

Р. В. БАКРАДЗЕ, Г. П. КУЗНЕЦОВА, Л. А. САДОВНИКОВА

**О РАСТВОРИМОСТИ АЛЮМИНАТОВ И ГАЛЛАТОВ ИТТРИЯ,
СОДЕРЖАЩИХ НЕОДИМ, В РАСПЛАВАХ $PbF_2 \cdot 1,17PbO \cdot 0,35B_2O_3$**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 17 VII 1969)

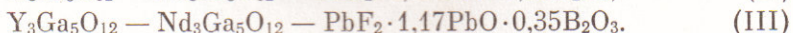
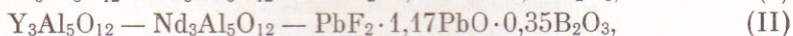
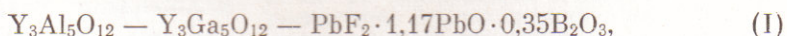
Использование термического анализа для исследования систем, содержащих компоненты с высокими температурами плавления, связано с большими экспериментальными трудностями. Однако, применяя расплавы неорганических соединений, способных растворять различные тугоплавкие вещества, можно осуществить плавление таких смесей при значительно более низких температурах. В этом случае механизм протекающих процессов оказывается подобным механизму солевых равновесий в насыщенных водных растворах (1, 2).

Аналогия между свойствами растворов в расплавах полярных неорганических соединений и свойствами водных растворов солей позволяет применить для исследования тугоплавких систем метод растворимости, так как замена растворителя не может внести каких-либо принципиальных изменений в методику расчета. В соответствии с этим оказывается возможным графически определять составы образующихся в системах твердых фаз. Таким образом, метод растворимости позволяет объяснить механизм процессов совместной кристаллизации сложного комплекса тугоплавких веществ при температурах более низких, чем температуры плавления исходных компонентов исследуемых систем.

В настоящей работе метод растворимости был применен для выявления условий изоморфного замещения алюминия галлием и иттрия неодимом при кристаллизации иттриево-алюминиевого и иттриево-галлиевого гранатов из смеси соответствующих окислов.

Известно, что в качестве растворителей тугоплавких окислов редкоземельных элементов, алюминия и галлия весьма успешно используют окись и фторид свинца, окись свинца с добавкой борного ангидрида, а также окись и фторид свинца и борный ангидрид (3-5). Таким образом, растворители во всех случаях представляют собой сложные смеси различных неорганических соединений. Поэтому для получения воспроизводимых данных по растворимости необходимо однозначно выбирать состав растворителя. Таким составам отвечают точки невариантных равновесий на соответствующих фазовых диаграммах.

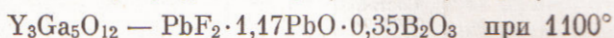
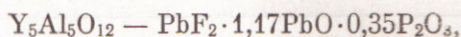
Наиболее удобным при работе в режиме изотермического испарения является растворитель состава $PbF_2 \cdot 1,17PbO \cdot 0,35B_2O_3$ (5), который был выбран нами для исследования систем



В качестве исходных веществ использовались окись иттрия, окись неодима, окись алюминия, окись галлия, фтористый свинец и борный ангидрид квалификации ос.ч., окись свинца квалификации ч.д.а.

Образцы для исследования растворимости готовились путем растирания со спиртом компонентов соответствующих соединений, взятых в стехиомет-

рических отношениях. Кроме того, при исследовании растворимости в двойных системах



применялись предварительно синтезированные $Y_3Al_5O_{12}$ и $Y_3Ga_5O_{12}$ со структурой граната. Хорошая воспроизводимость полученных результатов позволила в дальнейшем отказаться от весьма трудоемких операций по синтезу соединений со структурой граната.

Растворимость в системах (I), (II), (III) изучалась при 1100° изотермическим методом.

Гомогенизация смесей осуществлялась в высокотемпературной кристаллизационной печи, затем температура доводилась до 1100° и поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,5^\circ$. После установления состояния равно-

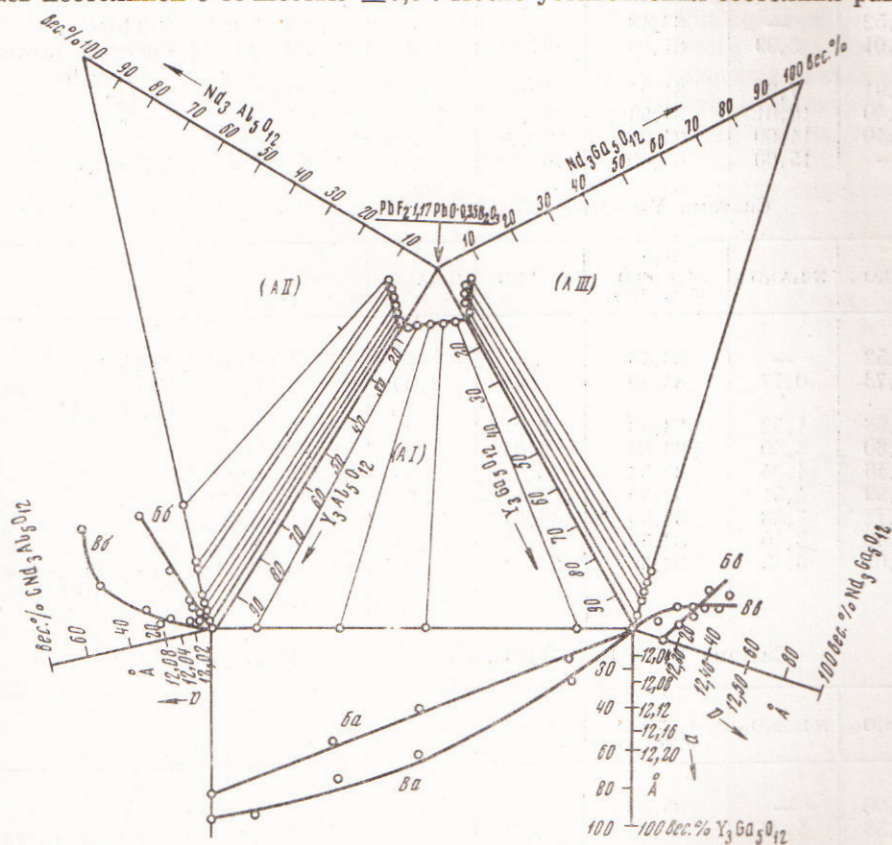


Рис. 1. А — Изотермы растворимости в системах (I), (II), (III) при 1100° С. Зависимость параметра кристаллической решетки от концентрации (Б) и кривые распределения (В) для $Y_3Ga_5O_{12}$ (а), $Nd_3Al_5O_{12}$ (б) и $Nd_3Ga_5O_{12}$ (в)

весия отбирались пробы твердых и жидких фаз (6). В отобранных пробах количественно определялись неодим, иттрий, алюминий и галлий.

Составы твердых фаз определялись графически по методу остатков Скрейнемакера. Идентификация твердых фаз осуществлялась также кристаллооптическим и рентгеновским методами.

Было установлено, что полученные твердые фазы представляли собой монокристаллы $(Y, Nd)_3Al_5O_{12}$, $(Y, Nd)_3Ga_5O_{12}$ и $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}$ со структурой граната, не содержащие включений растворителя.

Данные по растворимости в системах (I), (II), (III) представлены на рис. 1 и в табл. 1. Из рисунка видно, что во всех изученных системах имеет место образование твердых растворов.

Данные растворимости (1100°)

Состав жидкой фазы, вес. %			Состав солевой массы жидкой фазы, вес. %	Состав твердой фазы (мнокристалл), вес. %	Параметр решетки, Å	Фазовый состав твердой фазы
Система $Y_3Al_5O_{12} - Y_3Ga_5O_{12} - PbF_2 \cdot 1,17 PbO \cdot 0,35 B_2O_3$						
$Y_3Al_5O_{12}$	$Y_3Ga_5O_{12}$	$PbF_2 \cdot 1,17 PbO \cdot 0,35 B_2O_3$	$Y_3Ga_5O_{12}$	$Y_3Ga_5O_{12}$		
16,52	—	83,48	—	—	12,008 ± 0,001	$Y_3Al_5O_{12}$
12,01	3,99	84,00	24,94	13,00	12,046 ± 0,001	Твердый раствор $Y_3AlGa_5O_{12}$
7,91	7,85	84,24	49,81	32,00	12,096 ± 0,001	То же
5,40	10,01	84,59	64,95	51,00	12,151 ± 0,001	» »
1,10	14,00	84,90	92,71	86,00	—	» »
—	15,00	85,00	100,00	100,00	12,279 ± 0,001	$Y_3Ga_5O_{12}$
Система $Y_3Al_5O_{12} - Nd_3Al_5O_{12} \cdot PbF_2 \cdot 1,17 PbO \cdot 0,35 B_2O_3$						
$Y_3Al_5O_{12}$	$Nd_3Al_5O_{12}$	$PbF_2 \cdot 1,17 PbO \cdot 0,35 B_2O_3$	$Nd_3Al_5O_{12}$	$Nd_3Al_5O_{12}$		
16,52	—	83,48	—	—	12,005 ± 0,001	$Y_3Al_5O_{12}$
15,73	0,77	83,50	4,64	1,05	12,007 ± 0,001	Твердый раствор $(Y, Nd)_3Al_5O_{12}$
14,98	1,52	83,50	9,21	1,93	12,01 ± 0,001	То же
12,60	3,50	83,80	23,64	2,98	12,012 ± 0,001	» »
12,16	4,34	83,50	26,21	4,39	12,016 ± 0,001	» »
11,99	4,51	83,50	27,33	5,62	12,017 ± 0,001	» »
9,12	7,38	83,50	44,71	10,53	12,029 ± 0,001	» »
8,40	8,10	83,50	49,12	11,41	12,034 ± 0,001	» »
8,05	8,45	83,50	51,23	21,42	12,059 ± 0,001	Твердый раствор $(Y, Nd)_3Al_5O_{12}$ и $(Y, Nd)AlO_3$
Система $Y_3Ga_5O_{12} - Nd_3Ga_5O_{12} - PbF_2 \cdot 1,17 PbO \cdot 0,35 B_2O_3$						
$Y_3Ga_5O_{12}$	$Nd_3Ga_5O_{12}$	$PbF_2 \cdot 1,17 PbO \cdot 0,35 B_2O_3$	$Nd_3Ga_5O_{12}$	$Nd_3Ga_5O_{12}$		
15,00	—	85,00	—	—	12,279 ± 0,002	$Y_3Ga_5O_{12}$
12,88	1,37	85,75	9,61	2,97	12,304 ± 0,002	Твердый раствор $(Y, Nd)_3Ga_5O_{12}$
11,51	2,15	86,34	15,69	6,10	12,330 ± 0,002	То же
9,26	2,99	87,75	24,41	6,77	12,333 ± 0,002	» »
7,34	3,99	89,67	35,10	7,89	12,343 ± 0,002	» »
6,21	4,20	89,59	40,35	10,72	12,365 ± 0,002	Твердый раствор $(Y, Nd)_3Ga_5O_{12}$ и $(Y, Nd)GaO_3$

Изотерма растворимости системы (I) представляет собой ветвь кристаллизации непрерывного ряда твердых растворов состава $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}$ со структурой граната.

Изотермы растворимости в системах (II) и (III) соответствуют кристаллизации ограниченного ряда твердых растворов. Во всех случаях ветви кристаллизации чистых $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Ga_5O_{12}$ бесконечно малы. Область существования твердых растворов $(Y, Nd)_3Al_5O_{12}$ и $(Y, Nd)_3Ga_5O_{12}$, имеющих структуру граната, невелика, а насыщенные растворы, отвечающие эвтони-

ческим точкам, имеют составы: 8,05 вес. % $Y_3Al_5O_{12}$, 8,45 вес. % $Nd_3Al_5O_{12}$ и 83,50 вес. % $PbF_2 \cdot 1,17PbO \cdot 0,35B_2O_3$; 6,21 вес. % $Y_3Ga_5O_{12}$, 4,20 вес. % $Nd_3Ga_5O_{12}$ и 89,59 вес. % $PbF_2 \cdot 1,17PbO \cdot 0,35B_2O_3$.

Дальнейшее увеличение концентрации неодима приводит в обеих системах к переходу кристаллизации в многофазную область. Предельное содержание неодима в $(Y, Nd)_3Al_5O_{12}$ составляет 12,20 вес. %, а в $(Y, Nd)_3Ga_5O_{12}$ 4,75 вес. %.

Кристаллооптические наблюдения, ход лучей Скрейнемакерса, линейная зависимость параметров решеток от концентраций, а также характер кривых распределения неодима и галлия (рис. 1) свидетельствуют о существовании в изученных системах твердых растворов в указанных интервалах концентраций.

Полученные результаты подтвердили проведенную ранее аналогию со свойствами водных растворов солей, правильность рассчитанной предварительно по правилу фаз вариантности изученных систем и показали, что построенные диаграммы растворимости находятся в полном соответствии с параметрами, определяющими состояние солевых равновесных систем^(1, 2).

Таким образом, пользуясь изотермами растворимости в системах (I), (II), (III) можно получать кристаллы твердых растворов любого заранее заданного состава.

Авторы приносят глубокую благодарность В. В. Лидеру за определение концентраций иттрия, неодима, галлия и алюминия в монокристаллах методом рентгеновского микроанализа.

Всесоюзный заочный машиностроительный институт

Поступило
1 VI 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Я. Аносов, В. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, 1947. ² О. Д. Кашкаров, Графические расчеты солевых систем, Л., 1960. ³ Теория и практика выращивания кристаллов, М., 1968, стр. 265—293. ⁴ Р. В. Бакрадзе, Г. П. Кузнецова и др., Изв. АН СССР, сер. Неорг. материалы, 4, 395 (1968). ⁵ Р. В. Бакрадзе, Г. П. Кузнецова, В. З. Бычков, Там же, 5, в. 6, 1113 (1969). ⁶ Р. В. Бакрадзе, Л. М. Ковба и др., ДАН, 185, № 5 (1969).