

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 32420141152251

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

钼基镧系氧化物(Tm_2O_3 , Dy_2O_3 和 Tb_2O_3)
中子吸收体材料的研制

Research on Mo-Based Lanthanide Oxides (Tm_2O_3 , Dy_2O_3
and Tb_2O_3) Neutron Absorber Materials

罗勇

指导教师姓名: 冉广副教授

专业名称: 材料工程

论文提交日期: 2017年4月

论文答辩时间: 2017年5月

学位授予日期: 2017年6月

答辩委员会主席: 于洋 教授

评 阅 人: _____

2017年5月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(核反应堆堆芯用新型中子吸收体镧系钛酸盐 A_2TiO_5 ($A=Tm, Dy$ 和 Tb)灰控制棒的研制与相关机理研究)课题的研究成果,获得(福建省自然科学基金,项目编号:2015J01021)课题经费的资助,在(辐射效应与纳米材料)实验室完成。

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

堆芯控制棒在核反应堆正常运行和事故工况下非常重要，以用于控制核反应性，其关键在于内部的中子吸收体芯块。本论文采用高能球磨、冷等静压成型和氩气保护烧结的工艺制备出了性能优异的核反应堆灰控制棒用中子吸收体钼基氧化铥、钼基氧化镝和钼基氧化铽芯块。深入分析了球磨过程中混合粉末的微观结构演变行为，探讨了球磨过程中的热力学机制和动力学驱动机理。研究了球磨时间和烧结温度与烧结时间对烧结块体物相与显微硬度的影响，分析了烧结块体的物相与微观组织结构，并测试了烧结块体的显微硬度、热物理性能和致密度等。

经过高能球磨后，分别获得混合均匀的 $\text{Mo-Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo-Dy}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Mo-Tb}_4\text{O}_7$ 球磨粉末。高能球磨使粉末细化、均匀化、纳米晶化，然后转变为纳米晶过饱和 Mo 基固溶体。在 $\text{Mo-Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Mo-Tb}_4\text{O}_7$ 和 $\text{Mo-Dy}_2\text{O}_3$ 三种体系中，氧化物衍射峰在球磨 24h 左右时消失， Mo 相衍射峰随球磨时间的延长逐渐宽化，衍射峰强度逐渐变低，且向小角度偏移。高能球磨使氧化物发生分解，并使稀土原子固溶进钼晶体结构中。钼的晶粒尺寸随球磨时间的增加逐渐降低并趋于稳定，晶格常数在球磨 24h 之前基本保持不变，继续球磨后晶格常数逐渐增加。热力学计算表明，在全成分范围内形成固溶体和非晶相的吉布斯自由能均大于零，在热力学平衡条件下难以使合金转变为固溶体和非晶相。且形成非晶相所需吉布斯自由能大于形成固溶体所需吉布斯自由能，体系更容易形成固溶体。高能球磨的机械动力学驱动机制促使稀土氧化物发生分解并固溶进 Mo 晶体结构中，形成了 Mo 基超饱和固溶体。

高温烧结使球磨过程中固溶进 Mo 晶体结构中的稀土原子 (Tm 、 Dy 和 Tb) 和 O 原子析出而生成稀土氧化物颗粒，弥散均匀地分布在 Mo 基体中。球磨粉末预压坯经过烧结后，只在块体中探测到稀土氧化物 (Tm_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Tb_2O_3) 和 Mo 相的衍射峰，没有其它新物相峰。在 1400-1600℃ 范围内烧结，稀土氧化物和钼相之间未发生化学反应。球磨时间、烧结温度和烧结时间对烧结块体的

物相具有一定的影响，并显著影响烧结块体的显微硬度值。随着球磨时间的增加，烧结块体的显微硬度值随之增加。在低于 $0.7T_m$ (T_m 组元的熔点) 温度，烧结块体的显微硬度值随着烧结温度的升高而增大。由球磨 48 小时混合粉末预压坯在 1600°C 烧结 24h 后的块体的显微硬度最高，钼基氧化铈、钼基氧化镧和钼基氧化铽芯块的显微硬度分别达到 $434\text{HV}_{0.1}$ 、 $376\text{HV}_{0.1}$ 和 $483\text{HV}_{0.1}$ 。

三种系列钼基稀土氧化物烧结块体的致密度均高于 93%，其伸长率随温度的升高成线性增加，在 800°C 时伸长率约为 0.50%。在室温、 500°C 和 800°C 时的烧结块体的热导率值远大于已用作反应堆控制棒用中子吸收体 Dy_2TiO_5 块体的热导率，而热膨胀系数则更小。在 800°C ，钼基氧化铈、钼基氧化镧和钼基氧化铽块体的热膨胀系数分别为 $6.55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 、 $6.48 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 和 $6.58 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ，而相应的热导率分别为 $63.09\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ， $59.98\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $47.60\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

关键词：中子吸收体材料 控制棒 粉末冶金

Abstract

The core control rods are very important in the normal operation and accident conditions of the nuclear reactor for the control of nuclear reactivity, the key lies in the internal neutron absorber materials. The pellets of molybdenum-based thulium oxide, molybdenum-based dysprosium oxide and molybdenum-based terbium oxide used as neutron absorber materials of gray control rods in the nuclear reactor, were prepared by the process of high energy ball milling, cold isostatic pressing and argon protection sintering in this paper. The microstructural evolution of mixed powders during ball milling was analyzed, and the thermodynamic mechanism and kinetic driving mechanism were discussed. The effects of milling time and sintering temperature and sintering time on the phase and microhardness of sintered bulks were studied. The phase and microstructure of sintered bulks were analyzed, the microhardness thermophysical properties and density of sintered bulks were tested.

After high energy ball milling, Mo-Tm₂O₃, Mo-Dy₂O₃ and Mo-Tb₄O₇ mixed homogeneous powders were obtained. The powder mixtures were fined, homogenized, nano-crystallized, and then converted into nanocrystalline supersaturated Mo-based solid solution by high-energy ball milling. In the Mo-Tm₂O₃, Mo-Tb₄O₇ and Mo-Dy₂O₃ systems, the diffraction peaks of oxides disappears after about 24h of ball milling, the Mo-phase diffraction peaks gradually broadened and reduced in intensity gradually with increasing milling, and shifted to a low diffraction angle. High energy ball milling induced oxides to be decomposed and then dissolved the rare earth atoms into the molybdenum crystal structure. The grain size of molybdenum phase decreased gradually with the increase of the ball milling time, and then became to be stable. The lattice constant remains basically unchanged before 24h of ball milling, and increases gradually after continued ball milling. The thermodynamic calculations show that the Gibbs free energy of the formation of solid solution and amorphization are both higher than zero for this

chemical composition, and it is difficult to convert the alloy into solid solution and amorphization under the thermodynamic equilibrium condition. At the same time, the Gibbs free energy required to form the amorphous phase is larger than that to form the solid solution, so it is easier to form solid solution. The mechanically driven mechanism of high energy ball milling promotes the decomposition of the rare earth oxides and dissolved into the Mo crystal structure to form Mo-based supersaturated solid solution.

High temperature sintering promoted the oxygen atoms and rare earth atoms precipitating from Mo crystal structure and forming rare earth oxides that uniformly distributed in the Mo matrix. After the milled powder pre-compacted billets were sintered, only the diffraction peaks of rare earth oxides (Tm_2O_3 , Dy_2O_3 and Tb_2O_3) and Mo phases can be detected in the bulk materials, and no more other new phase peaks can be found. After sintering at 1400 to 1600°C, there is no chemical reaction between rare earth oxides and molybdenum. The ball milling time and the sintering temperature have a certain influence on the phase of the sintered bulks, and have a significant effect on the microhardness value of the sintered bulks. The microhardness of the sintered bulks increased with increasing ball milling time. When the sintering temperature below the $0.7T_m$ (T_m is the melting point of the component), the average microhardness of the sintered bulks increased with the increasing the sintering temperature. The average microhardness value of the 48h-milled mixed powder pre-compacted billets sintered at 1600 °C for 24h is the highest, the average microhardness value of molybdenum-based thulium oxide, molybdenum-based dysprosium oxide and molybdenum-based terbium oxide is $434HV_{0.1}$, $376HV_{0.1}$ and $483HV_{0.1}$, respectively.

The experimental results showed that the density of the three series of sintered bulks is higher than 93%, the elongation of the molybdenum-based rare earth oxide bulks increases linearly with increasing temperature, and the elongation of the three series of sintered bulks is about 0.50% at 800°C. The thermal conductivity of

sintered bulks tested at room temperature, 500°C and 800 °C are much larger than the Dy₂TiO₅ bulk used as neutron absorber material, but the coefficient of thermal expansion are less than of the Dy₂TiO₅ bulk. The test results at 800°C showed that the thermal expansion coefficients of molybdenum-based thulium oxide, molybdenum-based dysprosium oxide and molybdenum-based terbium oxide bulks were $6.55 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, $6.48 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ and $6.58 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, respectively.

Keywords: Neutron absorber material; control rod; Powder metallurgy

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	1
Abstract	111
第一章 绪 论.....	1
1.1 研究背景	1
1.2 控制棒用中子吸收体的研究现状	2
1.3 球磨与烧结制备技术	5
1.4 本论文研究内容与技术路线	6
1.4.1 主要研究内容.....	6
1.4.2 技术路线.....	7
第二章 实验材料与实验方法.....	8
2.1 实验原料	8
2.2 实验方法	9
2.2.1 高能球磨	9
2.2.2 冷等静压成形.....	10
2.2.3 烧结成型.....	10
2.3 微观组织观察与性能分析	11
2.3.1 XRD	11
2.3.2 SEM 形貌观察	11
2.3.3 TEM 微观组织表征	12
2.3.4 致密度测试.....	12
2.3.5 热物理性能测试.....	13
2.3.6 显微硬度测试.....	15
第三章 球磨粉体的微观组织观察、分析与表征	16
3.1 引言	16

3.2 Mo-Tm₂O₃ 球磨粉末的研究	16
3.2.1 XRD 分析	17
3.2.2 晶粒尺寸与晶格常数分析.....	18
3.2.3 混合粉末的形貌观察.....	20
3.2.4 TEM 微观组织分析	21
3.3 Mo-Dy₂O₃ 球磨粉末的研究	24
3.3.1 XRD 分析	24
3.3.2 晶粒尺寸与晶格常数分析.....	26
3.4 Mo-Tb₄O₇ 球磨粉末的研究	27
3.4.1 XRD 分析	27
3.4.2 晶粒尺寸与晶格常数分析.....	28
3.5 相变热力学分析	29
3.5.1 热力学分析.....	29
3.5.2 吉布斯自由能分析.....	33
3.6 动力学分析	35
3.7 本章小结	38
第四章 块体烧结行为及微观结构分析与表征	40
4.1 球磨时间对烧结块体物相的影响	40
4.1.1 Mo-Tm ₂ O ₃ 烧结实验	40
4.1.2 Mo-Dy ₂ O ₃ 烧结实验	43
4.1.3 Mo-Tb ₄ O ₇ 烧结实验	45
4.2 烧结温度对烧结行为的影响	47
4.2.1 Mo-Tm ₂ O ₃ 烧结实验	47
4.2.2 Mo-Dy ₂ O ₃ 烧结实验	50
4.2.3 Mo-Tb ₄ O ₇ 烧结实验	52
4.3 烧结块体的微观组织分析	54
4.4 本章小结	55
第五章 块体材料的物理性质测试	57
5.1 密度测试	57
5.2 热导率测试	57

5.3 热膨胀系数测试	59
5.4 本章小结	61
第六章 结 论	63
参考文献	66
致 谢	71
攻读硕士学位期间取得的科研成果与奖励	72

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库