

ПОЛУЧЕНИЕ ТАБЛЕТОК ПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКИМ ПРЕССОВАНИЕМ В ГРАФИТОВОМ ПОРОШКЕ

*В.С. Красноруцкий, С.Ю. Саенко, Н.Н. Белаиш, А.Е. Сурков, И.А. Чернов,
Р.В. Матющенко, Н.Д. Рыбальченко, Ф.В. Белкин*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Приведены результаты исследований влияния режимов квазиизостатического горячего прессования в упругосжимаемой среде на свойства таблеток перспективных поглощающих материалов: $V_4C-20,0$ вес.% HfB_2 , HfB_2 и титаната диспрозия. Определены режимы горячего прессования, обеспечивающие получение таблеток с высокой плотностью и хорошими физико-механическими свойствами. Представлены результаты исследований структуры и фазового состава полученных поглощающих материалов.

ВВЕДЕНИЕ

В поглощающих стержнях системы управления и защиты реакторов на тепловых нейтронах типа PWR, а также в реакторах на быстрых нейтронах (БОР-60, БН-350, БН-600) используются поглощающие материалы в виде таблеток из карбида бора [1,2]. Считается перспективным применение в поглощающих элементах реактора ВВЭР-1000 таблеток из титаната диспрозия вместо порошковой композиции, используемой в настоящее время [2]. Как перспективные поглощающие материалы разработчиками рассматриваются: гафнат диспрозия, диборид гафния (HfB_2), композиция $V_4C-(10...20)$ вес.% HfB_2 .

Получение таблеток, обладающих наиболее высокими физико-механическими свойствами, коррозионной стойкостью и плотностью, близкой к теоретической, обеспечивается горячим прессованием [3]. В большинстве случаев для этого применяют графитовую пресс-оснастку.

При изготовлении тугоплавких соединений в процессе горячего прессования используются высокие температуры (до 2200 °С для соединений на основе V_4C и HfB_2) и давления (до 68,9 МПа), что приводит к быстрому выходу из строя и разрушению дорогостоящих графитовых пресс-форм как непосредственно в процессе прессования, так и при выемке изделий из пресс-форм.

Представляет интерес использование для изготовления таблеток поглощающих материалов технологии электроконсолидации [4,5]. В этом случае предварительно сформованные изделия помещают слоями внутри графитовой пресс-формы и заполняют графитовым порошком, который выполняет функцию упругосжимаемой среды. В процессе прессования давление от пуансонов передается на изделия через графитовый порошок. Нагрев изделий в процессе электроконсолидации осуществляется прямым пропусканием тока через порошок.

Целью данной работы являлось исследование характеристик таблеток поглощающих материалов: V_4C-20 вес.% HfB_2 , HfB_2 и титаната диспрозия в зависимости от режимов квазиизостатического

прессования, имитирующего процесс электроконсолидации (ЕС).

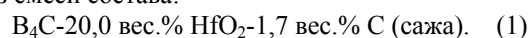
1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МАТЕРИАЛЫ

Таблетки изготавливали по схеме, включающей операции: дозирование и смешивание порошков; введение связующего; формование изделий; отгонка связующего; предварительное спекание изделий; квазиизостатическое горячее прессование.

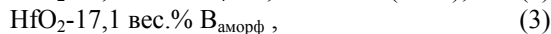
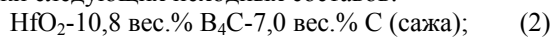
Для приготовления порошковых смесей использовали промышленный порошок V_4C , большая часть частичек которого (~80%) имела угловатую форму и размер 20...50 мкм; аморфный бор с удельной поверхностью 16 м²/г; порошок диоксида титана и диспрозия, состоящие из частичек сферической формы размером 0,5...8,0 мкм; ламповую сажу с удельной поверхностью 10...20 м²/г.

Составы смесей, используемые для изготовления таблеток, определяли исходя из предположения, что при высоких температурах и давлениях будет происходить синтез HfB_2 и титаната диспрозия (Dy_2TiO_5).

Таблетки композиции $V_4C-20,0$ вес.% HfB_2 получали из смеси состава:



Для синтеза соединения HfB_2 использовали порошки следующих исходных составов:



а для синтеза титаната диспрозия порошковую смесь:



Размол и смешивание порошков после приготовления смесей проводили в барабане шаровой мельницы в течение часа. В качестве мелющих тел использовали твердосплавные шары. Соотношение массы смеси порошков и шаров составляло 1:3. Стенки барабана были футерованы фторопластом. Шихту формовали в стальной пресс-форме на лабораторном прессе при давлении 150 МПа.

Отгонку связующего и предварительное спекание выполняли путем отжига в вакууме. Предварительное спекание заготовок таблеток из смесей (1),

(2), (3) проводили при температуре 1700 °С, а заготовок таблеток из смеси (4) - при температуре 700 °С. Время выдержки при этих температурах составляло 1 ч.

Квазиизостатическое прессование полученных заготовок производили на лабораторной установке вакуумного горячего прессования, схема которой приведена на рис. 1.

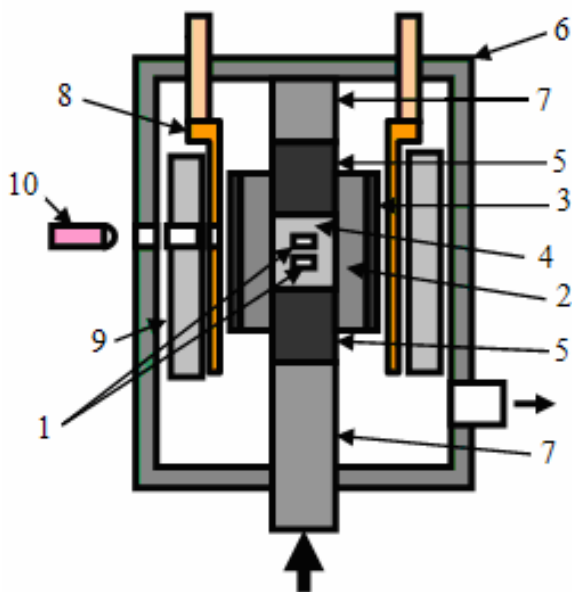


Рис. 1. Схема установки для квазиизостатического прессования таблеток поглощающих материалов: 1 - заготовки таблеток; 2 - пресс-форма; 3 - обойма; 4 - графитовый порошок; 5 - пуансоны; 6 - вакуумная камера; 7 - штоки; 8 - нагреватель; 9 - теплоизолирующие экраны; 10 - пирометр

Перед горячим прессованием с целью имитации процесса ЕС заготовки таблеток 1, предварительно обмазанные защитным материалом, помещали с зазорами вовнутрь графитовой пресс-формы 2, усиленной обоймой 3 из углеродного композиционного материала (УУКМ), заполняли свободное пространство сфероидизированным графитовым порошком 4 с размером частиц 330...400 мкм. Размещали внутри пресс-формы графитовые пуансоны 5 и вставляли пресс-форму в вакуумную камеру 6 установки горячего прессования. Усилие прессования передавалось через штоки 7 от гидропривода. В данных экспериментах нагрев осуществляли прямым пропусканием тока через графитовый нагреватель 8, экранированный от стенок вакуумной камеры теплоизолирующими экранами 9. Контроль температуры выполняли оптическим пирометром 10.

Процесс горячего прессования проводили по режиму: нагрев до температуры прессования со средней скоростью 16 °С/мин, выдержка при температуре горячего прессования в течение 20 мин под давлением 45 МПа, медленное охлаждение при снятом давлении. Температуру горячего прессования варьировали в зависимости от состава материала образцов. Для заготовок из композиций состава (1), (2), (3) температурный интервал горячего прессования

составлял 1900...2150 °С, а для композиции (4) – 1250...1650 °С.

В процессе исследований определяли плотность таблеток методом гидростатического взвешивания, изучали структуру поглощающих материалов методами оптической микроскопии, измеряли микротвердость на цифровом микротвердомере LM 700АТ, производили рентгенодифрактометрическую съемку образцов на дифрактометре ДРОН-1 на отражение с фокусировкой по Брегу-Брентано в излучении медного анода.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Таблетки В₄С-20,0 вес.% НfВ₂ и НfВ₂

В результате формирования в стальной пресс-форме смесей (1), (2), (3) и последующего спекания в течение 1 часа при температуре 1700 °С получали заготовки таблеток диаметром (8,5±0,05) мм, высотой 8,0...8,4 мм (рис.2,а). Отжиг приводил к уплотнению заготовок на 50...60%, в результате чего их плотность составляла 45...57% от теоретической. Рентгенодифрактометрический анализ заготовок всех составов свидетельствовал об образовании уже на стадии предварительного спекания диборида гафния.

Квазиизостатическое горячее прессование в графитовом порошке при давлении 45 МПа, температурах 1900 и 2000 °С в течение 20 мин не обеспечивало получение плотных таблеток. Увеличение температуры прессования при сохранении остальных параметров до 2100 °С и затем до 2150 °С позволило увеличить плотность таблеток, соответственно, до величины 0,88...0,92 и 0,96...0,98 от теоретической. Характерный вид таблеток после горячего прессования и очистки поверхности приведен на рис. 2, б.

Исследование таблеток поглощающих материалов, полученных из смеси (1), показало, что в результате квазиизостатического горячего прессования в течение 20 мин при температуре 2150 °С, давлении 45 МПа формируются таблетки с двухфазной структурой, состоящей из В₄С с параметрами: a=5,6Å, c=12,1Å (гексагональная решетка) и НfВ₂ с параметрами: a=3,15Å, c=3,45Å (гексагональная решетка). Таблетки представляли собой материал, близкий по составу к В₄С-20,0 вес.% НfВ₂. Содержание свободного углерода, бора и НfО₂ не превышало 1%. Плотность таблеток равнялась 2,86...2,91 г/см³.

Результаты металлографических исследований показали, что основной объем материала таблеток состоит из мелких зерен размером 1,5...2,5 мкм, представляющих собой матрицу, и светлых включений величиной от 2 до 10 мкм, вероятно, представляющих собой диборид гафния (рис. 3, а). Микротвердость материала матрицы находилась в интервале значений от 38,0 до 62,0 ГПа.

Квазиизостатическое горячее прессование заготовок из смесей (2) и (3) при давлении 45 МПа, температуре 2150 °С и времени выдержки 20 мин обеспечивало получение таблеток плотностью 10,7...10,9 г/см³, что составляет 0,96...0,98 от теоретической. Рентгенодифрактометрические иссле-

дования материала таблеток свидетельствовали о наличии двухфазной структуры. Основной фазой

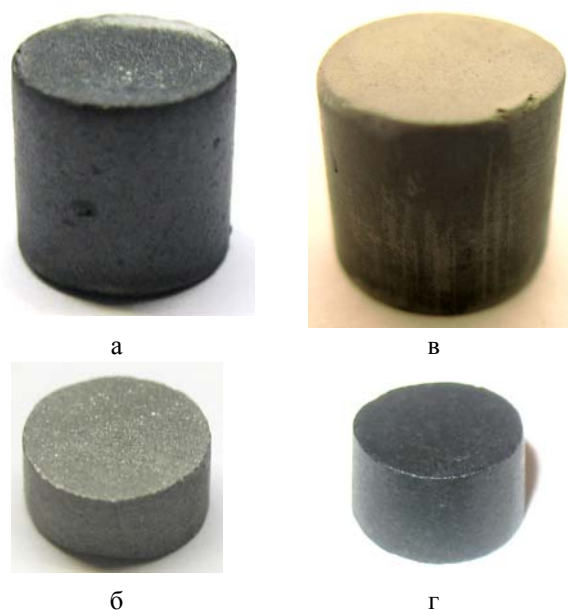


Рис. 2. Внешний вид таблеток из диборида гафния и титаната диспрозия: а, б - диборид гафния после предварительного спекания ($T=1700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{ ч}$) и горячего прессования ($T=2150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=45\text{ МПа}$, $\tau=20\text{ мин}$); в, г - титанат диспрозия после предварительного спекания ($T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=1\text{ ч}$) и горячего прессования ($T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=45\text{ МПа}$; $\tau=20\text{ мин}$)

Результаты исследования структуры образцов приведены на рис. 3, б, в. Рисунки подтверждают образование в полученных таблетках двухфазной структуры независимо от состава исходных смесей (в смеси (2) бор присутствовал в виде карбида бора, а в смеси (3) - в виде аморфного бора). Значения микротвердости более светлой фазы, являющейся основной и представляющей собой диборид гафния, на обеих партиях образцов составляли 23,0...27,7 ГПа. Микротвердость коричневой фазы (см. рис. 3, б, в), вероятно, являющейся B_4C , имела более высокие значения на образцах, изготовленных из порошковой смеси (2), и равнялась 39,7...40,3 ГПа. Микротвердость этой фазы на образцах, изготовленных из смеси (3), составляла 28,9...33,2 ГПа.

2.2. Таблетки титаната диспрозия

Формование порошковой смеси (4) и последующее спекание в течение 1 часа при температуре $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивали получение заготовок таблеток диаметром $(9,15 \pm 0,05)\text{ мм}$, высотой $8,0...8,7\text{ мм}$ (см. рис. 2, в). Их расчетная плотность равнялась $3,4...3,5\text{ г/см}^3$. Предварительный отжиг на указанном выше режиме не приводил к увеличению плотности материала заготовок, но улучшал их устойчивость к разрушению при последующих технологических операциях. В результате рентгенодифрактометрического анализа не удалось установить образование других фаз, кроме Dy_2O_3 и TiO_2 .

Исследования таблеток титаната диспрозия после горячего прессования в графитовом порошке в

являлся диборид гафния. В небольшом количестве присутствовал карбид бора.

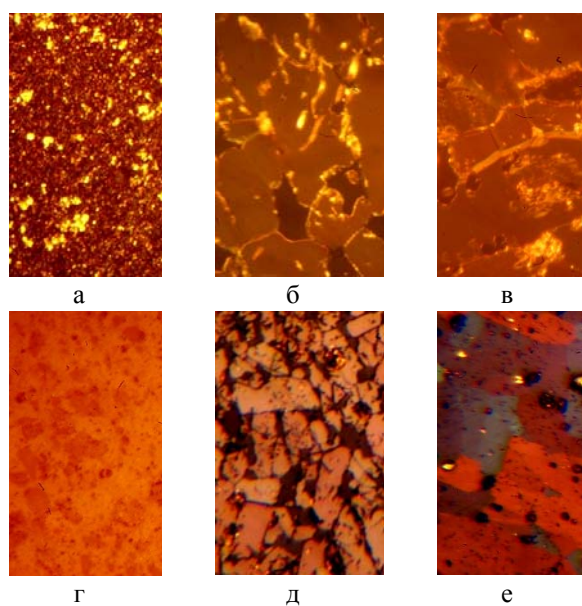


Рис. 3. Структура таблеток поглощающих материалов: а - $\text{B}_4\text{C}-20,0\text{ вес.}\% \text{ HfB}_2$ (смесь (1)), ув. 100; б - HfB_2 (смесь (2)), ув. 300; в - HfB_2 (смесь (3)), ув. 300; г - Dy_2TiO_5 и $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T=1250\text{ }^{\circ}\text{C}$), ув. 100; д - Dy_2TiO_5 и $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($T=1450\text{ }^{\circ}\text{C}$), ув. 100; е - Dy_2TiO_5 ($T=1650\text{ }^{\circ}\text{C}$), ув. 100

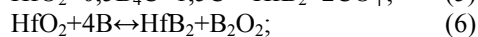
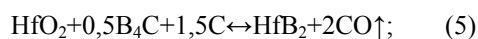
течение 20 мин при давлении 45 МПа в температурном интервале $1250...1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ показали следующее. Прессование при температурах 1450 и $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ обеспечивало получение таблеток плотностью $7,0...7,2\text{ г/см}^3$, что составляло более чем 0,97 от теоретической (см. рис. 2, г). Уменьшение температуры горячего прессования до $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (при неизменном давлении и времени выдержки) приводило к снижению плотности образцов до $6,5...6,9\text{ г/см}^3$. После прессования при $1650\text{ }^{\circ}\text{C}$ формировалась крупнозернистая структура с размером зерен от $20...30$ до $100...300\text{ мкм}$ (см. рис. 3, е), основу которой составляла фаза Dy_2TiO_5 с гексагональной решеткой. Микротвердость материала образцов равнялась $10,8...15,7\text{ ГПа}$. В результате прессования при 1450 и $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ формировалась двухфазная структура, состоящая из Dy_2TiO_5 и $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, величина зерна равнялась соответственно $7...100$ и $5...30\text{ мкм}$ (см. рис. 3, г, д). С понижением температуры прессования наблюдалось уменьшение значений микротвердости. На образцах, полученных при температуре $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$, она равнялась $10,8...13,9\text{ ГПа}$, а на образцах, полученных при температуре $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, составляла $7,0...11,1\text{ ГПа}$.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Использование методов горячего прессования обеспечивает получение изделий с высокой плотностью и физико-механическими свойствами. Одним из наиболее производительных из них является метод квазиизостатического прессования изделий в

упругосжимаемой среде (ЕС) [4,5]. Проведенные исследования показали возможность использования данного метода в схеме изготовления таблеток поглощающих материалов.

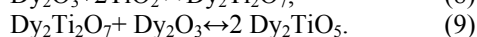
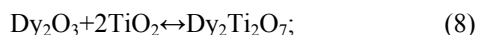
Получение высокоплотных таблеток из порошковых смесей (1)-(3) обеспечивалось при квазиизостатическом прессовании в графитовом порошке при давлении 45 МПа, температуре ≥ 2150 °С и времени выдержки 20 мин. Уже на стадии предварительного спекания при температуре 1700 °С происходило образование диборида гафния по реакциям [6]:



и уплотнение таблеток на 50...60%.

Плотность таблеток поглощающих материалов $\text{B}_4\text{C}-20,0$ вес.% HfB_2 и HfB_2 составляла 0,96...0,98 от теоретической. Сравнение полученных значений микротвердости с данными по карбиду бора и дибориду гафния [3,7] показало, что микротвердость материала таблеток состава $\text{B}_4\text{C}-20,0$ вес.% HfB_2 выше в 1,3-1,8 раза по сравнению с чистым карбидом бора. Несколько более высокие значения микротвердости характерны и для таблеток, изготовленных из смесей (2) и (3). Повышенные значения микротвердости обусловлены образованием гетерофазной структуры, состоящей из карбида бора и диборида гафния. Согласно данным, приведенным в работах [8-10], материалы с гетерофазной структурой типа $\text{B}_4\text{C}-\text{HfB}_2$ имеют кроме высокой микротвердости также более высокие значения прочности при изгибе и трещиностойкости по сравнению с B_4C . По мнению авторов работы [11], это обусловлено действием одного или одновременно нескольких механизмов, таких как отклонение траектории распространения трещины от прямолинейности, микрорастрескивание вокруг частиц второй фазы, ветвление трещины.

Квазиизостатическое прессование заготовок из смеси (4) в интервале температур 1450...1650 °С обеспечивало получение таблеток титаната диспрозия плотностью не менее чем 0,97 от теоретической. После прессования при температуре 1650 °С формировалась фаза Dy_2TiO_5 , а после прессования при температуре 1450 °С - фазы Dy_2TiO_5 и $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Согласно данным, приведенным в работах [12,13], образование данных фаз, вероятно, происходит по реакциям:



Характерным для таблеток титаната диспрозия являлось то, что они имели более высокие значения микротвердости по сравнению с таблетками, полученными спеканием [14].

Таким образом, можно заключить, что метод квазиизостатического прессования в упругосжимаемой среде (например, на основе графита) обеспечивает получение таблеток поглощающих материалов

необходимого качества и является перспективным для дальнейшей разработки.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования метода квазиизостатического горячего прессования в упругосжимаемой среде для изготовления таблеток из перспективных поглощающих материалов.

2. Определены режимы горячего прессования в графитовом порошке, обеспечивающие получение высокоплотных таблеток поглощающих материалов: $\text{B}_4\text{C}-20,0$ вес.% HfB_2 , HfB_2 , титаната диспрозия.

3. Исследована структура и фазовый состав таблеток поглощающих материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Д. Рисованый, Е.Е. Варлашова, С.Р. Фридман. Поглощающие материалы и органы регулирования реакторов ВВЭР-1000 и РWR. *Состояние, проблемы и пути их решения*: Обзор. Димитровград: ГНЦ РФ НИИАР, 1998, 54 с.

2. В.В. Рождественский, В.Ю. Кузнецов, А.Н. Макаров. Отечественные поглощающие материалы органов регулирования ядерных реакторов (состояние, перспектива) // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Материаловедение и новые материалы»*. 2006, в. 2 (67), с. 315-320.

3. В.Д. Рисованый, А.В. Захаров, Е.П. Клочков, Т.М. Гусева. *Бор в ядерной технике*. Димитровград: ФГУП ГНЦ РФ НИИАР, 2003, 345 с.

4. G. Prokofiev, T. Wiencek, B. Merkle, E. Carney. Monolithic fuel plates diffusion bonded by Electroconsolidation® process technology // *International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, November 7 – 10, 2005 Boston, USA*.

5. Пат. № 24730 від 10.07.2007, МПК: C04B 35/563; C04B 35/622; C04B 35/645; G21C7/06. *Способ виготовлення виробів із порошку карбиду бора* / М.М. Белаш, С.Ю. Саєнко, О.Є. Сурков, М.В. Савоськін // Бюл. № 10.

6. Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. *Тугоплавкие соединения*: Справочник. М.: «Металлургия», 1976, 556 с.

7. П.С. Кислый, М.А. Кузенкова, Н.И. Боднарчук, Б.Л. Грабчук. *Карбид бора*. Киев: «Наукова думка», 1988, 215 с.

8. М.С. Ковальченко, Ю.Г. Ткаченко, В.В. Ковальчук, Д.З. Юрченко, С.В. Сатанин, А.И. Харламов. Структура и свойства горячепрессованной керамики на основе карбида бора // *Порошковая металлургия*. 1990, № 7, с. 16-20.

9. Г.Н. Макаренко, В.Б. Федорус, С.П. Гордиенко, В.М. Верещак, Э.В. Марек, К.Ф. Чернышева. Взаимодействие карбида бора с оксидами металлов IV периода // *Порошковая металлургия*. 1995, № 9/10, с. 8-11.

10. О.Н. Григорьев, В.В. Ковальчук, О.И. Запорожец, Н.Д. Бега, Б.А. Галанов, Э.В. Прилуцкий, В.А. Котенко, Т.Н. Кутрань, Н.А. Дордиенко. Получение и физико-механические свойства композитов $\text{B}_4\text{C}-\text{VB}_2$ // *Порошковая металлургия*. 2006, № 1/2, с. 59-72.

11. О.Н. Григорьев, В.В. Ковальчук, В.В. Заметайло, Р.Г. Тимченко, Д.А. Котляр, В.П. Ярошенко. Структура, физико-механические свойства и особенности разрушения горячепрессованной керамики на основе карбида бора // *Порошковая металлургия*. 1990, № 7, с. 38-43.

12. V.D. Risovany, A.V. Zakharov, E.M. Muraleva, V.M. Kosenkov, R.N. Latypov. Dysprozium hafnate as absorbing material for control rods // *Journal of Nuclear Materials*. 2006, v. 355, p. 163-170.

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

14. В.Д. Рисованный, Е.П. Клочков, А.В. Захаров, В.В. Светухин. *Поглощающие материалы для атомных реакторов: Учебно-методический комплекс*. Ульяновск: УлГУ, 2006, 113 с.

Статья поступила в редакцию 10.09.2008 г.

ОДЕРЖАННЯ ТАБЛЕТОК ПОГЛИНАЮЧИХ МАТЕРІАЛІВ КВАЗІІЗОСТАТИЧНИМ ПРЕСУВАННЯМ У ГРАФІТОВОМУ ПОРОШКОВІ

***В.С. Красноруцький, С.Ю. Саєнко, М.М. Бєлаш, О.Є. Сурков, І.О. Чернов,
Р.В. Матющенко, Н.Д. Рибальченко, Ф.В. Бєлкін***

Приведено результати досліджень впливу режимів квазіізостатичного гарячого пресування у середовищі, що пружно стискається, на властивості таблеток перспективних поглинаючих матеріалів: B_4C -20,0 ваг. % HfB_2 , HfB_2 і титанату диспрозю. Визначено режими гарячого пресування, що забезпечують одержання таблеток з високою щільністю та хорошими фізико-механічними властивостями. Представлено результати досліджень структури та фазового складу одержаних поглинаючих матеріалів.

PRODUCTION OF ABSORBER MATERIAL PELLETS BY QUASI-ISOSTATIC PRESSING IN GRAPHITE POWDER

***V.S. Krasnorutskyy, S.Yu. Sayenko, N.N. Belash, A.Ye. Surkov, I.A. Chernov,
R.V. Matyushchenko, N.D. Rybalchenko, F.V. Belkin***

There are presented the results of investigations into the effect of quasi-isostatic hot pressing conditions in elastically compressible medium on the properties of pellets made of advanced absorber materials, such as: B_4C -20,0 wt% HfB_2 , HfB_2 , and dysprosium titanate. The hot pressing conditions that ensure producing high-density pellets with good physical-mechanical properties have been determined. The results of investigation of structure and phase composition are presented.