

ДАНИЛ АЛЕШИН, ВАДИМ КАРТАШОВ, ВЛАДИМИР РЫЧКОВ,
МИХАИЛ ШТУЦА, АЛЕКСЕЙ БЛИННИЧЕВ*

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КОМПОЗИЦИИ
 $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОГО
ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ

THE SYNTHESIS OF $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$
COMPOSITES BY CHEMICAL PRECIPITATION FROM
SOLUTIONS

Аннотация

Показано влияние условий осаждения гидроксидов на свойства порошков композиции $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$, образующихся при прокаливании. Гидроксиды получали методами прямого, обратного и одновременного осаждения из солянокислых растворов без использования ПАВ и прекурсоров. Оптимальным для получения тонкодисперсных порошков является применение метода одновременного осаждения при значении pH 6 с последующим доосаждением гидроксида диспрозия при увеличении pH до 10,5. Для полученных порошков определены удельная поверхность, насыпная плотность, гранулометрический и фазовый составы.

Ключевые слова: гафнат диспрозия, порошок, осаждение из растворов

Abstract

The influence of conditions of precipitation of hydroxides on properties of $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ powders was studied. The hydroxides were obtained by direct, inverse and simultaneous precipitation from hydrochloric solutions without employing surfactants and precursors. Optimal conditions for producing finely dispersed powders involve simultaneous precipitation of hydroxides at pH 6 followed by complete precipitation of dysprosium hydroxide at pH 10,5. For produced powders specific surface area, bulk density, mean particle size and phase composition were determined.

Keywords: dysprosium hafnate, powders, precipitation from solutions

* Аспирант Данил Алешин, к. т. н. доцент Вадим Карташов,
д. х. н. профессор Владимир Рычков, д. т. н. профессор Михаил Штуца,
студент Алексей Блинничев,
Уральский Государственный Технический Университет, Екатеринбург.

1. Введение

Керамические материалы на основе композиции $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$ являются перспективными для использования в качестве (n , γ)-поглотителей в ядерных реакторах. Керамические таблетки на данной основе планируют вводить в состав стержней управления и защиты, исключив тем самым использование поглощающих материалов на основе менее устойчивого титаната диспрозия [1,2]. Причина в том, что оксиды гафния и диспрозия образуют непрерывный ряд твердых растворов – гафнатов диспрозия, с одним типом кристаллической решетки типа флюорита в широком диапазоне концентраций; это обеспечивает повышенную радиационную стойкость данного типа материалов [3].

В настоящее время в качестве исходного материала для изготовления опытных партий керамических таблеток используют порошки гафната диспрозия, получаемые методом твердофазного синтеза [4]. Подготовка такого порошка включает в себя стадию тонкого размола и смешения отдельных оксидов в мельницах, что сопряжено со значительными энергозатратами и затруднениями, вызванными загрязнением материалом мелющих тел. В этой связи, методы химического осаждения из растворов выглядят более привлекательно с точки зрения производства порошков и керамики в промышленных масштабах, поскольку позволяют получать менее загрязненный материал с контролируемыми фазовым и гранулометрическим составами [5].

Целью настоящей работы является исследование влияния условий осаждения гидроксидов на физико-химические свойства конечного порошка.

В частности, исследовали влияние порядка смешивания реагентов и значения pH осаждения на гранулометрический и фазовый составы порошков. Для этого готовили исходный раствор смешиванием солянокислых растворов гафния, диспрозия и ниобия в определенном соотношении из расчета получения композиционного материала состава: HfO_2 (66 мол. %) – Dy_2O_3 (32 мол. %) – Nb_2O_5 (2 мол. %). Затем проводили осаждение при постоянных температуре, условиях перемешивания и скорости сливания реагентов, после чего свежесозажденные гидроксиды высушивали и прокаливали при постоянной температуре. С целью оценки применимости для данного типа материалов обычных методов химического осаждения из растворов, в работе не применяли каких-либо специальных приемов получения дисперсных систем (поверхностно-активных веществ, прекурсоров).

2. Экспериментальная часть

Синтез композиции проводили на специально разработанной установке по осаждению, в которой предусмотрены постоянная скорость вливания реагентов, термостатирование, интенсивное перемешивание осадка, а также автоматический контроль и управление pH и температурой в реакторе. Гидроксиды получали тремя методами: прямого, обратного и одновременного осаждения. Для первого метода pH в реакторе доводили до уровня 10,5; при использовании второго метода осаждение вели в рассчитанном количестве осадителя. При одновременном методе осаждения исходный раствор и раствор аммиака сливали таким образом, чтобы значение pH в

реакторе имело минимальное отклонение от заданного. Этого добивались автоматическим регулированием подачи раствора аммиака при постоянной скорости вливания исходного раствора.

В качестве исходного использовали раствор, полученный смешиванием растворов хлорида диспрозия, оксихлоридов гафния и ниобия, с концентрациями 0,27; 0,28 и 0,017 М соответственно. Осадитель – раствор аммиака 7 М (12%, марки «ч. д. а.»). Отклонение значения рН от заданного составляло $\pm 0,2$. Расход исходного раствора и раствора осадителя для всех опытов был постоянным и составлял 5 мл/мин. Температуру осаждения при этом поддерживали на уровне $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Свежеосажденные гидроксиды отфильтровывали от маточных растворов и отмывали на вакуум-филт্রে до удаления хлор-ионов. Полноту удаления проверяли по реакции с насыщенным раствором AgNO_3 . В качестве промывного использовали раствор аммиака 0,065 М (0,12%). Сушку производили в СВЧ-печи, полноту удаления связанной воды проверяли гравиметрическим методом. Прокаливание проводили в муфельной печи при $1000 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 3 часов.

Гранулометрический анализ синтезированных порошков проводили лазерно-дифракционным методом на анализаторе размеров частиц HORIBA LA-920. Морфологию частиц порошков определяли по снимкам, полученным методом растровой электронной микроскопии на микроскопе ТЕСЛА БС-301. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 2.0, в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении и диапазоне углов 2θ от 27 до 36° . Определение удельной поверхности частиц проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (-196°C) на приборе ASAP 2400. Насыпные плотности полученных порошков определяли по стандартной методике.

3. Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов обнаружено, что полученные методами прямого и обратного осаждения свежеосажденные гидроксиды представляют собой сильно гидратированные студенистые осадки, практически не поддающиеся отмывке (время фильтрации промывного раствора 180 и >180 мин соответственно). По этой причине не удалось добиться полного удаления хлор-ионов из них на стадии отмывки. Время, затраченное на сушку гидроксидов, соответственно 20 и 30 мин.

При одновременном осаждении получение порошков гафната диспрозия в области $\text{pH} < 7$ затрудняется тем, что осаждение $\text{Dy}(\text{OH})_3$ протекает только в области $\text{pH} > 7$. Поэтому сразу после стадии одновременного осаждения при определенном значении рН дополнительно проводили доосаждение диспрозия путем медленного вливания раствора осадителя в реактор вплоть до установления значения $\text{pH} = 10,5$. Температура и условия перемешивания оставались постоянными, скорость вливания при доосаждении устанавливали на уровне 0,6 мл/мин. Данным способом было приготовлено 7 образцов и охвачен диапазон рН при одновременном осаждении от 2 до 8.

В ходе проведения синтеза обнаружили существенные различия в свойствах осаждаемых гидроксидов, несмотря на то, что рН окончания осаждения для всех экспериментов был одинаковым. Например, гидроксиды, осажденные при рН 5 и 6,

обладали лучшими фильтрационными свойствами. Время фильтрации и отмывки для данных образцов составляло 30 мин. Несколько хуже промывался образец, осажденный при pH 4 – около 40 мин. При pH 3 и 7 затраты времени на фильтрацию и отмывку увеличивались соответственно до 180 и 120 мин. Осадки, полученные при pH 2 и 8, имели очень плохие фильтрационные свойства – близкие свойства к гидроксидам, синтезированным при прямом и обратном осаждении.

Данные рентгенофазового анализа для некоторых из полученных образцов приведены на рис. 1.

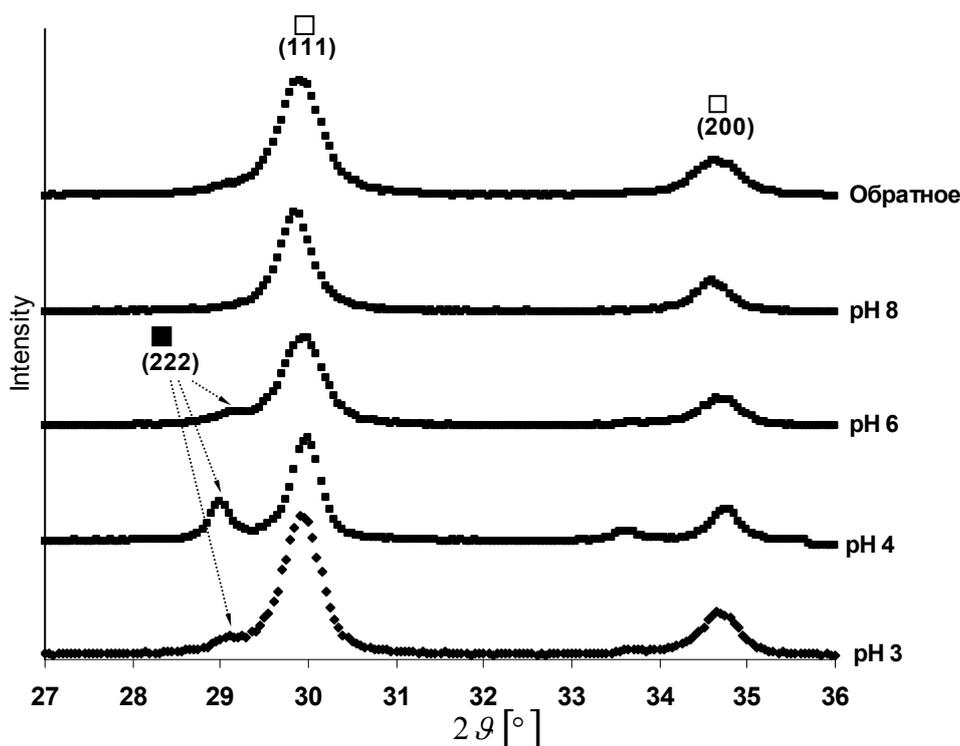


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа для образцов, полученных обратным и одновременным методами осаждения при различных pH

Fig. 1. XRD patterns of oxide powders prepared from hydroxide mixtures obtained by inverse and simultaneous precipitation at various pH

По данным рентгенофазового анализа, наличие чистой кубической фазы гафната диспрозия {111} характерно для порошков, синтезированных методами прямого, обратного и одновременного (при pH 8) осаждения, что свидетельствует о гомогенности совместного осаждения, равномерном распределении оксидов в частицах порошков и полноте перехода отдельных оксидов в твердый раствор. Для порошков, полученных одновременным осаждением при остальных значениях pH, на рентгенограммах в области $2\theta = 29^\circ$ обнаружены пики различной интенсивности,

относящиеся ко второй фазе, характерной для кубического Dy_2O_3 {222}. Частицы порошков в данном случае представляют собой гранулы твердого раствора гафната диспрозия с радиальным распределением фазы Dy_2O_3 вплоть до отдельной собственной фазы на их поверхности.

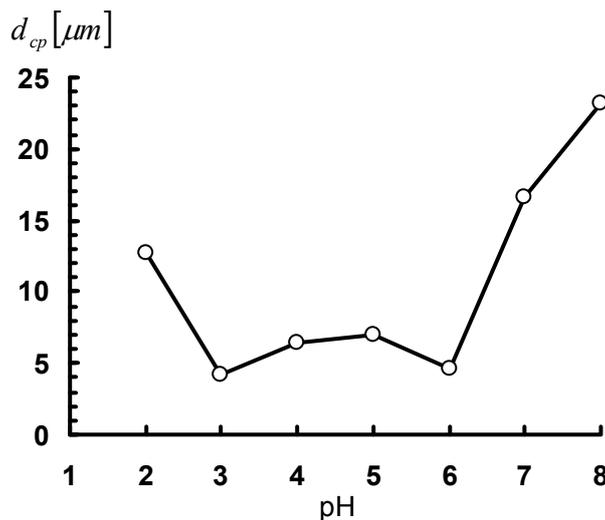


Рис. 2. Зависимость d_{cp} порошков гафната диспрозия от pH осаждения

Fig. 2. The effect of pH of precipitation on average particle size (d_{cp}) of dysprosium hafnate powders

С другой стороны, отсутствие пиков в области $2\theta = 28,3^\circ$, соответствующих моноклинной форме HfO_2 {-111}, говорит о частичном протекании процессов соосаждения гидроксидов и захвате ионных форм диспрозия, осаждаемых массой гидроксида гафния во всем диапазоне pH. Следует отметить, что для всех образцов характеристические пики гафната диспрозия имеют сдвиг относительно эталонных значений углов стехиометрического гафната диспрозия $Dy_2Hf_2O_7$ (по стандартам JCPDS). Отклонение составляет порядка $0,2 - 0,25^\circ$ угла 2θ в область больших значений, что может свидетельствовать о не полном протекании процессов твердофазного взаимодействия оксидов при данных режимах прокаливания.

Результаты определения d_{cp} , $S_{уд}$, $\rho_{нас}$ частиц порошков гафната диспрозия, полученных при различных значениях pH одновременным осаждением гидроксида гафния с последующим доосаждением гидроксида диспрозия, представлены на рис. 2, 3 и 4 соответственно.

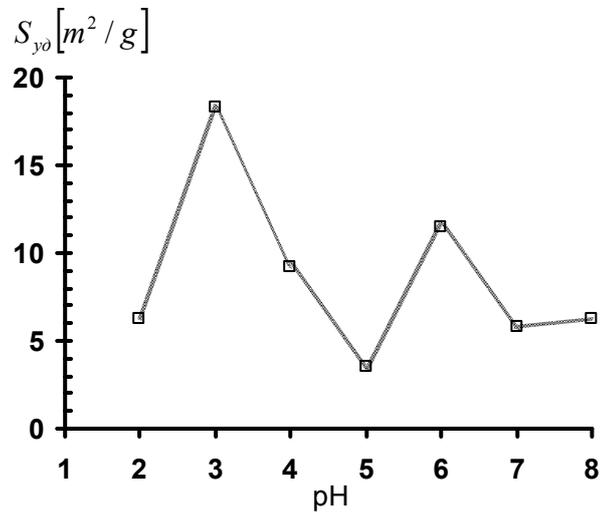


Рис. 3. Зависимость S_{yo} порошков гафната диспрозия от pH осаждения

Fig. 3. The effect of Plot of pH of precipitation on specific surface area (S_{yo}) of dysprosium hafnate powders

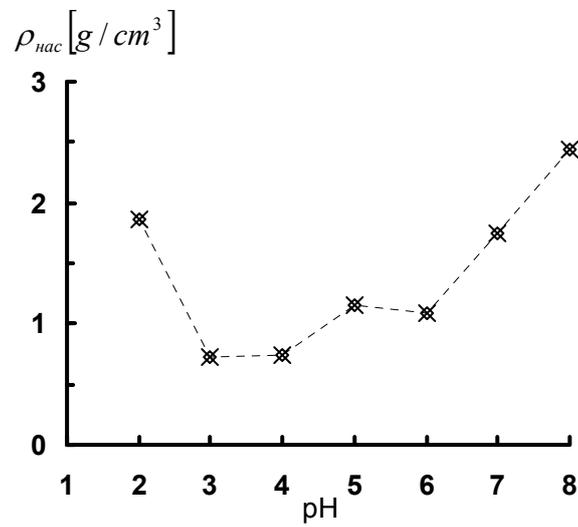


Рис. 4. Зависимость ρ_{nac} порошков гафната диспрозия от pH осаждения

Fig. 4. The effect of pH of precipitation on bulk density (ρ_{nac}) of dysprosium hafnate powders

Методами прямого и обратного осаждения синтезированы относительно крупные порошки со средним диаметром частиц $d_{cp} > 12 \mu\text{m}$. Материалы такой крупности не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к порошкам для получения керамики, что вынуждает использовать в дальнейшем дополнительные стадии классификации или размола. Близкие по свойствам порошки получены одновременным осаждением при pH 7 и 8. Можно сделать вывод, что чем выше интенсивность процессов совместного осаждения гидроксидов гафния и диспрозия в водных растворах, тем более гидратированная смесь осадков образуется, и тем большую склонность к агломерации она имеет. С другой стороны, самые мелкодисперсные порошки с $d_{cp} = 4,2$ и $4,6 \mu\text{m}$, были получены одновременным осаждением при pH 3 и 6, соответственно. Наличие двух минимумов на зависимости d_{cp} от pH на рис. 2, по-видимому, обусловлено двумя различными процессами, происходящими в осаждаемом гидроксиде гафния, каждый из которых преобладает при определенной кислотности среды, и отвечает за диспергирование системы.

На рис. 5 представлен полученный с помощью растровой электронной микроскопии снимок частиц порошка, синтезированного одновременным осаждением при pH 6.

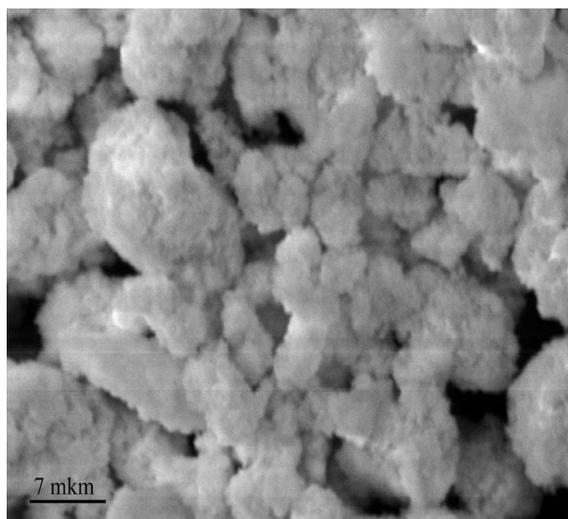


Рис. 5. Порошок гафната диспрозия, полученный одновременным осаждением при pH 6, растровая электронная микроскопия, увеличение $\times 4000$

Fig. 5. SEM image of dysprosium hafnate particles obtained by simultaneous precipitation at pH = 6, magnification $\times 4000$

На снимке видно, что гранулы порошка имеют округлую форму, однородную структуру и развитую поверхность. Это свидетельствует о том, что они представляют собой агрегаты, состоящие из субмикронных частиц. В пользу такого предположения также свидетельствует сравнительный анализ величин удельной поверхности для полученных порошков (рис. 3).

Из порошков, полученных одновременным осаждением при pH 3, методом высокотемпературного горячего прессования был изготовлен образец керамики в виде цилиндрической таблетки. Условия прессования: температура 1953 К, давление прессования 20 МПа, время выдержки 20 мин. На рис. 6 представлены результаты рентгенофазовой съемки полученного керамического образца.

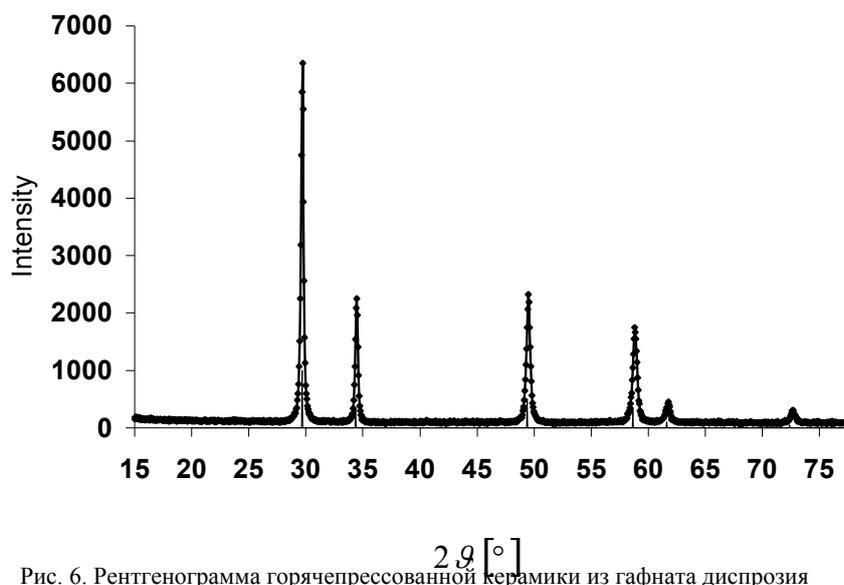


Рис. 6. Рентгенограмма горячепрессованной керамики из гафната диспрозия

Fig. 6. XRD pattern of dysprosium hafnate ceramic pellet formed by hot pressing procedure

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что керамический образец представляет собой однофазный твердый раствор мелкокристаллического гафната диспрозия. Гидростатическая плотность образца составила $\rho = 8,85 \text{ g/cm}^3$.

4. Заключение

Проведенная работа показала, что порядок сливания реагентов и pH осаждения оказывают существенное влияние на свойства получаемых гидроксидов и готового порошка композиции $\text{HfO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3 - \text{Nb}_2\text{O}_5$. Получение мелкодисперсного и одновременно однородного по фазовому составу порошка без использования поверхностно-активных веществ и прекурсоров затруднено. По физико-химическим и технологическим параметрам оптимальным для синтеза тонкодисперсного порошка является применение метода одновременного осаждения при pH 6 с последующим доосаждением гидроксида диспрозия. Порошки гафната диспрозия, полученные при оптимальных условиях, обладают следующими свойствами: $S_{y0} = 11,5 \text{ m}^2/\text{g}$; $\rho_{\text{нас}} = 1,09 \text{ g/cm}^3$; $d_{cp} = 4,5 \text{ }\mu\text{m}$.

Обозначения

$S_{уд}$ – удельная поверхность	[m ² /g]
$\rho_{нас}$ – насыпная плотность	[g/cm ³]
$d_{ср}$ – средний диаметр частиц	[μm]

Литература

- [1] Risovanyi V. D., Klochkov E. P. and Varlashova E. E.: Atomic energy, **81**, 1996, 764.
- [2] Рисованный В. Д. и др.: Сборник докладов VII Российской конференции по реакторному материаловедению. 8–12 сентября 2003. г. Димитровград, **1**, 2003, 122-140.
- [3] Захаров А.В. и др.: Сборник докладов г. Димитровград: ГНЦ НИИАР, **1** (2), 1998, 165-169.
- [4] Рисованный В. Д. и др.: Сборник трудов, **3**, 2005, 54-61.
- [5] Дубок В. А. и др.: Порошковая металлургия, **9**, 1988, 50-54.