



Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН



Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

# XAFS – ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ

Кривенцов В.В., Мороз Э.М., Саенко И.С., Удовский А.Л.



Новосибирск 2020

Как известно, сегодня смешанные оксиды со структурой флюорита состава  $(Zr,Y)O_2$ -х широко применяются для упрочнения ферритных сталей, используемых в качестве материалов оболочки ТВЭЛов для реакторов нового поколения на быстрых нейтронах, работающих в условиях облучения и высоких температур.

Данная работа посвящена изучению состояния и локальной структуры образцов оксидов циркония, модифицированных иттрием и магнием, полученных методом соосаждения и прокаленных при температуре  $1250^\circ\text{C}$ . Спектры XAFS (XANES/EXAFS) (Y-K, Zr-K) исследуемых образцов регистрировались в СЦСТИ, г. Новосибирск. Дополнительно образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и ПЭМ.

**Таблица 1. Химический состав и структурные параметры исследуемых образцов**

Образец	Химический состав		Cell parameter, Å
	согласно синтезу	по данным масс-спектрометрии	
Z18Y/Y18	82% ZrO <sub>2</sub> + 18% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Zr <sub>0.695</sub> Y <sub>0.305</sub> O <sub>1.848</sub> □ <sub>0.152</sub>	Zr <sub>0.712</sub> Y <sub>0.288</sub> O <sub>1.856</sub> □ <sub>0.144</sub>	5.159
ZYM/Y9	86.5% ZrO <sub>2</sub> + 9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4.5% MgO Zr <sub>0.794</sub> Y <sub>0.165</sub> Mg <sub>0.041</sub> O <sub>1.876</sub> □ <sub>0.12</sub> 4	Zr <sub>0.807</sub> Y <sub>0.153</sub> Mg <sub>0.0400</sub> O <sub>1.884</sub> □ <sub>0.116</sub>	5.134

# Рис.1 Данные XRD

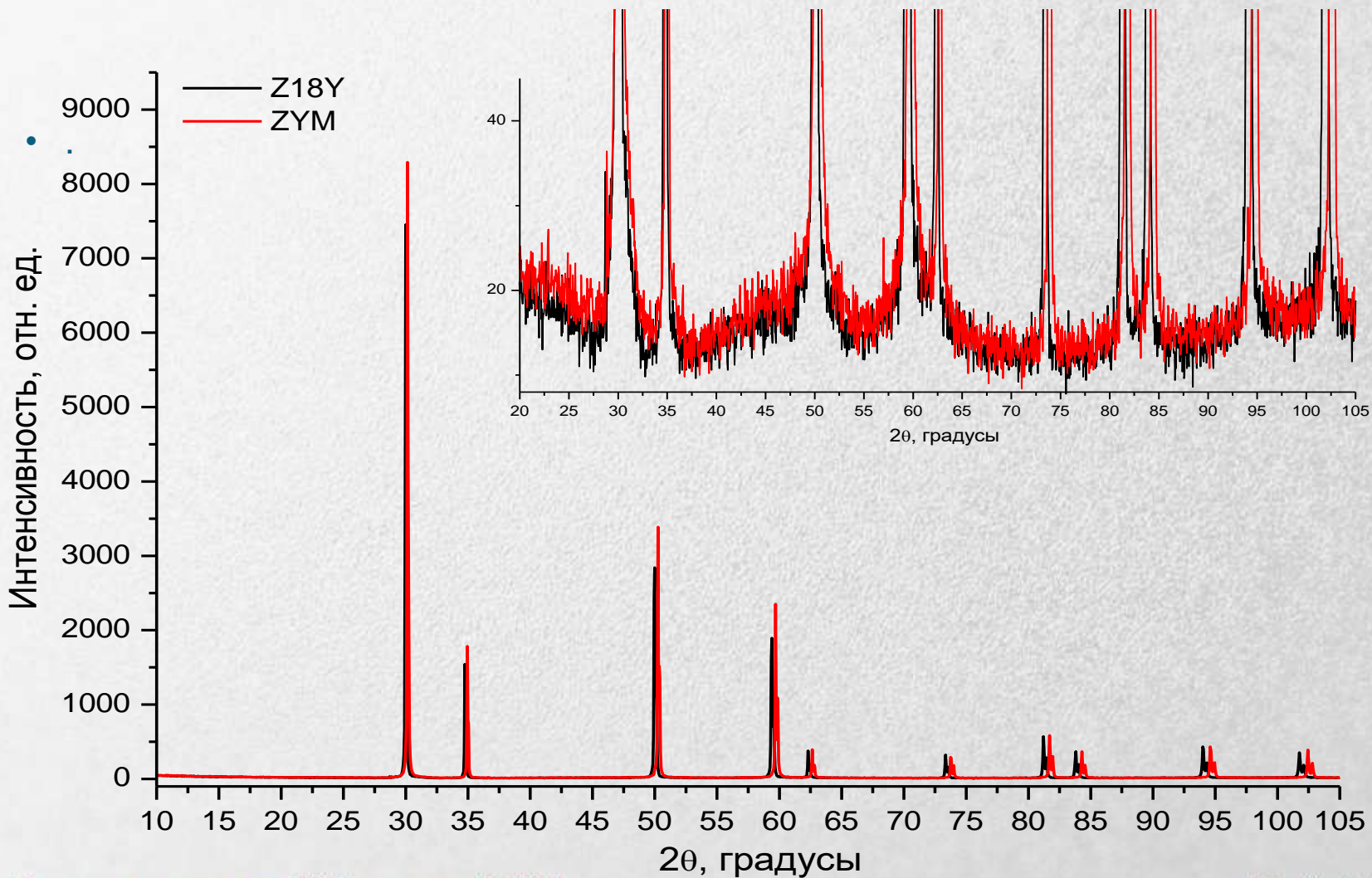


Рис. 2. Спектры XANES (Y-K) исследуемых образцов: 1) Z18Y/Y18, 2) ZYM/Y9

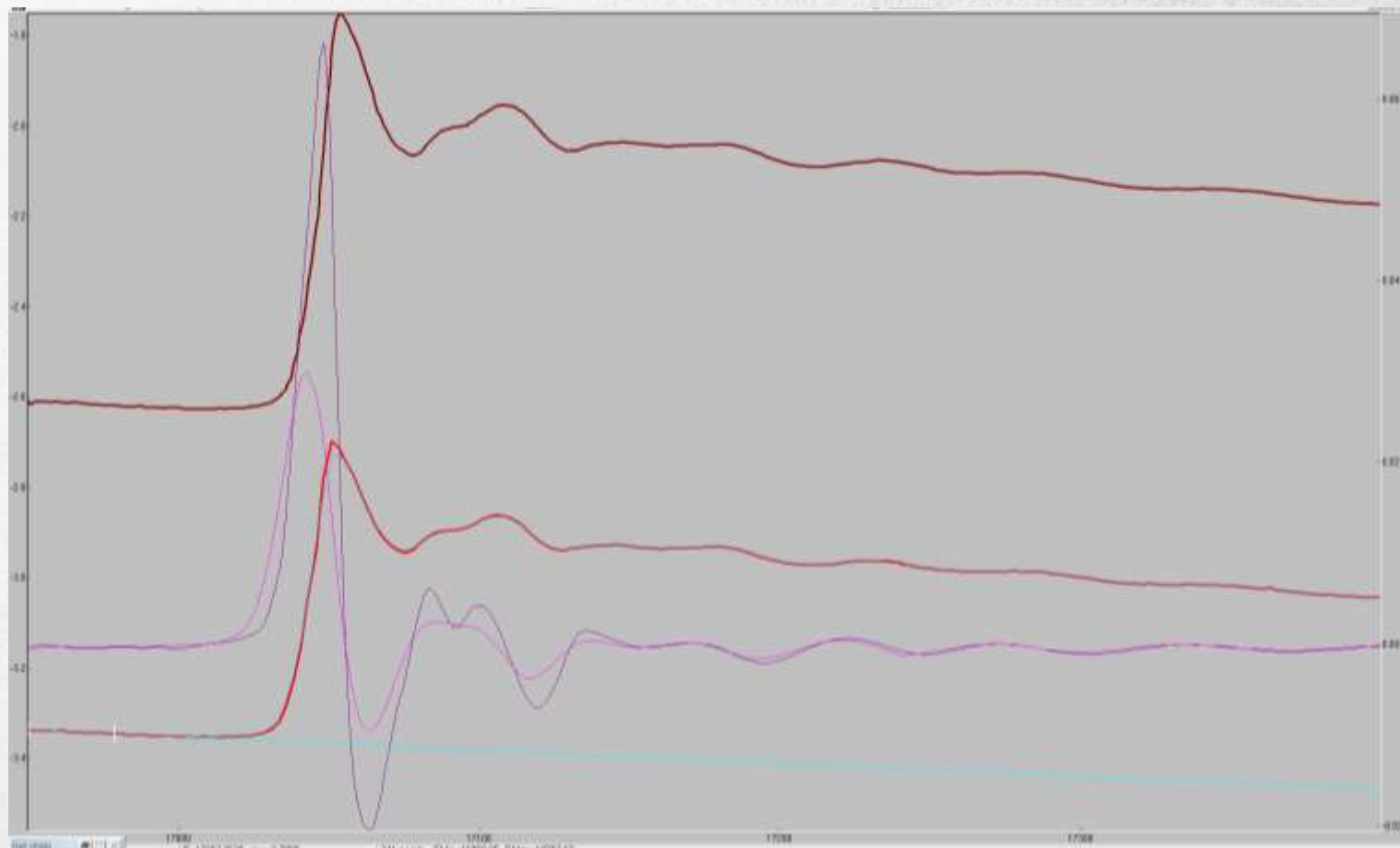
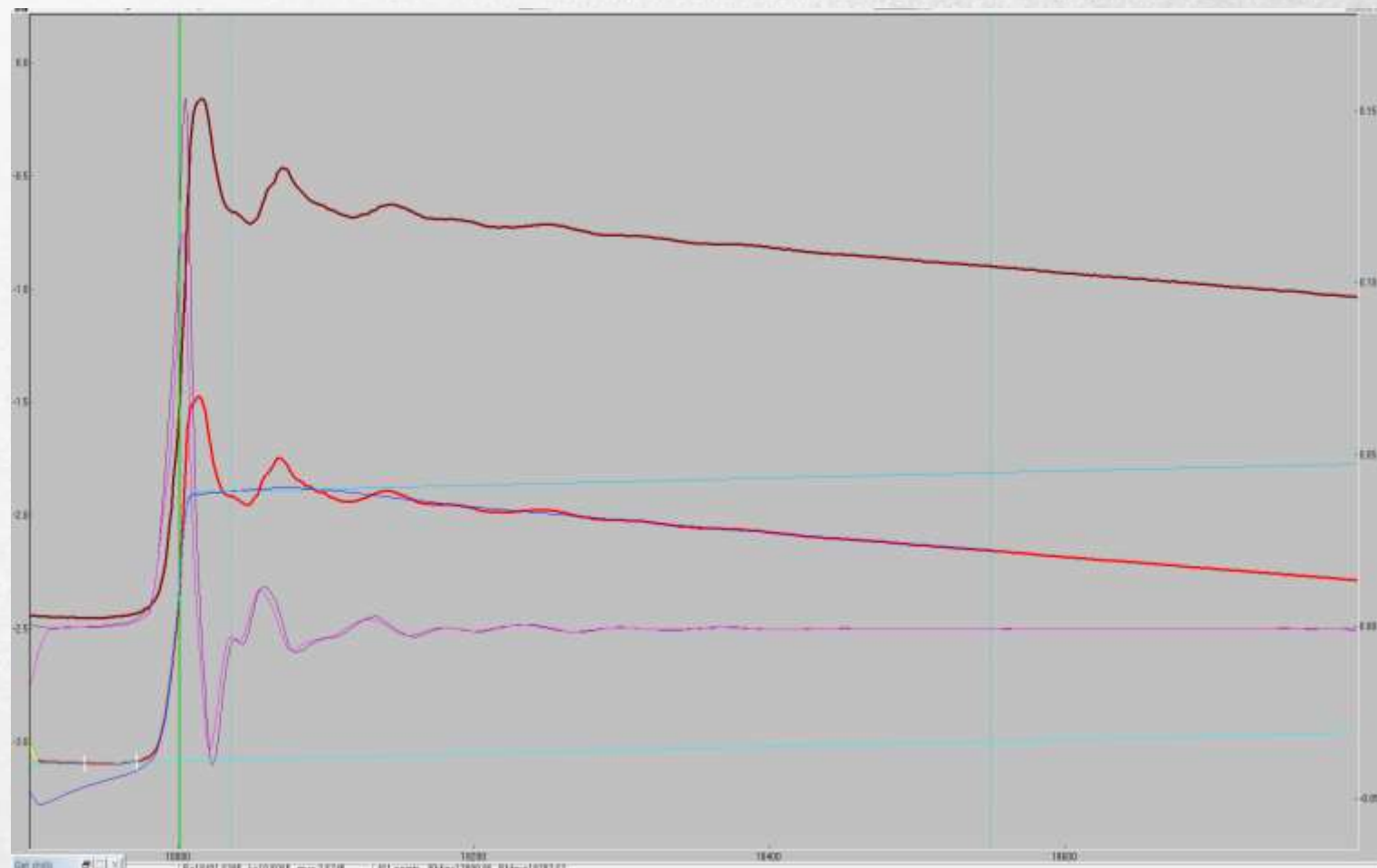
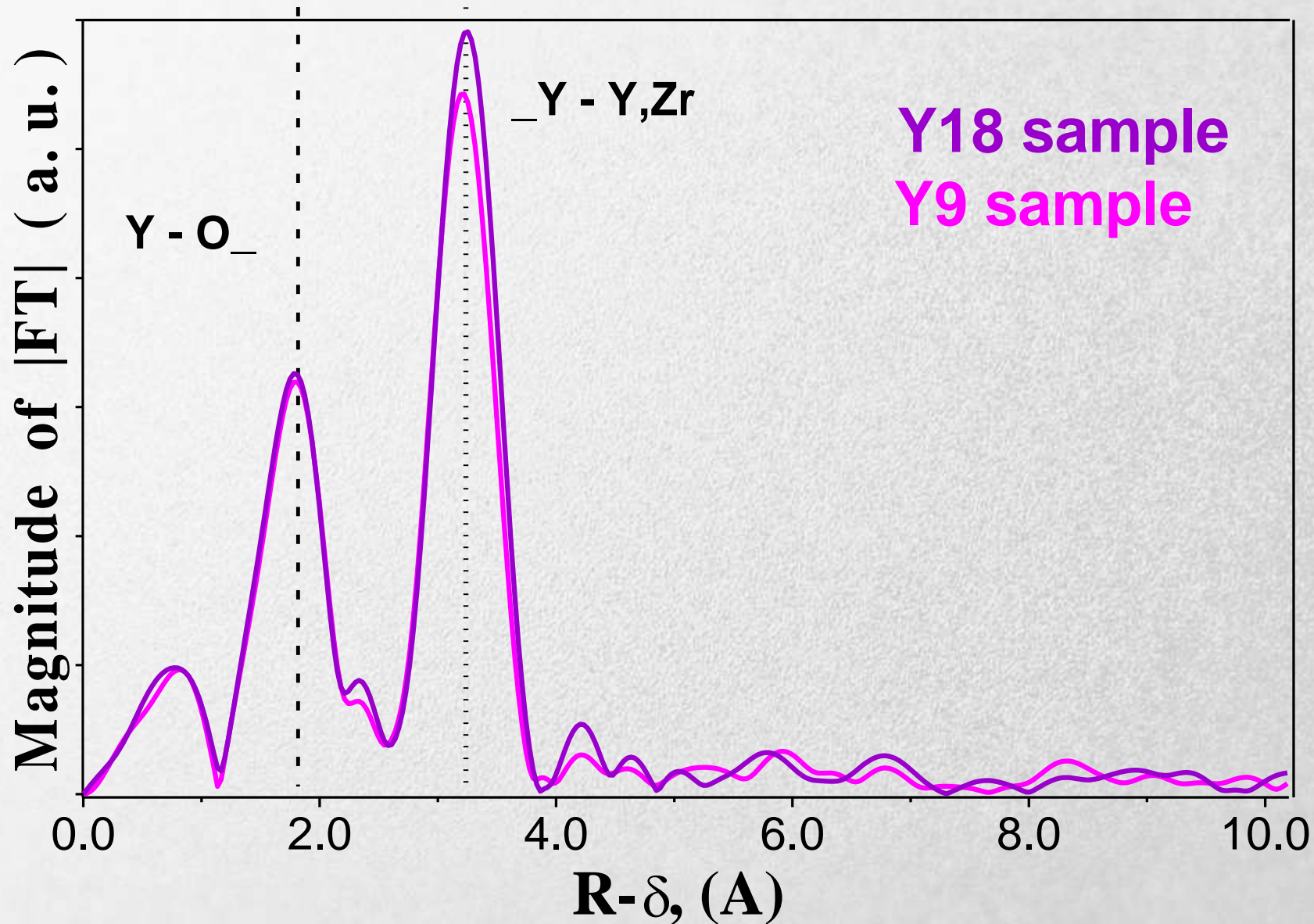


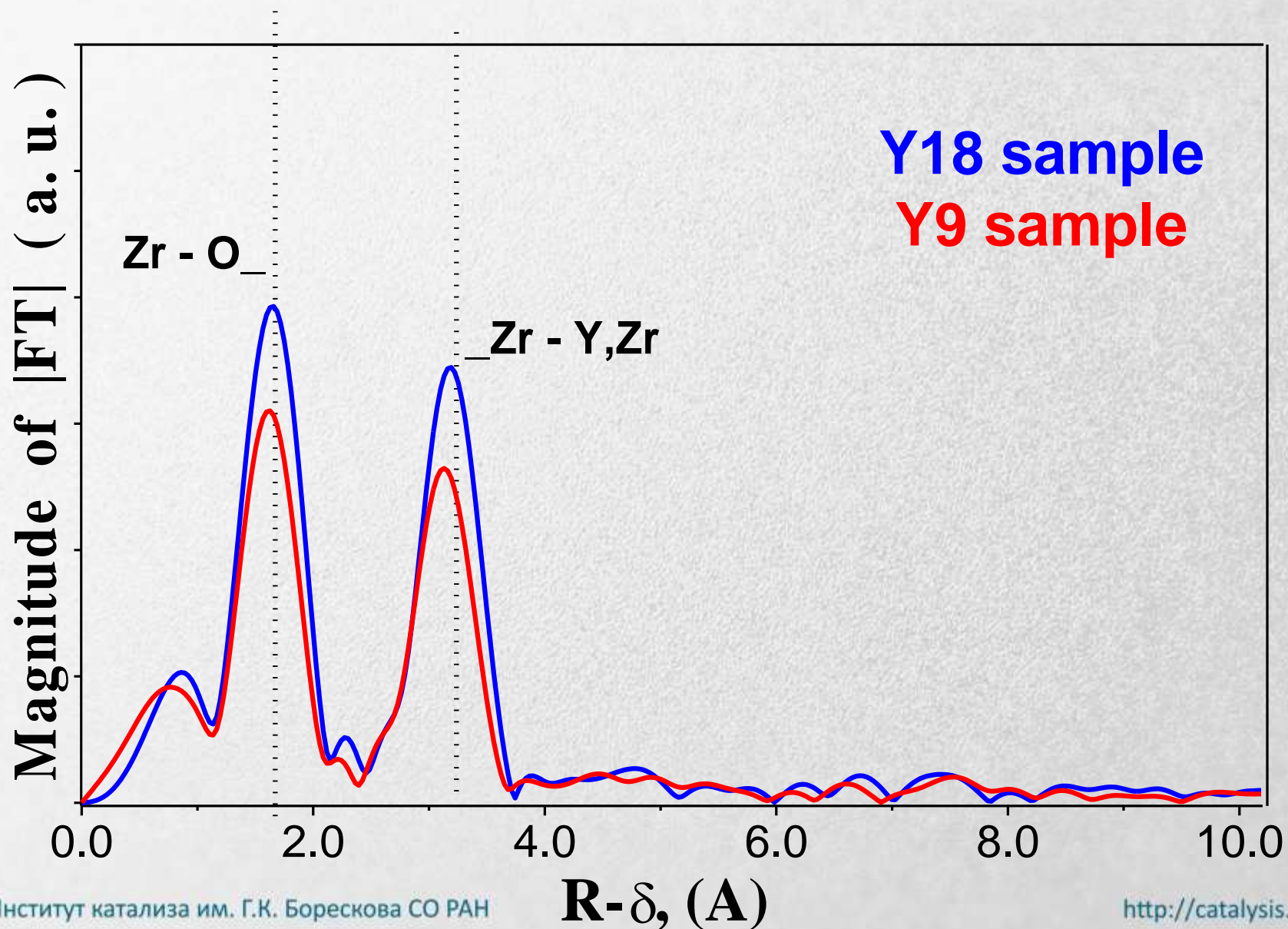
Рис. 3. Спектры XANES (Zr-K) исследуемых 1) **Z18Y/Y18**, 2) **ZYM/Y9**



**Рис.4.** Кривые функции радиального распределения атомов (PPA) локального окружения Y для исследуемых образцов: 1) Z18Y/Y18, 2) ZYM/Y9



**Рис.5.** Кривые функции радиального распределения атомов (PРА) локального окружения Y для исследуемых образцов: 1) Z18Y/Y18, 2) ZYM/Y9





Показано, что со стороны иттрия спектры XANES исследованных образцов практически идентичны. Можно предположить, что зарядовое состояние и ближайшее окружение иттрия также практически не изменяется в зависимости от состава образцов. Со стороны циркония, спектры XANES имеют незначительные различия. Видимо для циркония, при неизменном состоянии заряда, некоторые изменения в ближайшем кислородном окружении обусловлены различным составом образцов. Установлено, что кривые радиального распределения атомов (РРА), полученные из спектров EXAFS исследуемых образцов, имеют ряд характерных особенностей. Наблюдаются только первые координационные сферы типов Me-O и Me-Me, однако дальние координационные сферы (далее  $\sim 4.5$  Å) практически отсутствуют, что может свидетельствовать об искажениях дальнего порядка в структуре. Локальное окружение иттрия стабильно, при изменении состава образцов, что может свидетельствовать о формировании кластеров, включающих только элементы Y и O.

Локальное окружение циркония зависит от состава образцов, так как наблюдаются некоторые различия в кривых РРА. Таким образом, амплитуды пиков, отнесенных к координационным сферам Zr-O и Zr-Me, значительно снижены (более чем на 25%) для Y, Mg - модифицированного образца по сравнению с таковыми для Y - модифицированного образца, что свидетельствует об искажениях исходной структуры флюорита. Показанно, что изменения расстояний Zr-O и Zr-Me (более 0,05Å) больше, чем таковые, обусловленные различиями в параметрах ячеек для сравниваемых образцов. Было высказано предположение, что наличие Y-O кластеров препятствует уточнению структур с использованием модели статистического твердого раствора со структурой флюорита.

Работа проводилась в рамках проекта РФФИ № 19-03-00530. В работе использовалось оборудование ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН, поддержанное проектом RFMEFI62119X0022.