

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 10452

(13) С1

(46) 2008.04.30

(51) МПК (2006)

С 04В 35/622

С 04В 35/16

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРСТЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ХРОМОМ

(21) Номер заявки: а 20050989

(22) 2005.10.14

(43) 2007.06.30

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(72) Авторы: Стоцкая Оксана Анатольевна; Подденежный Евгений Николаевич; Бойко Андрей Андреевич (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О. Сухого" (ВУ)

(56) US 5174853 А, 1992.

US 3649309, 1972.

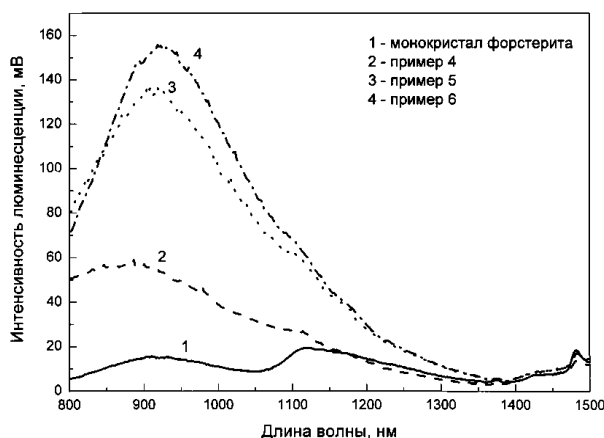
JP 10072251 А, 1998.

US 4608215, 1986.

SU 1636397 А1, 1991.

(57)

Способ получения форстеритовой керамики, легированной хромом, включающий смешивание соединений магния, кремния и хрома, прессование заготовки и спекание, **отличающийся** тем, что смешивание компонентов проводят в растворе поливинилового спирта с помощью ультразвуковой активации, а затем осуществляют гелеобразование, при этом в качестве соединения магния используют ацетат магния, в качестве соединения кремния используют ультрадисперсный пирогенный кремнезем с удельной поверхностью не менее $250 \text{ м}^2/\text{г}$, а соединение хрома вводят в виде модифицированного наночастицами Cr_2O_3 аэрозоля, причем размер наночастиц составляет 10-40 нм.



Изобретение относится к области химии, а более конкретно к технологии изготовления форстеритовой керамики, которая может использоваться в качестве заготовок для выращивания монокристаллов форстерита, легированных хромом, применяемых в качестве

ВУ 10452 С1 2008.04.30

активной среды ИК-лазеров. Кроме того, форстеритовая керамика, легированная хромом, является материалом, обладающим сильной люминесценцией в ИК-области спектра (800-1400 нм) в зависимости от зарядового состояния ионов хрома.

Известен способ получения форстеритовой керамики, заключающийся в смешивании гидролизованного раствора алкоксида кремния со спиртовым раствором органического соединения магния, гелеобразовании, сушке, прессовании заготовки и спекании [1].

В известном способе получают форстеритовую керамику путем смешивания гидролизованного раствора алкоксида кремния со спиртовым раствором органического соединения магния с последующим гелеобразованием, сушкой получаемого геля для удаления летучих компонентов, прессованием сформированного порошка в пресс-форме, спеканием образца при температурах от 850 до 950 °С до формирования плотной форстеритовой керамики. Существенным недостатком данного метода является высокая себестоимость получаемого материала за счет длительных режимов термообработки и высокой стоимости исходных компонентов.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ получения форстеритовой керамики, легированной хромом, включающий смешивание исходных соединений оксидов магния и кремния, введение соединения хрома, прессование заготовки и спекание [2].

Согласно способу (прототипу) керамику получают смешиванием оксида магния и оксида кремния в стехиометрическом соотношении, соответствующем формуле Mg_2SiO_4 , вводят в смесь 0,1 мас. % триоксида хрома (CrO_3), прессуют полученный порошок под давлением 1 т в цилиндрической пресс-форме и спекают формируемую заготовку на платиновой пластине при температуре 1400 °С в течение 12 ч в электрической печи на воздухе. Однако высокая температура спекания и большая длительность процесса синтеза форстеритовой керамики приводят к высокой стоимости материала, а неоднородность распределения легирующей примеси хрома по объему керамической заготовки приводит к снижению интенсивности люминесценции.

Задачей настоящего изобретения являются повышение степени интенсивности люминесценции получаемого материала за счет более равномерного распределения примеси хрома в объеме заготовки и снижение себестоимости заготовки за счет уменьшения температуры и времени термообработки.

Поставленная задача решается тем, что в способе получения форстеритовой керамики, легированной хромом, включающем смешивание соединений магния, кремния и хрома, прессование заготовки и спекание, согласно изобретению смешивание компонентов проводят в растворе поливинилового спирта с помощью ультразвуковой активации, а затем осуществляют гелеобразование, при этом в качестве соединения магния используют ацетат магния, в качестве соединения кремния используют ультрадисперсный пирогенный кремнезем с удельной поверхностью не менее 250 м²/г, а соединение хрома вводят в виде модифицированного наночастицами Cr_2O_3 аэросила, причем размер наночастиц 10-40 нм.

Их применение позволяет снизить температуру синтеза форстерита до 900 °С (предварительный синтез порошка форстерита из оксидов магния и кремния возможен при температурах более 1200 °С), снизить температуру и время спекания керамических заготовок, что снижает себестоимость материала. Введение соединения хрома в виде модифицированного аэросила, содержащего наночастицы Cr_2O_3 с размерами 10-40 нм и смешивание компонентов в растворе поливинилового спирта с помощью ультразвуковой активации позволяют повысить степень однородности распределения примеси хрома в объеме керамической заготовки, что приводит к повышению интенсивности люминесценции.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

Высокодисперсный порошок форстерита, легированного хромом, получали золь-гель методом. Навески исходных веществ ацетата магния $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, ультрадисперсного пирогенного кремнезема (аэросила, например А-380), аэросила, модифицированного

BY 10452 C1 2008.04.30

наночастицами оксида хрома Cr_2O_3 (AXrCr^{3+}), были взяты в стехиометрическом соотношении. Навеску $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ предварительно растворяли в дистиллированной воде. Полученный раствор ацетата магния смешивали с 5 % раствором поливинилового спирта. В полученную смесь при механическом перемешивании вводили порошки аэросила и модифицированного аэросила.

Полученный золь подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 30 мин в ультразвуковой ванне, разливали в выпарительные чашки и выдерживали в течение 24 ч при комнатной температуре для образования геля. Образовавшийся гель сушили в термошкафу при температуре 100 ± 10 °С до полного перевода смеси в пористый ксерогель светло-зеленого цвета. Термообработка полученного ксерогеля проводилась по следующей программе: нагревание до 600 °С со скоростью 300 °С/ч с выдержкой 1 ч, затем нагревание до 900 °С с той же скоростью и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Полученный порошок растирали в ступке до состояния однородного мелкодисперсного порошка. Для улучшения формования керамических заготовок в качестве технологических связок применяли 5 % раствор ПВС и этиловый спирт. Образцы для спекания диаметром и высотой 10 мм изготавливали методом прессования в стальной прессформе при давлении 6,0 ГПа на гидравлическом прессе П-6. Отпрессованные заготовки спекали в муфельной печи на воздухе при температуре 1200-1400 °С с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

Пример 1.

Навеску 32,12 г $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл дистиллированной воды и смешивали с 50 мл 5 % ПВС. В полученную смесь вводили 3,51 г аэросила, 1,0 г аэросила, модифицированного оксидом хрома. Полученный смешанный золь подвергался ультразвуковому диспергированию при непрерывном перемешивании механической мешалкой в течение 30 мин. Затем разливался в выпарительные фарфоровые чашки и для гелеобразования выдерживался при комнатной температуре примерно 24 ч. Полученный гель сушился в термошкафу при температуре 100 ± 10 °С и спекался при температуре 800 °С. Полученный порошок размалывался, прессовался с добавлением 5 % ПВС в количестве 25 % по массе и спекался при температуре 1200 °С. Состав керамики, условия спекания, кажущаяся плотность спеченных образцов приведены в таблице.

Пример 2.

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводилось 4,0 г аэросила, 0,5 г модифицированного аэросила и спекание керамических образцов проводилось при температуре 1300 °С. Состав керамики, условия спекания, кажущаяся плотность спеченных образцов приведены в таблице.

Пример 3.

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводилось 4,0 г аэросила, 0,5 г модифицированного аэросила и спекание керамических образцов проводилось при температуре 1400 °С. Состав керамики, условия спекания, кажущаяся плотность спеченных образцов приведены в таблице.

Пример 4.

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводилось 2,72 г аэросила, 1,8 г модифицированного аэросила и в качестве технологической связки применяли этиловый спирт. Состав керамики, условия спекания, кажущаяся плотность спеченных образцов приведены в таблице.

Пример 5.

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводилось 2,72 г аэросила. 1,8 г модифицированного аэросила, в качестве технологической связки применяли этиловый спирт и спекание керамических образцов проводилось при температуре 1300 °С. Состав керамики, условия спекания, кажущаяся плотность спеченных образцов приведены в таблице.

ВУ 10452 С1 2008.04.30

Пример 6.

То же, что в примере 1, но в промежуточный золь вводилось 2,72 г аэросила, 1,8 г модифицированного аэросила, в качестве технологической связки применяли этиловый спирт и спекание керамических образцов проводилось при температуре 1400 °С. Состав керамики, условия спекания, кажущаяся плотность спеченных образцов приведены в таблице.

№ примера	Мол. % $\text{Cr}^{3+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$	Температура, °С		Время спекания, ч	Технологическая связка	Кажущаяся плотность, г/см ³
		сушки геля	спекания			
1	0,06	100	1200	2	5 % ПВС	1,94
2	0,03	100	1300	2	5 % ПВС	2,19
3	0,03	100	1400	2	5 % ПВС	2,31
4	0,11	100	1200	2	этиловый спирт	2,33
5	0,11	100	1300	2	этиловый спирт	2,48
6	0,11	100	1400	2	этиловый спирт	2,67
*	-	300	900	5,5	-	2,49
*	-	400	900	5,5	-	2,53
*	-	500	900	5,5	-	2,55
**	0,1	-	1400	12	-	-

* - данные по аналогу;

** - данные по прототипу.

Приведенные примеры показывают, что согласно заявляемому способу можно получать форстеритовую керамику, легированную хромом, с кажущейся плотностью 2,5-2,7 г/см³. Способ позволяет снизить температуру синтеза и время спекания керамических заготовок, повысить степень однородного распределения легирующей примеси по объему заготовки, о чем свидетельствуют спектры люминесценции полученной форстеритовой керамики, приведенные на фигуре. Для сравнения на фигуре приведен спектр люминесценции монокристалла форстерита, легированного хромом, выращенного по методу Чохральского. Из приведенных спектров видно, что интенсивность люминесценции синтезированных образцов в 3-5 раз превышает интенсивность монокристалла форстерита.

Получаемая форстеритовая керамика может использоваться в качестве заготовок для выращивания монокристаллов форстерита, легированных хромом, применяемых в качестве активной среды ИК-лазеров.

Источники информации:

1. Патент US 4608215, МПК С 04В 35/14, 1986.
2. Патент US 5174853, МПК С 30В 15/00, 1992.