

# 高能球磨制备 $Tb_4O_7-TiO_2$ 纳米复合粉末的研究

王珂<sup>1</sup>, 刘腾蛟<sup>1</sup>, 冉广<sup>1</sup>, 罗勇<sup>1</sup>, 卢俊强<sup>2</sup>, 李宁<sup>1</sup>, 王鲁闽<sup>1</sup>

(1. 厦门大学, 福建 厦门 361102)

(2. 上海核工程研究设计院, 上海 200233)

**摘要:** 通过高能球磨技术制备了  $Tb_4O_7-18TiO_2$  (质量分数, %) 纳米尺度复合粉末。采用激光粒度测试仪、X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对不同球磨时间的混合粉末的微观形貌组织、颗粒与晶粒大小以及晶格畸变量等进行了研究与表征。结果表明, 混合粉末经过高能球磨后其颗粒与晶粒尺寸均达到了纳米级, 组织均匀。 $Tb_4O_7$  相的 X 射线衍射峰随球磨时间的增加逐渐宽化且向大角度偏移;  $TiO_2$  相衍射峰强度逐渐降低, 在球磨 4 h 后消失。随球磨时间的增加, 颗粒和晶粒的平均尺寸减小, 球磨初期减小很快, 球磨后期减小缓慢, 最后趋于一个稳定值。96 h 球磨后颗粒和晶粒的平均尺寸分别为 200 和 95 nm, 晶格畸变量达到 1.35%。同时探讨了  $TiO_2$  相固溶和纳米晶形成原因以及微观组织演变的机制。

**关键词:** 稀土氧化物; 高能球磨; 纳米材料

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)09-2462-04

应用于核反应堆的灰控制棒可以在不改变堆芯冷却水中硼浓度的条件下进行反应堆的负荷跟踪, 从而实现减少堆芯废水量的目的。作为控制棒的一种, 灰控制棒具有适当的中子吸收截面。由于灰控制棒经常出入反应堆活性区, 因此具有熔点高、导热性好、优异的力学和抗辐照性能等<sup>[1]</sup>。目前, 核反应堆常用的灰控制棒吸收体材料主要是 Ag-In-Cd 合金、Ag 和 W 等<sup>[2,3]</sup>; 美国西屋公司研发应用于 AP1000 核反应堆的灰控制棒<sup>[3]</sup>吸收体的材料是 Ag 和 W。

相对于传统控制棒吸收体材料 Ag-In-Cd, 具有萤石晶体结构的  $A_2BO_5$  控制棒吸收体材料, 比如钛酸锆和铪酸锆, 辐照试验表明, 其不会在辐照中释放气体, 辐照不会引起控制棒肿胀和变形<sup>[4,5]</sup>, 具有优异的抗辐照性能和综合性能稳定性。而根据钛酸锆和钛酸铀的核特性按照特定比例组合构成的新型灰控制棒吸收体材料, 具有相同的优点。其中成分之一的钛酸锆材料已经被大量研究并成功应用于反应堆, 而萤石结构的钛酸铀材料则少有研究, 因此钛酸铀的制备成为发展钛酸锆-钛酸铀型灰棒吸收体材料的关键。

高能球磨技术是一种非平衡态粉末合金化与固溶技术<sup>[6]</sup>, 混合粉末经过球磨后各元素粉末将达到非常均匀的混合, 得到结构无偏析的非混溶组元, 获得预先设计的颗粒与晶粒为纳米尺度的均匀混合物。因此, 本实

验将采用高能球磨技术制备出纳米尺度  $Tb_4O_7-18TiO_2$  复合粉体, 并对粉体的微观组织进行表征与分析, 为后续制备出萤石晶体结构的钛酸铀材料奠定基础。

## 1 实验

将纯度 99.9%、粒度 2  $\mu m$  的  $Tb_4O_7$  原始粉末和纯度 99.9%、粒度 50 nm 的  $TiO_2$  原始粉末, 按  $Tb_4O_7-18\%TiO_2$  (质量分数, 下同) 进行混合。在 SFM-1 行星式高能球磨机中进行球磨, 球罐材质为不锈钢。采用直径为 5 mm 的 GCr15 轴承钢球作研磨球。球磨的装填系数为 0.5, 球料比为 10:1, 球磨转速 800 r/min, 球磨时间 0~96 h。

采用马尔文 Zetasizer Nano-ZS 型激光粒度仪对不同球磨时间的混合粉末进行粒度测试。采用 X 射线衍射 (XRD) 对混合粉末的相结构、晶粒尺寸以及晶格畸变量进行分析, 其仪器为 Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪, Cu K $\alpha$  辐射, 管压/管流为 40 kV/40 mA, 步进扫描, 狭缝 DS、RS、SS 分别为 1 $^\circ$ 、0.3 mm、1 $^\circ$ 。采用 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对球磨粉末进行微观形貌观察与分析。采用 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 分析混合粉末的微观组织。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2015-09-26

基金项目: 福建省自然科学基金计划资助项目 (2015J01021); 国家自然科学基金 (11305136)

作者简介: 王珂, 男, 1989 年生, 硕士生, 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102, 电话: 0592-2185278, E-mail: 332558065@qq.com

### 2.1 混合粉末形貌观察

混合粉末随球磨时间演变的扫描电子显微镜形貌如图 1 所示。未进行高能球磨的混合粉末，颗粒之间呈分离态未团聚，纳米级圆球状的  $TiO_2$  颗粒粘附在微米级的  $Tb_4O_7$  颗粒表面，如 1a 所示。而混合粉末球磨 4 h 后，难以分辨出圆球状的  $TiO_2$  颗粒。原始态棱角分明，呈立方状的  $Tb_4O_7$  颗粒演变为近椭球形状，且颗粒尺寸明显下降。这归因于球磨过程中粉末间、粉末与磨球间的碰撞与挤压效应。由 Benjamin<sup>[7]</sup>在 1970 年提出的冷焊(塑变)与断裂(裂纹的萌生与扩展)的竞争、热作用、短程扩散以及脆性粒子破碎进一步细化的高能球磨作用机理对本体系适用。由于  $Tb_4O_7$  颗粒属于脆性陶瓷相，在球磨过程中主要以破碎方式进行细化。高能球磨使  $Tb_4O_7$  颗粒不断地破碎细化，使其产生了大量新鲜表面，这些新的外露表面具有大量的悬挂键且表层晶格畸变严重，活性很高。外露的  $Tb_4O_7$  颗粒新表面可以吸附纳米尺度的  $TiO_2$  颗粒，也可以发生颗粒之间的团聚作用。经过 4 h 球磨后，并未在大尺度  $Tb_4O_7$  颗粒表面观察到如图 1a 中所示的纳米球形状的  $TiO_2$  颗粒，球磨使纳米  $TiO_2$  颗粒均匀地分散到细化的  $Tb_4O_7$  颗粒中。随球磨时间的延长，混合粉末粒度不断下降，同时粉体间的团聚增大，从图 1c 和 1d 中可以看出，一个颗粒实际上是由多个细小颗粒团聚而成，与初始的颗粒的形态不一样。

颗粒尺寸细化到一定程度后，进一步球磨，其尺寸将趋于一个稳定值，这时主要发生塑性变形、聚合、甚至表层发生微相变。经过 96 h 球磨后，粉体颗粒平均尺寸达到 200 nm。对比球磨 48 和 96 h 的粉体形貌，可以看出，粉体尺寸减小不明显，表明粉体在球磨中处于一个动态的破碎与团聚平衡状态。

### 2.2 粒度测试与分析

图 2 为颗粒尺寸随球磨时间的变化曲线。从图中可知，球磨初期粉体尺寸减小很快，球磨 4 h 后颗粒的平均尺寸从球磨 1 h 的 2820 nm 减小为 1700 nm，而球磨时间从 48 h 增加到 96 h，颗粒的平均尺寸仅从 320 nm 降低为 200 nm。在球磨后期继续延长球磨时间，颗粒尺寸减小非常缓慢，趋于一个稳定值。实际上从球磨 1 h 的颗粒粒度分布曲线(图 2 右上角插图)，可以得知，颗粒尺寸分布为一条双峰曲线，峰值分别位于 230 和 1500 nm，这主要是原始混合粉末为微米级  $Tb_4O_7$  颗粒和纳米级  $TiO_2$  颗粒。初期球磨使  $Tb_4O_7$  颗粒得以初步细化但并未完全，而且  $TiO_2$  颗粒也未与  $Tb_4O_7$  颗粒均匀混合，大尺寸峰为  $Tb_4O_7$  颗粒，小尺寸峰为  $TiO_2$  颗粒和部份细化的  $Tb_4O_7$  颗粒。随着球磨继续，双峰曲线转变为单峰粒度分布曲线，这表明大尺

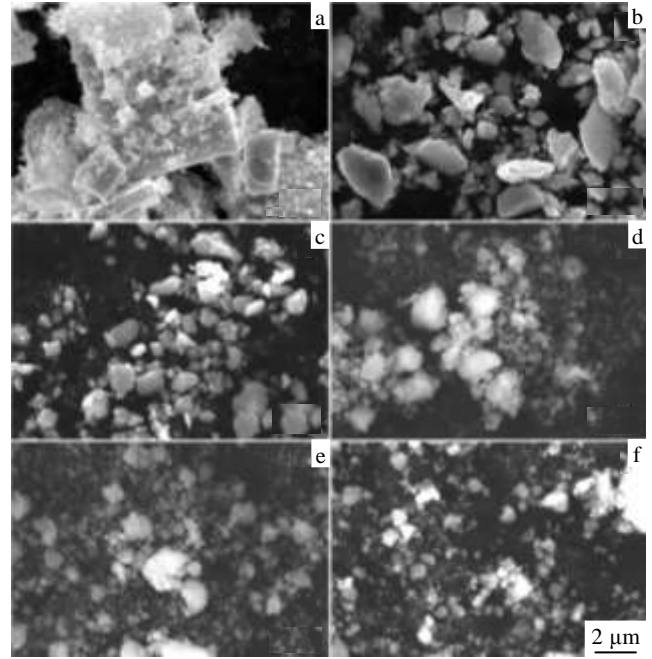


图 1 混合粉末经过不同球磨时间的 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of  $Tb_4O_7-18\%TiO_2$  powder milled with different time: (a) 0 h, (b) 4 h, (c) 8 h, (d) 24 h, (e) 48 h, and (f) 96 h

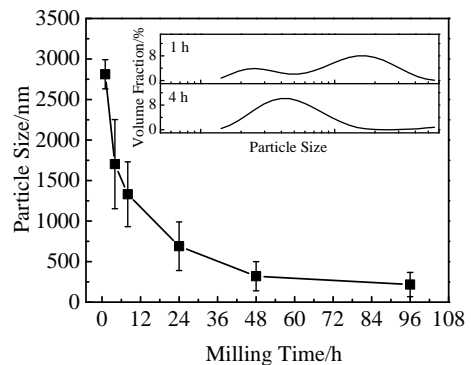


图 2 颗粒尺寸随球磨时间的变化

Fig.2 Particle size vs milling time

寸  $Tb_4O_7$  颗粒细化为均一的细小颗粒，而且  $TiO_2$  颗粒也与细化的  $Tb_4O_7$  颗粒均匀混合， $TiO_2$  将以几纳米尺度颗粒固溶在  $Tb_4O_7$  颗粒中(如图 5 的 TEM 观察结果)。另外，球磨 4 h 至 96 h 的颗粒尺寸分布值是趋于收敛的，颗粒尺寸趋于均一化。球磨 96 h 后，颗粒的平均尺寸为 200 nm，75%的颗粒分布在 150~250 nm 之间，而对于球磨 4 h 的粉体，颗粒的平均值为 1700 nm，而 75%的颗粒分布在 1150~2250 nm 之间。

### 2.3 XRD 特征分析

图 3 是  $Tb_4O_7-18\%TiO_2$  混合粉末经过不同球磨时间的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出，随着球磨时

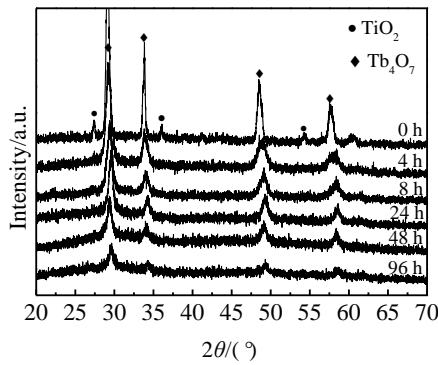


图 3 混合粉未经不同球磨时间的 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD patterns of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-18%TiO<sub>2</sub> powder milled with different time

间的增加, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 相的衍射峰逐渐宽化, 且衍射峰向大角度偏移。衍射峰的宽化主要由两方面因素所引起, 包括晶粒尺度的细化和晶格畸变的产生。而衍射峰的偏移主要由晶粒内部的晶格畸变和晶体内的过饱和固溶所引起。从图 3 中可以观察到, 随球磨时间的增加, TiO<sub>2</sub> 衍射峰强度是降低的, 在球磨 4 h 后消失, 表明晶体的完整性受到球磨的破坏以及组元发生了不断的固溶, 这使得参与衍射的晶粒数减少从而导致衍射峰逐渐降低或者消失。球磨使 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 颗粒和 TiO<sub>2</sub> 颗粒细化的同时产生了大量新表面, 这些表面具有大量的悬挂键且表层晶格畸变严重, 活性很高, 这使得 TiO<sub>2</sub> 颗粒与 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 颗粒以耦合键结合在一起, 发生 TiO<sub>2</sub> 颗粒分解并向 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶体固溶。原子半径 R<sub>Tb</sub> 远大于 R<sub>Ti</sub>, Ti 原子以固溶形式更容易存在于 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶格中。另外, 从球磨 48 和 96 h 的 XRD 图谱上未观察到 Tb、Ti 和 O 的化合物衍射峰, 球磨的作用使 TiO<sub>2</sub> 与 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 均匀混合而未发生大量反应, 即使有 Tb<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 化合物形成, 也是少量的, 未达到 X 射线测试相的分辨率量。另外, 相对于其它球磨时间粉体的 X 射线衍射峰, 96 h 球磨粉体的衍射峰强度相对较低, 这主要归因于球磨使晶体尺寸降低同时在粉体中形成了部分非晶体, 使得参与衍射的晶体量减少, 从而衍射峰强度降低。

根据 X 射线衍射峰的半高宽可以计算出组元的晶粒尺寸和晶格畸变量在各种球磨条件下的值, 计算公式为:

$$B \cos \theta = 0.94 \lambda / d + 4 \epsilon \sin \theta \quad (1)$$

式中,  $d$  为晶粒尺寸,  $\epsilon$  为晶格畸变量,  $\lambda$  为射线波长, 其值  $\lambda = 0.154\ 059\ 8\ \text{nm}$ ,  $B$  为扣除非球磨因素 (例如仪器、测量条件、原始粉末的畸变等) 引起宽化后的值, 用 Warren 法计算:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (2)$$

式中,  $B_S$  为原始粉末衍射峰半高宽值,  $B_M$  为球磨粉末相应峰的半高宽值。

根据 XRD 谱线, TiO<sub>2</sub> 相在球磨 4 h 后完全消失, 所以本研究计算的晶粒尺寸和晶格畸变量均指 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 相。根据上述公式计算的 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 相的晶粒尺寸和晶格畸变量随球磨时间演变的曲线如图 4 所示。在球磨初始阶段, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 相的晶粒尺寸细化快, 球磨后期细化缓慢。球磨 1~8 h, 晶粒尺度从 285 nm 细化至 175 nm, 降低值为 110 nm/7 h; 而球磨时间从 24 h 增加至 96 h, 晶粒尺寸仅从 120 nm 细化至 95 nm, 降低值为 25 nm/72 h。球磨 48 h 后 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 颗粒尺寸几乎不再受球磨的影响, 而进一步延长球磨时间对 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶粒的细化作用也是甚微的。这是由于粉末颗粒之间发生冷焊, 晶粒细化和晶粒回复趋于平衡, 钢球对粉末的冲击力不能有效地进一步将粉末变细。

Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶体畸变量随球磨时间的演变如图 4 中的虚线所示。球磨初期晶体畸变量增加很快, 球磨后期增加平缓, 最后趋于一个稳定值。球磨 48 h 后, 晶格畸变量达到 1.29%, 而 96 h 后, 晶格畸变量为 1.35%。晶格的畸变来源于磨球与粉末、粉末与粉末间的碰撞, 球磨在细化颗粒的同时使晶体内部产生了大量的位错与孪晶等晶体缺陷, 使得晶格畸变能增大。

### 2.4 TEM 微观组织分析

经 96 h 球磨后的混合粉体的透射电子显微镜明场像和选区电子衍射花样如图 5 所示。从图中可以观察到大尺寸颗粒中均匀分布着大量尺度在 10 nm 左右的小颗粒, 这些颗粒含有 Ti 元素。粉体的选区电子衍射花样呈典型的纳米衍射环, 球磨使混合粉末均匀混合的同时, 使颗粒和晶粒尺寸均达到纳米级。从平衡相图上可知, 在室温 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 相和 TiO<sub>2</sub> 相难以反应, 球磨并未导致 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 大量反应生成新相, 但球磨使

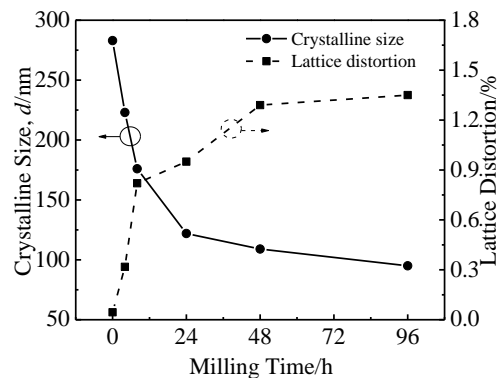


图 4 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 晶粒尺寸和晶格畸变量随球磨时间的变化曲线  
Fig.4 Curves of the crystalline size and the lattice distortion of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> phase vs. milling time

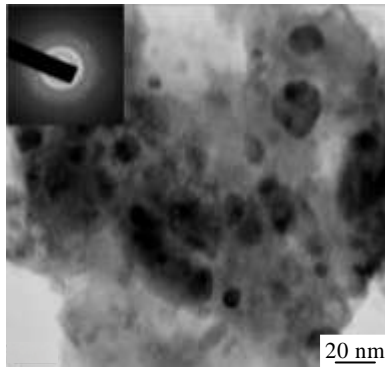


图5 混合粉末经 96 h 球磨的透射电子显微镜明场像和选区电子衍射花样

Fig.5 TEM bright field image and selected area electron diffraction pattern of  $Tb_4O_7-18\%TiO_2$  powder milled for 96 h

部分的 Ti 固溶到  $Tb_4O_7$  相中, 这将有利于后续的烧结反应, 生成萤石晶体结构的钛酸铽块体。

### 3 结论

1) 采用高能球磨技术可以获得颗粒和晶粒都为纳米尺度、组织均匀的  $Tb_4O_7-18\%TiO_2$  混合粉体。

2)  $Tb_4O_7$  相的 X 射线衍射峰随球磨时间的增加逐渐宽化, 且向大角度偏移。 $TiO_2$  衍射峰强度逐渐降低, 在球磨 4 h 后完全消失。96 h 球磨后  $Tb_4O_7$  相的晶粒尺寸为 95 nm。

3) 随球磨时间的增加, 混合粉末的颗粒平均尺寸逐渐减小, 球磨初期颗粒细化很快, 球磨后期细化缓慢, 最后趋于一个稳定值。96 h 球磨后颗粒的平均尺寸为 200 nm。

4)  $Tb_4O_7$  相的晶体畸变量随球磨时间的增加先增加很快, 然后增加平缓, 最后趋于一个稳定值, 96 h 球磨后晶格畸变量达到 1.35%。

### 参考文献 References

- [1] Li Wentan(李文焱). *Introduction to Nuclear Materials*(核材料导论)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 378
- [2] Chen Lei(陈磊), Ding Qianxue(丁谦学), Bi Guangwen(毕光文) et al. *Chinese Patent*(中国专利), 201210127376.X[P]. 2012
- [3] Drudi K J, Carlson W R, Connor M E et al. *Chinese Patent*(中国专利), 200810178126.2[P]. 2008
- [4] Risovany V D, Varlashova E E, Suslov D N. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2000, 281(1): 84
- [5] Risovany V D, Zakharov A V, Muraleva E M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2006, 355(1): 163
- [6] Suryanarayana C. *Progress in Materials Science*[J], 2001, 46(1): 184
- [7] Benjamin J S, Volin T E. *Metallurgical Transactions*[J], 1974, 5(8): 1929

## $Tb_4O_7-TiO_2$ Mixture Powders Prepared by High Energy Ball Milling

Wang Ke<sup>1</sup>, Liu Tengjiao<sup>1</sup>, Ran Guang<sup>1</sup>, Luo Yong<sup>1</sup>, Lu Junqiang<sup>2</sup>, Li Ning<sup>1</sup>, Wang Lumin<sup>1</sup>

(1. Xiamen University, Xiamen 361102, China)

(2. Shanghai Nuclear Engineering Research and Design Institute, Shanghai 200233, China)

**Abstract:** The nanocrystalline powders of  $Tb_4O_7-18wt\%TiO_2$  were prepared by high energy ball milling. Systematical investigations were carried out on microstructure, particle and grain size, lattice distortion and morphology of the  $Tb_4O_7-18wt\%TiO_2$  milled powders using laser particle analyzer, X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy. The results show that the nanocrystalline and nanoparticle powders are synthesized and microstructure is homogeneous after high energy ball milling. With the increase of ball milling time, the diffraction peaks of  $Tb_4O_7$  phase are broadened gradually and move to large angles. Meanwhile, the diffraction peaks of  $TiO_2$  phase weaken gradually and disappear after 4 h milling. At the initial stage of ball milling, both particle size and crystalline size decrease significantly, then the sizes decline slowly and tend to be stable at the late stage of ball milling. After 96 h milling, the average particle size and crystalline size are 200 nm and 95 nm, respectively. The lattice distortion is up to 1.35%. The reason of solid solution of  $TiO_2$  and nanocrystalline formation and the mechanism of microstructure evolution were also discussed.

**Key words:** rare earth oxide; high energy ball milling; nanocrystalline material

Corresponding author: Ran Guang, Associate Professor, College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, P. R. China, Tel: 0086-592-2185278, E-mail: gran@xmu.edu.cn