

**СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННОГО ИОНАМИ ЦЕРИЯ В ДВУХСТАДИЙНОМ ПРОЦЕССЕ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДЛЯ ГОРЕНИЯ СМЕСИ ТИОКАРБАМИДА И ГМТА**

**Давыдова О.В., Дробышевская Н.Е., Подденежный Е.Н.**

*УО «Гомельский государственный технический университет им. П.О.Сухого»,  
г. Гомель, Беларусь, E-mail: olga\_davidova-uretskaya@mail.ru*

Введение в состав решетки ионов серы для формирования серо-содержащего иттрий-алюминиевого граната с целью изучения влияния комплексного серосодержащего состава горючего на структурные и спектрально-люминесцентные характеристики, потребовал изменения состава исходной горючей смеси, для которой в качестве горючего была использована смесь тиокарбамида и ГМТА, как обладающая большей теплотворной способностью.

Установлено, что структура, морфология частиц и интенсивность люминесценции полученных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия в двухстадийном процессе в значительной степени зависит от комплексного горючего и последующей термической обработки. Данные по удельной поверхности порошкообразных образцов после размола и прокаливания в интервале 200–1100 °С, а также условный диаметр частиц, рассчитанный из данных по удельной поверхности [1], приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Удельная поверхность порошков и условный диаметр частиц в зависимости от температуры прокаливания образцов в двухстадийном процессе при использовании комплексного горючего «тиокарбамид-ГМТА»

T, °С	Суд., м <sup>2</sup> /г	d, нм
700	2,1	631,4
900	1,6	828,7
1100	10,0	132,6
1200	7,1	186,8

Условный диаметр агрегатов, формируемых при горении в смеси тиокарбамида и ГМТА находится в области нано- и микроразмеров (от 130 нм до 0,6 мкм в зависимости от температуры прокаливания). При термообработке с поверхности агрегатов удаляются адсорбированные газы и гидроксильные группы, и минимум размеров частиц находится в области температуры 1100 °С. При дальнейшем нагреве происходит интенсивное удаление газовых примесей с поверхности агрегатов и их рост (примерно до 0,2 мкм при 1200 °С).

Синтез легированного церием серосодержащего иттрий-алюминиевого граната с использованием азотнокислых солей иттрия и европия при их горении в комплексном горючем изучали также методами дериватографии. На кривых потери массы (ДТГ, ДТА) при горении азотнокислых солей в смеси тиокарбамида и ГМТА, имеется три ступени, границы которых можно определить в пределах 350 °С, 550 °С и 950 °С (рис.1). На первом участке в температурном интервале 20–120 °С происходит удаление свободной и сорбированной воды, далее – удаление азотнокислых остатков, что происходит примерно до 300 °С. Процесс горения с экзотермическим эффектом проходит при 300–550 °С с выделением большого количества тепла и газовых примесей, после чего масса резко уменьшается, после 600 °С масса также продолжает уменьшаться до температуры приблизительно 900 °С. Формирование кристаллической фазы Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> происходит, по-видимому, при 920 °С (экзотермический пик на кривой ДТА), а завершение структурных изменений в порошке отмечено при 920–930 °С (пик на кривой ДТГ).

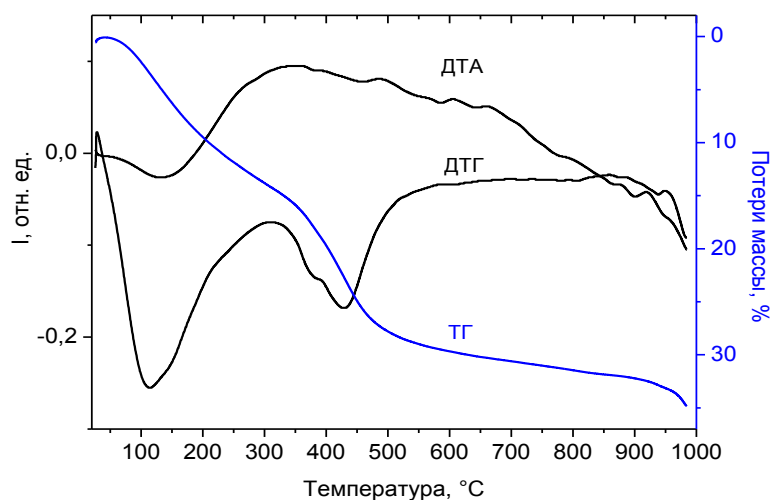


Рисунок 1 – Кривые ДТА и ДТГ порошков YAG:Ce, полученных методом горения в тиокарбамиде и ГМТА

Это же подтверждается и серией дифрактограмм, снятых после прокаливания образцов при 700, 900, 1100 и 1200 °С (рис.2). Из их рассмотрения очевидно, что кристаллическая фаза только начинает формироваться при 900 °С, а при 1100 °С – уже соответствует кристаллической фазе граната, причем при прокаливании до 1200 °С структура практически не изменяется. Влияние легирования серой на структуре практически не сказывается, однако изменяется морфология и спектрально-люминесцентные характеристики.

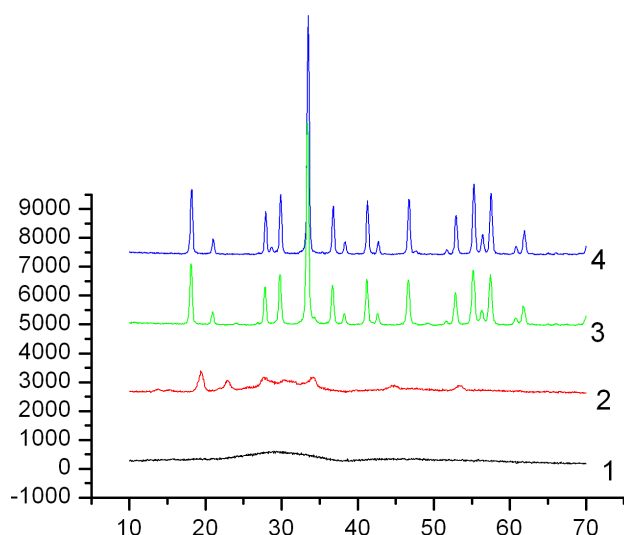


Рисунок 2 – Дифрактограммы прекурсора и порошка YAG:Ce, получаемого методом горения в тиокарбамиде и ГМТА и прокаленного на воздухе (1 час) при температурах 700 (1), 900 (2), 1100 (3) и 1200 °С(4)

С использованием методов сканирующей электронной микроскопии была изучена морфология порошков и определены средние размеры агломератов (рис.3). После прокаливания прекурсоров на воздухе при температуре 1100 °С формируются субмикронные люминесцирующие порошки YAG:Ce<sup>3+</sup> в виде пористых объемных агломератов с острыми краями, с размерами от 30 до 300 нм, легко разрушаемые механическими способами (в ступке или в шаровой мельнице).

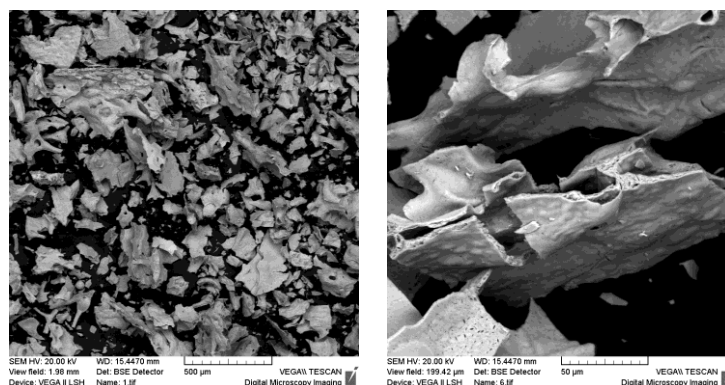


Рисунок 3 – СЭМ-изображение частиц YAG:Ce, полученных с использованием тиокарбамида и ГМТА в качестве горючего прокаленных при 1100 °С (1 час) при разном увеличении

Расчет суммарной концентрации НОН и ОН<sup>-</sup> по ИК-спектрам (полоса на 3500–3800 см<sup>-1</sup>), проведенный в соответствии с формулой [2], дает значения для различных температур прокаливания от 0,02 до 0,05 мас. %.

Порошки на основе YAG: Ce<sup>3+</sup>, синтезированные методом горения азотнокислых солей в тиомочевине и ГМТА при возбуждении синим светом (460 нм) люминесцируют в диапазоне 470–720 нм (рис.4).

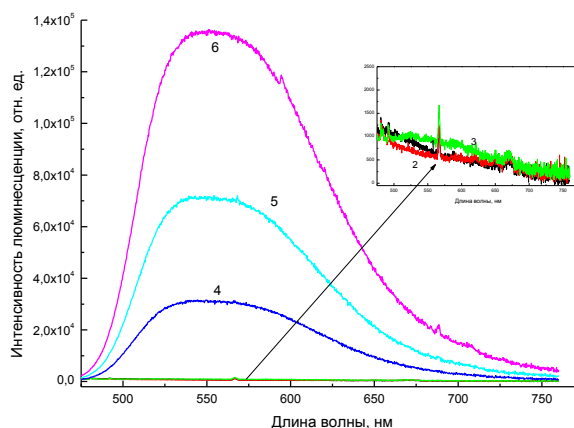


Рисунок 4 – Спектры люминесценции образцов иттрий-алюминиевого граната, легированного церием, полученные горением в тиомочевине и ГМТА и прокаленные при температурах 700 (1), 900(2), 1100(3) и 1200 °С (4) в воздушной среде, а также в среде инертного газа –аргона 1200 °С (1 час) (5)

До 900 °С порошки, формируемые горением солей в тиомочевине, практически не люминесцируют, а интенсивная люминесценция наблюдается только при нагреве порошков до 1200 °С, причем дополнительное прокаливание порошков в среде аргона приводит к росту интенсивности люминесценции в 1,5 раза, что можно объяснить дополнительным вкладом в люминесценцию ионов Ce<sup>3+</sup>, формирующихся в слабо-восстановительной среде.

#### Список литературы:

1. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг.–М.: Мир, 1970.– 407 с.
2. Бёккер, Ю. Спектроскопия / пер. с нем. Л. Н. Казанцевой; под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.