

УДК 666.762.34:666.3.022

**ПОЛУЧЕНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ФОРСТЕРИТА**ПОДДЕНЕЖНЫЙ Е.Н.<sup>1</sup>, БОЙКО А.А.<sup>1</sup>, СТОЦКАЯ О.А.<sup>1</sup>, СУДНИК Л.В.<sup>2</sup><sup>1</sup>Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, пр-т Октября 48, 246746, Гомель, Беларусь, e-mail: [boiko@gstu.gomel.by](mailto:boiko@gstu.gomel.by)<sup>2</sup>ГНУ “Институт порошковой металлургии” НАН Беларуси, ул. Платонова 41, 220071, Минск, Беларусь

*Разработаны методы синтеза новых люминесцентных материалов: форстерита  $Mg_2SiO_4$ , легированного ионами  $Cr^{4+}$  и  $Cr^{3+}$ . С помощью ИК-спектроскопии и РФА порошкообразных и керамических образцов было установлено наличие кристаллической фазы форстерита. Определены условия формирования оптически активных ионов  $Cr^{3+}$  и  $Cr^{4+}$  в кристаллической керамике  $Mg_2SiO_4$ , люминесцирующей в ИК-области спектра.*

**ВВЕДЕНИЕ**

Форстеритовая стеклокерамика, активированная ионами хрома, является перспективной средой для применения в качестве оптических усилителей в волоконно-оптических линиях связи и перестраиваемых лазеров ИК-диапазона [1]. Было показано [2, 3], что ионы хрома могут входить в структуру  $Mg_2SiO_4$  как  $Cr^{3+}$  в октаэдрически-координированных положениях, а  $Cr^{4+}$  – тетраэдрически-координированных, замещая ионы Mg и ионы Si, или находиться во внедренном состоянии, что сопровождается образованием вакансий в позициях магния для сохранения электронейтральности системы. Ион  $Cr^{4+}$  ранее был идентифицирован как лазерный ион в монокристаллах, ответственный за основную долю люминесценции в широкой полосе от 900 до 1400 нм с центром около 1175 нм (плечо полосы около 1000 нм относится к излучению ионов  $Cr^{3+}$ ) [3].

Однако получение на основе форстерита плотной микрокристаллической керамики высокой степени чистоты является довольно сложной проблемой. Это связано с узким интервалом спекшегося состояния, а также необходимостью предварительного синтеза форстерита из оксидов при сравнительно высоких температурах (более 1200 °С) [4]. Предлагаемые способы упрочнения изделий из форстеритовой керами-

ки методом пропитки в растворах солей [5] не всегда пригодны для материалов оптического и лазерного назначения вследствие введения неконтролируемых примесей.

Авторами [6] было исследовано влияние природы исходных компонентов на синтез нелегированного форстерита, получаемого золь-гель методом.

Другие популярные методы синтеза хромсодержащих стеклообразных материалов базируются на модификации золь-гель процесса [7–9].

Целью настоящей работы было усовершенствование процессов синтеза хромсодержащего ультрадисперсного порошка форстерита с применением пирогенных кремнеземов (аэросилов) и разработка технологии получения плотной керамики из синтезированного  $Mg_2SiO_4$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Исходными реагентами для получения порошка  $Mg_2SiO_4$  был взят ацетат магния  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  в качестве магнийсодержащего прекурсора и аэросил А-380 (ГОСТ 14922-77) в качестве кремнеземсодержащего компонента.

Для легирования форстерита использовали водорастворимый оксид хрома  $CrO_3$  и модифицированный наночастицами оксида хрома  $Cr_2O_3$  аэросил АХр3+ с концентрацией оксида хрома 1,1 мас. % (разра-

ботка Института химии поверхности НАНУ, г. Киев). Насыщенные водные растворы соли магния смешивали с аэросилом А-380 из расчета получения форстерита стехиометрического состава. Для более равномерного распределения исходных компонентов в коллоидные системы добавляли 5%-ный раствор поливинилового спирта (ПВС), а для интенсификации перемешивания применяли УЗ-активацию ( $W = 400$  Вт,  $F = 22$  кГц) совместно с механической мешалкой (30 об./мин.). Состав исходных компонентов и условия синтеза порошков форстерита приведены в табл. 1.

Ультрадисперсные порошки форстерита были получены по первому варианту (серия 1) путем формирования коллоидной системы, состоящей из смеси водного раствора ацетата магния и ПВС с последующим пирохимическим синтезом в температурном интервале 600–1100 °С. Легирующую добавку  $\text{CrO}_3$  вводили в систему на стадии смешивания ингредиентов и диспергировали с помощью механической мешалки и УЗ-активации в течение 0,5 ч.

При синтезе образцов серии 2 одновременно с введением в коллоидную систему аэросила А-380 вносили навеску кремнезема, модифицированного оксидом хрома (III), в количестве 0,1–1,0 г.

Термическое гелеобразование при формировании полимерно-оксидного геля (в золе ПВС) проводили в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 10$  °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 1100 °С с той же скоростью и выдержкой при конечной темпе-

ратуре 2 ч. Образцы порошков для исследований физико-химических и структурных характеристик получали при прокаливании в муфельной печи на воздухе при температурах 400, 600, 800, 1000 и 1100 °С.

Продукты термообработки растирали в фарфоровой ступке до состояния однородного мелкодисперсного порошка. Для улучшения формования керамических заготовок применяли следующие технологические связи: ПВС, 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 в диапазоне температур 1000–1400 °С с шагом 100 °С и выдержкой при конечной температуре 2 ч. Температуру контролировали Pt-PtRh термопарой.

Полученные порошки  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$  и керамические образцы были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Изучение ИК-спектров осуществляли для анализа структуры гелей и кристаллических фаз на спектрофотометре Specord M80 (Карл Цейс, Германия, диапазон измерений 4000–400  $\text{см}^{-1}$ ).

Рентгеноструктурные исследования проводили на порошкообразных образцах с использованием дифрактометра ДРОН – 3.

Спектры люминесценции керамических образцов, содержащих форстерит, легируемый хромом, записывали на спектрально-измерительном комплексе при возбуждении лампой ДКСШ ( $\lambda_{\text{возб.}} = 280$  нм).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно [6], ксерогель на основе хлорида магния, ПВС и белой сажи начина-

Таблица 1

Исходные компоненты и условия синтеза форстерита

№ серии	Исх. соед. Mg	Исх. соед. Si	Среда	Способ дисперг.	Легиру. компонент
1	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	А-380	Р-р ПВС	УЗ акт.	$\text{CrO}_3$
2	$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	А-380	Р-р ПВС	УЗ акт.	$\text{AXp3}^+$

ет разлагаться с образованием  $MgO$  при температуре выше  $300^\circ C$ , а кристаллическая фаза форстерита формируется после  $800^\circ C$ . При температуре  $1000^\circ C$  количество  $Mg_2SiO_4$  достигает 80–90 %. В нашем случае при использовании  $Mg(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$  и в качестве источника кремнезема аэросила кристаллическая фаза начинает формироваться с температуры  $600^\circ C$ , что подтверждается данными ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (рис. 1, 2).

Из рис. 1, на котором приведены ИК-спектры гелей и кристаллических фаз, выдержанных при температурах 100, 400, 600 и  $1100^\circ C$  в течение 2 часов можно сделать заключение, что в гелях, высушенных при  $60^\circ C$  имеются полосы поглощения 497, 550, 910 и  $1050\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $497\text{ см}^{-1}$  связана, скорее всего, с наличием в системе тетраэдрически координированных фрагментов  $SiO_4$ , находящихся в аморфно-кристаллическом состоянии [6], слабое плечо при  $550\text{ см}^{-1}$  характерно для колебательных мод тетраэдров  $MgO_4$  в системе  $Si-O-Mg$ , связи в которых начинают формироваться на этой стадии термообработки.

В то же время полоса, обусловленная колебаниями тетраэдров  $SiO_2$ , при дальнейшей термообработке исчезает, но появляется новый пик поглощения в области

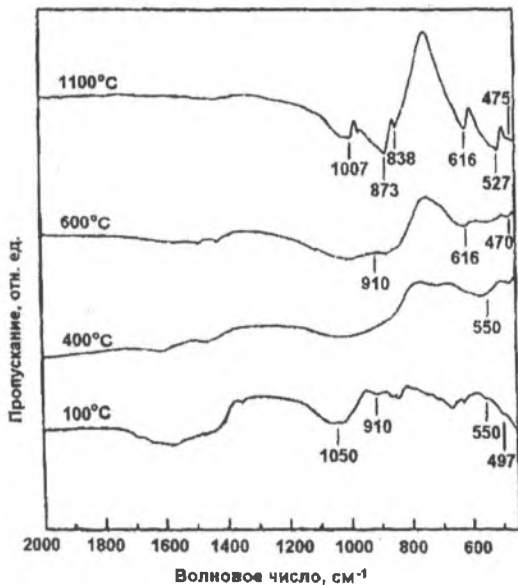


Рис. 1. ИК-спектры гелей и кристаллических фаз в системе  $SiO_2-MgO$  в зависимости от термообработки

$470\text{ см}^{-1}$ , соответствующий модам  $MgO_6$ . Это говорит о начале формирования кристаллической структуры, перестройке положения связей  $Si-O-Mg$  и изменению координационного состояния иона  $Mg^{2+}$ . При дальнейшем нагреве интенсивность полосы  $568\text{ см}^{-1}$  падает и появляются характерные пики для кристаллической фазы форстерита около 470 и  $616\text{ см}^{-1}$ . При  $1100^\circ C$  появляются полосы, характерные для хорошо кристаллизованного форстерита: 1007, 986, 960, 873 и  $838\text{ см}^{-1}$  и тетраэдров  $SiO_2$  ( $616, 527, 507\text{ см}^{-1}$ ). Здесь же появляется пик  $475\text{ см}^{-1}$ , связанный с октаэдрической фазой  $MgO_6$ .

В связи с малой концентрацией легирующей добавки  $CrO_3$  на кривых ИК-спектров невозможно идентифицировать пики поглощения, связанные с эволюцией соединений хрома при термообработке, однако можно предположить, что условия термообработки способствуют протеканию термохимических реакций, приводящих к формированию ионов  $Cr^{3+}/Cr^{4+}$  в составе форстеритовой матрицы.

Известна термохимическая реакция разложения оксида хрома(VI), которая термодинамически вероятна при температуре около  $600^\circ C$  [11]:

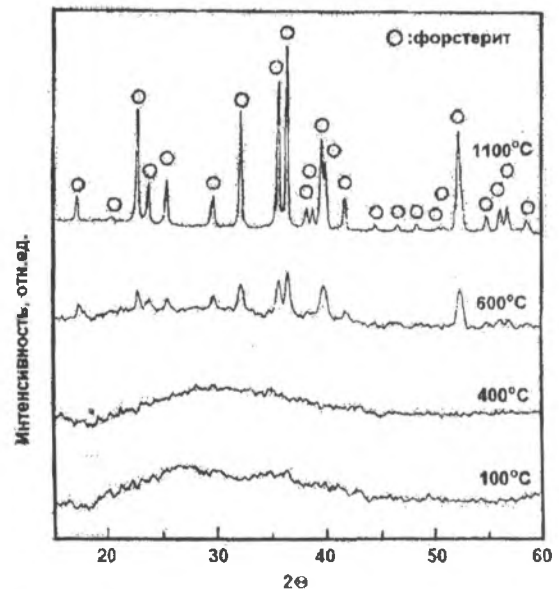


Рис. 2. Дифрактограммы порошков системы  $MgO-SiO_2$ , обработанных при различных температурах на воздухе

а далее при повышении температуры в воздушной среде оксид хрома (III) может окисляться до четырех-, пяти- или шестивалентного состояния.

Данные ИК-спектров коррелируют с данными рентгенофазового анализа (рис. 2).

На дифракционных кривых образцов, полученных при температурах 100, 400 °С нет пииков, соответствующих формированию кристаллических фаз. Только при 600 °С появляются слабо оформленные максимумы, соответствующие начальной стадии формирования форстерита. При обработке в интервале 1000–1100 °С формирование кристаллической структуры  $Mg_2SiO_4$  завершается, о чем свидетельствуют максимумы на дифракционных кривых, соответствующие фазе форстерита [4].

Проведено исследование зависимости плотности керамических образцов при спе-

кании от типа связующего и температуры спекания. Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что с повышением температуры спекания усадка образцов увеличивается. Использование этилового спирта в качестве временной технологической связки позволяет улучшить спекаемость керамических образцов, и его применение предпочтительнее по сравнению с 5%-ным раствором ПВС.

Спектры люминесценции хромсодержащих образцов форстеритовой керамики приведены на рис. 3 и 4 в сравнении со спектром люминесценции стандартного монокристалла  $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$ .

На рис. 3 видно, что образцы, сформированные с Cr-содержащим аэросилом демонстрируют интенсивную люминесценцию с максимумом в области 900–950 нм, что говорит о нахождении в составе кера-

Таблица 2

Состав, условия спекания и плотность образцов форстеритовой керамики, синтезированной из ацетата магния и аэросила А-380

Легирующий компонент	Содержание легирующего компонента, %	Тип связующего	Температура спекания, °С	Время спекания, ч	Плотность образца, г/см <sup>3</sup>
CrO <sub>3</sub>	0,07	5 % ПВС	1300	2	2,04
CrO <sub>3</sub>	0,14	5 % ПВС	1000	2	1,40
CrO <sub>3</sub>	0,14	5 % ПВС	1100	2	1,60
CrO <sub>3</sub>	0,14	5 % ПВС	1200	2	1,78
CrO <sub>3</sub>	0,28	Спирт этиловый	1200	2	1,79
CrO <sub>3</sub>	0,28	Спирт этиловый	1300	2	2,12
CrO <sub>3</sub>	0,28	Спирт этиловый	1400	2	2,13
АХр3 + 1,0%	0,34	5 % ПВС	1200	2	2,19
АХр3 + 1,0%	0,34	5 % ПВС	1400	2	2,31
АХр3 + 1,0%	0,68	5 % ПВС	1000	2	1,17
АХр3 + 1,0%	0,68	5 % ПВС	1100	2	1,58
АХр3 + 1,0%	0,68	5 % ПВС	1200	2	1,94
АХр3 + 1,0%	1,23	Спирт этиловый	1200	2	2,33
АХр3 + 1,0%	1,23	Спирт этиловый	1300	2	2,48
АХр3 + 1,0%	1,23	Спирт этиловый	1400	2	2,67

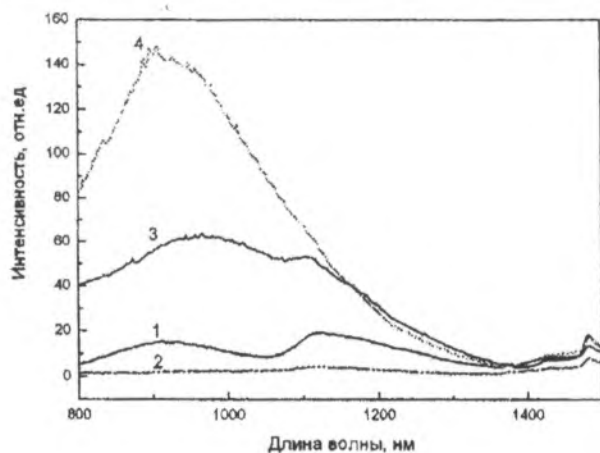


Рис. 3. Спектры люминесценции керамики  $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}$ : 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание 1000 °С; 3 – 1300 °С; 4 – 1400 °С

мики ионов Cr в трехзарядовом состоянии [7]. В то же время спектр люминесценции форстеритовой керамики, легированной  $CrO_3$  (из порошков серии 2) и спеченной при температурах 1200, 1300 и 1400 °С, показывает наличие 2 максимумов – при 900 и 1150 нм, что характеризует нахождение в структуре  $Mg_2SiO_4$  ионов  $Cr^{4+}$  в 4-координированном состоянии (рис. 4). Интенсивность люминесценции зависит от температуры спекания керамики: наиболее сильное свечение наблюдается для керамических образцов  $Mg_2SiO_4$  обоих типов, обработанных при температурах 1300 и 1400 °С. Однако плечо на 800–1000 нм кривой люминесценции  $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$ , отвечающее 3-валентному состоянию хрома, наименее выражено при 1300 °С, которая, таким образом, является оптимальной температурой для синтеза лазерной форстеритовой керамики, активированной ионами  $Cr^{4+}$  с максимумом излучения на 1150 нм. Впечатляющим фактом является то, что интенсивность люминесценции в обоих случаях превышает таковую для хромсодержащего монокристалла форстерита, полученного методом Чохральского.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ИК-спектроскопии и РФА установлено, что аморфно-кристаллическая фаза форстерита при термохимических реакциях ацетата магния и аморфного

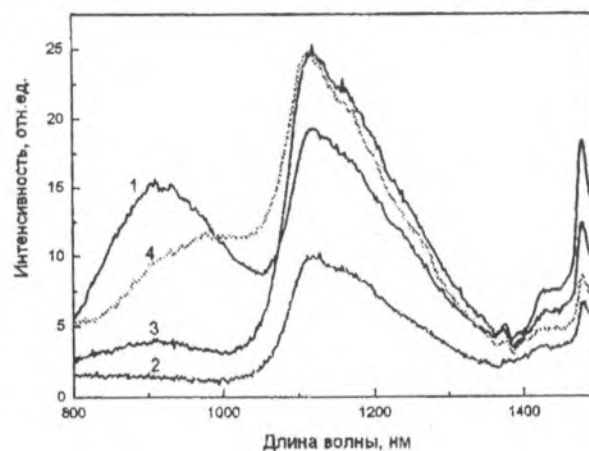


Рис. 4. Спектры люминесценции керамики  $Mg_2SiO_4:Cr^{4+}$ : 1 – монокристаллический форстерит; 2 – спекание 1200 °С; 3 – 1300 °С; 4 – 1400 °С

кремнезема начинает формироваться при температуре около 600 °С, а при температуре 1000–1100 °С образуется полностью кристаллическая фаза.

Форстеритовая керамика  $Mg_2SiO_4:Cr^{3+}/Cr^{4+}$  была сформирована на основе нанокристаллических порошков, синтезированных из  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ , аморфного кремнезема (аэросила А-380) и легирующих компонентов (водорастворимого оксида  $CrO_3$  и пирогенного кремнезема А-300, модифицированного наночастицами  $Cr_2O_3$ ).

Исследованы спектры люминесценции кристаллических материалов, активированных ионами хрома в ИК-области. Показано, что форстерит, полученной с использованием кремнезема А-300 с нанесенными наночастицами  $Cr_2O_3$ , интенсивно люминесцирует в диапазоне 900–950 нм, в то время как при легировании его из водорастворимого оксида  $CrO_3$  демонстрирует ИК-флуоресценцию в полосе 1000–1350 нм с максимумом на 1150 нм, что свидетельствует о наличии оптически активной примеси в составе кристаллической фазы форстерита в виде иона хрома  $Cr^{4+}$ , а интенсивность люминесценции превышает таковую для монокристалла форстерита, активированного хромом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Felice V., Dussardier B., Jones J.U. et al. Chromium-doped silica optical fibres: influence

of the core composition on the Cr oxidation states and crystal field // *Opt.Mater.* – 2001. – Vol. 16. – P. 269–277.

2. Beall H., Duke D.A. // *J.Mat.Science.* – 1969. – Vol. 4. – P. 340–352.

3. Гайстер А.В., Жариков Е.В., Тенянов С.Ю., Лебедев В.Ф. Импульсная и непрерывная генерация на новом лазерном кристалле  $\text{Cr}^{3+} : \text{Li} : \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  // *Квантовая электроника.* – 2004. – Т. 34, № 8. – С. 693–694.

4. Андрианов Н.Т., Стрельников С.С., Дягилец С.М. Форстеритовая керамика на основе золь-гель порошков // *Стекло и керамика.* – 2001. – № 1. – С. 15–17.

5. Романова Н.И., Романов Б.П., Худобин Е.С. Упрочнение миниатюрных изделий из форстеритовой керамики методом пропитки в растворах солей // *Стекло и керамика.* – 2001. – № 1. – С. 17–18.

6. Андрианов Н.Т., Стрельников С.С., Дягилец С.М., Федорова С.Ю. Влияние природы исходных компонентов на синтез фор-

стерита, полученного золь-гель методом // *Стекло и керамика.* – 2002. – № 6. – С. 16–19.

7. Vinoy Thomas, Gin Jose, Gijo Jose et al. // *Mat. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 77. – P. 826–830.

8. Streck W., Deren P.J., Lukowiak E. et al. Spectroscopic studies of chromium-doped silica sol-gel glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* – 2001. – Vol. 288. – P. 56–65.

9. Borysenko M.V., Bogatyrov V.M., Poddenezhny E.N. et al. Application of Chromium-Containing Silica for Synthesizing Functional Glasslike Materials by the Sol-Gel Method // *Journ. Sol-Gel Sci. Techn.* – 2004. – Vol. 32. – P. 1–5.

10. P. Sujatha Devi, Harry D. Gafney, V. Petricevic, R.R. Alfano. Synthesis and spectroscopic properties of  $\text{Cr}^{4+}$  doped sol-gels // *J. Non-Cryst. Sol.* – 1996. – Vol. 203. – P. 78–83.

11. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. – М.: Химия, 1992. – 592 с.

## THE PREPARATION OF CHROMIUM-CONTAINING CERAMICS ON THE FORSTERITE BASE

PODDENEZHNY E.N, BOIKO A.A., STOTSKAYA O.A., SUDNIK L.V.

Gomel State Technical University

State Scientific Institution "Powder Metallurgy Institute" National Academy of Sciences of Belarus

The synthesizing methods of new luminescent materials: forsterite  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  doped with  $\text{Cr}^{4+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  ions were developed. By the IR-spectroscopy and RDA of powders and ceramic samples the presence of crystal forsterite phase was established. The forming conditions of optical active  $\text{Cr}^{3+}$  and  $\text{Cr}^{4+}$  ions in the crystal ceramics of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ , luminescent in IR spectrum region were determined.