

*Н. Н. Белаш, И. А. Чернов, Н. В. Рудь, А. В. Куштым,
Р. А. Рудь, Ф. В. Белкин
(ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина)*

Исследование процессов получения нанокристаллических порошков HfO_2 , Dy_2O_3 и $\text{Dy}_2\text{O}_3 \times \text{HfO}_2$ и таблеток гафната диспрозия с их использованием

Введение

Керамические материалы на основе композиции Dy_2O_3 — HfO_2 являются перспективными для использования в качестве (n , γ)-поглотителей в ядерных реакторах. Таблетки данного материала планируется применять в поглощающих стержнях системы управления и защиты энергетических ядерных реакторов повышенной надежности [1; 2].

В настоящее время в качестве исходного материала для изготовления опытных партий керамических таблеток используют порошки гафната диспрозия ($\text{Dy}_2\text{O}_3 \times \text{HfO}_2$), получаемые методами твердофазного синтеза [3]. Представляют интерес технологические схемы, включающие использование нанокристаллических порошков для изготовления таблеток гафната диспрозия [4].

Одним из методов получения таких порошков является метод химического осаждения гидроксидов из солевых растворов с последующей их кристаллизацией путем термообработки [5].

Целью настоящей работы является исследование процесса термического разложения осажденных гидроксидов гафния, диспрозия и гафната диспрозия, эволюции их фазового состава, а также проработка технологических схем изготовления таблеток гафната диспрозия с использованием полученных нанокристаллических порошков.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали оксид диспрозия (ДиО-М ТУ 48-4-191-72) и стружку металлического гафния.

Гидроксид гафния получали осаждением нитрата гафния, который готовили растворением гафниевой стружки в смеси кислот состава: 5 % HF + 45 % HNO₃ + 50 % H₂O. В качестве осадителя применяли 25 % раствор гидроксида аммония. Гидроксид диспрозия готовили аналогичным способом, за исключением того, что нитрат диспрозия получали растворением его оксида в азотной кислоте.

Для синтеза порошка гафната диспрозия после стадии одновременного сливания раствора смеси металлов и осадителя значение pH суспензии доводили до 9, тем самым обеспечивая доосаждение гидроксидов диспрозия [4]. Полученные осадки отмывали от маточного раствора дистиллированной водой, а затем спиртом, после чего их сушили при температуре 90 °С в течение 24 ч. Высушенные порошки прокаливали на воздухе в изотермическом режиме при температурах в интервале 200—1000 °С.

Термический анализ процесса разложения гидроксидов проводили на дериватографе Q-1500D при нагревании образцов до 1000 °С со скоростью 10 °С /мин. Термообработку выполняли в муфельной печи. Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-1,5 (CuK_α излучение, Ni фильтр). Средний размер нанометрических кристаллов (областей когерентного рассеяния — ОКР) рассчитывали по уширению дифракционных максимумов. Размер частиц оценивали по снимкам, полученным на электронном микроскопе ПЭМ-125К.

Из синтезированных порошков совместно осажденных оксидов гафния и диспрозия и порошков оксида гафния с добавкой оксида диспрозия промышленного производства изготавливали образцы в виде таблеток. Схемы изготовления таблеток гафната диспрозия представлены на рис. 1.

Согласно схеме № 1 при изготовлении таблеток использовали нанопорошок гафната диспрозия после дополнительного прокаливания при 1250 °С, полученный в результате соосаждения смешанного гидроксида гафния и диспрозия. Изготовление таблеток включает следующие операции: измельчение порошка, введение пластификатора, прессование и спекание таблеток (рис. 1, а).

Согласно схеме № 2 в качестве исходного порошка использовали смесь порошков оксида диспрозия промышленного производства и нанопорошка оксида гафния, полученного методом химического осаждения (рис. 1, б). Для синтеза гафната диспрозия порошковую смесь прокаливали при температуре 1250 °С.

Далее следовали операции, аналогичные схеме № 1. Материал таблеток, используемый в обеих схемах, был одинаковым и имел следующий состав: 63,9 % вес. Du_2O_3 + 36,1 % вес. HfO_2 (50 % мол. Du_2O_3 + 50 % мол. HfO_2).



Рис. 1. Схемы изготовления таблеток гафната диспрозия:
а — схема № 1; б — схема № 2

Спекание таблеток гафната диспрозия осуществляли при 1650 °С в высокотемпературной печи VP 17/04 в атмосфере воздуха. Микроструктуру материала таблеток исследовали с использованием металлографического комплекса ЛЕСО. Плотность таблеток определялась гидростатическим методом. Микротвердость по Викерсу определяли по отпечатку алмазной пирамиды на полированных шлифах таблеток.

Результаты и их обсуждение

Термический анализ разложения гидроксида гафния показал, что нагрев его осадка сопровождается удалением молекулярной воды (эндотермический эффект при 150 °С) и началом процесса кристаллизации оксида гафния (экзотермические эффекты при 320, 380 и 460 °С) (рис. 2, а). Полностью процесс

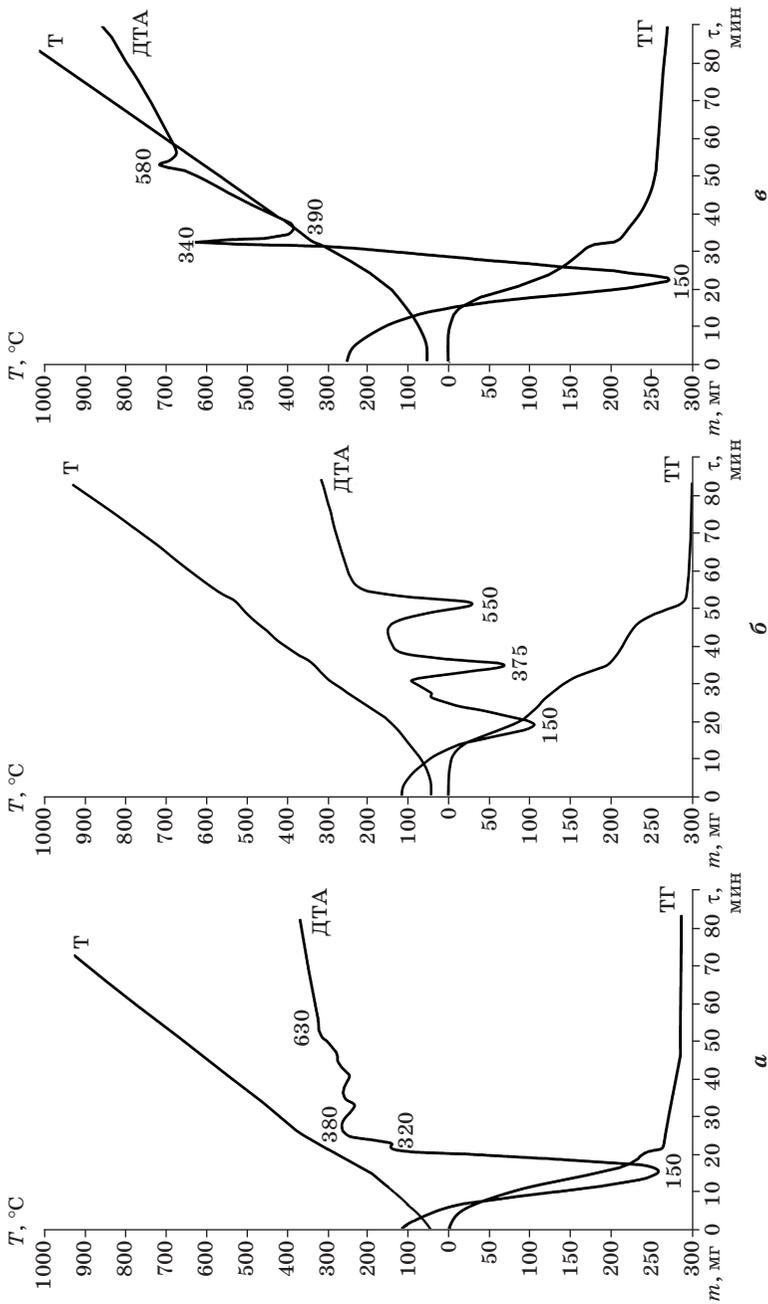
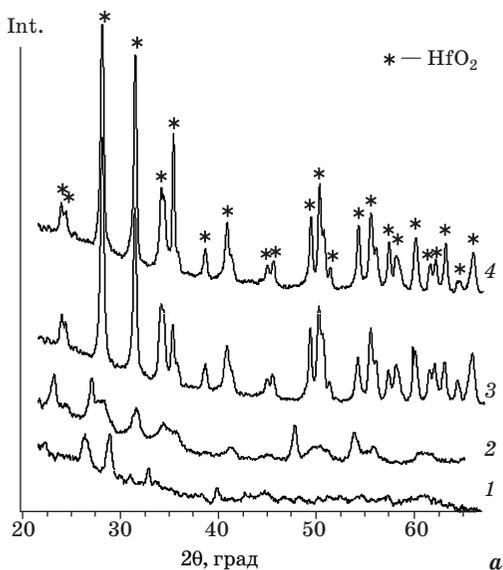


Рис. 2. Термо- и гравіограми розкладення гідроксидів гафнія (а), диспрозія (б) і гафната диспрозія (в)



разложения завершается при 630 °С с образованием HfO₂, после чего изменения массы образцов не происходит.

При термическом разложении гидроксида диспрозия (рис. 2, б) также наблюдается на первом этапе удаление молекулярной воды (эндоэффект при 150 °С), а затем гидроксильных групп (эндоэффекты при 375 и 550 °С), о чем свидетельствует убыль массы на кривой ТГ. Полностью процесс разложения завершается при температуре 600 °С, что подтверждается отсутствием изменения массы образцов.

Аналогичные процессы имеют место и при термическом разложении соосажденных гидроксидов гафния и диспрозия (рис. 2, в): удаление молекулярной воды (максимум скорости реакции при 150 °С), удаление гидроксильных групп (эндоэффект при 390 °С), кристаллизация гафната диспрозия (экзотермические эффекты при 340 и 580 °С).

На рис. 3 представлены дифрактограммы порошков, полученных

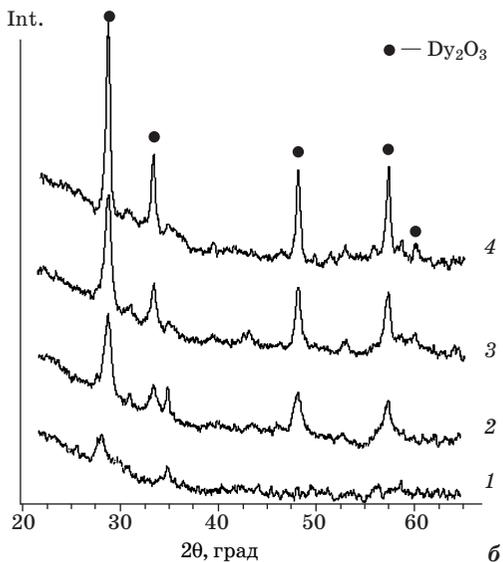


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов термического разложения гидроксида гафния (а) и гидроксида диспрозия (б) в исходном состоянии (1) после прокаливании в течение 1 ч при 400 °С (2), 600 °С (3) и 1000 °С (4)

в результате прокаливания гидроксидов гафния и диспрозия при разных температурах.

В порошке гидроксида гафния, полученном в результате сушки осадков при 90 °С в течение 24 ч (исходное состояние), присутствует в основном рентгеноаморфная фаза. Прокаливание при 400 °С приводит к началу кристаллизации оксида гафния (HfO_2). С увеличением температуры до 600 °С и выше имеет место полная кристаллизация оксида гафния с моноклинной структурой (рис. 3, а).

Осажденный и высушенный гидроксид диспрозия также содержит большое количество рентгеноаморфной составляющей. Последующая термообработка приводит к кристаллизации оксида диспрозия (Dy_2O_3) в кубической структуре при 600 °С (рис. 3, б).

Средние размеры кристаллитов оксидов гафния и диспрозия, согласно оценкам ОКР, составляют 20—60 нм. Они объединены в агломераты размером 150—300 нм (рис. 4, а, б).

В процессе совместного химического осаждения гидроксидов из азотнокислых солей гафния и диспрозия образуется рентгеноаморфный осадок (рис. 5).

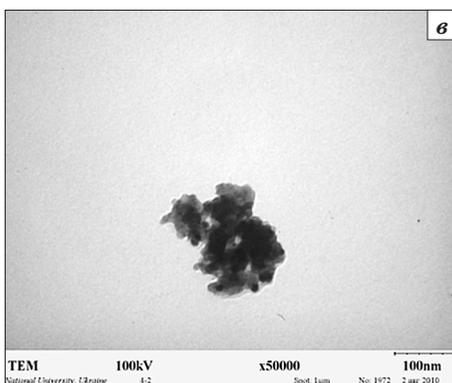
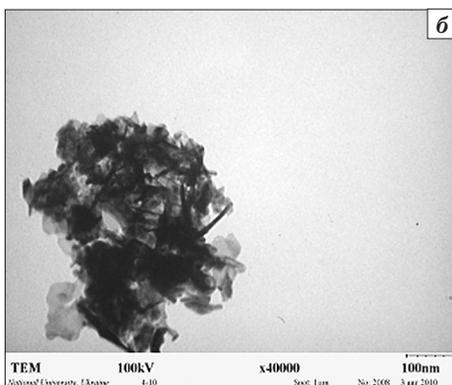
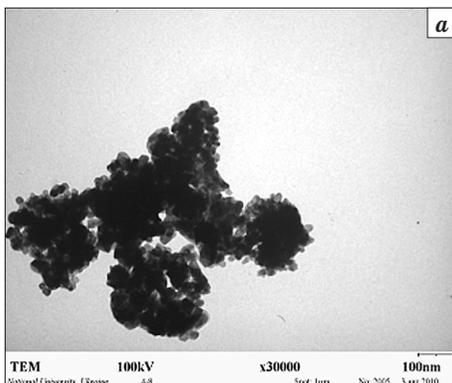


Рис. 4. Электронномикроскопическое изображение порошков HfO_2 (а), Dy_2O_3 (б), $\text{HfO}_2 \times \text{Dy}_2\text{O}_3$ (в) после прокаливания при 650 °С в течение 1 ч

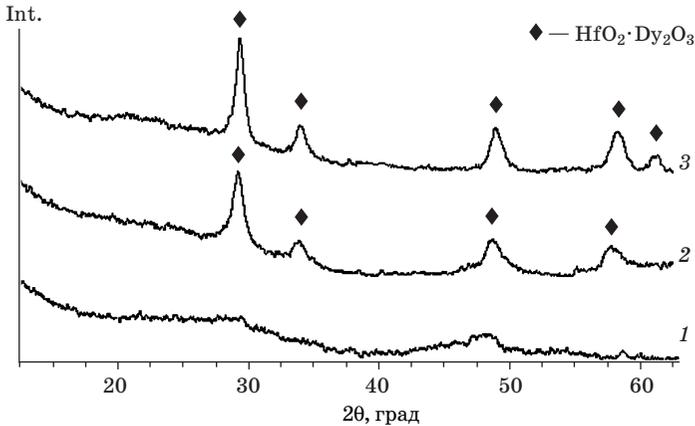


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов термического разложения гидроксида гафната диспрозия в исходном состоянии (1), после прокаливания в течение 1 ч при 700 °С (2) и 1000 °С (3)

Прокаливание при температуре 700 °С приводит к образованию гафната диспрозия с кубической решеткой типа флюорита с параметрами решетки $0,518 \pm 0,001$ нм с размерами кристаллитов 20—40 нм. Повышение температуры прокалики до 1000 °С приводит к увеличению размеров кристаллитов до 40—60 нм (рис. 4, в).

После формования таблеток гафната диспрозия и спекания их на воздухе при температуре 1650 °С в течение 6 ч независимо от используемой схемы (см. рис. 1) таблетки имеют близкие характеристики. Их плотность составляет 7,6—7,8 г/см³, микротвердость равна 14,9—17,3 ГПа. Микроструктура таблеток характеризуется равномерным распределением пор в объеме матрицы, имеющих форму близкую к сферической с размерами 2,0—2,4 мкм (рис. 6).

Проведенный в данной работе термический анализ разложения гидроксидов гафния, диспрозия, гафната диспрозия подтвердил установленные ранее процессы, происходящие при производстве порошков [4; 5], согласно которым на первом этапе происходит удаление молекулярной воды (эндоэффекты при ~ 150 °С), затем гидроксильных групп (в интервале температур 370—550 °С) и затем образование кристаллических продуктов нанометрического размера [4; 6]. Процесс кристаллизации оксидов гафния и диспрозия интенсивно происходит после 600 °С, а образование гафната диспрозия со стабильной флюоритовой структурой имеет место в интервале температур 700—

1000 °С. При этом, согласно оценкам ОКР и результатам электронной микроскопии, происходит формирование агломератов величиной 150—300 нм, включающих кристаллиты размером 20—60 нм. Введение в оксид диспрозия промышленного производства нанокристаллического оксида гафния позволяет снизить температуру твердофазного синтеза гафната диспрозия с 1450 °С [7] до 1250 °С за счет интенсификации процесса диффузии диспрозия из его оксида в частицы оксида гафния [8].

Выводы

1. Процессы кристаллизации оксидов гафния и диспрозия, полученных методом осаждения солей и прокаливания полученных гидроксидов, интенсивно протекают при температурах выше 600 °С, а образование гафната диспрозия со стабильной флюоритной структурой — при температурах в интервале 700—1000 °С.

2. Полученные порошки формируют агломераты размером 150—300 нм, состоящие из кристаллитов размером 20—60 нм.

3. Введение в оксид диспрозия промышленного производства нанокристаллического оксида гафния позволяет снизить температуру твердофазного синтеза гафната диспрозия до 1250 °С.

4. Разработаны схемы изготовления таблеток гафната диспрозия плотностью 7,6—7,8 г/см³, что удовлетворяет требованиям к поглощающим материалам для поглощающих стержней ядерных реакторов.

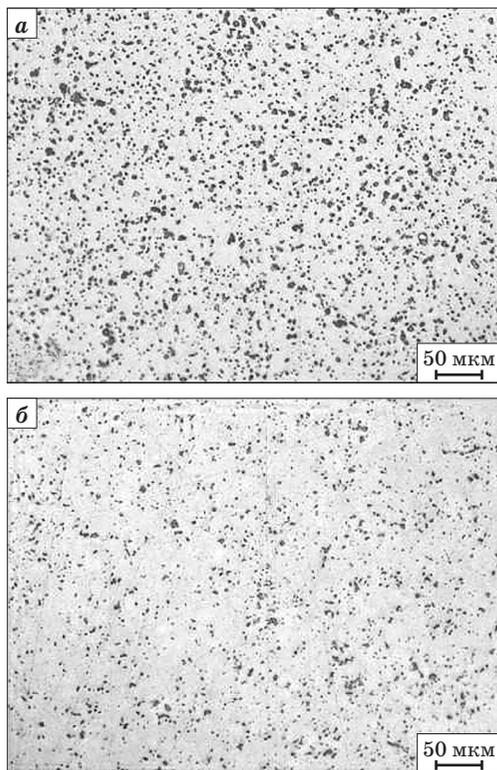


Рис. 6. Микроструктура таблеток гафната диспрозия, изготовленных по схеме № 1 (а) и схеме № 2 (б)

Библиографический список

1. *Рисованный В. Д.* Новые перспективные поглощающие материалы для ядерных реакторов на тепловых нейтронах / В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. М. Муралева // Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 2005. — №3 (86). — С. 87—93.

2. *Рисованный В. Д.* Радиационная стойкость оксидов редкоземельных элементов [Текст] / В. Д. Рисованный, А. В. Захаров, Е. М. Муралева // XX междунар. конф. по физ. радиац. явлений и радиац. материаловедению, г. Алушта, Крым, Украина, 9—16 сент. 2012 г. : тез. докл. — Х. : ННЦ ХФТИ, 2012. — С. 264.

3. Диспрозий в ядерной технике / Рисованный В. Д., Захаров А. В., Пономаренко В. Б., [и др.]. — Димитровград : ОАО «ГНЦ НИИАР», 2011. — 224 с.

4. Пат. 2467983 Российская Федерация, МПК С С04В035/46, С04В035/486, В82В003/00. Способ получения нанокристаллических порошков и керамических материалов на основе смешанных оксидов редкоземельных элементов и металлов подгруппы IVB / Попов В. В., Петрунин В. Ф., Коровин С. А. ; заявитель и патентообладатель Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ. — № 2011120045/03 ; заявл. 19.05.11 ; опубл. 27.11.12, Бюл № 33.

5. *Белаш Н. Н.* Исследование условий синтеза ультрадисперсных порошков HfO_2 , Dy_2O_3 и $\text{HfO}_2 \cdot \text{Dy}_2\text{O}_3$ термическим разложением гидроксидов [Текст] / [Н. Н. Белаш, И. А. Чернов, Н. В. Свичкарь, Ф. В. Белкин] // XIX междунар. конф. по физ. радиац. явлений и радиац. материаловедению, г. Алушта, Крым, Украина, 6—11 сент. 2010 г. : тез. докл. — Х. : ННЦ ХФТИ, 2010. — С. 180—181.

6. Изучение кинетики начальных стадий образования соединений и твердых растворов в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ (Ln — Nd, Sm, Dy) / Глушкова В. Б., Грищенко В. И., Крижановская В. А., Келлер Э. К.] // Неорганические материалы. — 1976. — Т. 12, № 4. — С. 695—697.

7. Исследование влияния способов изготовления и легирования на свойства таблеток гафната диспрозия / В. С. Красноручкий, Н. Н. Белаш, И. А. Чернов [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». — 2012. — № 5 (81). — С. 62—68.

8. Изучение влияния степени дисперсности HfO_2 на взаимодействие ее с Ln_2O_3 / [Глушкова В. Б., Крижановская В. А., Дьяковский В. С., Абрамова В. М.] // Неорганические материалы. — 1975 — Т. 11, №5. — С. 964—965.

Рецензент к. т. н. Шулик И. Г.