

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ
И КЕРАМИКА НА ИХ ОСНОВЕ© 2019 г. В. Ф. Петрунин^{1,*}, С. А. Коровин¹¹Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

*E-mail: VFPetrunin@mephi.ru

Поступила в редакцию 22.05.2017 г.

После доработки 07.07.2017 г.

Принята к публикации 11.07.2017 г.

В качестве метода синтеза нанокристаллических порошков сложного оксида гафната диспрозия Dy_2HfO_5 выбран и исследован способ химического осаждения из растворов солей (метод соосаждения). Отработаны режимы синтеза с применением микроволновой печи малоагрегированных, однофазных, нанокристаллических порошков Dy_2HfO_5 . Показано, что синтезированные порошки Dy_2HfO_5 после высокоэнергетического размола и механоактивации имеют размер кристаллитов не более 10 нм и величину удельной поверхности не менее $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Для получения плотной керамики использовано одноосное прессование нанокристаллических механоактивированных порошков с последующим изотермическим отжигом компактов. Изготовлены и аттестованы опытные партии таблеток Dy_2HfO_5 , имеющих плотность от 8.25 до $9.10 \text{ г}/\text{см}^3$, коэффициент теплопроводности от 1.21 до $1.63 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, термический коэффициент линейного расширения от 7.1 до $8.7 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, модуль Юнга от 168 до 221 ГПа.

DOI: 10.1134/S0023476119020218

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач атомной энергетики является повышение ресурса работы АЭС [1], для чего помимо совершенствования тепловыделяющих сборок необходимо создание новых органов регулирования мощности с компактными нейтронопоглощающими сердечниками, обладающими высокой физической эффективностью в течение длительного времени. Этому может способствовать замена борсодержащего материала B_4C ((n, α) -поглотитель) поглощающего элемента реакторов на тепловых нейтронах с ресурсом эксплуатации 4–5 лет на соединения редкоземельных элементов ((n, γ) -поглотитель), из которых наиболее перспективным считается гафнат диспрозия (Dy_2HfO_5) [2, 3]. Для его изготовления в требуемой для водо-водяных реакторов форме в виде таблеток применили [3, 4] освоенный производственный метод твердофазного синтеза из смеси порошков оксидов Dy_2O_3 и HfO_2 , который включает в себя холодное формование таблеток, предварительное спекание, измельчение таблеток в порошок и финишное спекание. Но из-за высокой твердости использованных порошков не удалось получить высокую плотность таблеток без открытой пористости, которая снижает коррозионную стойкость, способствуя образованию гидроксидов. Кроме того, в конечном продукте оставались примеси исходных оксидов. Поэтому

цель настоящей работы – получить однофазные таблетки Dy_2HfO_5 с высокой, максимально приближенной к теоретической, плотностью. Для этого были разработаны способы изготовления нанокристаллических порошков Dy_2HfO_5 и их компактирования. При этом учитывалась специфика структуры и свойств наноструктурного состояния вещества, в частности повышенная пластичность [5, 6], а также значительное влияние температуры синтеза нанокристаллических порошков и температуры отжига компактов на размер кристаллитов и зерна [7, 8].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для синтеза нанокристаллических порошков Dy_2HfO_5 был использован и отработан способ химического осаждения (соосаждения) из растворов солей с применением микроволновой печи (СВЧ), что уменьшало агрегацию образующихся наночастиц [9]. Для синтеза однофазных нанокристаллических порошков Dy_2HfO_5 методом химического осаждения из растворов солей выбрана следующая технологическая схема: приготовление исходных растворов солей диспрозия, гафния и щелочного агента; синтез смешанного гидроксида диспрозия и гафния; промывка осадка смешанного гидроксида диспрозия и гафния; термообработка осадка смешанного гидроксида

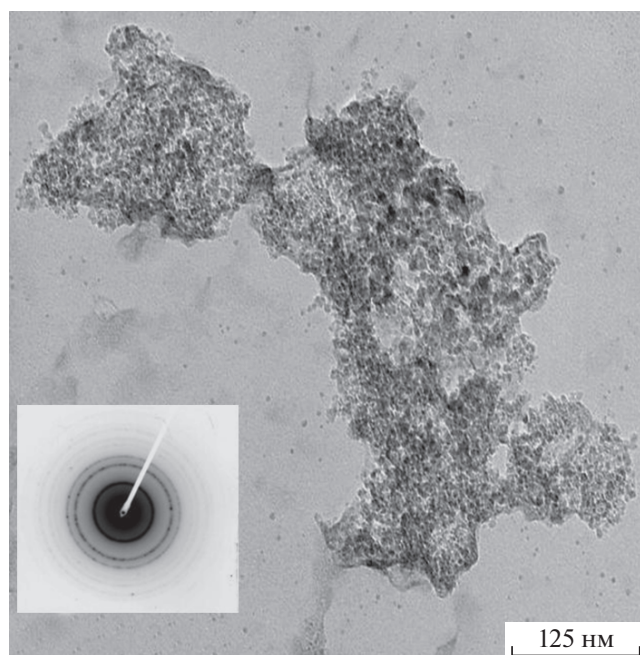


Рис. 1. ПЭМ-изображение и электронограмма (на вставке) частиц смешанного гидроксида диспрозия и гафния.

диспрозия и гафния; размол и механоактивация порошка Dy_2HfO_5 .

Синтез смешанного гидроксида диспрозия и гафния (прекурсора) проводили путем соосаждения растворов солей $Dy(NO_3)_3$ и $HfOCl_2$ водным раствором NH_4OH . Выявлено, что оптимальными концентрациями солей $Dy(NO_3)_3$ и $HfOCl_2$ являются 0.25 и 0.125 моль/л соответственно. При более высоких концентрациях происходит существенное увеличение вязкости реакционной массы, что приводит к затруднениям (или вообще прекращению) перемешивания суспензии, при более низких концентрациях снижается производительность процесса.

Температура синтеза нанокристаллического порошка Dy_2HfO_5 определялась по температуре разложения смешанного гидроксида диспрозия и гафния с помощью синхронного термического анализатора STA 409 PC Luxx (Netzsch, Германия). Механоактивация исходных порошков Dy_2HfO_5 проводилась в планетарной мельнице "Pulverisette 7 premium line" (Fritsch, Германия). Для аттестации физико-химических свойств синтезированных порошков Dy_2HfO_5 определялись следующие характеристики: масса порошка (m) методом взвешивания на лабораторных весах "MWP 1500" (фирмы "CAS", Ю. Корея); фазовый состав, размер кристаллитов (область когерентного рассеяния (ОКР)), параметры атомно-кристаллической структуры (микронапряжения – ϵ ,

период решетки – a) методом рентгенографии с использованием "ДРОН-УМ 1" (Россия); удельная поверхность ($S_{уд}$) методом адсорбционных измерений на анализаторе сорбции газов "Nova 1000e" (фирма "Quantachrome", США); средний размер частиц порошка (агрегатов) (D) рассчитывался по формуле $D = 6/(S_{уд}\rho)$, где ρ – насыпная плотность порошка, и измерялся методом лазерной дифракции (PhotoCor Complex-1, Россия).

Механоактивированные порошки компактировали с использованием гидравлического пресса "CrushIR" (PIKE Technologies, США) при различных значениях давления (252, 700 и 1400 МПа). Полученные в результате прессования компакты отжигали в изотермическом режиме на воздухе в высокотемпературной муфельной печи "НТ 08/18" (Nabertherm, Германия), а также СВЧ-печи "HAMiLab-C1500" (Synotherm, Китай). При этом варьировались следующие параметры процесса: температура отжига (1400, 1500 и 1700°C), продолжительность операции (от 1 до 4 ч), тип нагрева.

Для аттестации физико-химических, теплофизических и упруго-механических свойств керамических таблеток Dy_2HfO_5 определялись следующие характеристики: плотность таблеток (ρ) методом взвешивания на аналитических весах "НТР-220СЕ" (фирмы "Shinko Denshi", Япония) и измерения геометрических размеров таблеток (диаметр, высота) с помощью штангенциркуля; фазовый состав, размер кристаллитов (ОКР), параметры атомно-кристаллической структуры (микронапряжения – ϵ , период решетки – a) методом рентгенографии с использованием "ДРОН-УМ 1" (Россия); термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР, α) и коэффициент теплопроводности (КТ, λ) измерялись спекл-интерференционным dilatометром и методом стационарного осевого потока соответственно на оригинальных установках, разработанных в НИЯУ МИФИ [10], модуль Юнга был определен по скорости продольных упругих волн.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Установлено, что в ходе соосаждения растворов солей $Dy(NO_3)_3$ и $HfOCl_2$ (мольное отношение исходных компонентов 2:1) водным раствором NH_4OH при pH 10.0–10.5 происходит формирование рентгеноаморфных частиц смешанного гидроксида диспрозия и гафния размером 300–400 нм, являющихся агрегатами первичных частиц размером 3–5 нм (рис. 1). Удельная поверхность порошка прекурсора составила 26.2 м²/г.

Использование синхронного термического анализа (СТА) показало (рис. 2), что при нагревании образца в области температур от 40–50 до 250°C на кривой дифференциальной сканирующей

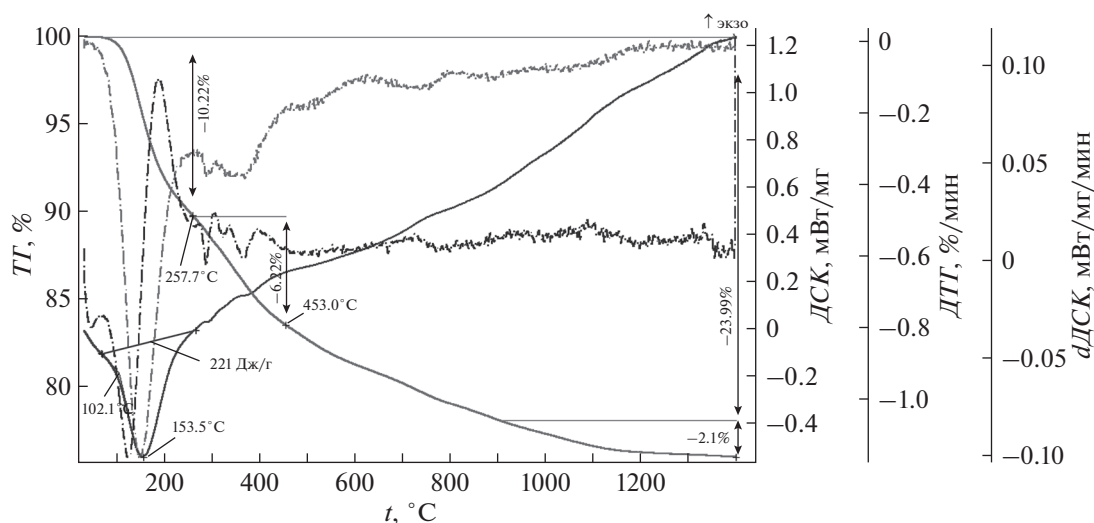


Рис. 2. Кривые СТА смешанного гидроксида диспрозия и гафния.

шей калориметрии (ДСК) наблюдается эндотермический процесс с минимумом при 153.5°C, сопровождающийся значительным уменьшением массы за счет дегидратации, соответствующей удалению неструктурной воды (до 200°C) и структурной составляющей в форме ОН-групп (выше 200°C). Повышение температуры до 700°C приводит к появлению на кривой ДСК слабовыраженного экзотермического процесса при постоянно уменьшающейся массе образца. Обращает на себя внимание прочное удерживание кристаллизационной влаги в кристаллической решетке образующихся соединений, о чем свидетельствует уменьшение массы образца (9% от общего изменения), наблюдаемое выше температуры 900°C вплоть до предельного значения 1400°C. Обработка данных термогравиметрии (ТГ) позволила рассчитать эмпирический состав смешанного гидроксида $Du_2O_3 \cdot HfO_2 \cdot 9.8H_2O$.

Для выяснения характера процессов, протекающих при нагревании прекурсора, а также фазового состава и структуры получаемых порошков была использована рентгенография образующихся соединений. Установлено, что процесс кристаллизации прекурсора начинается в температурном интервале 600–800°C. Рост температуры отжига приводит к росту размера кристаллитов (ОКР) и снижению величины микронапряжений (табл. 1). При этом во всем исследованном темпе-

ратурном диапазоне происходит образование однофазных порошков Du_2HfO_5 , имеющего кристаллическую структуру флюорита ($Fm\bar{3}m$). Удельная поверхность порошков Du_2HfO_5 , полученных в результате термообработки 800°C в течение 3 ч, составила 1.8 м²/г, что указывало на наличие в них агрегатов размером несколько микрометров, состоящих из нанокристаллитов, что подтверждено данными электронной микроскопии (рис. 3).

Термопереработка прекурсора СВЧ-нагревом также приводила к образованию однофазных нанокристаллических порошков Du_2HfO_5 . Отметим, что СВЧ-нагрев выгодно отличается от ранее упомянутого метода (сушка + термообработка в муфеле) [3, 4] тем, что позволяет существенно сократить время процесса до 1 ч и получить порошки с более высоким значением удельной поверхности (при тех же величинах температур, что и в муфеле). Так, удельная поверхность Du_2HfO_5 , полученного СВЧ-нагревом при 800°C, составила 4.6 м²/г. Однако и в этом случае образующиеся частицы размером несколько микрометров, представляют собой агрегаты нанокристаллитов.

Для снижения размера агрегатов и получения малоагрегированных порошков Du_2HfO_5 был использован процесс высокоэнергетического раз-

Таблица 1. Влияние температуры отжига на размер кристаллитов (ОКР) порошка гафната диспрозия

$t, ^\circ\text{C}$	600	800	1000	1200	1400	1600
$a, \text{Å}$	~5.25	5.258(5)	5.2570(5)	5.2602(7)	5.2604(1)	5.2622(8)
ОКР, нм	<2	8	18	62	270	330
$\varepsilon, \%$		1.60	0.61	0.30	0.10	0.06

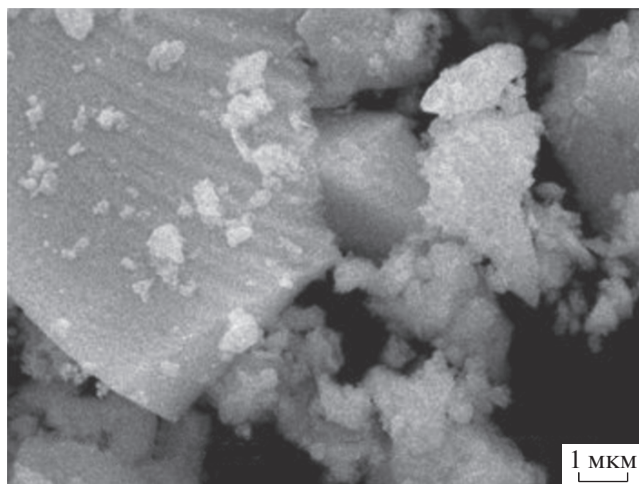


Рис. 3. СЭМ-изображение частиц порошка гафната диспрозия, полученного изотермическим отжигом при 800°C в течение 3 ч, удельная поверхность 1.8 м²/г.

мола и механоактивации синтезированных материалов в планетарной мельнице в течение 60 мин при скорости вращения 900 об./мин. Установлено, что в результате помола в несколько раз повышается удельная поверхность порошков (с 1.5 до 10.8 м²/г) и уменьшается размер агрегатов, что подтверждено измерением размера частиц порошка Dy₂HfO₅ методом лазерной дифракции до (рис. 4а) и после (рис. 4б) помола.

Как видно при сравнении рис. 4а и 4б, после помола порошка Dy₂HfO₅ происходит существенное уменьшение размера частиц. Проведение рентгенографических исследований показало, что в результате процесса наблюдается частичная аморфизация образца (уменьшение размера кристаллитов), а также происходит на-

копление структурных дефектов (увеличение микронапряжений решетки) (табл. 2), т.е. имеет место механоактивация порошков Dy₂HfO₅.

В ходе механоактивации порошков Dy₂HfO₅ варьировались следующие параметры процесса: продолжительность операции (от 5 до 60 мин), скорость вращения стаканов (450 и 900 об./мин), материал стаканов и мелющих тел (закаленная сталь или диоксид циркония, стабилизированный оксидом магния). Установлено, что в результате проведения механоактивации порошков Dy₂HfO₅ наблюдаются: частичная аморфизация образцов (уменьшение размера кристаллитов ОКР); накопление структурных дефектов (увеличение микронапряжений решетки); повышение в несколько раз величины удельной поверхности, т.е. уменьшение размера агрегатов.

Прокаливание компактов, спрессованных из порошков без механоактивации, приводило к получению таблеток с невысокой плотностью. При этом плотность керамических образцов увеличивалась с ростом продолжительности механоактивации порошков и температуры отжига компактов, выходя на максимальные значения при длительности обработки ~24–30 мин (рис. 5). Рост времени механоактивации более 30 мин не приводил к увеличению плотности получаемой керамики. Сопоставление полученных данных показало, что интервал времени обработки, необходимый для получения максимальных значений плотности отожженных керамических образцов, соответствует достижению минимального размера агрегатов и максимальной удельной поверхности в исходных порошках Dy₂HfO₅. Как видно из рис. 5, зависимости плотности керамических таблеток от времени механоактивации симбатно изменяются с ростом температуры изотермического отжига.

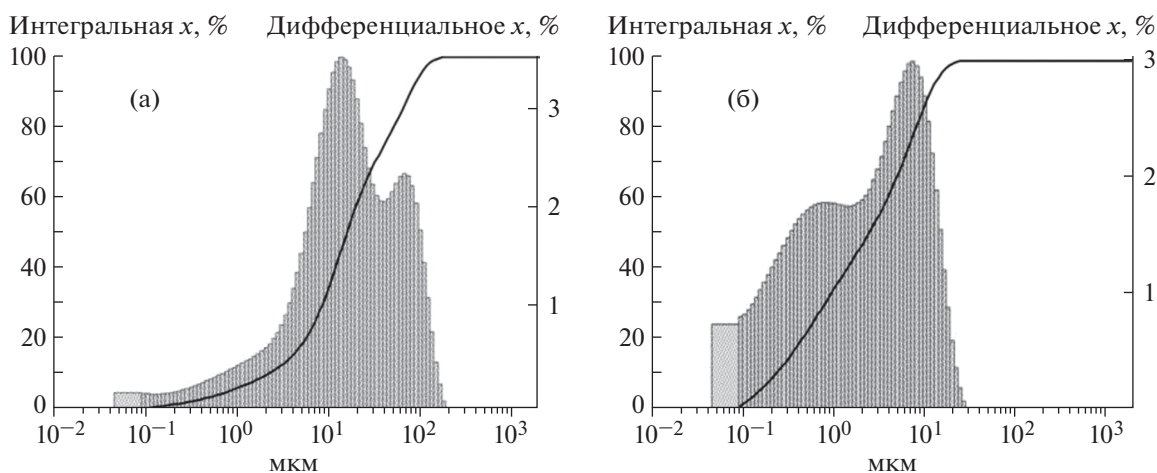


Рис. 4. Гистограмма распределения частиц порошка гафната диспрозия по размерам до (а) и после (б) помола.

Таблица 2. Изменения физико-химических свойств порошков гафната диспрозия в результате механоактивации (м.а.)

Тип образца	Фазовый состав	ρ , г/см ³	ОКР, нм	ϵ , %	a , Å	$S_{уд.}$, м ² /г	D , мкм
Муфель до м.а.	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.5	8.3	1.1464	5.2647	1.5	1.14
СВЧ до м.а.	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.5	7.8	0.6667	5.2689	4.6	0.37
Муфель после м.а.	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.4	4.7	0.8618	5.2695	10.8	0.16
СВЧ после м.а.	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.4	4.5	0.8712	5.2687	10.0	0.18

Таблица 3. Физико-химические свойства порошков гафната диспрозия, использованных для изготовления опытных партий керамических таблеток

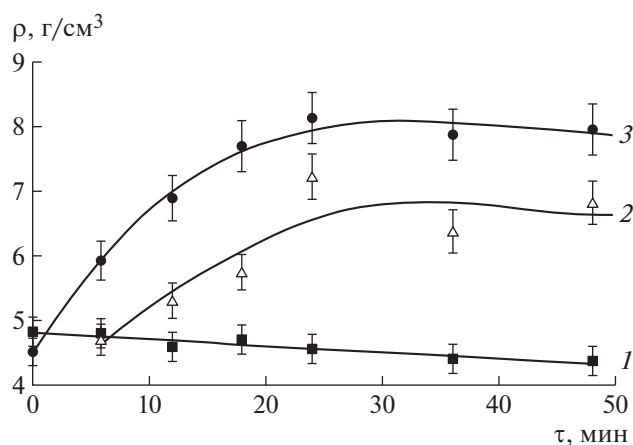
Тип порошка	Фазовый состав	ρ , г/см ³	ОКР, нм	ϵ , %	a , Å	$S_{уд.}$, м ² /г
СВЧ м.а. ZrO ₂ 60 мин	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.4	4.5	0.8712	5.2687	10.0
Муфель м.а. ZrO ₂ 60 мин	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.4	4.7	0.8618	5.2695	10.8
Муфель м.а. закал. сталь 30 мин	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.4	4.7	0.8618	5.2695	10.8
Муфель м.а. ZrO ₂ 8 мин + + зак. ст. 30 мин	Dy ₂ HfO ₅ 100%	3.4	4.6	0.3209	5.2726	10.6

Использование сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показало, что образцы керамики, полученные из порошков, не подвергшихся механоактивации, были более пористыми и состояли из зерен, в значительной мере сохранивших исходную форму агрегатов (рис. 6а), характерную для частиц исходного порошка. При получении керамических образцов из механоактивированных порошков Dy₂HfO₅ конечные таблетки имели четко выраженную спеченную структуру (рис. 6б), характеризующуюся меньшей пористостью и более высокой плотностью.

Для сравнения влияния типа нагрева были изготовлены четыре опытные партии нанокристаллических порошков Dy₂HfO₅ с характеристиками, приведенными в табл. 3. Полученные из них компакты были подвергнуты изотермическому отжигу в разных типах печей (с индукционным или микроволновым – СВЧ-нагревом). Установлено, что использование индукционного нагрева по сравнению с СВЧ является предпочтительным, поскольку образцы керамических таблеток, получаемых изотермическим отжигом, имеют более высокую плотность и практически не имеют дефектов в виде трещин (табл. 4). В случае использования СВЧ-нагрева таблетки имеют, как правило, меньшую плотность и содержат трещины. Увеличение давления прессования приводит к росту плотности необожженных компактов, но практически не влияет на плотность керамических таблеток после прокаливания. При этом в случае высокого давления прессования (1400 МПа)

в таблетках после отжига наблюдалось появление трещин из-за так называемого явления перепрессовки, по-видимому, обусловленного затруднениями с отводом газов, выделяющихся внутри нагреваемых компактов.

Измерение плотности таблеток показало, что в зависимости от условий приготовления нанокристаллических порошков и керамических образцов (таблеток) Dy₂HfO₅ значение плотности последних находилось в интервале от 4.5 до 9.1 г/см³.

**Рис. 5.** Влияние времени механоактивации порошков гафната диспрозия на плотность компактированных материалов до (1 – 20°C) и после (2, 3) отжига (в муфеле) в течение 4 ч при температурах 1400 (2), 1550°C (3).

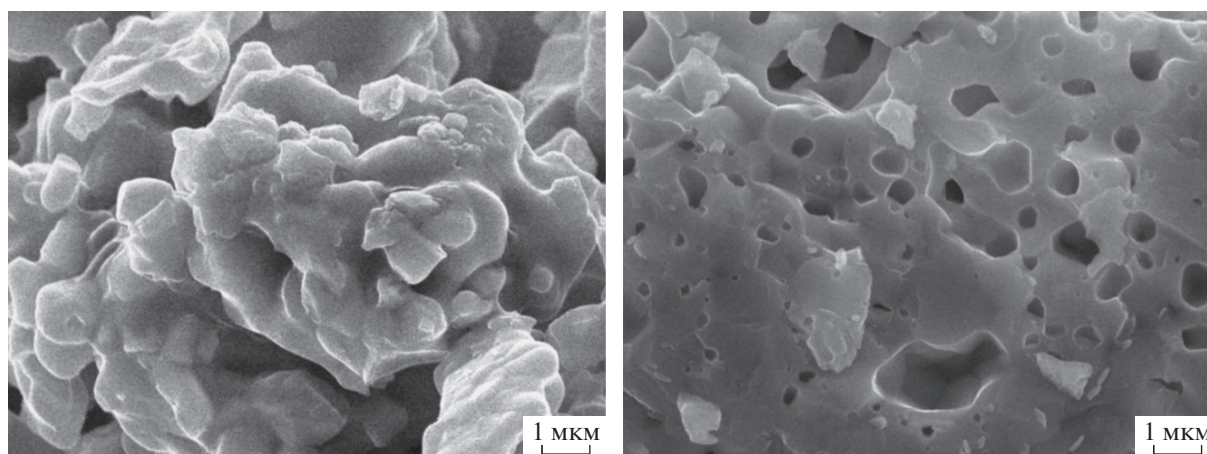


Рис. 6. СЭМ-изображения сколов отожженных таблеток, полученных из порошка Du_2HfO_5 , синтезированного методом соосаждения: а – без механоактивации, б – после механоактивации в течение 30 мин в стаканах и шарах из закаленной стали.

Применение рентгенографии показало, что в случае использования в качестве исходных веществ однофазных нанокристаллических порошков Du_2HfO_5 полученные из них таблетки после компактирования и отжига сохраняли однофазность. При этом в результате отжига происходило существенное увеличение размера кристаллитов (до 100 нм и выше), что хорошо коррелирует с результатами электронной микроскопии (рис. 6б).

Измерение теплопроводности таблеток Du_2HfO_5 показало, что увеличение плотности образцов приводит к росту их КТ (λ), что хорошо коррелирует с выявленными изменениями в структуре таблеток (рис. 6). Увеличение температуры образцов в интервале 20–60°C также вызывает рост значений КТ вне зависимости от плотности измеряемых образцов. Измерение ТКЛР (α) показало, что для однотипных таблеток (полученных в сходных условиях) увеличение плотности образцов приводит к росту значения α (рис. 6).

Для двух самых плотных таблеток ($\rho = 8.66$ и 9.09 г/см³) были измерены упруго-механические свойства образцов (скорость звука v_l , модуль Юн-

га E). Оказалось, что оба образца имеют одинаковую скорость звука (4.93×10^6 м/с), однако более плотный образец имеет большее значение модуля Юнга (221 ГПа), т.е. обладает большей упругостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения однофазных малоагрегированных нанокристаллических порошков гафната диспрозия методом химического осаждения из растворов солей. Отработаны режимы механоактивации и компактирования (прессования с последующим отжигом) нанокристаллических порошков гафната диспрозия с получением плотных керамических таблеток. Изготовлены и аттестованы опытные партии плотных керамических таблеток гафната диспрозия. Показано, что полученные описанным выше способом таблетки являются однофазными, имеют плотность от 8.25 до 9.09 г/см³, коэффициент теплопроводности от 1.21 до 1.63 Вт/(м К) и термический коэффициент

Таблица 4. Влияние типа порошка на плотность таблеток гафната диспрозия, полученных отжигом в индукционной печи (1550°C в течение 4 ч)

Диаметр до/после, мм	Высота до/после, мм	Объем до/после, см ³	Объем усадка, %	Масса таблетки до/после, г	ρ до/после, г/см ³	Примечание
12.0/9.2	12.0/9.35	1.357/0.622	54.2	5.5612/5.0870	4.09/8.79	Микротрещины
12.0/9.3	11.2/8.85	1.267/0.601	52.6	5.4456/4.9930	4.30/9.09	Без трещин
12.0/9.5	11.0/8.9	1.244/0.631	49.3	5.4644/5.1090	4.39/8.66	Без трещин
12.1/9.6	9.9/8.0	1.138/0.579	49.1	5.0790/4.7797	4.46/8.26	Без трещин

линейного расширения от 7.1 до $8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, значение модуля Юнга от 168 до 221 ГПа.

Авторы выражают благодарность В.В. Попову за изготовление экспериментальных образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ядерная энергетика. Проблемы. Решения / Под ред. Стриханова М.Н. в 2-х частях. М.: ЦСПиМ, 2011. Ч. 1. 424 с.
2. *Risovany V.D., Varlashova E.E., Suslov D.N.* // J. Nucl. Mater. 2000. V. 281. № 1. P. 84.
3. *Белаш Н.Н., Чернов И.А., Зигунов В.В. и др.* // Вопросы атомной науки и техники. 2016. Т. 101. № 1. С. 167.
4. *Risovany V.D., Zakharov A.V., Muraleva E.M. et al.* // J. Nucl. Mater. 2006. V. 355. № 1. P. 163.
5. *Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л.* Наноматериалы. М.: БИНОМ, 2008. 365 с.
6. *Petrinin V.F.* // Physics Procedia. 2015. V. 72. P. 536.
7. *Попов В.В., Зубавичус Я.В., Петрунин В.Ф. и др.* // Физика и химия стекла. Т. 37. № 5. С. 685.
8. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Y.V. et al.* // Rus. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 9. P. 1135.
9. *Попов В.В., Петрунин В.Ф., Коровин С.А.* Способ получения нанокристаллических порошков гафната диспрозия и керамических материалов на их основе. Патент РФ № 2565712, заяв. 20.08.2015. Оpubл. 20.10.2015.
10. *Круглов А.Б., Круглов В.Б., Харитонов В.С. и др.* // Ядерная физика и инжиниринг. 2010. № 1. С. 56.