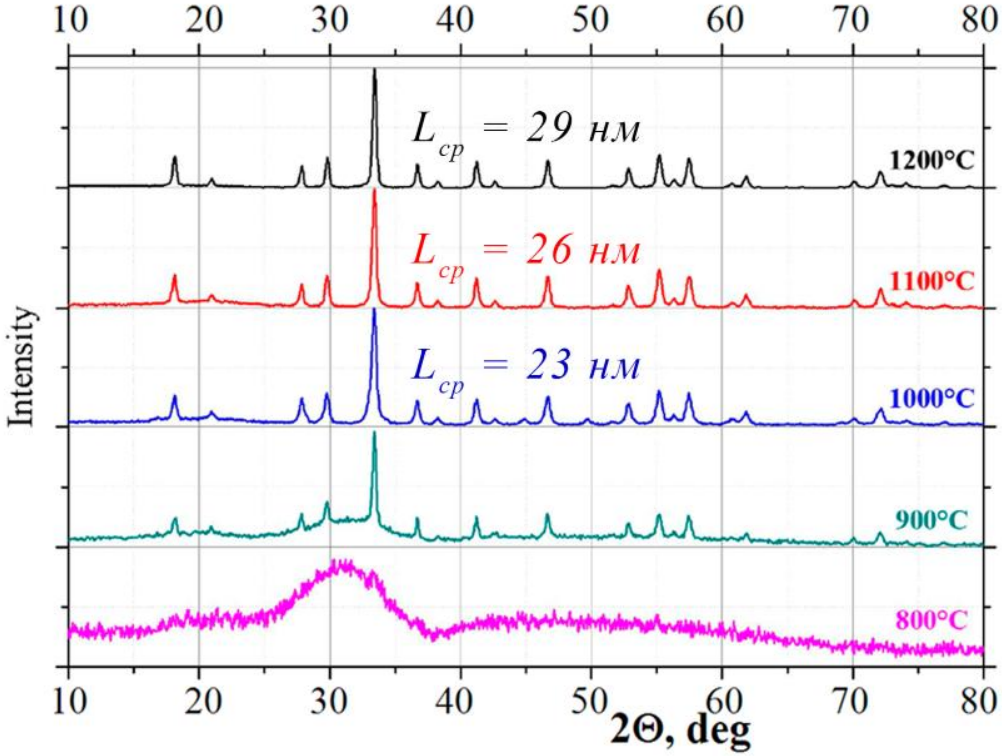


Микроструктура продукта, синтезированного путём нагрева до 1200°С без выдержки

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ БЕЗ ВЫДЕРЖКИ

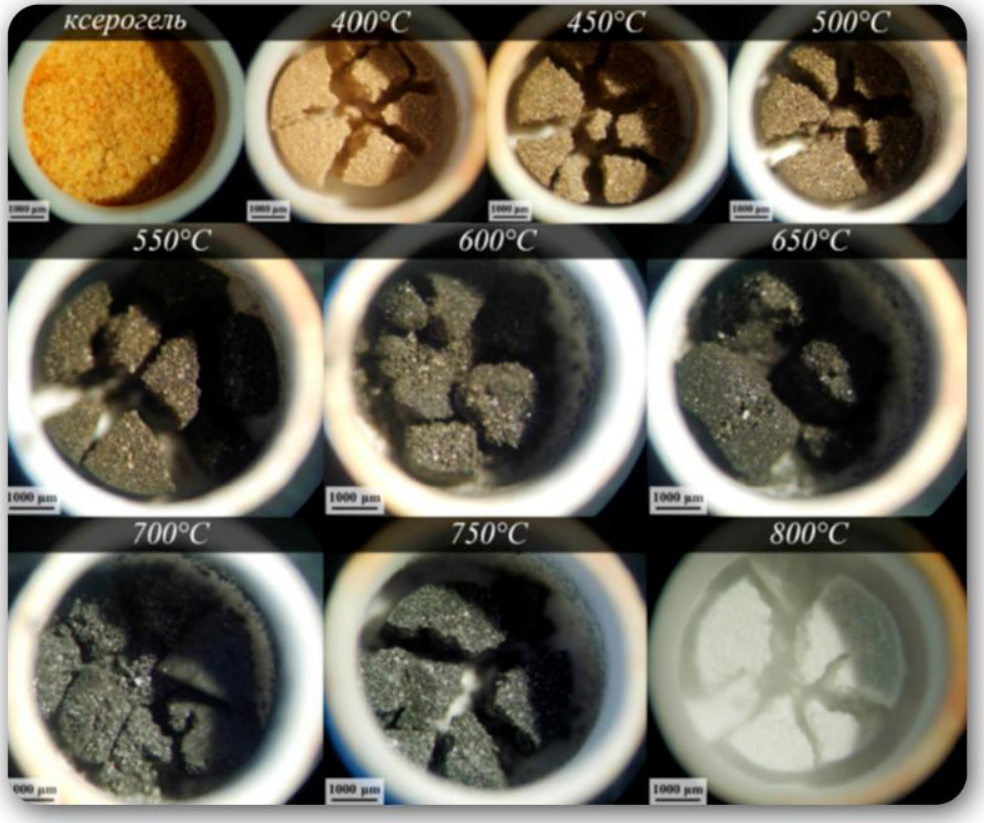


ИК-спектры $Y_3Al_5O_{12}$, полученных при нагревании ксерогеля на воздухе до различных температур без выдержки

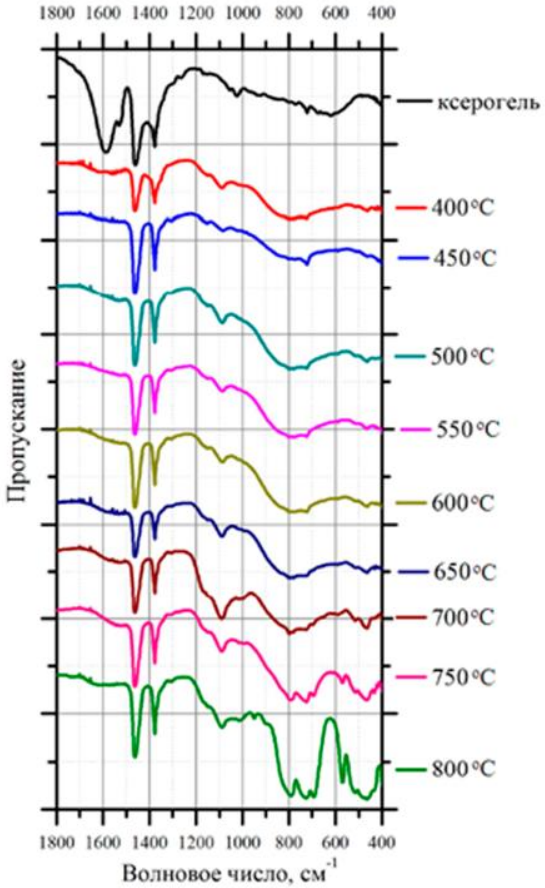


Рентгенограммы образцов $Y_3Al_5O_{12}$, полученных при нагревании ксерогеля на воздухе до различных температур без выдержки

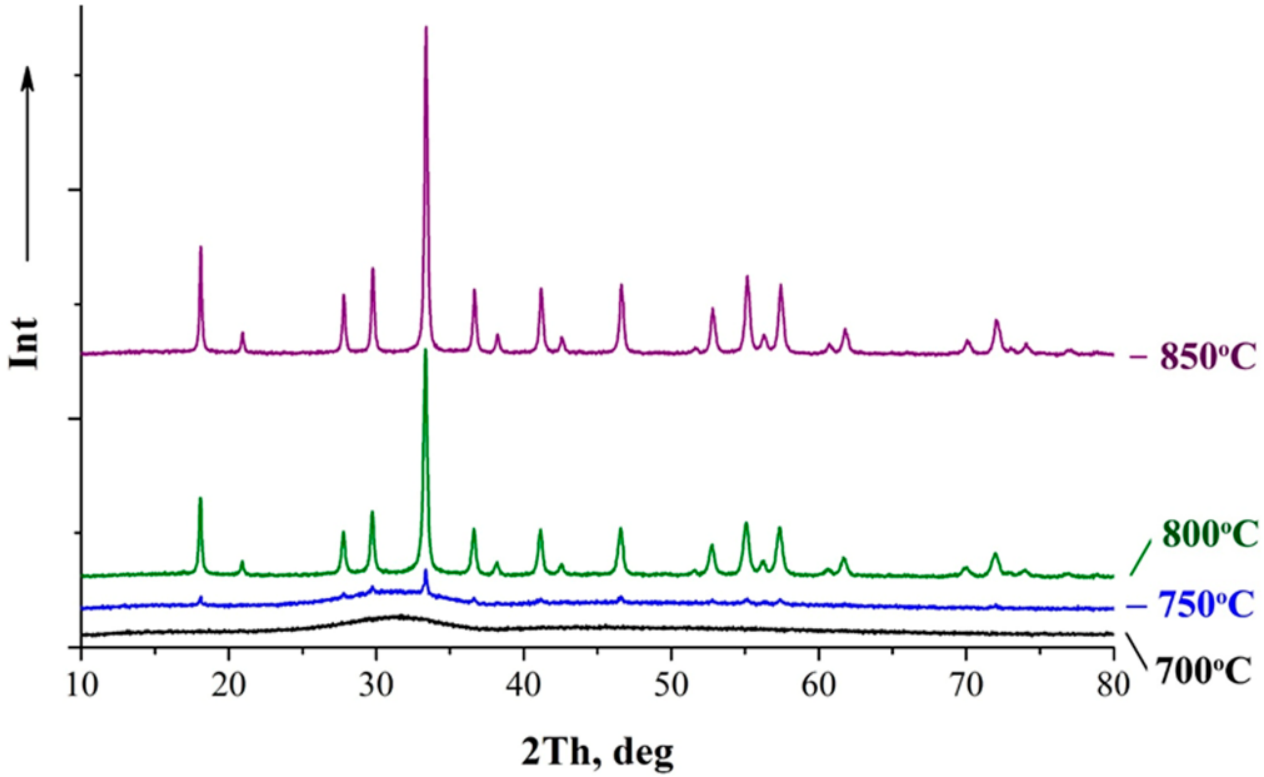
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКЕ (6 ЧАСОВ)



Внешний вид продуктов после термообработки ксерогелей на воздухе при указанных температурах в течение 6 часов

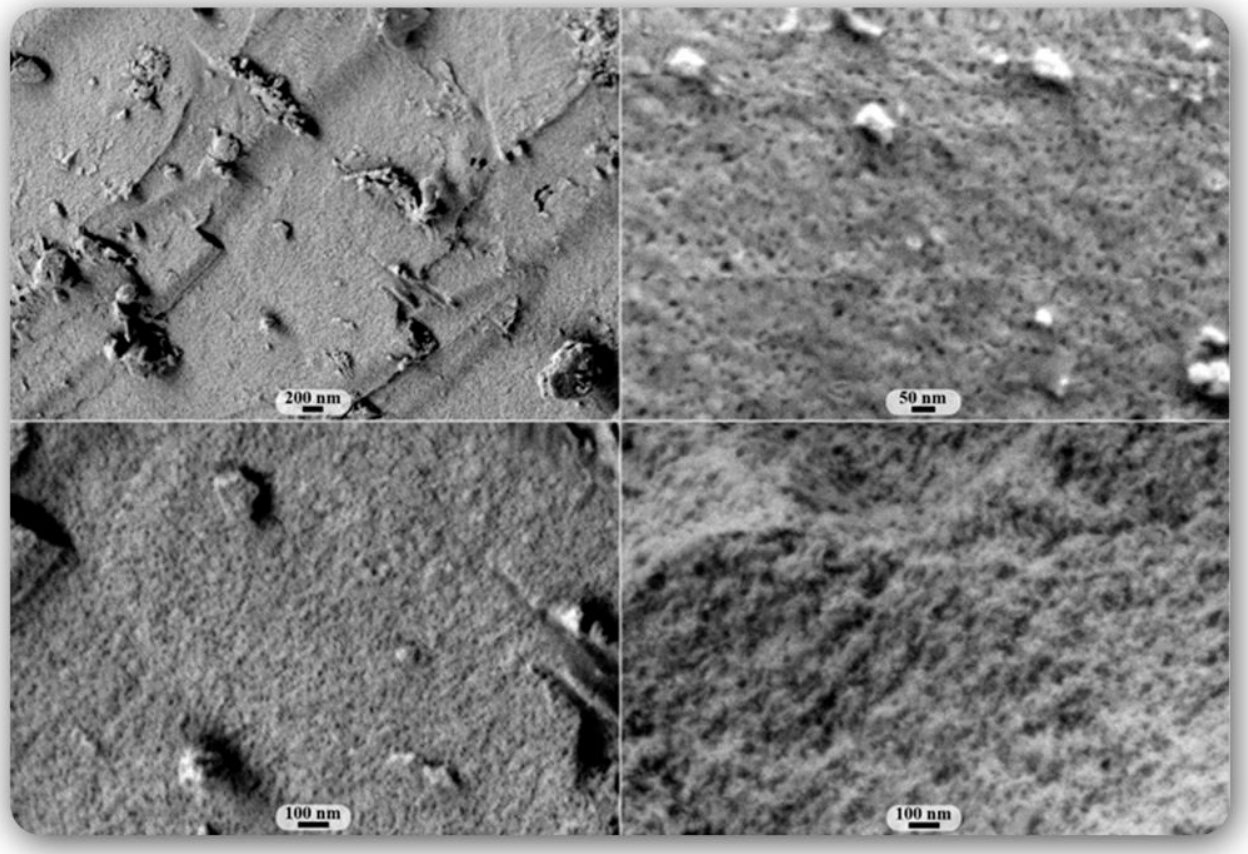


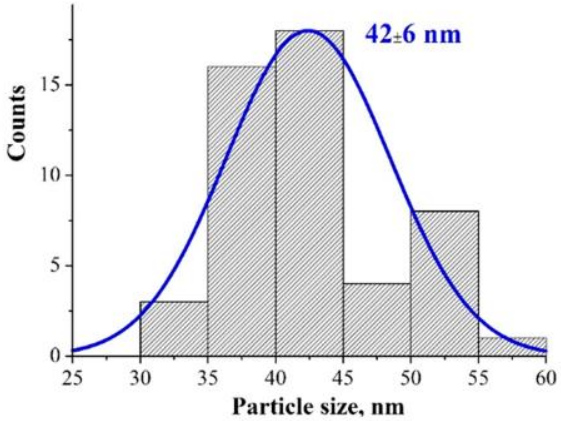
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКЕ (6 ЧАСОВ)



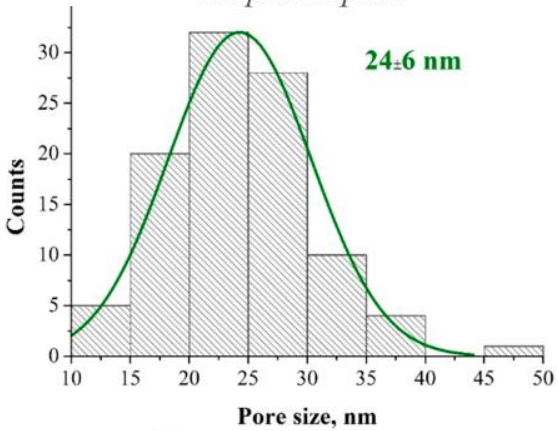
Рентгенограммы продуктов состава $Y_3Al_5O_{12}$ после термообработки иттрий-алюминий-содержащих ксерогелей на воздухе при указанных температурах в течение 6 часов

МИКРОСТРУКТУРА АГРЕГАТОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА $Y_3Al_5O_{12}$, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПРИ 800°С В ТЕЧЕНИЕ 6 Ч



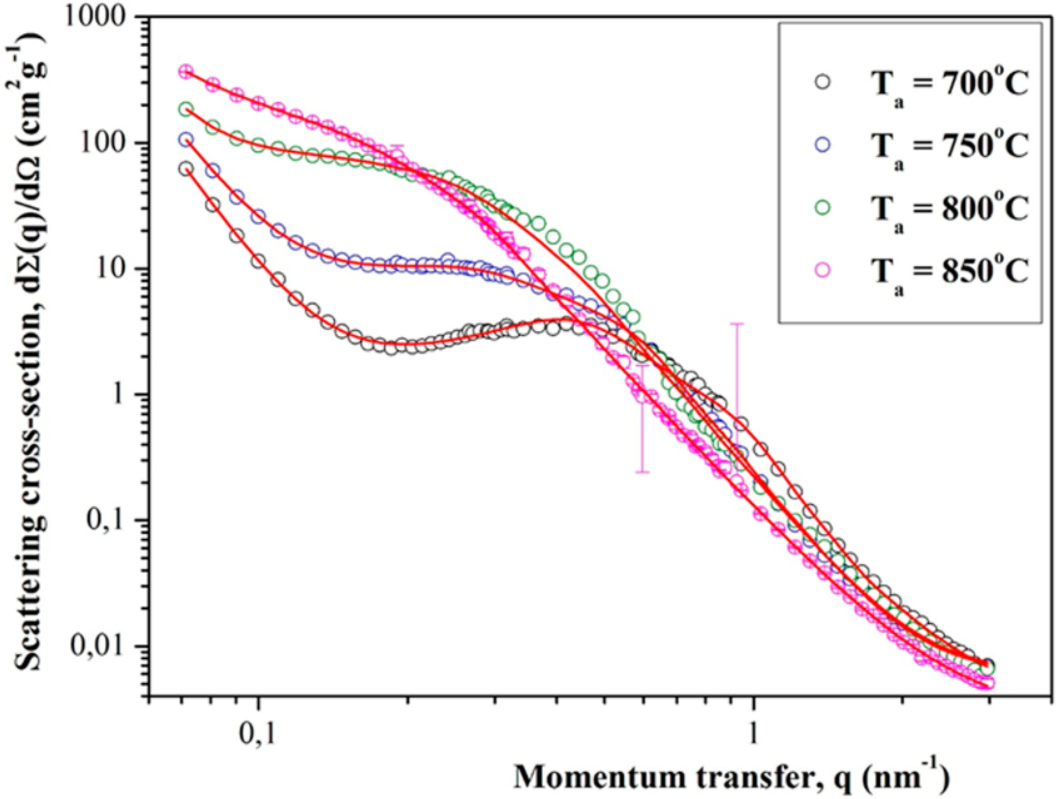


*Распределение **частиц** по размерам*



*Распределение **пор** по размерам*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ МЕЗОСТРУКТУРЫ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_3Al_5O_{12}$, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ В ТЕЧЕНИЕ 6 Ч, МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ



Дифференциальное сечение малоуглового рассеяния нейтронов $d\Sigma(q)/d\Omega$ образцами ксерогелей твердого раствора $Y_3Al_5O_{12}$, прокаленных на воздухе при температурах T_a = 700 ÷ 850°C в течение 6 ч, от переданного импульса q

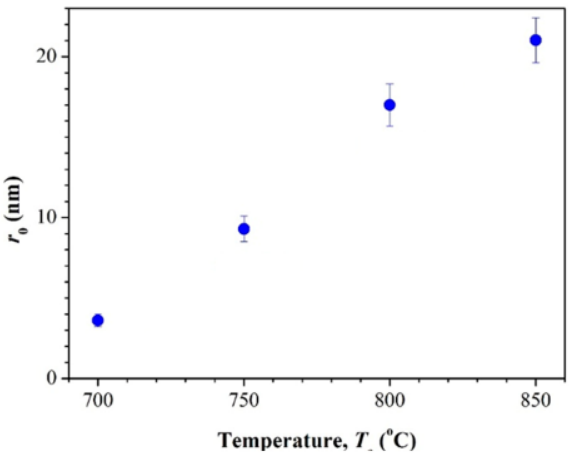
Установка малоуглового рассеяния нейтронов "Yellow submarine" (реактор BNC, Будапешт, Венгрия), работающая в геометрии, близкой к точечной. Измерения проводилось на двух длинах волн нейтронов λ = 0.46 и 1.2нм, $\Delta\lambda/\lambda$=18%.

Интенсивность рассеяния нейтронов измерялась в диапазоне переданных импульсов $7\bullet10^{-2}<q<3.1$нм$^{-1}$.

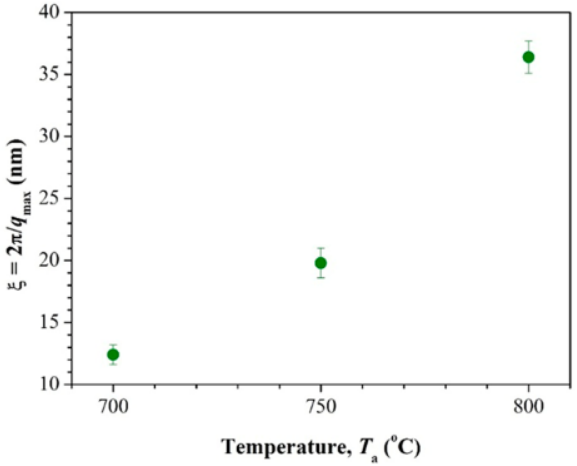
Рассеянные нейтроны регистрировались двумерным позиционно-чувствительным BF3 - детектором.

Толщина кварцевой кюветы, в которую загружались образцы состава $Y_3Al_5O_{12}$, составляла 1 мм.

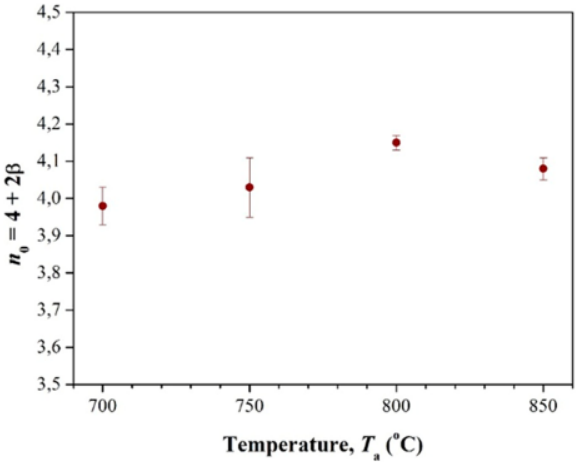
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ МЕЗОСТРУКТУРЫ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_3Al_5O_{12}$, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ В ТЕЧЕНИЕ 6 Ч, МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ



Зависимость характерного размера неоднородностей $r_0 = \sqrt{(5/3)} \bullet r_g$) от температуры термообработки для образцов $Y_3Al_5O_{12}$

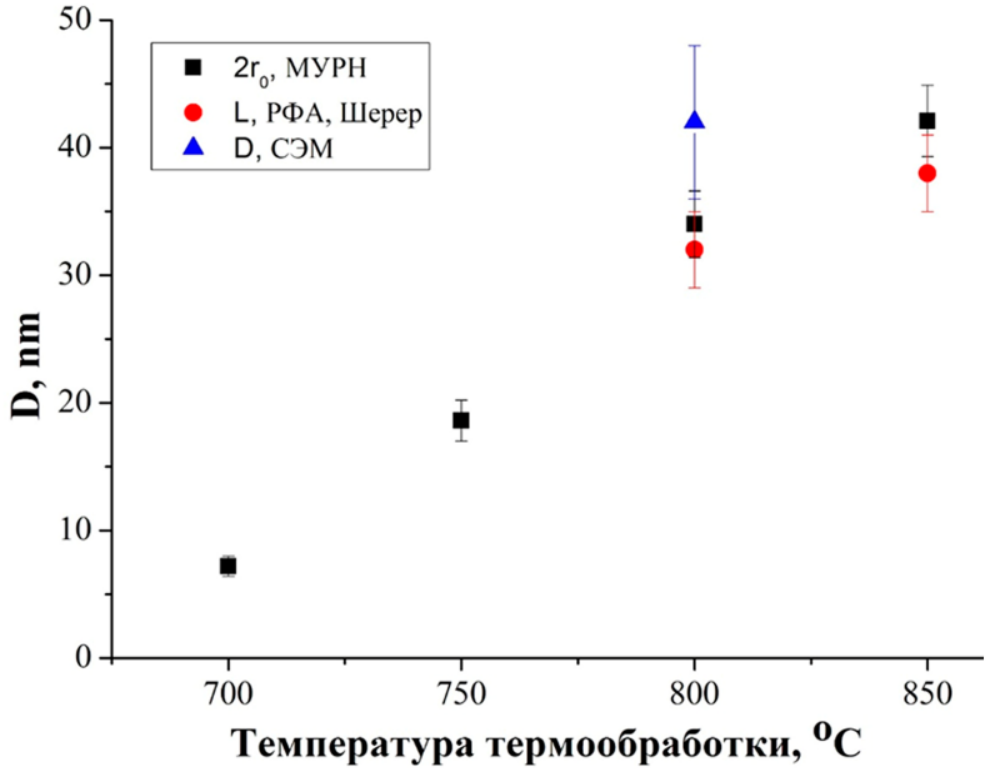


Зависимость расстояния $\xi = 2\pi/q_{max}$ между центрами неоднородностей, структурированных по типу ближнего порядка, от температуры термообработки для образцов $Y_3Al_5O_{12}$



Зависимость показателя степени n_0 от температуры термообработки для неоднородностей с диффузной поверхностью от температуры термообработки для образцов $Y_3Al_5O_{12}$

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ МЕЗОСТРУКТУРЫ ОКСИДОВ СОСТАВА $Y_3Al_5O_{12}$, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В УСЛОВИЯХ ДЛИТЕЛЬНОЙ ВЫДЕРЖКИ В ТЕЧЕНИЕ 6 Ч



Зависимость от температуры термообработки ксерогелей размера неоднородностей/кристаллитов/частиц $Y_3Al_5O_{12}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Использование золь-гель метода на основе гетеролигандных координационных соединений позволяет получать наноструктурированные мезопористые порошки состава $Y_3Al_5O_{12}$.

2. Варьирование соотношения лигандов во внутренней сфере прекурсора при деструктивном замещении ацетилацетонатного на алкоксо-фрагмент дает возможность значительно изменять кинетику гелеобразования.

3. Совокупные данные ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и малоуглового рассеяния нейтронов показали, что при увеличении температуры термообработки ксерогелей в течение 6 часов происходит постепенное увеличение частиц: при температуре 700 и 750°С – аморфных продуктов, а при 800-850°С – фазы иттрий-алюминиевого граната. Образующиеся кристаллиты фазы иттрий-алюминиевого граната находятся в интервале 30-40 нм. При 700-800°С в наноструктурированных порошках имеется структурная упорядоченность по типу ближнего порядка, а при более высокой температуре термообработки 850°С в нанокристаллических образцах ее не наблюдается.

4. Отмечено, что длительная выдержка позволяет снизить температуру кристаллизации $Y_3Al_5O_{12}$ с 900-950 до 750-800°С.

Спасибо за внимание!