

УДК 621.763

ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ

О.Л. Хасанов, И.А. Шулёпов, В.В. Полисадова, А.А. Качаев, Э.С. Двиллис, З.Г. Бикбаева

Томский политехнический университет
E-mail: kachaev@tpu.ru

Показана возможность успешного механического диспергирования порошков тугоплавкого соединения, диборида циркония, в планетарных мельницах-активаторах до субмикронных размеров. Экспериментально установлено, что наличие посторонних примесей в диспергированном порошке не превышает критического уровня. Сделан вывод о потенциальной перспективности использованного метода диспергирования в технологии изготовления высокоплотной керамики ZrB_2 .

Ключевые слова:

Субмикронный порошок, керамика, диспергирование, электронная оже-спектроскопия.

Key words:

Submicron powder, ceramic, dispersion, Auger-electron spectroscopy.

Бескислородные тугоплавкие неметаллические соединения, в числе которых диборид циркония ZrB_2 , обладают высокой огнеупорностью и химической стойкостью. Благодаря этим свойствам они находят многообразное применение, например, для защитных чехлов термопар в металлургической промышленности. В атомной энергетике для увеличения срока службы топливных элементов на их боковую поверхность в качестве выгорающего поглотителя наносится борсодержащий материал магнетронным распылением плотной керамики на основе ZrB_2 высокой чистоты [1].

Пластические свойства диборида циркония проявляются только при высоких давлениях или при температурах, близких к температуре плавления, поэтому изготовление плотных объёмных изделий из порошка ZrB_2 представляет серьёзную проблему. Качественные керамические изделия можно получить, обеспечив контролируемый химический и морфологический составы исходного порошка и определённые средние размеры частиц порошка. Например, установлено, что из крупнодисперсного порошка невозможно получить изделия пористостью менее 10 %, поэтому спеканию всегда должен предшествовать размол до крупности частиц 2...10 мкм [2, 3]. Известно, что примесь углерода, образующаяся в процессе предварительной обработки и синтеза порошка ZrB_2 , отрицательно влияет на процессы спекания. При содержании свободного углерода более 2 % изделия не спекаются до беспористого состояния вплоть до 2050...2100 °С, а при более высоких температурах (2250 °С) плавятся. Кроме того, применение механического измельчения исходного порошка для обеспечения субмикронных средних размеров частиц может привести к изменению его химического состава – к загрязнению материалом мелющих тел [1, 2].

Поэтому целью работы было исследование промежуточных процессов обработки порошка на изменение химического состава, знание которых важно для получения качественной плотной керамики ZrB_2 .

Для исследований использовались порошки ZrB_2 , химически синтезированные на Сибирском химическом комбинате (СХК, г. Северск). Максимальный размер частиц порошка и его агломератов достигал 0,8 мм. По данным рентгенофазового анализа [4] состав плазмохимического порошка диборида циркония: основная фаза ZrB_2 (гексагональная, P6/mmm) порядка 60...70 мас. %, не прореагировавший углерод (С), примерно 5...7 мас. %, моноклинная фаза ZrO_2 , порядка 15...20 мас. %, метастабильный кубический борид циркония ZrB в количестве 7...10 мас. %.

Диспергирование порошков ZrB_2 производили в планетарных мельницах-активаторах АГО-2М в Институте химии твёрдого тела и механохимии СО РАН г. Новосибирска [5]. Механическое диспергирование порошков проводилось при четырёх режимах центробежного ускорения, развиваемого мелющими шарами: 10, 20, 30 и 40 g (где g – ускорение свободного падения) и прочих равных условиях по методике, изложенной в работах [6, 7].

Контроль удельной поверхности после диспергирования проводили методом БЭТ на приборе «Сорби-М». Морфологию и размер частиц порошков исследовали с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) на приборе JSM-7500FA и подвергали статистическому анализу с применением алгоритмов обработки изображений в программе ImageJ. Для измерения оже-спектров образцов использовали оже-спектрометр «Шхуна-2». Спектроаналитический комплекс ДФС-458 использовали для проведения атомно-эмиссионного анализа образцов.

Результаты измерения удельной поверхности диспергированного порошка ZrB_2 показали, что существует оптимальный режим обработки при центробежном ускорении шаров 30 g, позволяющий достичь максимального измельчения до уровня около 0,3 мкм (таблица). В дальнейшем исследовались порошки, прошедшие оптимальный режим диспергирования.

Для достоверного измерения величины удельной поверхности прибор «Сорби-М» калибровался

с помощью стандартного порошкового образца с известной удельной поверхностью. Относительная точность измерения удельной поверхности прибора «Сорби-М» без учета погрешности определения сухой массы пробы составляет $\pm 6\%$. Для снижения случайных погрешностей измерения каждый образец подвергали измерению удельной поверхности дважды, и ее величина усреднялась.

Если предположить, что испытываемые нанопорошки состоят из одинаковых и неагломерированных частиц идеально сферической формы, то с помощью анализа удельной поверхности испытываемых порошков можно сделать оценку средних размеров частиц порошка по формуле [8]:

$$d_{БЭТ} = \frac{6}{\rho S},$$

где ρ – плотность вещества, S – удельная поверхность нанопорошка. Данная оценка не учитывает агрегацию частиц и распределение их по размерам.

Таблица. Влияние центробежного ускорения мелющих шаров на измельчение порошка ZrB_2 в аппарате АГО-2М

Центробежное ускорение, g	Удельная поверхность, м ² /г
0	0,51
10	1,49
20	1,72
30	3,25
40	0,80

На рис. 1 представлены примеры результатов исследований методом SEM с последующей статистической обработкой изображений исходного

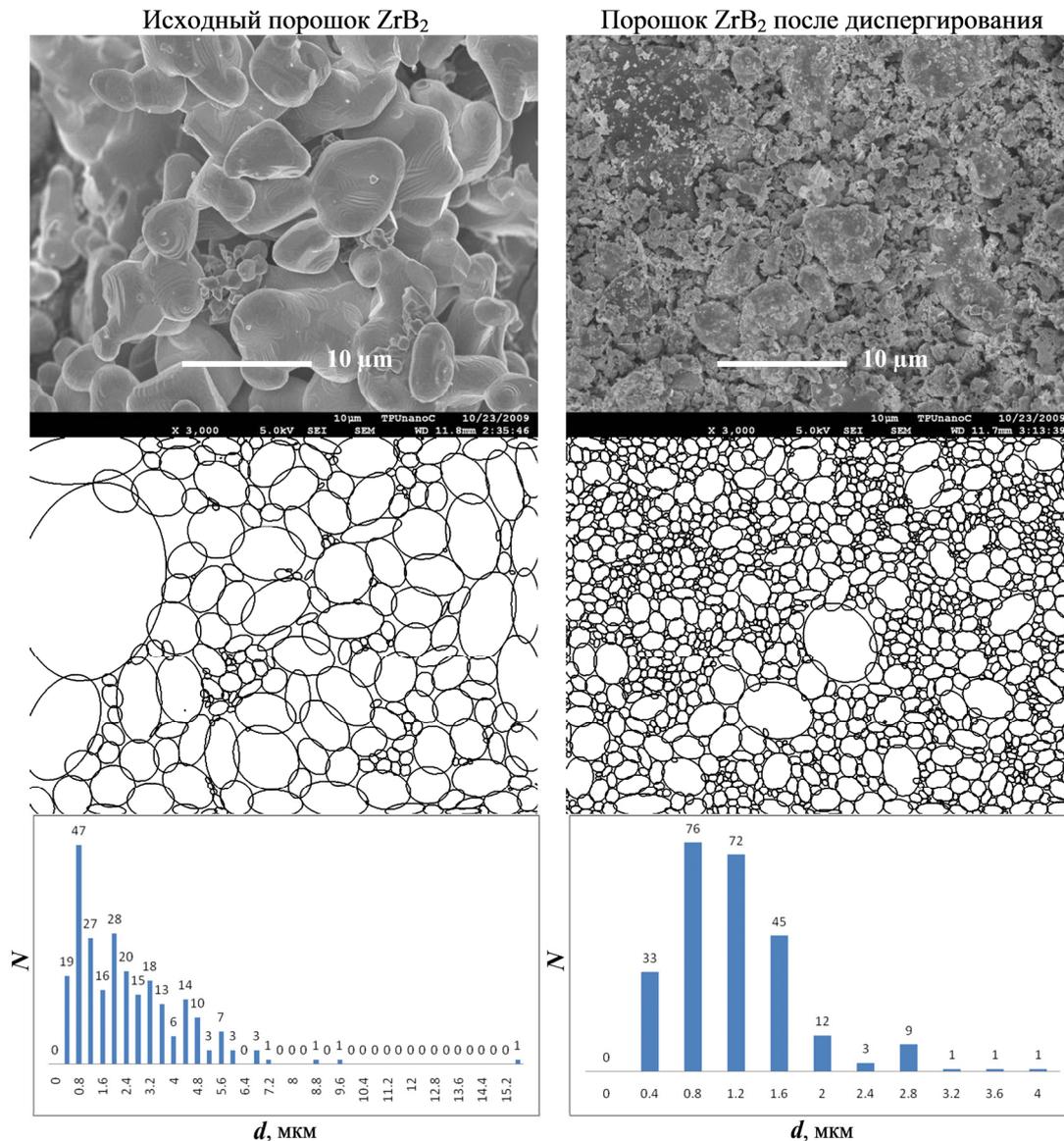


Рис. 1. SEM-изображения, эквивалентное распределение структурных элементов после обработки в программе ImageJ и гистограммы распределения частиц по размерам порошков диборида циркония, где N – число частиц в указанном диапазоне

и диспергированного порошков. В измельчённом порошке обнаружена достаточная дисперсность и более узкое распределение частиц порошка по размерам (монодисперсность).

Рентгенофазовый анализ диспергированных порошков ZrB_2 показал, что содержание свободного кристаллического углерода в них снизилось. По-видимому, в процессе механического диспергирования произошла аморфизация кристаллического углерода (о чём свидетельствует повышенная интенсивность гало в малоугловой области дифрактограммы, что указывает на переход основной части фазы графита в аморфное состояние в результате интенсивного механического воздействия в процессе диспергирования) [9]. Количественная оценка содержания аморфного углерода в дибориде циркония (как в исходном, так и в диспергированном) представляет серьёзную проблему.

Измельчение в энергонапряжённых планетарных мельницах-активаторах может привести к загрязнению измельчаемого порошка продуктами износа мелющих шаров (железо, в случае применения стальных шаров) и некоторому изменению химического состава [6, 7]. Важным является контроль образования свободного углерода и его соединений на стадии синтеза порошка. Это требуется для обеспечения необходимой усадки при спекании, которую посторонние примеси существенно ограничивают.

Поскольку использование электронной спектроскопии позволяет определять содержание лёгких элементов, этот метод и был использован. Методом электронной спектроскопии был проведён качественный и количественный анализ концентрации элементов основного состава и примесных элементов (железа, углерода, кислорода),

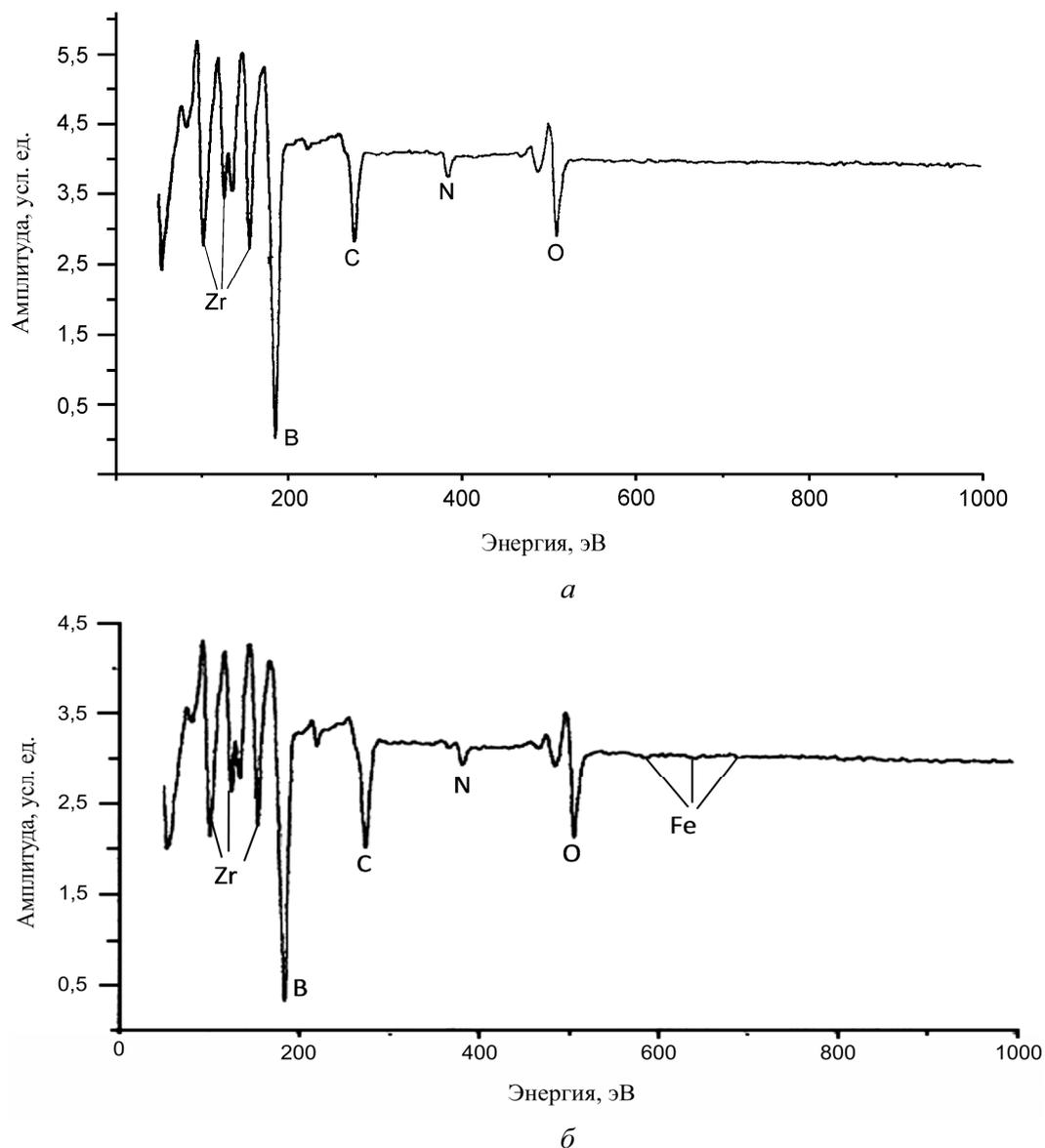


Рис. 2. Оже-спектры порошков ZrB_2 : а) исходного; б) диспергированного

содержание которых могло измениться в процессе диспергирования.

На рис. 2 представлены оже-спектры порошков ZrB_2 исходного и диспергированного.

Определены профили концентраций углерода, кислорода, азота, а также циркония, бора, железа по глубине до 200...400 нм исходных и диспергированных образцов, рис. 3.

Концентрации элементов и концентрационные профили этих элементов в приповерхностной области образцов исследуемых порошков определялись методом послойной электронной оже-спектроскопии. Энергия электронов зондирующего пучка составляла 3 кэВ, диаметр пучка ~1 мкм. Метод оже-спектроскопии реализуется при давлении 10^{-5} Па.

При анализе зондирующий пучок разворачивался в растр $\sim 0,2 \times 0,2$ мм². Место анализа выбиралось по изображению на мониторе на однородной поверхности, т. е. там, где отсутствуют дефекты, включения. Распыление поверхности проводилось ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ и диаметром пучка ~1 мм с целью послойного удаления атомов, что позволяет определить элементный состав в объеме образца.

По данным оже-спектроскопии в диспергированных образцах концентрация углерода незначительно повышается (видимо, за счет адсорбции), а содержание его находится на уровне 5 ат. %. Концентрации других обнаруженных элементов остаются постоянными.

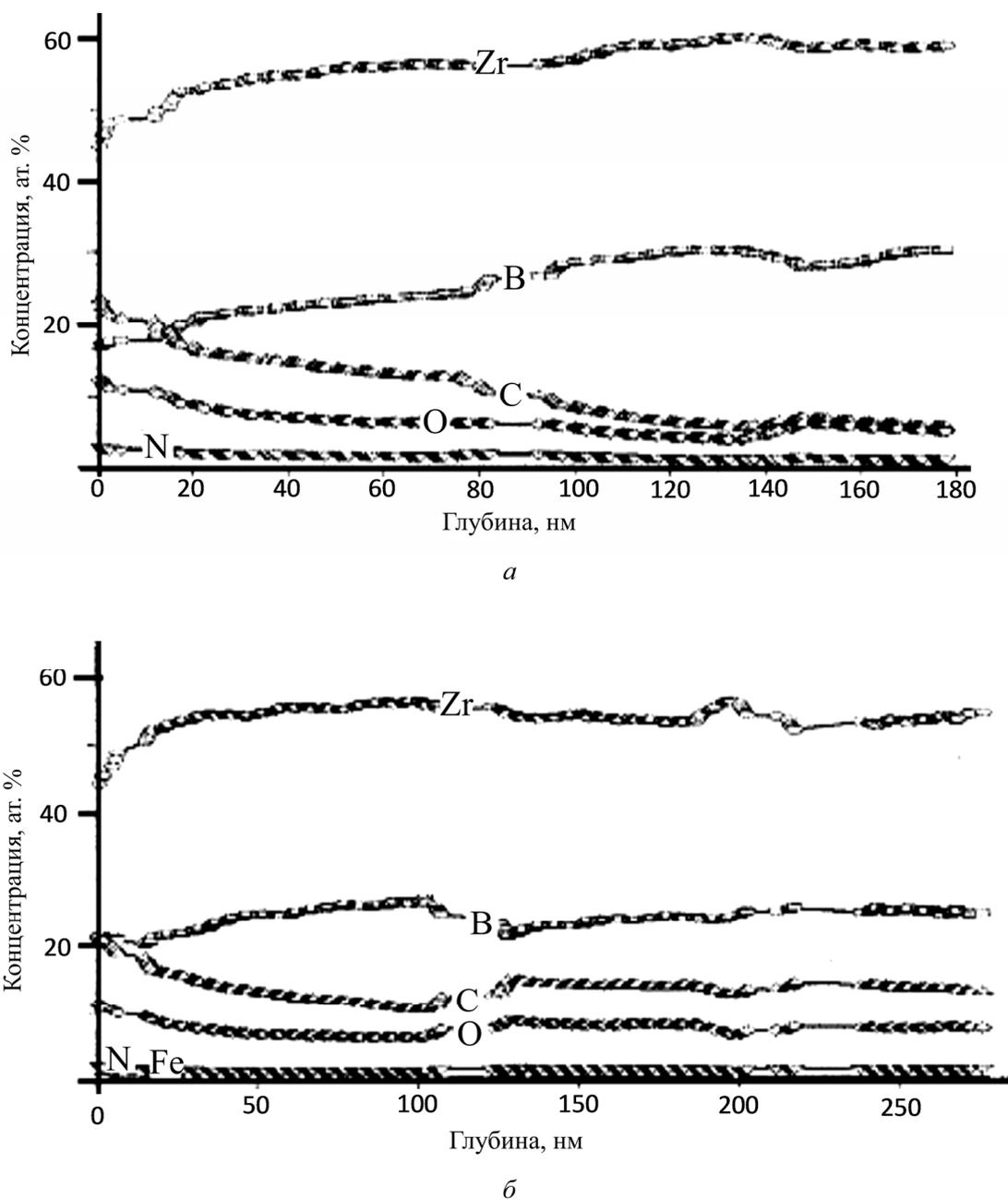


Рис. 3. Профили концентраций элементов: а) исходный; б) диспергированный образец порошка ZrB_2

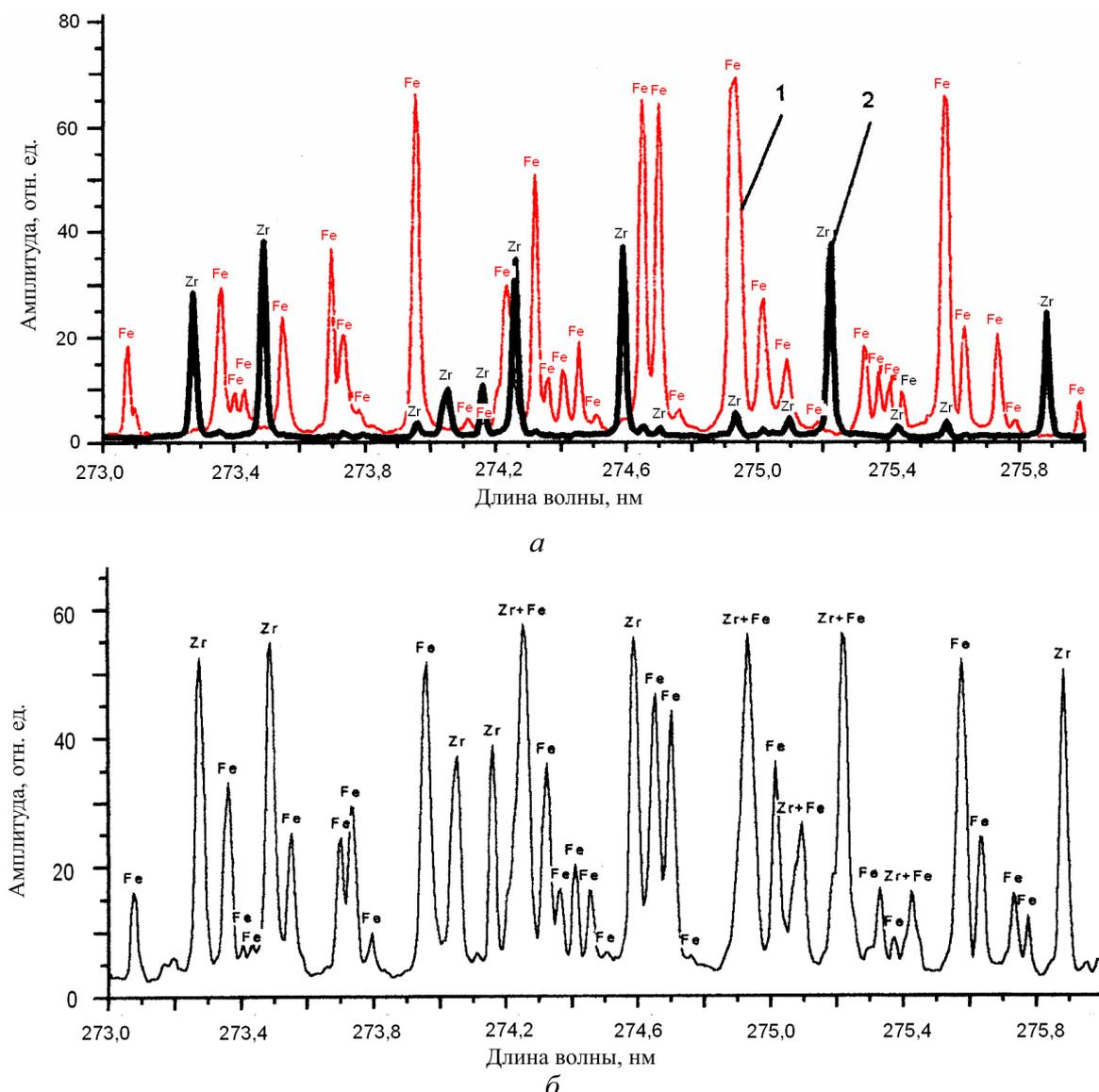


Рис. 4. Область оптического спектра, полученного на спектроаналитическом комплексе: а) кривая 1 – железо; кривая 2 – исходный порошок ZrB_2 ; б) диспергированный порошок ZrB_2

Погрешность определения концентраций элементов методом оже-электронной спектроскопии составляет $\pm 20\%$.

Поскольку концентрации железа в диспергированных образцах определялись на пределе чувствительности метода оже-спектроскопии, были проведены исследования этих образцов атомно-эмиссионным методом на спектроаналитическом комплексе ДФС-458, оснащённом фотоэлектрической приставкой, рис. 4.

На рис. 4 представлены оптические атомно-эмиссионные спектры исходного и диспергированного образцов порошка ZrB_2 . Для демонстрации и подтверждения наличия или отсутствия железа приведен его оптический атомно-эмиссионный спектр. Результаты, рис. 4, б, достоверно подтверждают наличие железа (примерно до 0,2 ат. %) в об-

разцах, прошедших диспергирование в планетарных мельницах, по сравнению с исходными образцами, в которых примесь железа не обнаружена.

Из диспергированных порошков ZrB_2 в вакуумной печи при температуре $2000\text{ }^\circ\text{C}$ были спечены контрольные образцы керамики с плотностью $\sim 77\%$ от теоретического значения. Плотность спеченных образцов на 25 % превышает значения плотности образцов керамики, спеченных из грубодисперсного порошка того же состава [9].

Выводы

Показано, что механическое диспергирование крупнодисперсного порошка диборида циркония в планетарных мельницах-активаторах при ускорении мелющих шаров 30 g (оптимальный режим) позволяет довести средний размер частиц до суб-

микронного уровня. При диспергировании незначительно (0,2 ат. %) увеличивается содержание железа без внесения иных примесей, что указывает на потенциальную перспективность метода при изготовлении плотных керамических изделий.

Использование метода оже-электронной спектроскопии дает возможность качественно и количественно оценить содержание примеси железа и общей концентрации углерода, критичной в технологии получения тугоплавких высокоплотных керамик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горский В.В. Технология изготовления и применения в реакторах PWR таблеток UO_2 с покрытием из ZrB_2 // Атомная техника за рубежом. – 1989. – № 9. – С. 7–14.
2. Кислый П.С., Кузенкова М.А. Спекание тугоплавких соединений. – Киев: Наукова думка, 1980. – 168 с.
3. Меерсон Г.А., Горбунов А.Е. Активированное спекание борид циркония. // Неорганические материалы. – 1968. – Т. 4. – № 3. – С. 320–324.
4. Андриец С.П., Дедов Н.В., Кутявин Э.М., Селиховкин А.М., Сенников Ю.Н., Соловьёв А.И. Фазовый состав синтезированных в плазме материалов и их термообработка для получения диборида циркония // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. IV Ставеровские чтения: Труды Всерос. научно-техн. конф. – Красноярск, 28–29 сентября 2006. – Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2006. – С. 116–121.
5. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 305 с.
6. Карагедов Г.Р., Рыжиков Е.А., Шацкая С.С. Особенности нанозмельчения Al_2O_3 и ZrO_2 // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – № 10. – С. 89–99.
7. Мацера В.Е., Пугин В.С., Добровольский А.Г. и др. Измельчение порошков в планетарной центробежной мельнице. Ч. 1. Определение оптимальных условий измельчения // Порошковая металлургия. – 1973. – № 6. – С. 11–15.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 310 с.
9. Качаев А.А., Двилис Э.С., Мызь А.Л. Коллекторное прессование крупногабаритных мишеней из ZrB_2 для магнетронного распыления // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: Матер. Междунар. научно-техн. конф. – МИРЭА, 24–28 октября 2006. – М.: МИРЭА, 2006. – Ч. 1. – С. 167–171.

Поступила 08.09.2010 г.

УДК 541.8–145.2

МЕТОД ДВУХЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ АБСОРБЦИОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПЛОТНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Н.А. Антропов, Д.А. Карпов, Ю.Ю. Крючков, Т.Н. Стрежнева

Томский политехнический университет
E-mail: kyu@tpu.ru

Экспериментально показана возможность использования двухэнергетической рентгеновской абсорбциометрии для определения плотности водно-солевых и водно-спиртовых растворов при вариации массового коэффициента ослабления проб до 80 %.

Ключевые слова:

Двухэнергетическое рентгеновское излучение, плотность, массовый коэффициент ослабления.

Key words:

Dual-energy X-ray radiation, density, mass attenuation coefficient.

Введение

Поглощение излучения веществом (абсорбция) является достаточно изученным разделом физики, результаты которого широко используются, например, для определения плотности веществ, которая играет важную роль при проведении аналитических исследований. При использовании абсорбции для измерения плотности многокомпонентных проб переменного состава на углеводородной основе, таких как костный осто́в животных, нефть, газ и других, возникает проблема определения массового коэффициента ослабления μ и плотности пробы ρ .

В последнее время в медицине для определения минеральной плотности кости широко использует-

ся метод двухэнергетической рентгеновской абсорбциометрии. Суть метода заключается в том, что исследуемый объект, например, кость человека, облучают рентгеновским излучением с энергией 35 и 68 кэВ.

Вычисление минеральной плотности кости проводится из системы уравнений [1]:

$$N_1 = N_{01} \exp(-\mu_{b1} t_b \rho_b - \mu_{s1} t_s \rho_s - \mu_{f1} t_f \rho_f),$$

$$N_2 = N_{02} \exp(-\mu_{b2} t_b \rho_b - \mu_{s2} t_s \rho_s - \mu_{f2} t_f \rho_f), \quad (1)$$

где N_1 , N_2 и N_{01} , N_{02} – количество импульсов, зарегистрированных детекторами после прохождения излучения через исследуемый участок и внутренний фантом (модель, воспроизводящая часть тела