

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.039.53

ПОЛУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ $DyHfO_5$, МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Еремеева Ж.В.

*докт. техн. наук,
профессор кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС»,
Ленинский проспект, д.4, 119991, г. Москва.*

Капланский Ю.Ю.

*аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС»,
Ленинский проспект, д.4, 119991, г. Москва.*

Воротыло С.

*аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС»,
Ленинский проспект, д.4, 119991, г. Москва.*

Непанушев А.А.

*кандидат техн. Наук
инженер 1-ой категории научно-исследовательского центра
«Конструкционные керамические наноматериалы» НИТУ «МИСиС»,
Ленинский проспект, д.4, г. Москва 119991.*

Сидоренко Д.А.

*канд. техн. наук,
научный сотрудник НУЦ СВС МИСиС-ИСМАН,
Ленинский проспект, д.4, г. Москва, 119991*

Хван А.В.

*директор научно-исследовательского центра
«Термохимия материалов» НИТУ «МИСиС» Ленинский проспект д. 4, г.Москва 119991*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

Eremeeva, Zh. V.

*doctor. tekhn. Sciences,
Professor of the Department of powder metallurgy and functional coatings of MISiS*

Kaplansky Yu. Yu.

*Ph.D. student,
engineer at the Department of powder metallurgy and functional NUST MISiS
Leninsky Prospect str, 4, 119991, Moscow*

Vorotilo S.

*Ph.D. student,
engineer at the Department of powder metallurgy and functional NUST MISiS
Leninsky Prospect str, 4, 119991, Moscow*

Nepanushev A. A.

*engineer of the 1st category of the scientific research centre
"Structural ceramic nanomaterials"*

Sidorenko, D. A.

research associate of SHS MISiS-ISMAN

Khvan A. V.

*the Director of the NUST MISiS Center for Thermochemistry Materials
Leninsky Prospect str, 4, 119991, Moscow*

Аннотация. Порошки гафната диспрозия Dy_2HfO_5 были получены методом механохимического синтеза из оксидов гафния и диспрозия. Структура и основные физико-химические свойства исследованы с применением методов РФА, растровой электронной спектроскопии, Раман – спектроскопии (КР – спектры), ПЭМ и химического анализа. РФА и анализ КР-спектров показывает, что полное превращение исходных оксидов в однофазный нанокристаллический гафнат диспрозия (Dy_2HfO_5) происходит при механической обработке смеси в течение 40мин.

Abstract. The structure and basic physicochemical properties of dysprosium hafnate powders obtained by mechanochemical synthesis from oxides of hafnium and dysprosium using the XRD methods, raster electronic spectroscopy, Raman spectroscopy (KR spectra), TEM and chemical analyzes were studied. Based on the RF

analysis, showed that the complete conversion of the initial oxides to the nanocrystalline dysprosium hafnate (Dy_2HfO_5) occurs during the mechanical treatment of the mixture during 40min.

The study of Raman spectra, XRD of dysprosium hafnate, obtained by mechanoactivation of oxides of hafnium and dysprosium, confirms the formation of a single-phase dysprosium hafnate.

Ключевые слова: порошки, оксиды гафния и диспрозия, механохимический синтез, нанокристаллический гафнат диспрозия, поглощающие элементы, электронная микроскопия, структура, удельная поверхность, насыпная плотность.

Keywords: powder, hafnium oxide and dysprosium oxide, mechanochemical synthesis, nanocrystalline hafnate dysprosium, absorbing elements, electron microscopy, structure, specific surface, bulk density.

Введение

К поглощающим элементам (ПЭЛам) современных ядерных реакторов предъявляют высокие требования, определяющие рабочий ресурс органов регулирования, такие как: - высокая эффективность поглощения нейтронов, низкая скорость выгорания поглощающих изотопов в процессе эксплуатации в реакторе, высокая стойкость к радиационным повреждениям, стабильность объема как при рабочих температурах эксплуатации, так и при перегревах, коррозионная стойкость [1-3]. В качестве перспективных поглощающих материалов разработчиками рассматриваются гафнат диспрозия, диборид гафния (HfB_2), карбид бора, композиция $V_4C-(10...20)\text{масс.}\% HfB_2$

Основные преимущества гафната диспрозия, как поглощающего материала для органов регулирования легководных реакторов, заключаются в следующем:

- неограниченная радиационная стойкость, проявляющаяся, прежде всего, в отсутствии распухания;

- наличие в составе гафната диспрозия двух поглощающих компонентов - Dy и Hf обеспечивает его более высокую физическую эффективность по сравнению с $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$;

- возможность варьирования физической эффективности изменением состава с сохранением остальных эксплуатационных свойств материала. Согласно расчетам, гафнат диспрозия имеет физическую эффективность на 8-10% большую, чем титанат диспрозия ;

- высокая технологичность при синтезе и изготовлении таблеток из-за отсутствия фазовых переходов и однофазной структуры типа твердого раствора;

В системе $Dy_2O_3-HfO_2$ в широком диапазоне составов (примерно 10-55 мол% Dy_2O_3) существует однофазная область твердых растворов со структурой типа флюорита, для которых отсутствуют фазовые переходы во всем температурном диапазоне вплоть до температуры плавления [4-6].

Обычно нейтронопоглощающий материал на основе гафната диспрозия получают либо смешиванием оксида диспрозия с диоксидом гафния с последующим спеканием смеси в виде компактированного образца в интервале температур 1500-2000°C. (Патент США № 4992225,

кл. F27B 9/04, 1991), либо методом высокочастотного индукционного плавления смеси оксидов. (Патент РФ № 2124240, кл. G21C 7/24, 1998). Недостатками данных способов являются, с одной стороны, многофазность полученного материала из-за возможности наличия в нем остатков непрореагировавших исходных веществ (в основном оксида диспрозия), с другой стороны, трудность получения материалов в высокодисперсном состоянии с большой удельной поверхностью путем размола гафната диспрозия, полученного спеканием или переплавом [7]. Получение высокодисперсного порошка гафната диспрозия необходимо для повышения плотности насыпок в ходе виброуплотнения при изготовлении ПЭЛ. Таким образом можно снизить скорость выгорания по сечению ПЭЛ и замедлить снижение поглощающих свойств под действием нейтронного облучения.

Наиболее перспективным является применение механохимического метода для получения высокодисперсного порошка гафната диспрозия [7].

Технология получения сплавов в виде порошков методом механохимического синтеза широко используется в настоящее время для изготовления порошков интерметаллидов, твердых растворов, а также аморфных порошков, т.е. для приготовления материалов сложного химического состава, характеризующихся особыми физико-механическими свойствами, благодаря высокой степени дисперсности структуры, возникшей вследствие деформации. Именно деформация приводит к усложнению состава и образованию наноструктуры объемного характера [8-11].

Таким образом, продукт механохимического синтеза имеет заданный состав и специфическое структурное состояние. Кроме того, механохимический синтез относится к наименее энергоемким и простым в исполнении способам, которые можно отнести к быстропотекающим твердофазным реакциям [12-13].

Целью данной работы явилось получение нанопорошков гафната диспрозия методом механохимического синтеза и исследование структуры и свойств полученных порошков.

Материалы и методики исследований

В качестве исходных веществ для механохимического синтеза гафната диспрозия

использовали оксид диспрозия и диоксид гафния. квалификации ("ч.д.а."), взятых в стехиометрическом соотношении (рисунок 1).

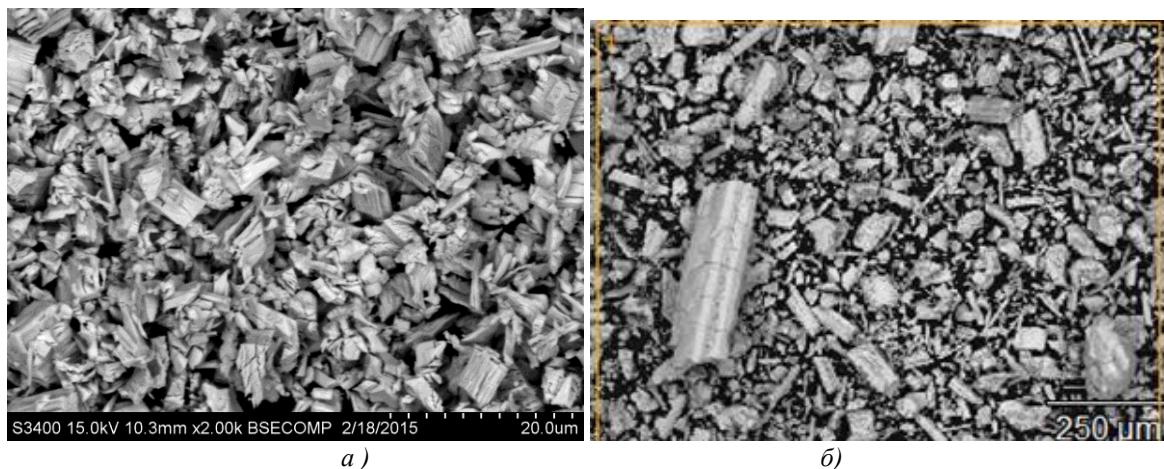


Рисунок 1 - Исходные порошки: а) - оксид диспрозия; б) – диоксид гафния

Механохимический синтез (МХС) осуществляли с использованием шаровой планетарной мельницы «Активатор 2S» при скорости вращения планетарного диска 700 – 1200 об/мин, скорости вращения барабанов - 800 – 2400 об/мин., при отношении массы шаров к массе

шихты -30 - 45 : 1 в атмосфере аргона при $P = 3 - 5$ атм. в течение 5 - 90 минут. Микроструктура и элементный состав механоактивированной смеси оксидов диспрозия и гафния представлены на рисунке 2 и в таблице 1 (время обработки – 30 мин).

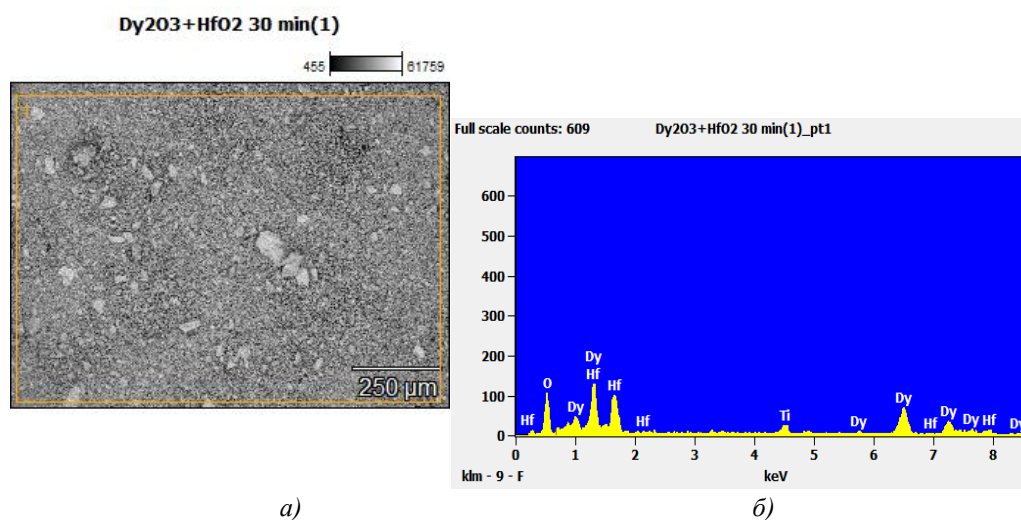


Рисунок 2 – Микроструктура механоактивированной смеси порошков Dy_2O_3 и HfO_2 (а) и элементный состав (б)

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

| | Weight % | | | |
|--------------------------|----------|------|------|------|
| | O-K | Ti-K | Dy-L | Hf-L |
| Dy2O3+HfO2 30 min(1)_pt1 | 10.5 | 3.3 | 59.7 | 26.5 |
| | Atom % | | | |
| | O-K | Ti-K | Dy-L | Hf-L |
| Dy2O3+HfO2 30 min(1)_pt1 | 52.8 | 5.5 | 29.7 | 12.0 |

Из представленных данных видно, что элементный состав смеси соответствует заданному

содержанию гафния и диспрозия. Наблюдается незначительное количество титана.

Свойства полученного соединения гафната диспрозия изучали методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового, Раман-спектроскопией (КР – спектры), ПЭМ и химического анализом.

Удельную поверхность $S_{уд}$ исходных оксидов и полученных порошков диспрозия определяли с помощью анализатора удельной поверхности и пористости NOVA 1200e (США) по методу низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ). Погрешность измерений удельной поверхности составляет 3 %, диапазон измеряемых площадей от 0,01 до 2000 м²/г.

Гранулометрический состав порошка гафната диспрозия, полученного механосинтезом, определяли на универсальном лазерном приборе модели FRITSCH ANALYSETTE 22 MicroTec plus.

Насыпную плотность определяли по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 19440-94.

Рентгенофазовый анализ исходных оксидов и полученных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в Co излучении с длиной волны излучения (анг.)

1.79021 в диапазоне углов дифракции 2θ от 10° до 130°.

Измерение КР-спектров проводили на спектрометре комбинационного рассеяния Horiba Jobin Yvon T64000, с полупроводниковым лазером (λ облучения = 765 нм), объектив Olympus X100 [14].

Электронно-микроскопические изображения и электронограммы, получали с помощью аналитического электронного микроскопа JEM-2100, включающего систему компьютерного управления, в которую интегрировано устройство наблюдения изображения в режиме просвечивающего растрового электронного микроскопа (ПРЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (JED-2300) [15].

Химический состав образцов определяли методом эмиссионно-спектрального анализа.

Результаты исследований и их обсуждение

Как показывают результаты РФА, при механохимической обработке (МХО) смеси оксидов диспрозия и гафния на воздухе в течение 5-15 мин наблюдается наличие не прореагировавшего диоксида гафния HfO_2 (рисунок 3, таблица 2).

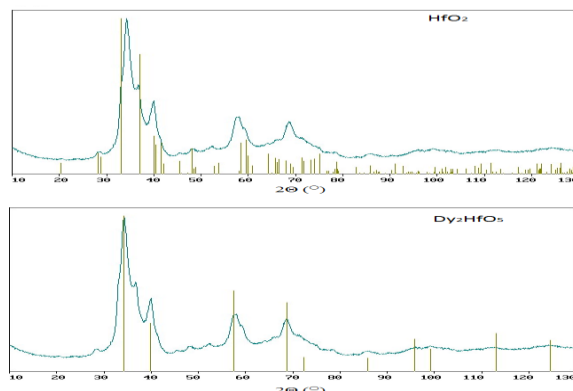


Рисунок 3 - Рентгенофазовый анализ смеси $Dy_2O_3-HfO_2$ после МХО при продолжительности обработки: 5 – 15 мин. 2θ (°)

Таблица 2

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРНЫЙ ТИП СОЕДИНЕНИЙ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ОКСИДОВ ДИСПРОЗИЯ И ГАФНИЯ

| Фаза | стр.тип | Об.доля, % | Вес.доля, % | Периоды, анг. |
|---------------------------|---------|----------------|----------------|--|
| HfO_2 (type C43) | mP12/3 | 53.8 ± 0.1 | 56.3 ± 0.1 | A= 5.102 B= 5.205 C= 5.334 $\square = 98.165$ |
| $Dy_2 Hf O_5$ (type C1) | cF12/1 | 46.2 ± 0.1 | 43.7 ± 0.1 | A= 5.268 |

Полное превращение исходных оксидов в нанокристаллический гафнат диспрозия происходит при обработке смесей в течение 40мин. (рисунок 4, таблица 3).

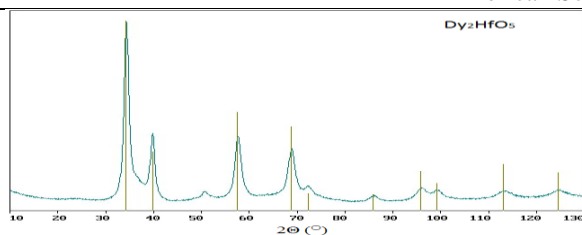


Рисунок 4 - Рентгенофазовый анализ смеси $Dy_2O_3 \cdot HfO_2$ после МХО при продолжительности обработки 40 мин.

Таблица 3

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ И СТРУКТУРНЫЙ ТИП СОЕДИНЕНИЯ
МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ОКСИДОВ ДИСПРОЗИЯ И ГАФНИЯ В ТЕЧЕНИЕ 30
МИН.**

| Фаза | стр.тип | Об.доля, % | Вес.доля, % | Периоды, анг. |
|---------------------------|---------|-------------|-------------|---------------------------------|
| $Dy_2 Hf O_5$ (type C1) | cF12/1 | 100.0 ± 0.0 | 100.0 ± 0.0 | $A = 5.248 \pm 2 \cdot 10^{-3}$ |

Полученные результаты говорят о том, что механоактивация эквимольной смеси оксидов диспрозия и гафния в течение 40 мин.

приводит к образованию однофазного гафната диспрозия с кубической решеткой типа флюорита с параметрами решетки $5,248 \pm 2 \cdot 10^{-3}$ анг.

На рисунках 5, 6 представлены результаты определения гранулометрического состава и микроструктуры частиц порошка гафната диспрозия, полученного механической обработкой смеси оксидов диспрозия и гафния.

На основании данных исследования гранулометрического состава порошка и сканирующей электронной микроскопии установлено, что синтезированные механохимической активацией порошки гафната диспрозия представляют собой нанокристаллические частицы неравноосной формы с диаметрами 10 – 99 нм, объединенные в агломераты размером до 600 нм.

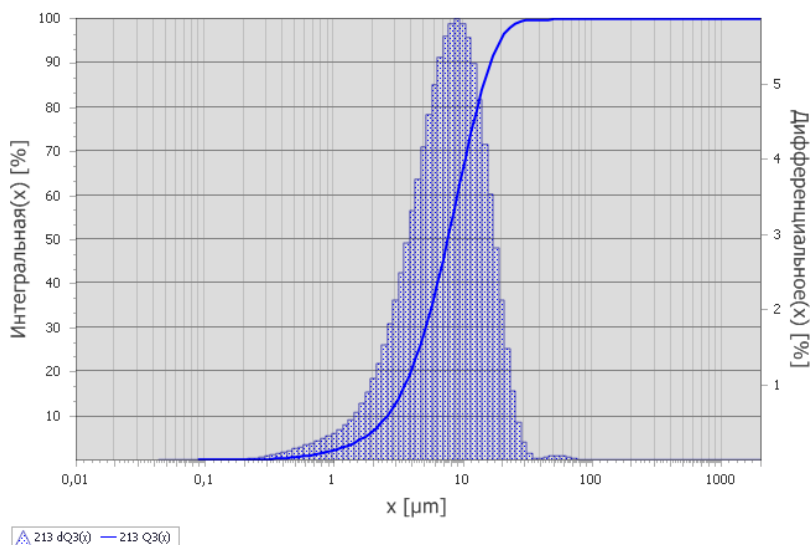


Рисунок 5 - Гистограмма распределения по размерам частиц порошка Dy_2HfO_5 , полученного механосинтезом смеси оксидов диспрозия и гафния

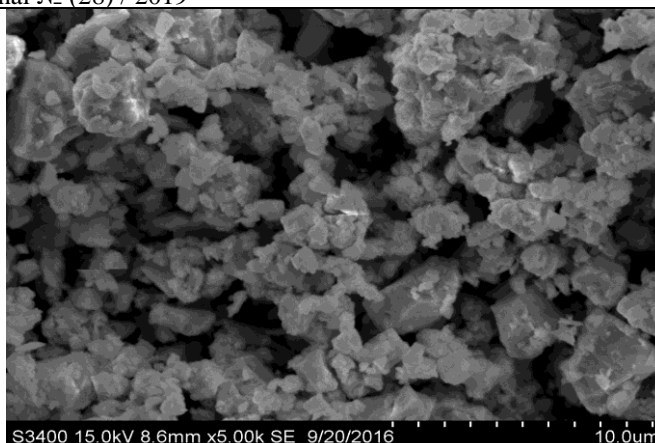


Рисунок 6 - СЭМ-изображение частиц порошка Dy_2HfO_5 , полученного механосинтезом смеси оксидов диспрозия и гафния.

ПЭМ-снимок (рисунок 7) подтверждает, что порошок находится в сильно агломерированном состоянии и преимущественно состоит из

ультрадисперсных кристаллических частиц. Кроме того, наблюдается некоторое количество частиц сферической формы размером до 60 нм.

Электронное изображение 1

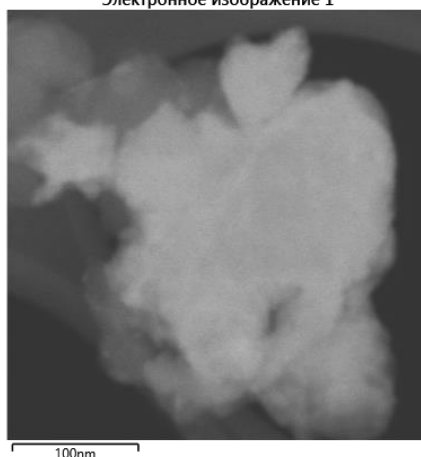


Рисунок 7 – ПЭМ - изображение агломерата порошка Dy_2HfO_5 , полученного механосинтезом оксидов диспрозия и гафния.

В таблице 4 приведены некоторые свойства порошка гафната диспрозия, полученного механосинтезом.

Таблица 4

СВОЙСТВА ПОРОШКОВ ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕХАНОСИНТЕЗОМ.

| Материал | Текучесть, с | Насыпная плотность, г/см ³ | Удельная поверхность, м ² /г | Ср. размер агломератов, нм | Размер частиц, нм |
|------------------------|--------------|---------------------------------------|---|----------------------------|-------------------|
| Dy_2HfO_5 мехсинтез. | Не течет | 1,87-1,89 | 16-24 | 200 - 300 | 60-95 |

Данные энергодисперсионного анализа элементного состава для отдельной сферической

частицы представлены на рисунках 8, 9 и в таблице 5.

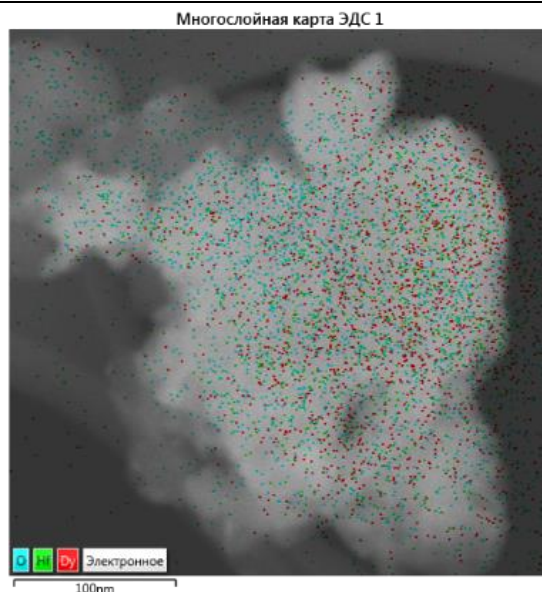


Рисунок 8 – ПЭМ – изображение частицы порошка Dy_2HfO_5 , полученного механосинтезом оксидов диспрозия и гафния (τ мхо- 40мин).

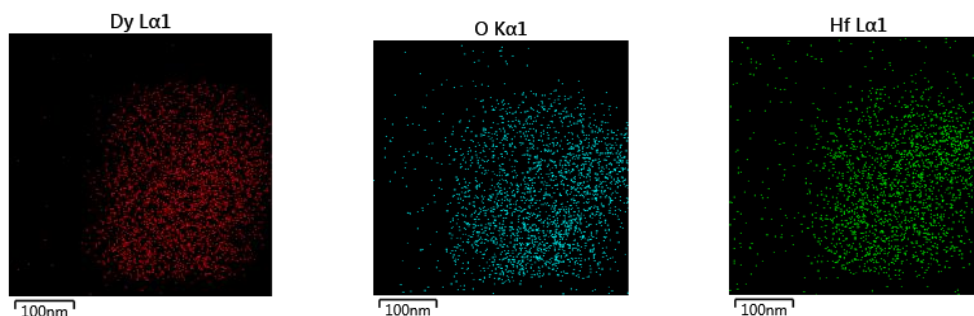


Рисунок 9 – Энергодисперсионный рентгеновский анализ Dy_2HfO_5 , полученного механосинтезом

Статистический анализ ЭДС данных по элементному составу частиц показывает, что они содержатся практически в стехиометрическом соотношении (рисунок 9, таблица 5).

Таблица 5

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭДС ДАННЫХ ПО ЭЛЕМЕНТНОМУ СОСТАВУ ЧАСТИЦ

| Элемент | Тип линии | к-Фактор | Поправка на поглощение | Вес. % | Атом. % |
|---------|-----------|----------|------------------------|--------|---------|
| O | К серия | 1.455 | 1.00 | 26,76 | 76,96 |
| Dy | L серия | 2.262 | 1.00 | 59,03 | 17,17 |
| Hf | L серия | 2.449 | 1.00 | 14,21 | 3,79 |
| Сумма: | | | | 100.00 | 100.00 |

Сравнение КР - спектров гафната диспрозия, полученного механоактивацией оксидов гафния и диспрозия (рисунок 10), не обнаруживает пиков, относящихся к оксидам диспрозия ($371-373\text{ см}^{-1}$) [18] и оксидам гафния ($395,495, 516, 667\text{ см}^{-1}$) [19],

что также подтверждает образование однофазного гафната диспрозия и отсутствие отдельных фаз оксидов в заметном количестве.

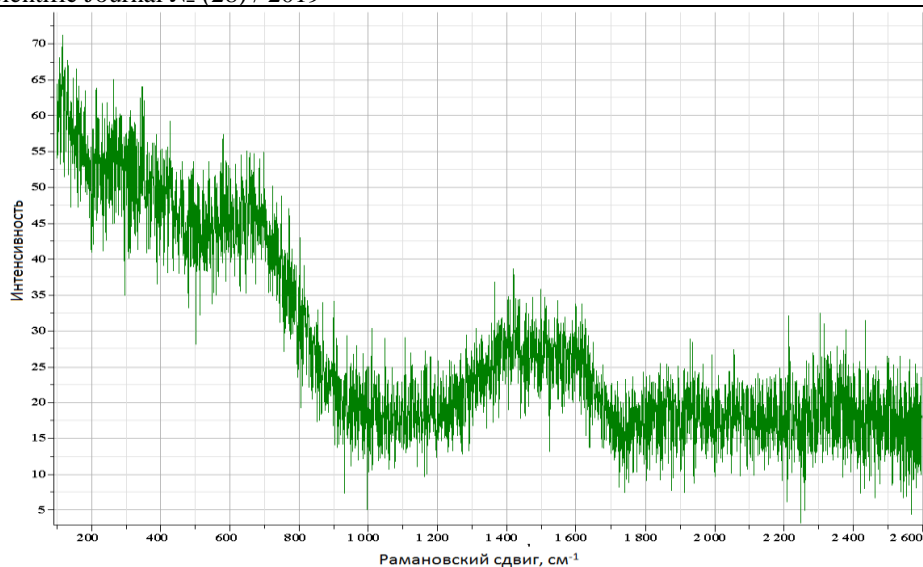


Рисунок 10 - Спектры комбинационного рассеяния гафната диспрозия, полученного механоактивацией смеси оксидов

Широкая полоса поглощения $200-580\text{cm}^{-1}$ и широкий пик поглощения с максимумом $\sim 680\text{cm}^{-1}$ характерны для деформационных колебаний O-Hf-O связей, а высокочастотные полосы с пиком поглощения в области $1400-1600\text{cm}^{-1}$ соответствуют, по видимому, валентным колебаниям [18-19].

Исследования синтезированного механохимией порошка Dy_2HfO_5 (рисунок 11) с применением метода ПЭМ выявили типичную полосчатую структуру из атомных плоскостей, характерную для кристаллического состояния (область 1), а также структуру с разупорядоченным состоянием атомов, близким к аморфному (область 2).

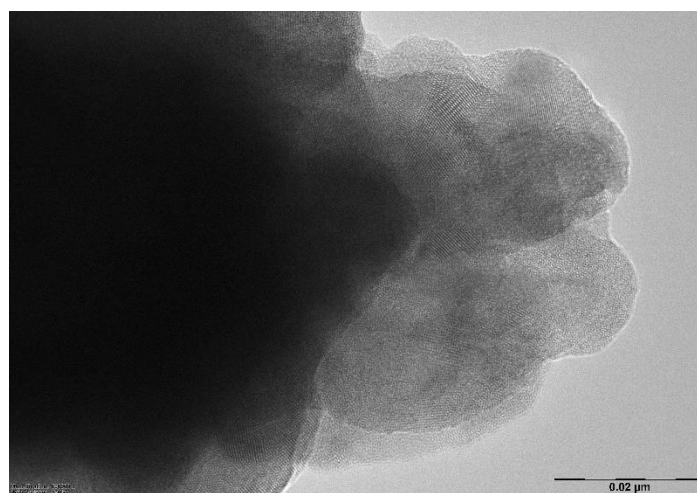


Рисунок 11 - Микрофотография структуры Dy_2HfO_5 , полученного механохимическим способом

Выводы

1. В результате проведенных исследований установлена возможность получения нанокристаллического порошка гафната диспрозия механохимической обработкой оксидов гафния и диспрозия.

2. Методами РФА, растровой электронной спектроскопии, Раман – спектроскопии (КР – спектры), ПЭМ, РФА изучены структура и свойства полученного порошка гафната диспрозия.

3. Сравнение КР - спектров гафната диспрозия, полученного механоактивацией смеси оксидов

гафния и диспрозия, не обнаруживает пиков, относящихся ни к оксидам диспрозия, ни к оксидам гафния, что подтверждает образование однофазного гафната диспрозия.

4. Исследования синтезированного механохимией порошка Dy_2HfO_5 с применением метода ПЭМ выявили типичную полосчатую структуру, характерную для кристаллического состояния, а также структуру с разупорядоченным состоянием атомов, близким к аморфному.

Работа выполнена по гранту РФФИ 19-08-00273

Литература

1. Sickafus Kurt E., Grimes Robin W., Valdez James A., Cleave Antony, Ming Tang, Ishimaru Manabu, Corish Siobhan M., Stanek Christopher R. & Uberuaga Blas P. Radiation-induced amorphization resistance and radiation tolerance in structurally related oxides. // Nature Materials. 2007. No. 6. P. 217 – 223.

2. Рисованный В.Д., Варлашова Е.Е., Фридман С.Р., Пономаренко В.Б., Щеглов А.В. Сравнительные характеристики поглощающих кластерных сборок ВВЭР-1000 и PWR. //Атомная энергия. 1998. т. 84. в. 6. С. 508–513.

3.Белаш Н.Н., Куштым А.В., Татаринов В.Р., Чернов И.А. Анализ разработок конструкций и материалов пэлов ПС СУЗ повышенной работоспособности. //Ядерные и радиационные технологии. 2007. т. 7. No. 3-4. С. 18-28.

4. Рисованный В.Д., Захаров А.В., Муралева Е.М. Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах. //Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (86).2005. No. 3. С. 87-93.

5. Risovany V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M., Kosenkov V.M., Latypov R.N. Dysprozium hafnate as absorbing material for control rods. // Journal of Nuclear Materials. 2006. v. 355. P. 163-170.

6. Fridman S.R., Risovany V.D. et al. Radiation stability of WWER-1000 CPS AR absorber element with boron carbide, VANT. S: Physics of radiation damages and radiation science of materials. 2001. No2. P. 84-90.

7. Перова Е.Б., Спиридонов Л.Н., Комисарова Л.Н. Фазовые равновесия в системе $\text{HfO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$. //Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы. 1982. т. 8. No 10. С. 1878 – 1882.

8. Махмудов Ф. А. Шаймарданов Э. Н., Кабгов Х.Б. Получение и свойства наноструктурированных оксидов диспрозия. // Ж. Доклады Академии Наук Республики Таджикистан. 2013. Вып. 2. том 56. С. 130-134.

9. Sinha A, Sharma B.P. Development of dysprosium titanate based ceramics. //J. of the Amer. Ceram. Soc. 2005. No 2. P.238-241.

10. Халамейда С.В. Некоторые новые подходы при механохимическом синтезе нанодисперсного

титаната бария. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. Киев, Украина. 2009. т. 7. No 3. С.911—918.

11. Xue J., Wang J., Wan D. Nanosized Barium Titanate Powder by Mechanical Activation // J. Amer. Ceram. Soc. 2000.Vol. 83. No. 1. P. 232–234.

12. Lyashenko L. P., Shcherbakova L. G., Kolbanev I.V., Knerel'man E. I., Davydova G. I. Mechanism of Structure Formation in Samarium and Holmium Titanates Prepared from Mechanically Activated Oxides.//ISSN 0020-1685, Inorganic Materials. 2007. Vol. 43. No. 1. P. 46–54.

Original Russian Text © Lyashenko L.P., Shcherbakova L.G., I.V. Kolbanev, E.I. Knerel'man, G.I. Davydova, published in Neorganicheskie Materialy. 2007. Vol. 43. No. 1.

13. Szafraniak-Wiza I., Hilczer B., Talik E., Pietraszko A., Malic B. Ferroelectric perovskite nanopowders obtained by mechanochemical synthesis.//

Processing and Application of Ceramics. 2010. No. 4 [3]. P. 99–106.

14. Анохин А.С., Лянгузов Н.В, Рошаль С.Б., Юзюк Ю.И., Wen Wang Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических нанотрубок титаната висмута.//Физика твердого тела 2011. т.53. вып.9. С.1968-1772

15. Синдо Д., Оикава Т. Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия.// М.:Техносфера. 2004. 256С.

16. Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. //Методы исследования и контроля. М.:Техносфера. 2004. 384 С.

17. Сидорова О.В., Алешина Л.А., Калинин А.М. Влияние механоактивации на структурное состояние титаната стронция. // Фундаментальные исследования.2014.No.12-2.С.280-288.

URL: <http://www.fundamental-research.ru/ru/article/view?id=36218> (дата обращения: 17.05.2016.

18. Абдусаломова М.Н., КабговХ.Б., Махмудов Ф.А. Получение и свойства наноструктурированных оксидов диспрозия//Доклады Академии Наук Республики Таджикистан. Т.56. №2. 2013. с.130-135.

19. Chen W. Li, Michael M. McKerns, and Fultz B. Raman spectrometry study of phonon anharmonicity of hafnia at elevated temperatures//Phys. Rev. Vol. 80. Published 27 August 2009