

УДК 666.762.14:546.28

О. А. СТОЦКАЯ<sup>1</sup>, Е. Н. ПОДДЕНЕЖНЫЙ<sup>1</sup>, А. А. БОЙКО<sup>1</sup>,  
В. М. БОГАТЫРЕВ<sup>2</sup>, Н. В. БОРИСЕНКО<sup>2</sup>, А. С. ЯСЮКЕВИЧ<sup>3</sup>,  
А. В. МАНДРИК<sup>3</sup>, Н. В. КУЛЕШОВ<sup>3</sup>

## ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ МУЛЛИТОВОЙ КЕРАМИКИ

<sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого,

<sup>2</sup>Институт химии поверхности НАН Украины,

<sup>3</sup>Белорусский национальный технический университет

(Поступила в редакцию 24.03.2006)

*Изучен процесс синтеза муллита, легированного наночастицами оксида хрома, на основе золь-гель порошков, формируемых из бёмита и пирогенного кремнезема. Исследован процесс спекания золь-гель порошков с применением в качестве плавня добавки в виде золь-гель порошка  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Методами РФА, ИК-спектроскопии установлено, что кристаллическая фаза муллита в керамических образцах, изготовленных с добавлением плавня, активно формируется при температуре 1400 °С. Измерены спектры люминесценции керамических образцов. Показано, что муллит, легированный наночастицами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , люминесцирует в диапазоне 680–1100 нм, а интенсивность люминесценции зависит от температуры и степени уплотнения керамических образцов.*

### Введение

Стеклокерамика на основе муллита перспективна в качестве матрицы для введения люминесцирующих ионов переходных металлов, в частности ионов  $\text{Cr}^{3+}$  [1]. Хромсодержащие материалы могут применяться в перестраиваемых лазерах и солнечных концентраторах, поскольку в октаэдрическом поле лигандов ион хрома имеет широкие полосы поглощения в видимом диапазоне длин волн и люминесцирует в ближней инфракрасной области спектра [2; 3]. Многочисленные исследования, изучающие поглощение и люминесценцию таких материалов, показали [4], что стеклокерамический материал с частицами муллита, легированного ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , обладает исключительно высоким квантовым выходом люминесценции по сравнению со стеклами того же состава.

Традиционные методы получения стеклокерамики (метод плавления многокомпонентной шихты с последующим отжигом) обладают рядом недостатков, основным из которых является низкая контролируемость процесса образования кристаллитов, что приводит к значительной дисперсии их размеров и неравномерности распределения по объему [5]. В этом отношении представ-

ляется перспективной технология получения оптически прозрачной нанокерамики из ультрадисперсного порошка муллита, синтезированного по золь-гель методу, позволяющему снизить температуру синтеза, контролировать морфологию и фазовый состав материала. Так, авторами [6] было показано, что коллоидные гели состава  $\text{SiO}_2$ -бемит начинают проявлять способность к кристаллизации в фазу муллита в температурном интервале между 1270 °C и 1300 °C без кристаллизации индивидуальных компонентов.

Для синтеза высокодисперсных кристаллических порошков муллита, легированного хромом в состоянии  $\text{Cr}^{3+}$ , представляет интерес применение золь-гель метода с использованием модифицированных наночастицами оксида хрома пирогенных кремнеземов (аэросилов). Такой вариант синтеза позволяет изготавливать ультрадисперсные порошки высокой степени чистоты, легированные соответствующими ионами и наночастицами при более низких температурах [7].

Основной целью настоящей работы являлось усовершенствование и исследование процесса синтеза муллита, легированного наночастицами оксида хрома на основе золь-гель порошков из бемита и пирогенного кремнезема, а также исследование процесса спекания синтезированных порошков с целью получения на их основе плотной керамики, изучение ее люминесцентных характеристик.

### Экспериментальная часть

Золь для синтеза порошка муллита, легированного хромом, готовили из бемита, аэросила А-380 и аэросила АХр3, модифицированного наночастицами оксида хрома, с применением УЗ-диспергирования в водной среде с последующей нейтрализацией до  $\text{pH}=9$ . В нейтрализованный золь порциями при перемешивании вводили бемит (~1 г/мин) в количестве, рассчитанном исходя из стехиометрической формулы  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . В результате нейтрализации полученного золя до  $\text{pH}=3$  концентрированной азотной кислотой получили однородный гомогенный гель, в процессе высушивания которого при температуре 90 °C сформировался однородный белый ксерогель. Ксерогель подвергали термообработке по следующей программе: нагревание до 600 °C со скоростью 200 °C/ч и выдержкой 1 ч, затем нагревание до 800–1300 °C с той же скоростью и выдержкой при конечной температуре 2 ч.

Для исследования процессов спекания муллитовой керамики синтезировали добавку для спекания (плавень) по золь-гель процессу в виде порошка эвтектического состава  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с температурой эвтектики 1118 °C (мольное соотношение 62%  $\text{CaO}$ : 14%  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 24%  $\text{SiO}_2$ ). В качестве исходных реагентов для приготовления композиционного коллоида на основе 10% раствора модифицированной целлюлозы использовали нитрат кальция, аэросил А-380 и борную кислоту. Для этого в раствор борной кислоты вводили необходимое количество модифицированной целлюлозы, перемешивая до полного растворения, а затем нитрат кальция и аэросил. Полученный композиционный коллоид подвергали УЗ-диспергированию с механическим перемешиванием, гелеобразованию при комнатной температуре и сушке при температуре

100±10 °С. Термообработку ксерогеля проводили по следующей программе: нагревание до 600 °С со скоростью 100 °С/ч и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Полученный порошок растирали до мелкодисперсного состояния и вводили в качестве добавок в спекаемые порошки по 5, 10 и 20% (по массе). Состав исходных реагентов и условия синтеза порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные реагенты и условия синтеза порошков муллита и плавния

№ серии	Тип порошка	Исходные реагенты	Концентрация $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , масс. %	Среда, способ диспергирования	Температура, °С		Время, ч	
					сушки геля	синтеза	сушки геля	синтеза
1	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	А-380 $\text{AlOOH}$ $\text{AXr}^{3+}$	0,01	$\text{H}_2\text{O}$ , УЗ-активация	90	800-1300	24	2
2	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	А-380 $\text{AlOOH}$ $\text{AXr}^{3+}$	0,04	$\text{H}_2\text{O}$ , УЗ-активация	90	1200, 1300	24	2
3	Муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	А-380 $\text{AlOOH}$ $\text{AXr}^{3+}$	0,06	$\text{H}_2\text{O}$ , УЗ-активация	90	1200, 1300	24	2
4	Плавень $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	А-380 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3\text{BO}_3$	—	10% р-р модиф. целлюлозы, УЗ-активация	90	600	24	2

Для улучшения формования керамических заготовок в качестве технологической связки применяли смесь 70% (по объему) 10% раствора ПВС и 30% глицерина. Образцы для спекания диаметром и высотой 10 мм изготавливали методом прессования в стальной прессформе при давлении 0,6 ГПа на гидравлическом прессе П-6. Отпрессованные заготовки спекали в печи на воздухе при температуре 1450 °С со скоростью подъема 200 °С/ч и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Образцы взвешивали, измеряли их геометрические размеры до и после отжига при заданных температурах, затем рассчитывали усадку и кажущуюся плотность.

При изучении процессов муллитообразования и спекания керамических образцов из исходных соединений использовали методы рентгенофазового и спектрального анализов (ИК-спектроскопия). Запись дифрактограмм проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3 (НПП «Буревестник», С.-Петербург), излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm), Ni фильтр. Фазовый анализ осуществляли с использованием базы данных JC PDS Database (International Center for Diffraction Data PA, 2001).

ИК-спектры регистрировали на приборе ThermoNicolet FTIR Spectrometer в диапазоне частот 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  на отражение (соотношение образец :  $\text{KBr} = 1:20$ ).

Удельную поверхность порошков определяли по методу низкотемпературной адсорбции азота.

Спектры люминесценции керамических образцов, легированных наночастицами оксида хрома, регистрировались методом синхронного детектирования на экспериментальной установке, созданной на базе комплекса СДЛ-2 и системы фазово-чувствительного детектирования SRS83. В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая лампа с набором стеклянных фильтров, которые выделяли излучение в спектральном диапазоне от 300 до 650 нм. На входе монохроматора, анализирующего излучение люминесценции, был установлен стеклянный фильтр, отсекающий возбуждающее излучение.

### Результаты и их обсуждение

Для исследования процессов образования фаз индивидуальных оксидов и муллита при термической обработке золь-гель порошков и керамических образцов проведен рентгенофазовый анализ. Установлено, что в керамических образцах, синтезированных при температуре 1450 °С, основными кристаллическими фазами являются муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и оксид алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 1). Присутствие фазы оксида алюминия свидетельствует о том, что процесс образования муллита в данных условиях не завершен. Анализ рентгенограммы порошков, термообработанных в интервале температур 800—1000 °С, показывает присутствие исходных компонентов золь-гель порошков (рентгеноаморфного  $\text{SiO}_2$ ,  $\gamma$ -,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) для интервала температур 1200—1300 °С характерно наличие линий, принадлежащих фазам оксида алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и кварца ( $\text{SiO}_2$ ) (рис. 2). Линии же, соответствующие фазе муллита, отсутствуют. Возможно, процесс образования фазы муллита в данном температурном интервале в порошкообразных образцах затруднен, несмотря на кажущуюся однородность исходной смеси, и для синтеза муллита в данной системе необходимы более высокие температуры. Плавень, вводимый в керамические образцы в качестве добавки,

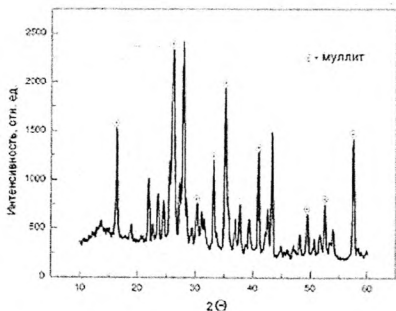


Рис. 1. Рентгенограмма муллитовой керамики, 1450 °С

находится при температуре 1450 °С в расплавленном состоянии и, обеспечивая максимальный контакт между частицами оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , способствует муллитообразованию. На рентгенограмме отсутствуют линии, соответствующие фазам легирующего компонента — оксида хрома и компонентам плавня, в виду их незначительной концентрации.

Для уточнения результатов рентгенофазового анализа проведены

ИК-исследования продуктов взаимодействия исходных реагентов. Анализ спектров отражения золь-гель порошков (рис. 3), синтезированных в интервале температур 800—1300 °С, подтверждает выводы, сделанные на основании результатов рентгенофазового анализа. Интенсивная полоса поглощения при 1100 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям Si-O-Si связей в аморфном SiO<sub>2</sub>. На всех спектрах присутствует интенсивная полоса 2800—3700 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям молекулярной воды, интенсивность которой с повышением температуры незначительно уменьшается.

Исследован процесс спекания золь-гель порошков с применением в качестве плавня добавки для спекания в виде золь-гель порошка CaO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>. Введение в состав массы данного плавня позволяет значительно снизить температуру спекания и улучшить спекаемость керамики. Так, автором работы [8] исследован процесс спекания корундовой керамики с использованием данного плавня. Показано, что при введении 5 и 10% по массе в виде стекла можно изготовить керамику с нулевым водопоглощением при температурах 1550 и 1450 °С соответственно.

Анализ полученных результатов (табл. 2) показывает, что наибольшая степень спекания достигается при введении 5% по массе этого плавня. Так, значение удельной поверхности для таких образцов составляет 1,2 м<sup>2</sup>/г, в то время

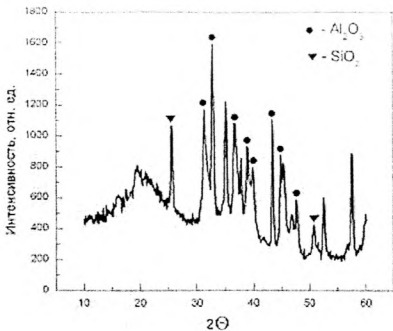


Рис. 2. Рентгенограмма порошкообразного образца, температура обжига 1000 °С

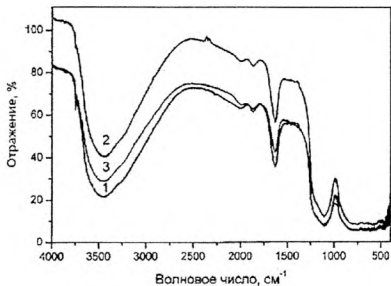


Рис. 3. ИК-спектры порошков муллита, прокаленных при различных температурах: 1 — 800 °С; 2 — 900 °С; 3 — 1000 °С

Таблица 2. Состав, условия спекания и плотность образцов муллитовой керамики, синтезированной из бемита и аэросила А-380

№ образца	Массовое содержание плавня, %	Температура, °С		Время спекания, ч	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Усадка, ΔV/V, %
		синтеза	обжига			
1	5	800	1450	2	1,96	-48,0
2	10	800	1450	2	1,85	-39,1
3	20	800	1450	2	1,63	-30,5
4	5	900	1450	2	1,62	-49,8
5	10	900	1450	2	1,81	-36,5
6	20	900	1450	2	1,69	-30,1
7	5	1000	1450	2	1,93	-47,4
8	10	1000	1450	2	1,67	-37,1
9	20	1000	1450	2	1,72	-39,9

как для порошков, прокаленных при температурах 1200 и 1300 °С, составляет 50 и 18 м<sup>2</sup>/г соответственно. Поскольку данные РФА указывают на незавершенность процесса муллитобразования в данных образцах, представляется возможным улучшение спекаемости керамики за счет оптимизации температуры и времени спекания.

На рис. 4 приведены спектры люминесценции керамических образцов муллита, легированного наночастицами оксида хрома Cr<sup>3+</sup>. Как видно, все образцы демонстрируют широкую полосу люминесценции в диапазоне 680—1100 нм, которая соответствует излучению ионов Cr<sup>3+</sup>. Интенсивность люминесценции зависит от температуры и степени спекания керамики. Наивысший сигнал демонстрирует керамический образец, обработанный в пламени кислородно-водородной горелки с 5% содержанием плавня.

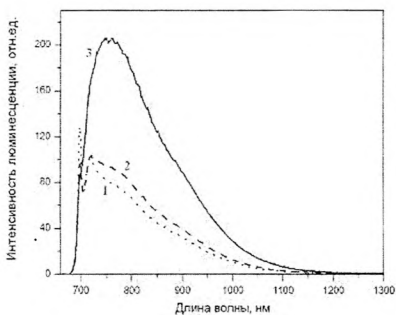


Рис. 4. Спектры люминесценции муллитовой керамики: 1 — 10 мас. % плавня, температура спекания 1450 °С, синтез порошка при 1000 °С; 2 — 10 мас. % плавня, температура спекания 1450 °С, синтез порошка при 900 °С; 3 — обработка в пламени кислородно-водородной горелки, 2200 °С

### Заключение

По данным рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что кристаллическая фаза муллита в керамических образцах, изготовленных на основе золь-гель порошков бемита и аморфного кремнезема с добавлением плавня, активно формируется при температуре около 1400 °С, в отличие от порошков, обработанных в интервале температур 800—1300 °С, где по данным РФА регистрируются исходные компоненты порошков или фазы кварца и оксида алюминия.

Исследован процесс спекания керамики с применением в качестве плавня ультрадисперсного порошка  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , полученного золь-гель методом. Введение в состав керамики 5% по массе данного плавня позволило значительно снизить как температуру синтеза муллита, так и температуру спекания керамических образцов.

Изучены также спектры люминесценции керамических образцов. Показано, что муллит, легированный наночастицами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , люминесцирует в диапазоне 680—1100 нм, а интенсивность люминесценции зависит от температуры и степени спекания. При обработке керамических образцов в пламени кислородно-водородной горелки интенсивность ИК-люминесценции увеличивается в два раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X05K-136).

### Литература

1. Reisfeld R., Kisilev A., Bush A., Ish-Shalom M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1987. Vol. 91. P. 333—350.
2. Bell G. H., Cole D. R., Hall D. W., Holland H. J., Schreurs J. W., Edwards M., Gilles R., Lempicki A. // *Physical and Optical Properties of Chromium Doped Glass-Ceramics*. Report to D. O. E. under Grant № DE-FG02-84ER45103. 1987.
3. Andrews L. J., Bell G. H., Lempicki A. // *J. Lumin.* 1986. Vol. 36. P. 65—74.
4. Beall G. H., Pinckney L. R. // *Journal of the American Ceramic Society «Nanophase Glass-ceramics»*. 1999. № 1. P. 8—10.
5. Felice V., Dussardier B., Jones J. U. et al. // *Opt. Mater.* 2001. Vol. 16. P. 269—277.
6. Huling J. C., Messing G. L. // *Surface chemistry effects on homogeneity and crystallization of colloidal mullite sol-gels. Mullite and mullite matrix composites*. Tokyo, 1990. P. 221—229.
7. Borysenko M. V., Bogatyrov V. M., Poddenezhny E. N. et al. // *Journ. Sol-Gel Sci. Techn.* 2004. Vol. 32. P. 1—5.
8. Орлов С. В. // *Стекло и керамика*. 2005. № 7. С. 15—20.

*O. A. STOTSKAYA, E. N. PODDENEZHNY, A. A. BOIKO, V. M. BOGATYROV,  
M. V. BORYSENKO, A. S. YASUKEVICH, A. V. MANDRIK, N. V. KULESHOV*

### THE SOL-GEL SYNTHESIS AND LUMINESCENCE BEHAVIOR OF MULLITE CERAMIC DOPED WITH CHROMIUM

#### Summary

The process of mullite synthesis doped with nanoparticles of oxide chromium on the base of sol-gel powders formed from boehmite and fumed silica has been study. The process of sintering sol-gel powders with  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  as flux has been investigated. By RDA, IR-spectroscopy it was established that crystal mullite phase in ceramic samples with flux is formed actively at 1400 °C. The luminescent spectra of ceramic samples have been measured. It was showed that the mullite doped with nanoparticles  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  is luminesced in region 680—1100 nm and luminescence intensity is depend on temperature and degree of compaction ceramic samples.