



Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»
ННЦ ХФТИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТИТАНАТА ДИСПРОЗИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ И ТЕРМООБРОБОТКИ

**Рудь Н.В.¹, Чернов И.А.¹, Красноручкий В.С.¹, Белаш Н.Н.¹,
Слабоспицкая Е.А.¹, Колодий И.В.², Кальченко А.С.², Руденко Л.В.³**

¹ Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» Национального научного центра
«Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина,
e-mail: nata@kipt.kharkov.ua

² Институт физики твердого тела материаловедения и технологий Национального научного центра
«Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина

³ Национальный Технический Университет «Харьковский Политехнический
Институт», г. Харьков, Украина

Введение

Титанат диспрозия является поглощающим материалом органов регулирования реактора ВВЭР-1000.

На сегодняшний день разработано большое количество методов синтеза сложнокислородных соединений на основе диспрозия, среди которых наибольшее применение в промышленности получили:

- твердофазный синтез, реализуемый при высокотемпературном нагревании механических смесей оксидов титана и диспрозия,
- метод индукционного плавления смесей оксидов в холодном медном тигле высокочастотных генераторов.

Тем не менее, в последнее время активизировались работы и исследования в области разработки низкотемпературных методов синтеза нейтронопоглощающих материалов на основе редкоземельных элементов, среди которых наибольшее распространение получили:

- механохимический синтез в планетарных мельницах,
- методы, основанные на разложении солей и высокомолекулярных органических полимеров и химического осаждения гидроксидов из солевых растворов с последующим отжигом.

Цель работы:

Целью настоящей работы является исследование процесса термического разложения и фазообразования титаната диспрозия, а также его компонентов по отдельности - оксидов титана и диспрозия при термообработке их гидроксидов, полученных методом химического осаждения, а также отработка режимов получения таблеток титаната диспрозия и исследование их характеристик.

1. Исходные материалы и методика эксперимента и методы исследований

Синтез титаната диспрозия проводился для состава с равным молярным содержанием оксидов титана и диспрозия: **50% мол. TiO_2 + 50% мол. Dy_2O_3** (17,6% масс. TiO_2 + 82,4% масс. Dy_2O_3).

В качестве исходных компонентов использовали:

- Оксид диспрозия **Dy_2O_3** (China Rare Metal Material, Co. Ltd, чистота TREO 99%min, Dy_2O_3 /TREO 99,9%min).

- **Стружку** металлического **титана** марки **BT1**,

- 15%-ный раствор треххлористого титана (**$TiCl_3$**).

- В качестве осадителя использовали гидроксида аммония NH_4OH марки хч.

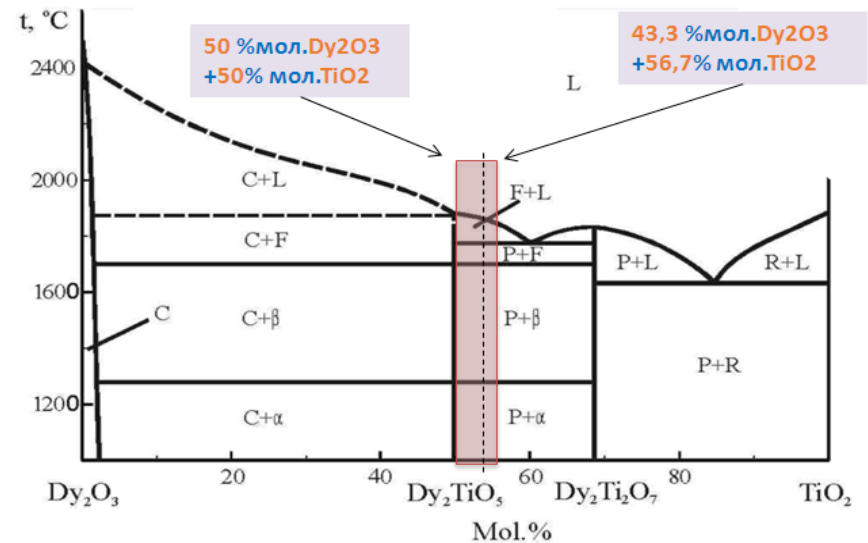


Рисунок 1 – Диаграмме фазовых равновесий Dy_2O_3 - TiO_2 с указанием интервала концентраций оксидов титана и диспрозия по ТУ 105-89

1. Исходные материалы и методика эксперимента и методы исследований

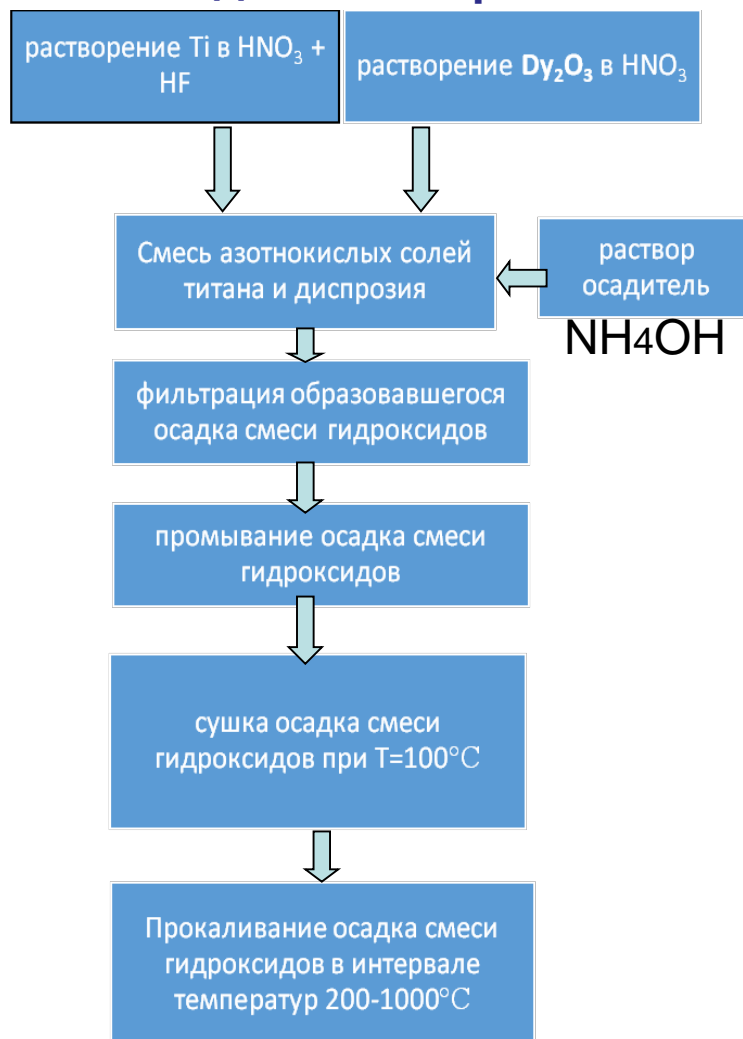


Рисунок 2 –Схема обратного совместного осаждения для получения титаната диспрозия.

1. Исходные материалы и методика эксперимента и методы исследований

Процесс термического разложения гидроксидов исследовали методом термогравитационно-дифференциального термического анализа (ТГ/ДТА) на дериватографе Q-1500 D системы Паулик-Паулик-Эрдей путем нагревания образцов до 1000 °С со скоростью 12 °С/мин.

Фазовый состав продуктов термического разложения и спеченных таблеток проводили с использованием рентгеновских дифрактометров ДРОН-2.0 (Со-K α излучение) и ДРОН-4-07 (Cu-K α излучение). Исследование субструктурных характеристик (размер областей когерентного рассеяния - ОКР) образцов осуществлялся по интегральной ширине линий методом Вильямсона-Холла.

Микроструктуру образцов исследовали с использованием металлографического комплекса LECO (США) и растрового (сканирующего) электронного микроскопа JSM-7001F (JEOL, Япония). Для выявления химической неоднородности и топографии поверхности применяли датчик отраженных электронов с разрешением ~ 20 нм.

Анализ элементного состава образцов проведен методом энергодисперсионного (ЭДС) рентгеновского микроанализа при помощи анализатора INCA Penta FETx3 (Oxford Instruments, Великобритания) с пределом обнаружения не ниже 0,1 вес %.

Средний размер зерен определяли методом секущих .

Плотность таблеток измеряли согласно ГОСТ 2409-95 .

2. Результаты исследований

2.1 Термическое разложение гидроксидов титана, диспрозия и титаната диспрозия

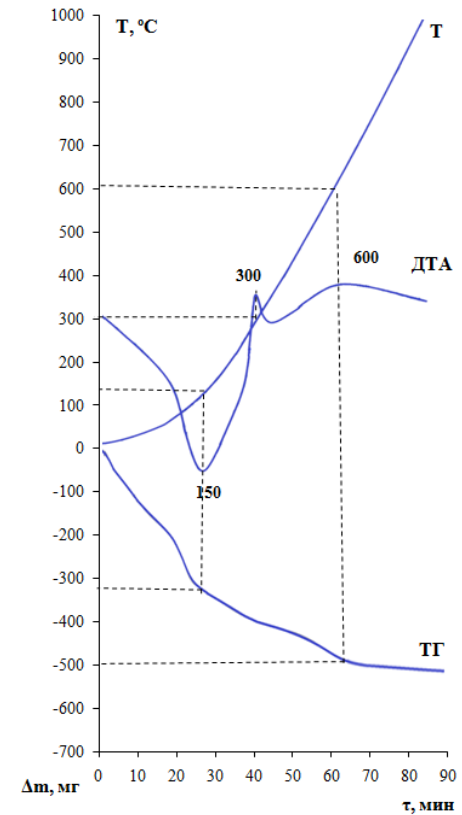
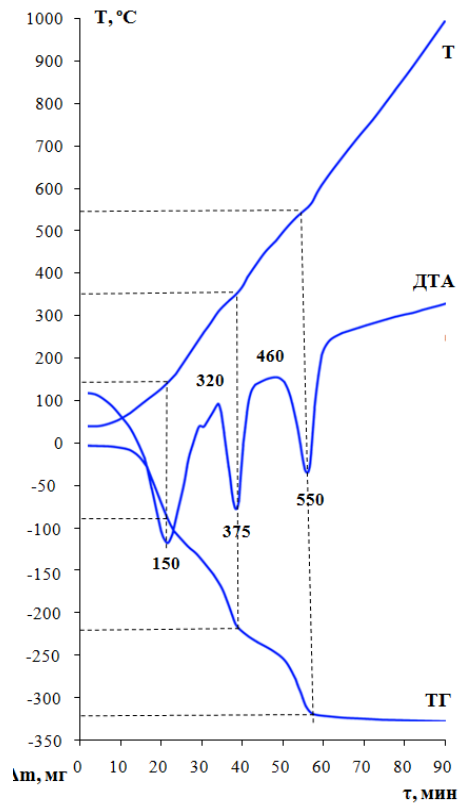
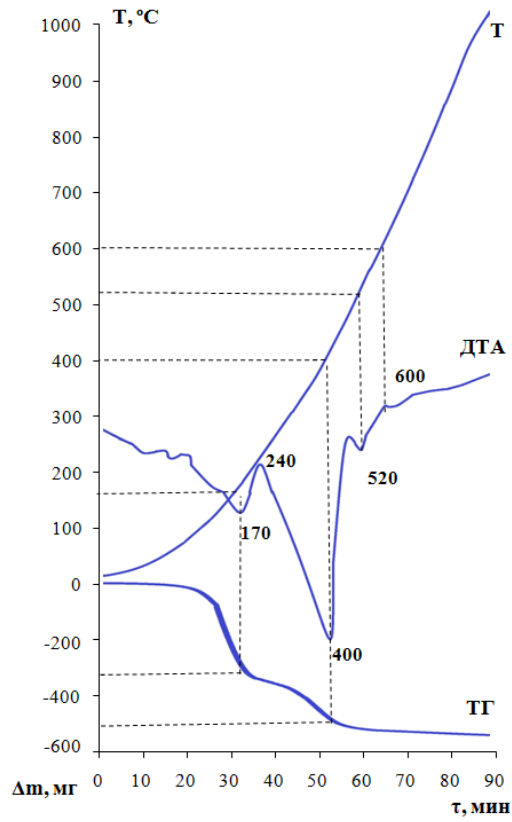
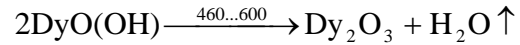
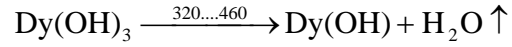
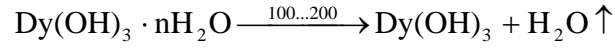
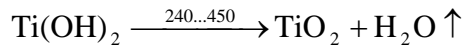
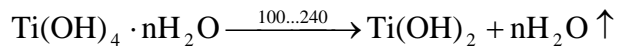
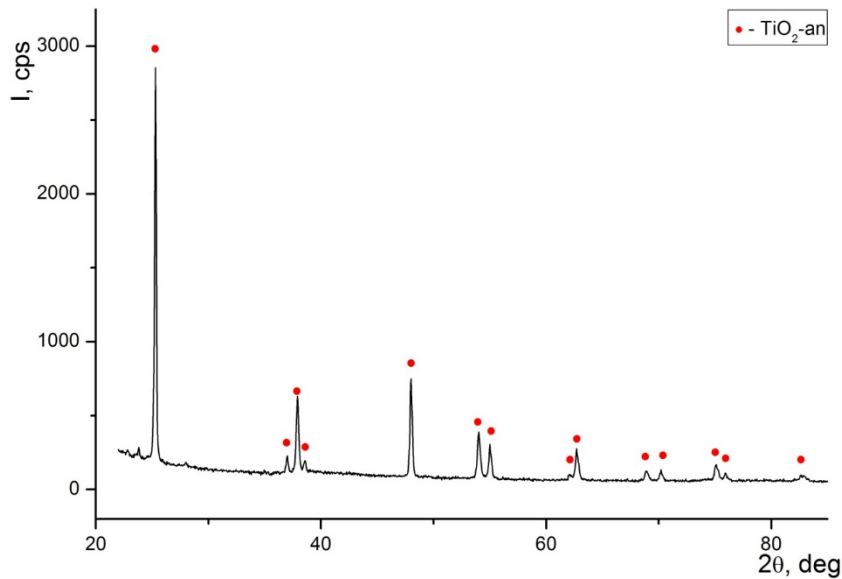


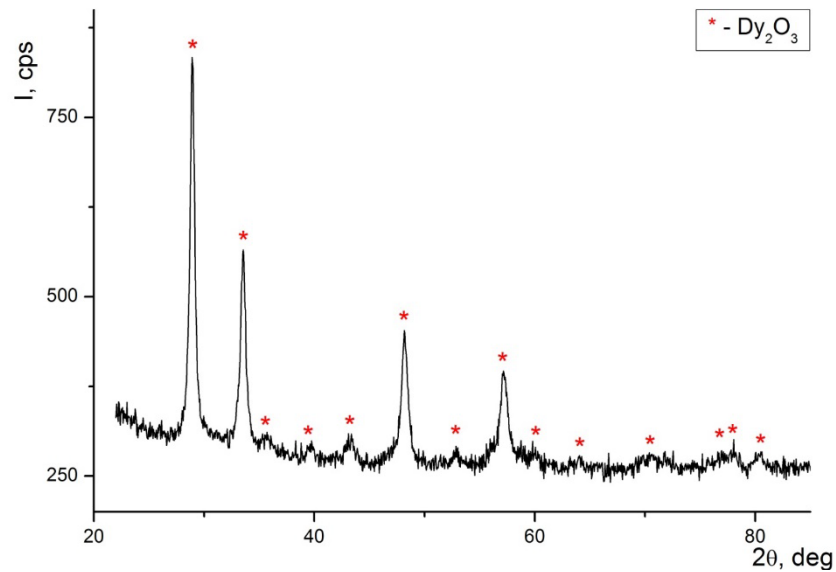
Рисунок 3 – ДТА/ТГ кривые процесса разложения гидроксидов титана (а), диспрозия (б) и титаната диспрозия (в)

2. Результаты исследований

2.2 Рентгеноструктурный анализ продуктов термического разложения - исходных компонентов по отдельности



а

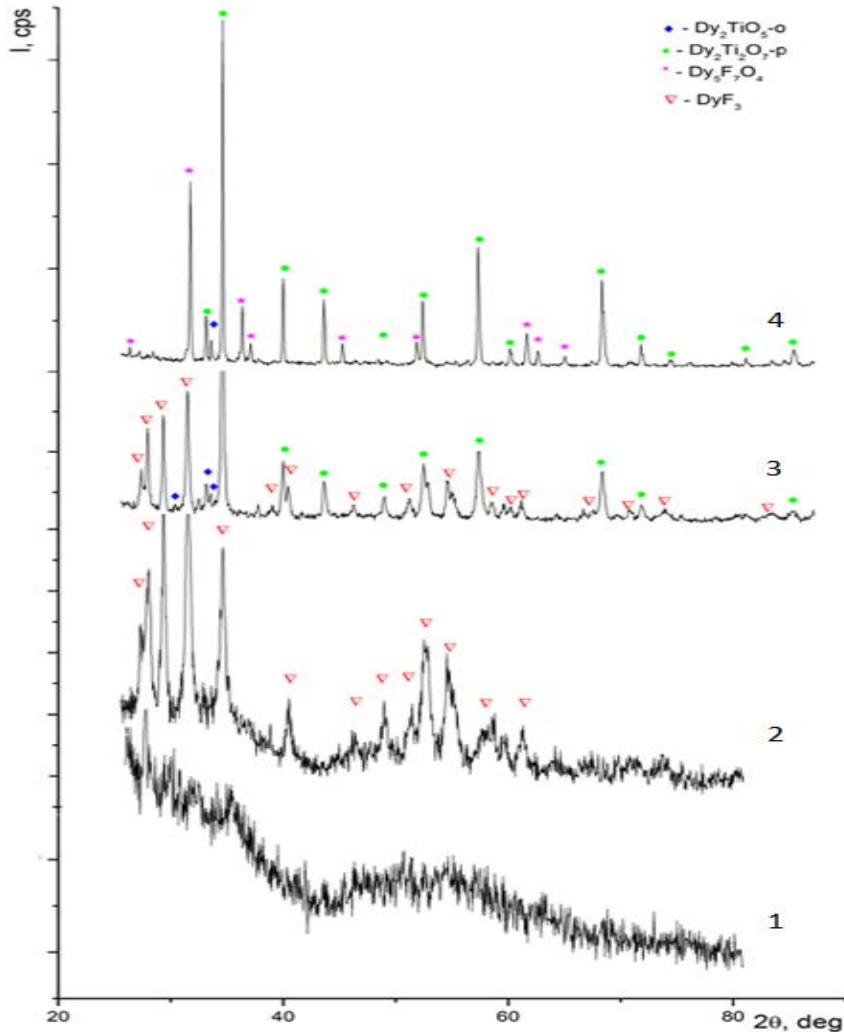


б

Рисунок 4 – Дифрактограммы порошка диоксида титана (TiO_2) после отжига при 300 °C (а) и оксида диспрозия (Dy_2O_3) после отжига 600 °C (б)

2. Результаты исследований

2.3 Фазообразование титаната диспрозия



№образца	Фаза	Весовое содержание, %wt	Параметры решетки, nm	ОКР D, nm
TiDy1 (100°C)	аморфный	-	-	-
TiDy2 (200°C)	DyF_3	100	a = 0,6448; b = 0,6902; c = 0,4381	19,4
TiDy3 (400°C)	DyF_3	100	a = 0,6452; b = 0,6908; c = 0,4384	22,8
TiDy4 (600°C)	DyF_3	55,0	a = 0,6447; b = 0,6904; c = 0,4391	74,4
	$Dy_2Ti_2O_7$	42,5	a = 1,0117	94,2
	Dy_2TiO_5-o	2,5	a = 1,029; b = 1,113; c = 0,371	-
TiDy5 (800°C)	DyF_3	24,4	a = 0,6449; b = 0,6909; c = 0,4392	234,4
	$Dy_2Ti_2O_7$	56,9	a = 1,0121	257,6
	Dy_2TiO_5-o	5,3	a = 1,029; b = 1,113; c = 0,371	-
	$Dy_5F_7O_4$	13,4	a = 0,5449; b = 2,781; c = 0,5567	318,8
TiDy6 (1000°C)	$Dy_2Ti_2O_7$	65,7	a = 1,0120	647,7
	Dy_2TiO_5-o	3,2	a = 1,030; b = 1,113; c = 0,371	-
	$Dy_5F_7O_4$	31,1	a = 0,5451; b = 2,780; c = 0,5562	482,3

Рисунок 5 – Дифрактограммы продуктов термического разложения гидроксида титаната диспрозия: сушка (1), 200 °C (2), 600 °C (3), 1000 °C (4)

2. Результаты исследований

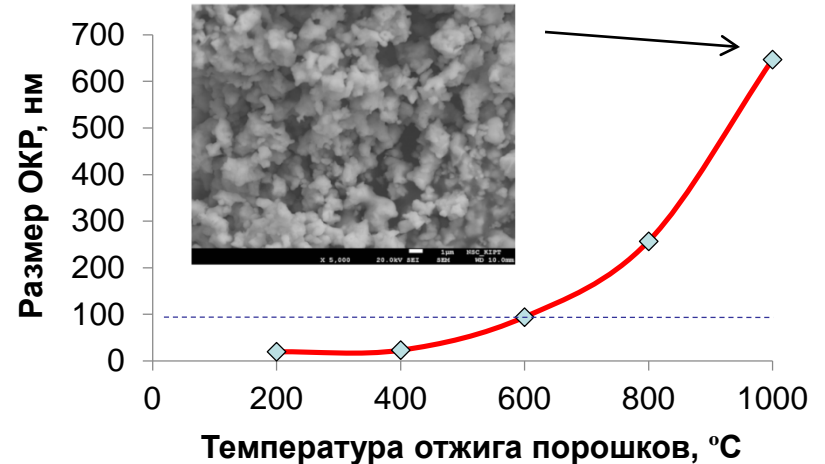
2.4 Рост ОКР при повышении температуры термообработки

Основная проблема:

Труднореализуемость сохранения наноструктурного состояния материала в изделии (таблетках) спеченном при высоких температурах.

Таблица Фазовый состав, размер ОКР D исследуемых образцов

№образц а		Фаза	Весовое содержа ние, %wt	Параметры решетки, Å	ОКР D, nm
TiO ₂ -1	300	TiO ₂ -an	100	a = 3,782; c = 9,482	13,2
TiO ₂ -2	900	TiO ₂ -ru	100	a = 4,591; c = 2,959	-
TiDyO-3	900	Флюорит	100	a = 5,142	22,4
TiDyO-4	1250	Dy ₂ TiO ₅ -o	65,0	a = 10,360; b = 11,205; c = 3,720	-
		Dy ₂ TiO ₅ -h	13,3	a = 3,628; c = 11,870	-
		Dy ₂ Ti ₂ O ₇ -p	21,7	10,134	-
TiDyO-5	1450	Dy ₂ TiO ₅ -h	81,4	a = 3,631; c = 11,869	-
		Dy ₂ Ti ₂ O ₇ -p	18,6	10,136	-
TiDyO-6	1650 (порошок)	Dy ₂ TiO ₅ -h	81,1	a = 3,631; c = 11,857	-
		Dy ₂ Ti ₂ O ₇ -p	18,9	10,165	-
TiDyO-7	1650 (таблетка)	Dy ₂ TiO ₅ -h	82,1	a = 3,631; c = 11,852	-
		Dy ₂ Ti ₂ O ₇ -p	17,9	10,177	-



С увеличением температура отжига происходит рост кристаллитов (ОКР) и образование жестких (прочных) агломератов из сцепленных субмикронных частиц.

В связи с этим требуется разработка процессов компактирования порошковых материалов основанных на высокоскоростном спекании под давлением (горячее изостатическое прессование) при низких (~1000 °C) температурах.

При этом стоит вопрос о предотвращении взаимодействия контактирующих материалов: графитовой пресс-оснастки и обрабатываемых материалов

2. Результаты исследований

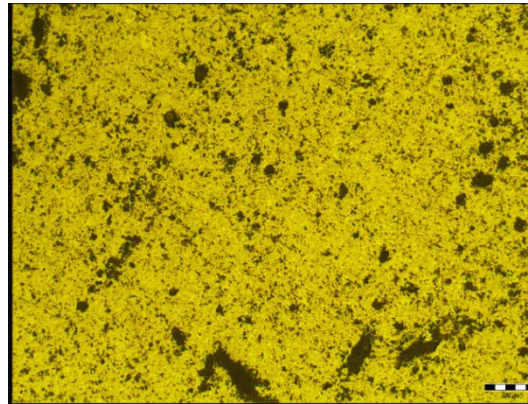
2.5 Характеристики таблеток титаната диспрозия

Для получения таблеток титаната диспрозия порошок прокаленный при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ деагломерировался в планетарной мельнице, вводился пластификатор (полиэтиленгликоль в количестве 3% масс), прессовались таблетки при $P=200\text{ МПа}$ и спекались при $T=1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ 3 часа.

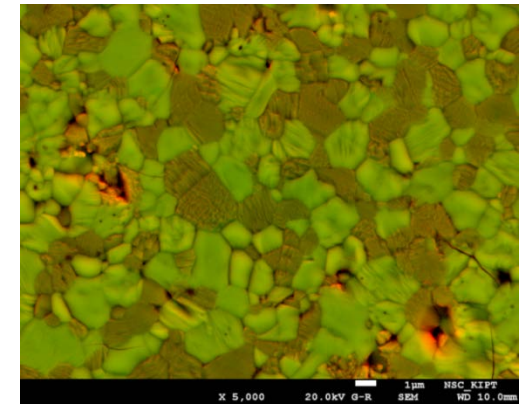
Таблетки титаната диспрозия, изготовленные при данных режимах характеризуются плотностью $6,6\text{ г/см}^3$.

Было выявлено наличие трех фаз титаната диспрозия: $\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-f}$, $\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-h}$, $\text{Dy}_2\text{TiO}_5\text{-o}$ с весовым содержанием 27,0% масс., 39,8% масс. и 33,2% масс соответственно.

Следует отметить, что таблетки, спеченные при более низких температурах ($1450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеют фазу дититаната диспрозия структуры пирохлора. $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7\text{-p}$.

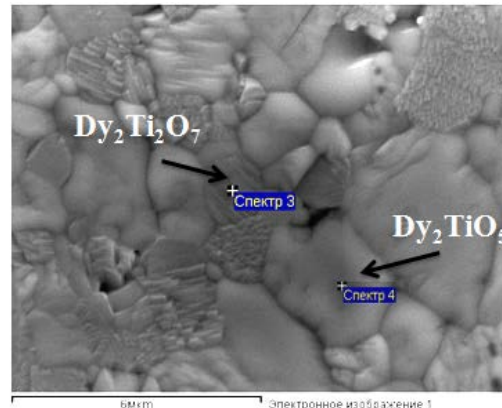


а



б

Рисунок 7 - Структура пористости таблеток, ув. $\times 100$ (а) и микроструктура таблеток титаната диспрозия ув. $\times 5000$



Элемент	Содержание, %масс.		
	Спектр 3	Спектр 4	Таблетка в целом
Dy	62,9	72,2	69,2
Ti	15,0	8,3	10,2
O	21,6	18,0	19,42
Fe	0,23	0,28	0,29
Si	0,22	1,17	0,91

Рисунок 8 – Концентрация основных и примесных элементов

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены процессы термического разложения гидроксида титаната диспрозия, а также составляющих его компонентов по отдельности – гидроксида титана и гидроксида диспрозия. Определены температуры фазовых превращений и кристаллизации равновесных фаз оксидов титана, диспрозия и титаната диспрозия.
2. Исследована структура и фазовый состав таблеток титаната диспрозия на разных стадиях отжига.
3. Установлено, что метод химического осаждения является перспективным для получения нанопорошков титаната диспрозия и оксида титана.

Спасибо за внимание!