

**Национальный исследовательский ядерный университет
МИФИ**

**РАЗРАБОТКИ
УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-)
МАТЕРИАЛОВ И
НАНОТЕХНОЛОГИЙ В АТОМНОЙ
ОТРАСЛИ**

В.Ф. Петрунин

тел. (495) 324-06-30

E-mail: VFPetrinin@mephi.ru

СОДЕРЖАНИЕ

- 1. Введение**
- 2. Результаты фундаментальных исследований**
- 3. Способы получения, ультрадисперсных (нано-) материалов**
- 4. Разработки нанотехнологий и нано-продукции**
- 5. Резюме**

Введение

(историческая справка)

На предприятиях и организациях атомно-энергетической промышленности в 50-е годы при создании диффузионных технологий изотопного обогащения урана были впервые синтезированы наноразмерные металлические порошки. Их производство (УЭХК, г. Новоуральск) и успешное применение было отмечено в 1958 г. Ленинской премией (И.К. Кикоин, И.Д. Морохов, В.Н. Лаповок и др.).

В 70-е годы в отрасли начаты открытые исследования: созданы 2 отраслевые лаборатории (в НПО «Красная Звезда» и в МИФИ), при АН СССР сформирован координационный совет (И.Д. Морохов, Л.И. Трусков, В.Ф. Петрунин).

С 1996 г. по 2006 г. работы по ультрадисперсным (нано-) материалам велись в рамках отраслевых научно-технических программ (Л.Д. Рябев, И.М. Каменских, В.Ф. Петрунин), включающих фундаментальные исследования, разработку способов получения ультрадисперсных порошков и других наноматериалов, разработку методик аттестации, а также их использования для улучшения характеристик материалов и совершенствования технологий атомной энергетики и других отраслей.

В 2009 г. создано Нанотехнологическое общество России (С.В. Кушнарв) две секции которого тематически близки атомной энергетике.

РЕЗУЛЬТАТЫ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ОСНОВНЫЕ ПРИЧИНЫ ОСОБЕННОСТЕЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО (НАНО-) СОСТОЯНИЯ

- Ограничение законов классической физики из-за малого (≤ 100 нм) геометрического размера нано- частиц L , соизмеримого с одной или несколькими фундаментальными величинами конденсированного вещества Φ .

$$L \leq \Phi$$

- Рост удельной поверхности S и доли поверхностной энергии F_s до значений, сравнимых с объемной энергией F_v .

$$F_v \sim F_s$$

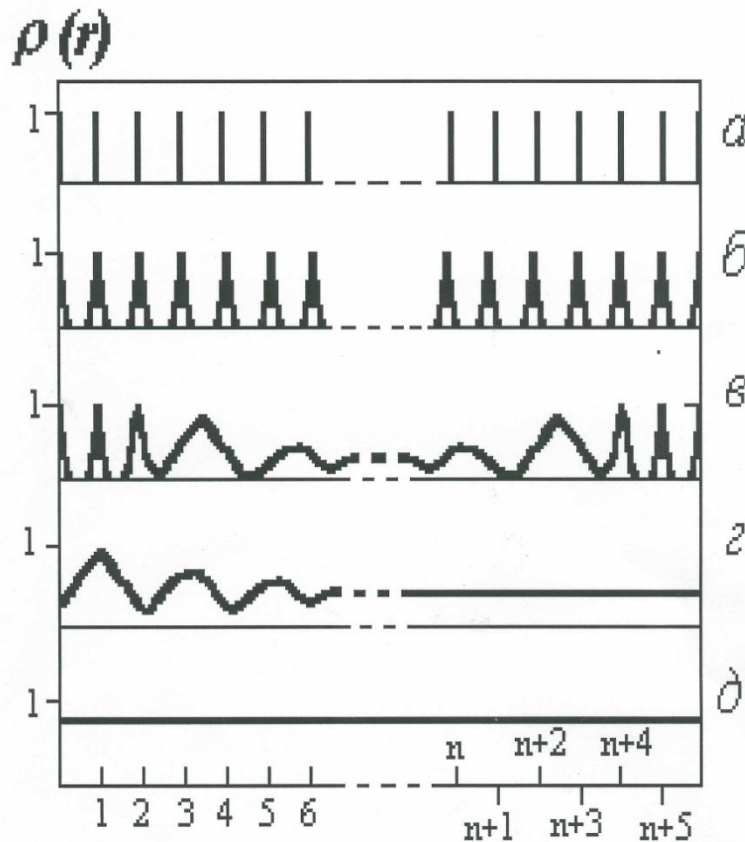
- Экстремальные условия синтеза, способствующие неравновесному (метастабильному) состоянию.

ОБНАРУЖЕННЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ УДС

- **Изменение периода решетки –d.**
- **Увеличение среднеквадратичных смещений атомов: динамических и статических.**
- **Микроискажения – неоднородная деформация.**
- **В тв. растворах – концентрационная неоднородность распределения примеси по радиусу частицы.**
- **В двух- (много-) фазных УДС – фазовая неоднородность. Разупорядочение (аморфизация) с уменьшением размера частиц – увеличением доли поверхности.**
- **Неоднородность функции атомного распределения – критерий промежуточного характера УДС.**

-
- *В.Ф. Петрунин – ЖВХО им.Менделеева, 1991, т.36, №2, с.146-150.*

ФУНКЦИЯ АТОМНОЙ ПЛОТНОСТИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ С РАЗЛИЧНЫМ СОВЕРШЕНСТВОМ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ



- a – идеальный кристалл
- $б$ – реальный (частично разупорядоченный) поликристалл
- $в$ – ультрадисперсный (нано-) материал
- $г$ – аморфный (частично упорядоченный) материал
- $д$ – идеально аморфное (полностью разупорядоченное) вещество

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Механические: Увеличение твердости (из-за отсутствия протяженных дефектов) в сочетании с высокой пластичностью (благодаря развитой сетке границ). Увеличение предела текучести, уменьшение порога хладно-ломкости.

Электрические: Полупроводниковый характер проводимости наночастиц металлов (из-за ограниченного числа свободных электронов). Изменение температуры Кюри высоко-температурных сверхпроводников с уменьшением размера частиц.

Магнитные: Зависимость от размера частиц (максимум при монодоменности) суперпарамагнетизм (при размере частиц менее 1 домена), гигантское магнетосопротивление, магнитные жидкости, пасты и полимеры (с добавкой УДП).

Термические: Уменьшение температуры Дебая, плавления, фазовых переходов, спекания на 15 – 20 % (из-за изменения спектра фононов) при увеличении теплоемкости.

Оптические: Изменение электромагнитных спектров излучения и поглощения. Увеличенное рассеяние, реализация «черного тела».

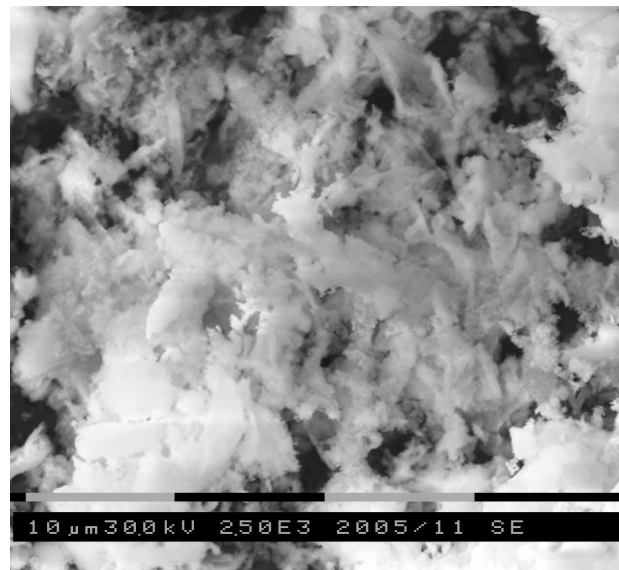
Химические: Увеличение растворимости (до 20 - 25 %) в кислотах, понижение температуры реакций, отсутствие «индукционного» периода.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГК «РОСАТОМ»

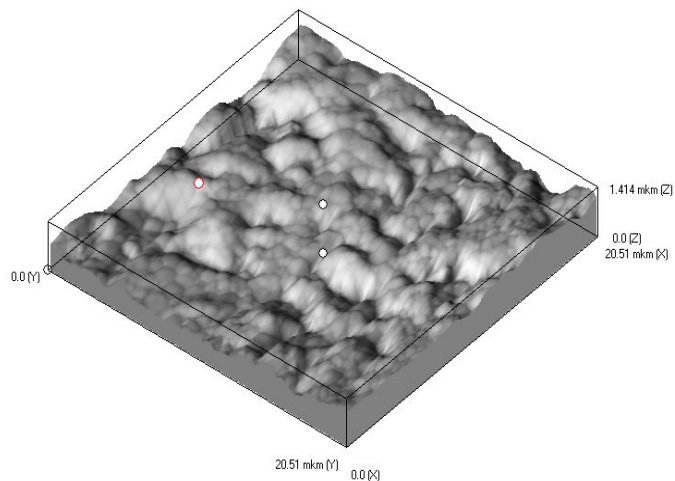
- 1. Химический способ получения нано-кристаллических оксидных порошков (МИФИ)**
- 2. Электрохимический способ получения нанопорошков (Уральский Электрохимкомбинат)**
- 3. Способ получения нанокристаллических порошков металлов из их гидридов (ВНИИНМ им. ак. А.А. Бочвара)**
- 4. Плазмохимический способ получения нанокристаллических порошков (Сибирский химический комбинат)**
- 5. Лазерно-плазменный синтез алмазных пленок (в ГНЦ РФ ТРИНИТИ совместно с ЦЕНИ ИОФ РАН)**
- 6. Детонационный способ получения наноалмазов (комбинат Электрохимприбор)**
- 7. Жидкометаллическая технология получения наноматериалов (ГНЦ РФ – ФЭИ и ОЦНТ г. Обнинск)**
- 8. АДУ – технология получения нанопорошков UO_{2+x} (ОАО ВНИИХТ)**
- 9. Установки для получения нанокластеров и приготовления наноструктурированных поверхностей**
- 10. Многожильные электро- и сврх-проводящие кабели (ОАО ВНИИНМ)**

НАНОКЕРАМИКА ZrO_2

ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ (МИФИ)



ПРЕССОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ



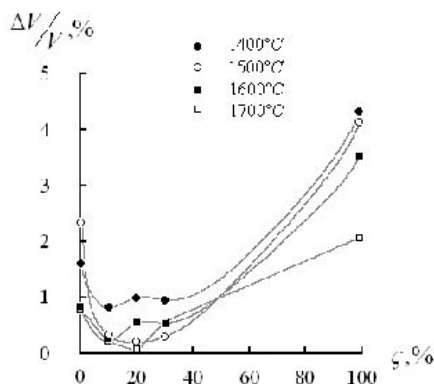
Способ прессования	ОКР, нм	Плотность, г/см ³	$\langle H_v \rangle$, ГПа
Магнитно-импульсный	32	5,09 (89%)	9,3
Ультразвуковое пресс.	27	4,73(77,6%)	9,0
Горячее прессование	100	6,1 (100%)	10,0

НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

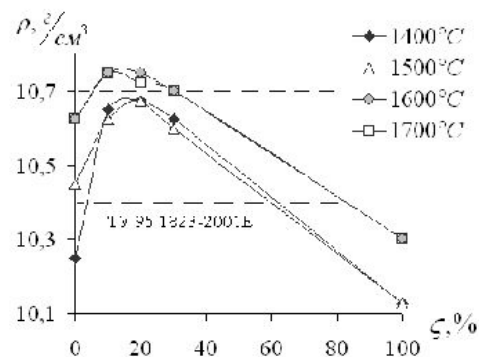
Проект	Процесс
Тепловые реакторы	Топливо для тепловых реакторов, модифицированное нанодобавками
	Наноструктурные Zr сплавы с повышенной коррозионной стойкостью
	Нанопористые мембранные материалы, фильтры
	Сенсоры и элементы систем управления и безопасности
Быстрые реакторы	Топливо для быстрых реакторов, модифицированное нанодобавками
	Конструкционные материалы для быстрых реакторов, ДУО стали
	Коррозионностойкие в расплавах металлов материалы
	Сенсоры и системы управления и безопасности
Термоядерные реакторы	НТСП Сверхпроводники для работы в полях 15-16 Тл
	ВТСП сверхпроводники для токовводов
	Радиационностойкие и жаропрочные V-Ti-Cr сплавы
	Высокопористые Be материалы

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ (НАНО-) ПОРОШКОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК

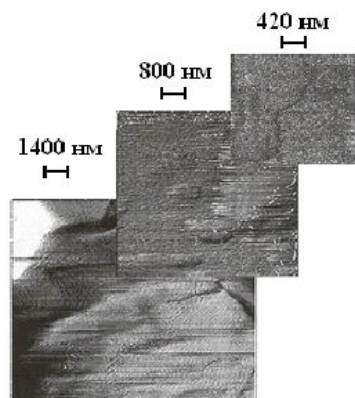
T, °C	t, час	% УД фракции	Плотность, г/см ³	Размер зерна, мкм	Содержание мелких пор, %
1400	4	0	10.2-10.3	11	1.6
		10	10.5-10.7	10	0.73
		20	10.65-10.7	10	1.1
		30	10.6-10.65	11	1.1
		100	10.1-10.15	14	4.8
1500	3	0	10.4-10.5	11	2.4
		10	10.55-10.7	14	0.38
		20	10.65-10.7	14	0.1
		30	10.55-10.65	19	0.25
		100	10.1-10.15	17	2.9
1600	2	0	10.6-10.65	26	0.86
		10	10.7-10.8	24	0.36
		20	10.7-10.8	19	0.52
		30	10.65-10.75	23	0.89
		100	10.25-10.35	25	3.6
1700	2	0	10.6-10.65	29	0.8
		10	10.7-10.8	21	0.33
		20	10.65-10.8	26	0.75
		30	10.65-10.75	24	0.67
		100	10.25-10.35	33	2.9



Зависимость максимального уменьшения объема топливных таблеток от содержания УДП.



Плотности топливных таблеток в зависимости от добавки УДП.



ААСМ-измерения

Показана (МИФИ, ВНИИХТ) возможность снижения температуры спекания топливных таблеток диоксида урана с добавками УДП в количестве 10-30 % на 200 с сохранением требований ТУ к значениям их плотности и размера зерна, с минимальным содержанием мелких пор и существенным увеличением пластичности или при стандартной температуре спекания - улучшение микроструктуры топливных таблеток. Патент 2186431 РФ «Способ изготовления керамических топливных таблеток ядерных реакторов» / МИФИ, ОАО «ТВЭЛ».

НЕЙТРОНОПОГЛОЩАЮЩАЯ НАНОКЕРАМИКА ДЛЯ ПЭЛ СУЗ АЭС

Необходимость увеличения ресурса работы реакторов новых АЭС стимулирует поиск новых эффективных нейтронопоглощающих веществ.

Основные требования: 1) высокая эффективность поглощения нейтронов в процессе эксплуатации; 2) высокая радиационная стойкость, прежде всего размерная и структурная; 3) совместимость с конструкционными материалами до температур 800 °С ; 4) коррозионная стойкость в теплоносителе; 5) Обеспечение длительного ресурса для ядерных реакторов: на тепловых нейтронах – не менее 25 лет; на быстрых нейтронах – 800 – 1000 эфф. сут.;

Разработан способ получения нанокристаллических порошков и компактных материалов соединений группы: $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MeO}_2$ (Ln -Y, Gd, Dy; Me – Ti, Zr, Hf);

Порошок

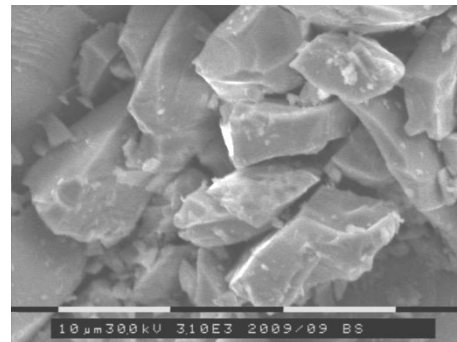
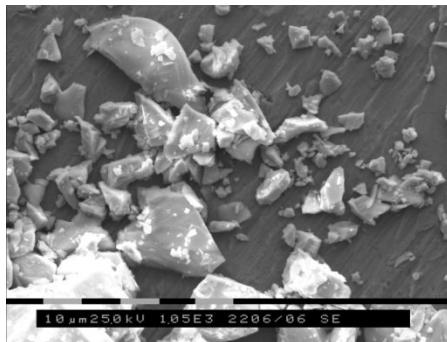
Керамика



$\rho_{\text{нас.}} = 2,76 \text{ г/см}^3$;

ОКР = 54 нм

Уд. пов. (БЭТ): $0,15 \text{ м}^2/\text{г}$



$\rho_{\text{пикн.}} = 6,96 \text{ г/см}^3$;

ОКР = 100 – 120 нм

Прочность на изгиб:

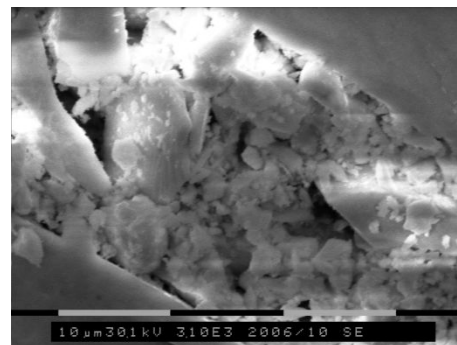
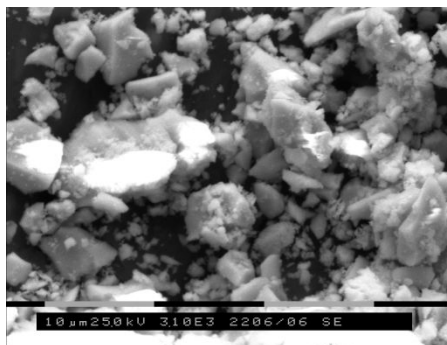
15,3 МПа



$\rho_{\text{нас.}} = 3,52 \text{ г/см}^3$;

ОКР = 5 ± 1 нм

Уд. пов. (БЭТ): $0,57 \text{ м}^2/\text{г}$



$\rho_{\text{пикн.}} = 7,44 \text{ г/см}^3$;

ОКР = 30 нм

Прочность на изгиб:

34,5 МПа

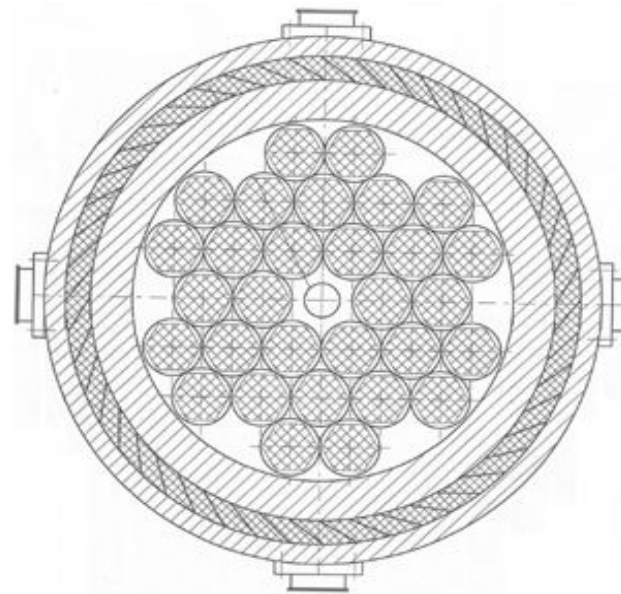
1. Петрунин В.Ф., Попов В.В., Коровин С.А. Сб. науч. труд. VII Всерос. конф. «Физикохимия УДС», М.: МИФИ, 2005, с. 98 – 101.
2. Петрунин В.Ф., Попов В.В., Коровин С.А. Сб. науч. труд. «Научная сессия МИФИ-2007», М.: МИФИ, 2007, с. 185 – 187.

РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

Наполнители из УДП разных металлов или их соединений, вводимые (МИФИ, НИКИМТ, Электрохимприбор) в твердые, эластичные или жидкие матрицы обеспечивают:

- **Повышение коэффициента ослабления рентгеновского излучения с энергией 60 и 660 кэВ на 40÷60%.**
- **Уменьшение в 1,5-2 раза толщины или массы применяемых материалов, снижение себестоимости изделий.**
- **Повышение эффективности защиты персонала медицинских, ядерно-энергетических, рентгеновских и других установок.**

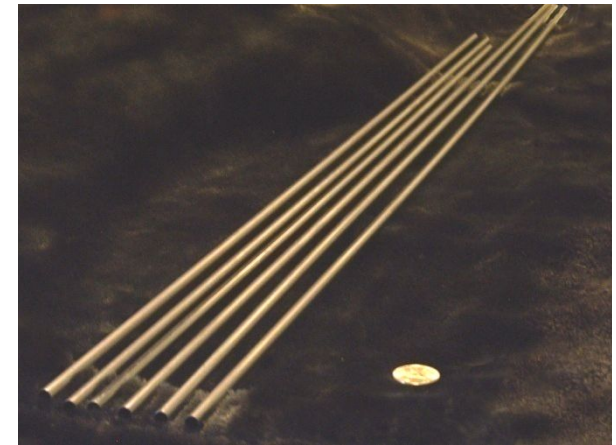
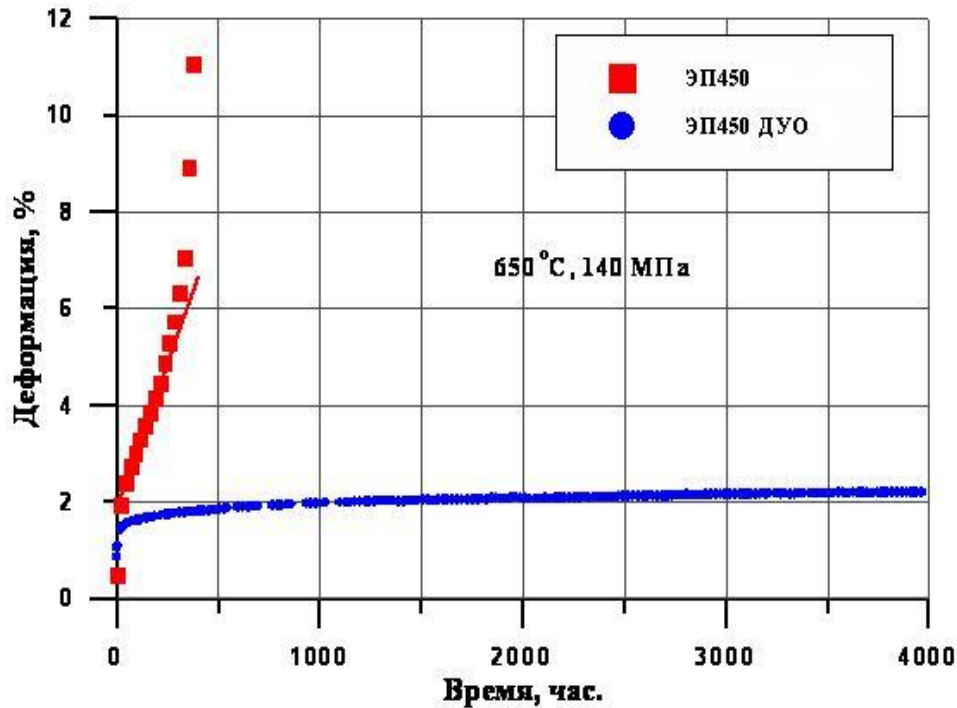
Боро-содержащий нано-композит для Транспортно-Упаковочных Контейнеров (ТУК)



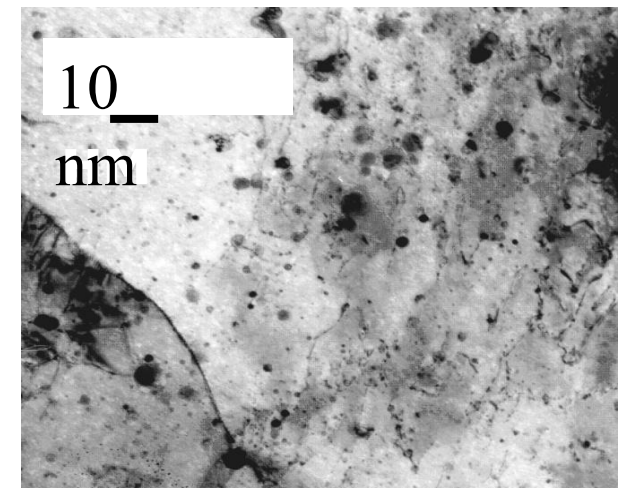
Разработан (НИКИМТ, МИФИ и РФЯЦ ВНИИТФ) новый композит *Al-нанобор*, позволяющий корпус пенала сделать нейтронопоглощающим и увеличить загрузку каждого ТУКа на 10-30%, в зависимости от их типа.

РАДИАЦИОННО-СТОЙКИЕ КОНСТРУКЦИОННЫЕ ДУО-СТАЛИ

Кривые термической ползучести в образцах
матричной стали и ДУО стали



Образцы ДУО стали



Микроструктура ДУО стали

Выпущены опытные партии труб из ДУО стали

Начало промышленного производства – 2011 год – 1500 м/год

НАНО-ФИЛЬТР для очистки жидких радиоактивных отходов (ГНЦ ФЭИ)

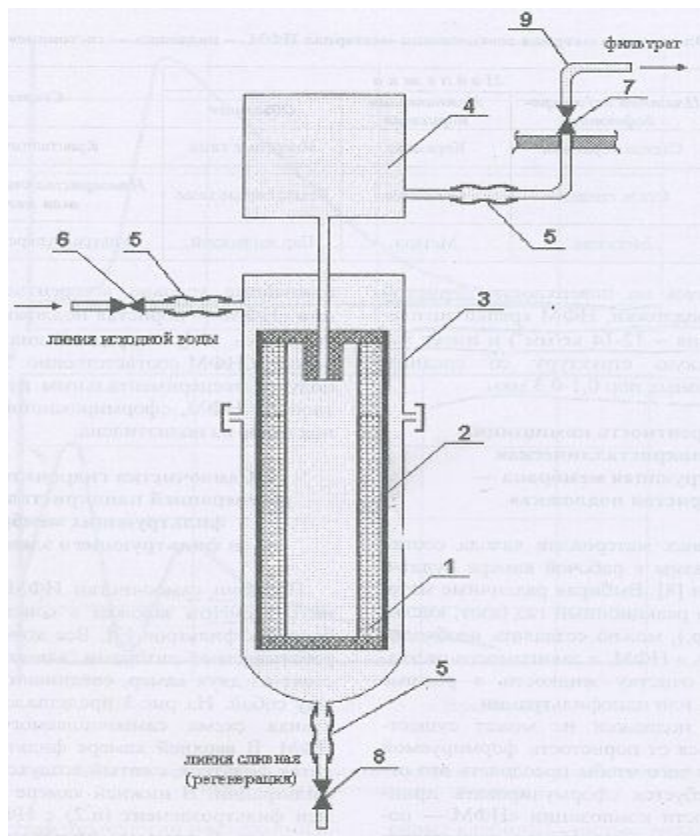


Схема самоочищающегося фильтра с нано-мембраной:
1- подложка из пористого полиэтилена; 2- фильтрующего покрытие с нанокристаллической структурой; 3- корпус фильтра; 4- аккумулятор воды; 5- гибкий шланг; 6,7, и 8- вентили; 9- патрубок

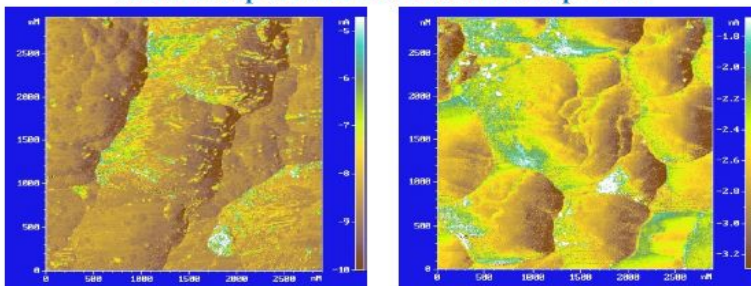
Материалом НФМ могут быть различные керамики (оксиды, нитриды, карбиды), чистые металлы (*Ti, Zr, Cr, Al*), сплавы и др., а также Si,C.

На поверхности пористой органической подложки, НФМ крепко сцеплена с ней (адгезия $\sim 12-14$ кг/мм²) и имеет нанокристаллическую структуру со средним диаметром сквозных пор 0,1-0,3 мкм

Скорость фильтрации семикартриджного мембранного фильтра не меньше 0,7 м³/ч ЖРО с общей активностью радионуклидов по ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr до 10⁹ Бк/л

ЗАЩИТНЫЕ ПЛАСТИНЫ ИЗ НАНОКЕРАМИКИ С ВЫСОКОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ ДЛЯ ЦЕНТРИФУГ

АСМ изображения изломов нанокерамик

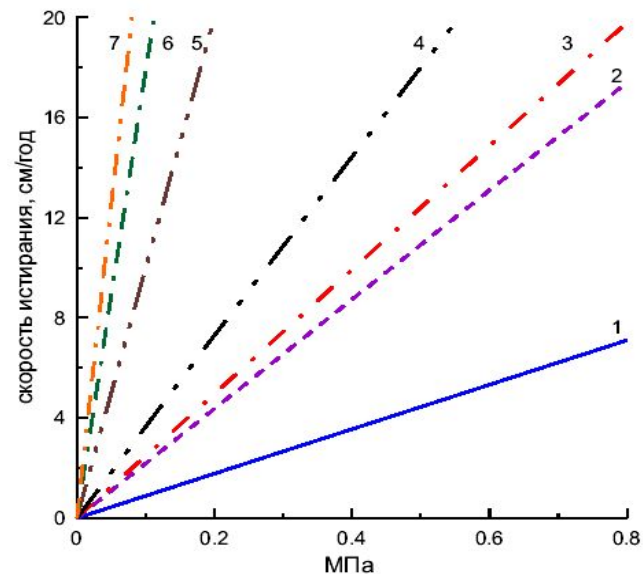


Спекание при 1450°C, 6 мин

Спекание при 1450°C, 30 мин

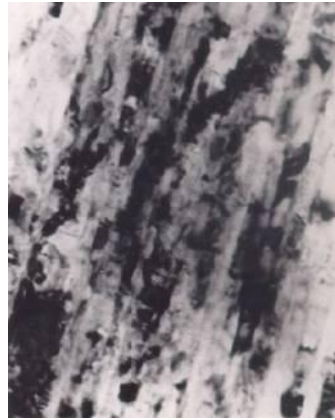
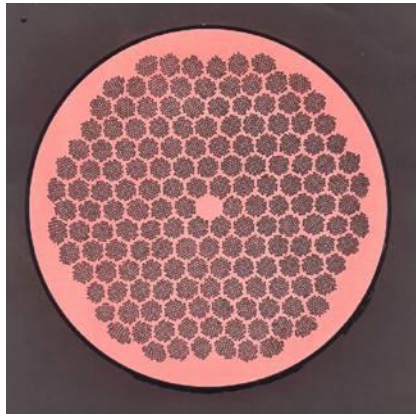


Внешний вид защитных пластин



Сравнение скоростей истирания разных материалов на центрифуге Н-250 по осадку фильтроперлита в зависимости от напряжения сдвига осадка: 1 - керамика АМ1-1 ($c_s = 6$ мин); 2 - керамика 22ХС; 3 - керамика Al_2O_3 ("ОНТП Технология", Обнинск); 4 - керамика Al_2O_3 -КВП (АО Богдановичский керамический завод); 5 - стеллит ЦН1; 6 - 12Х18Н10Т; 7 - титан ВТ-1-0.

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕРМОЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ



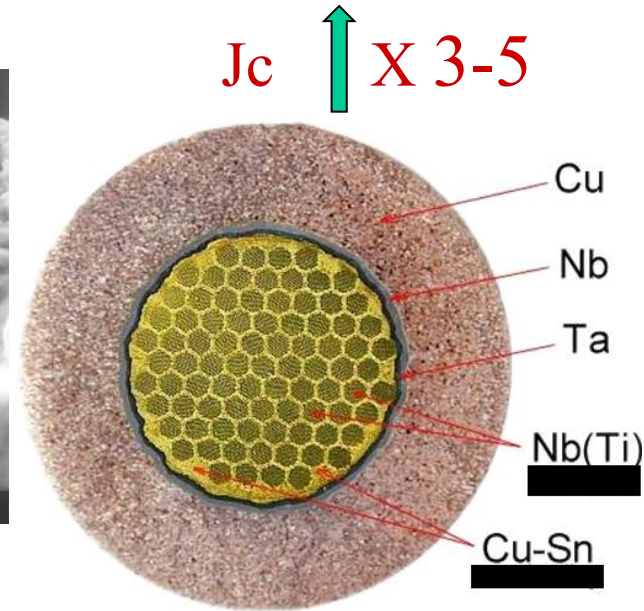
Nb-Ti сверхпроводник

Число волокон 5 000, Размер волокон – 6 мкм,
размер выделений титана в волокнах 10-50 нм.



Nb₃Sn сверхпроводник для ИТЭР

Число волокон – 10 000, размер волокон 2μm
Максимальный комплекс свойств достигается при
размере зерен 20-30 нм

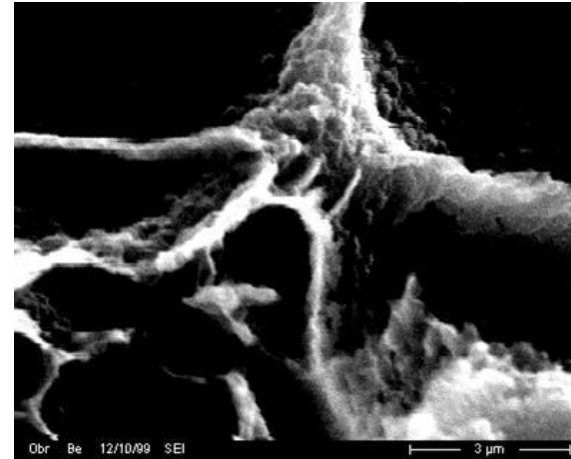
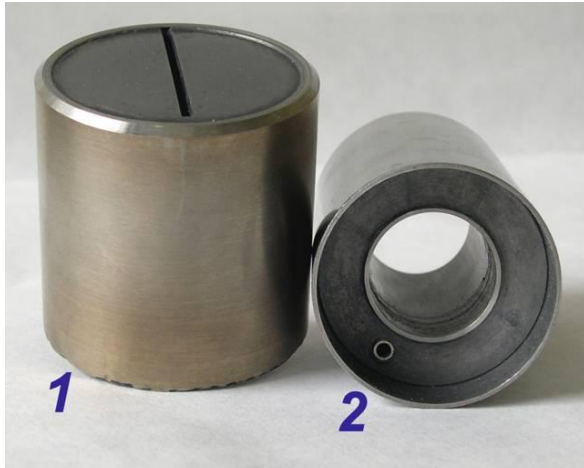


Перспективны разработки НТСП проводов (для реакторов термоядерного синтеза) с повышенной механической прочностью путем наноструктурирования стабилизирующего материала, а также с оптимизированными токовыми свойствами

Начато промышленное производство – 2009 год

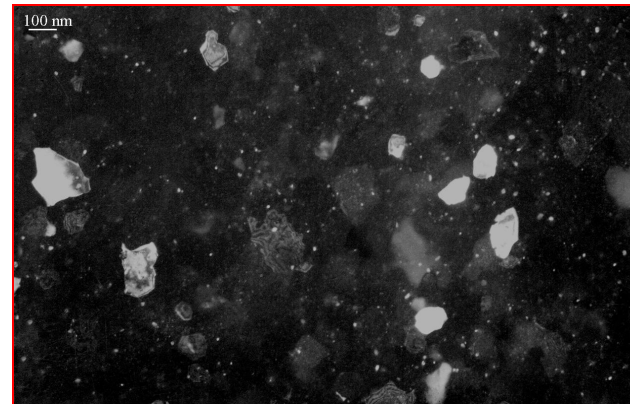
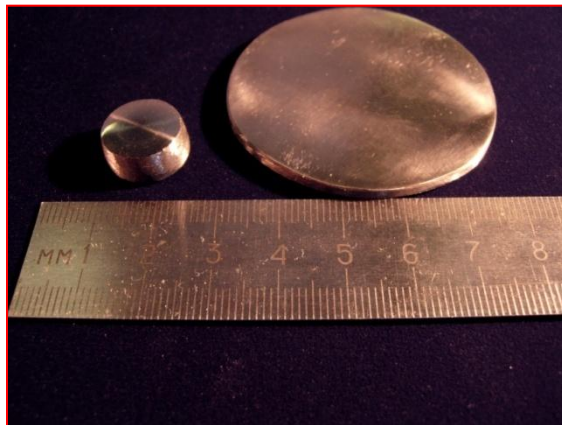
НАНОБЕРИЛЛИЙ

Нанокаркасные материалы для термоядерной энергетики



СЭМ

Вакуумплотная фольга (20 мкм) для рентгеновских окон



ТЭМ

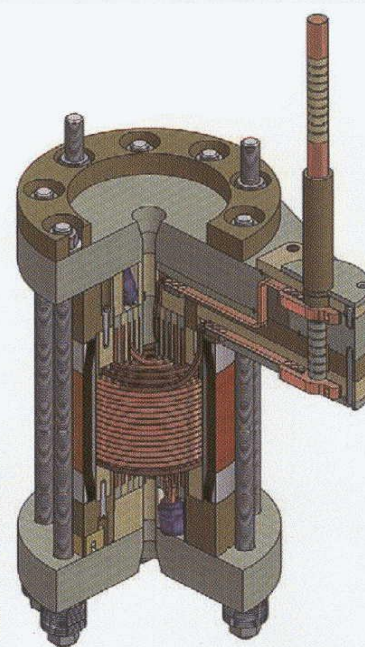
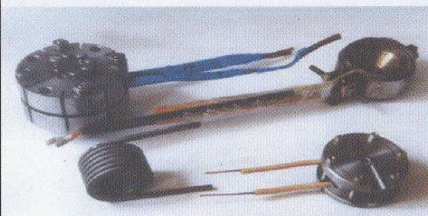
НОВЫЙ КЛАСС НАНОСТРУКТУРНЫХ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИХ Cu-Nb ПРОВОДОВ С АНАМАЛЬНО ВЫСОКИМИ ПРОЧНОСТЬЮ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ

Длинномерные технические высокопрочные высокоэлектропроводные Cu-Nb провода круглого и прямоугольного поперечных сечений: от 0,05 мм до (4 мм x 6 мм) с сочетанием прочностных и электропроводящих свойств:

от уровня прочности 800-900 МПа при электропроводности на уровне 80-85% IACS

до уровня прочности стали 1100-1500 МПа при электропроводности на уровне 55-75% IACS

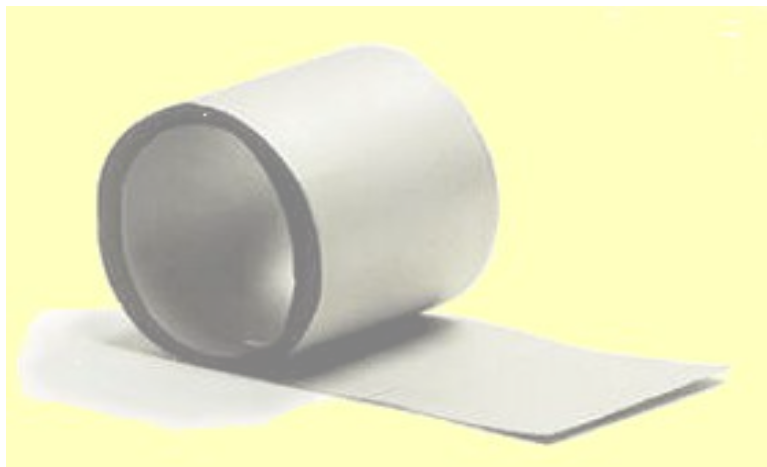
(IACS - Международный Стандарт Отожжённой Меди, где 100% IACS = 1,7241 мкОм*см)



Области применения

- ~ микропровода - в устройствах резонансной передачи электроэнергии
- ~ индукторы - для магнитоимпульсных штамповки и сварки
- ~ фольга - в электронике для гибких печатных плат и проводов
- ~ крупные магнитные системы на 50 - 100 Тл

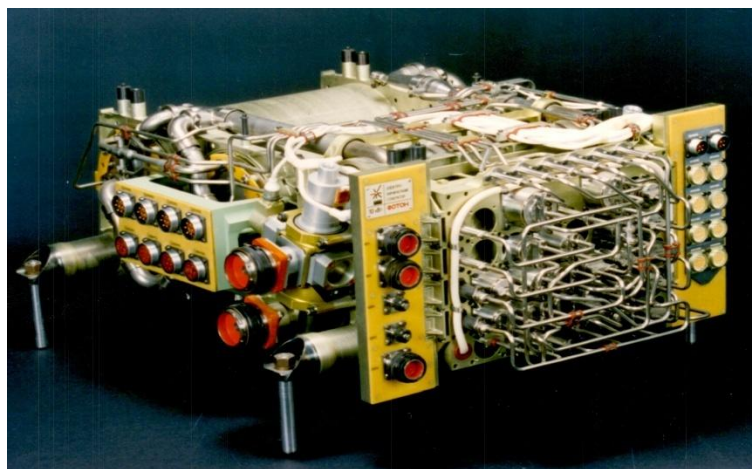
НАНОПОРИСТЫЕ ЛЕНТЫ И ПРОДУЦИЯ НА ИХ ОСНОВЕ (Уральский электрохимический комбинат)



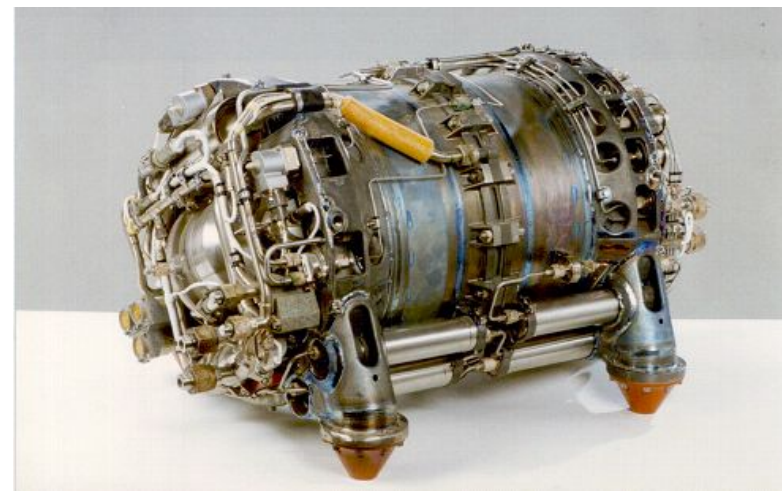
Никелевые пористые прокатные ленты



Электромобиль «Антэл-2» с генератором
«Фотон МВВ»



ЭХГ матричного типа



ЭХГ с жидким циркулирующим
электролитом

НАНОПОРИСТЫЕ ФИЛЬТРЫ

(Уральский электрохимический комбинат)



Предназначены для фильтрования воздуха, углекислого газа, водорода, кислорода, аргона, гелия и других газов, химически инертных к материалам фильтрующего элемента и корпуса фильтра.

Фильтры УЭК успешно применяются при подготовке технологических газов в производстве микросхем с высокой степенью интеграции и могут найти применение в других отраслях промышленности, где необходимы чистые и сверхчистые газы.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Комбинат «Электрохимприбор»

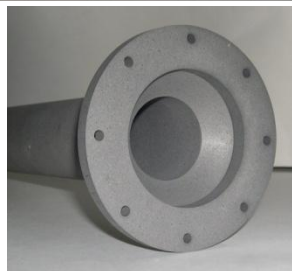
Конструкционные детали с хромалмазным покрытием



Инструменты с хромалмазным покрытием



ВЫСОКОЁМКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ Ta И Nb



Длинномерная деталь из пористого нанобериллия. Длина трубчатой части – 600 мм, диаметр – 40 мм, плотность – $0,27 \text{ г/см}^3$. Диаметр фланца – 108 мм, толщина – 8 мм, плотность – $0,40 \text{ г/см}^3$. Прочность при сжатии материала: в трубчатой части – 24 МПа, во фланцевой части – 45 МПа.

МНОГОСЛОЙНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭМИ

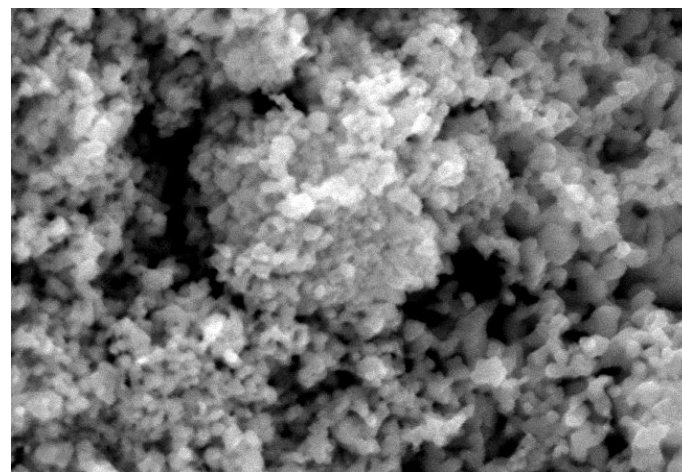
Характеристики материала

Диапазон работы, длина волны, см	0,8÷30,0
Толщина, мм	1,0÷6,0 (зависит от области радиопоглощения)
Плотность, г/см ³	0,3÷0,5 (зависит от области радиопоглощения)
Ослабление сигнала, дБ	4,0÷20,0 (зависит от ширины полосы погл.)

*Оптическая микроскопия отдельного
нанокомпозитного слоя*



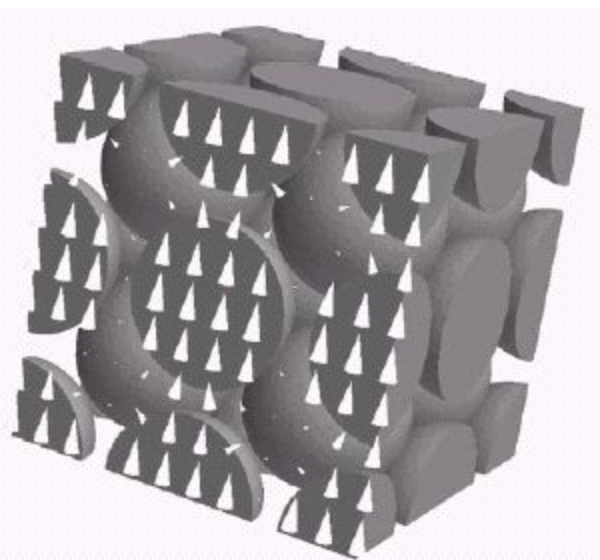
*Растровая электронная микроскопия
отдельного нанокомпозитного слоя*



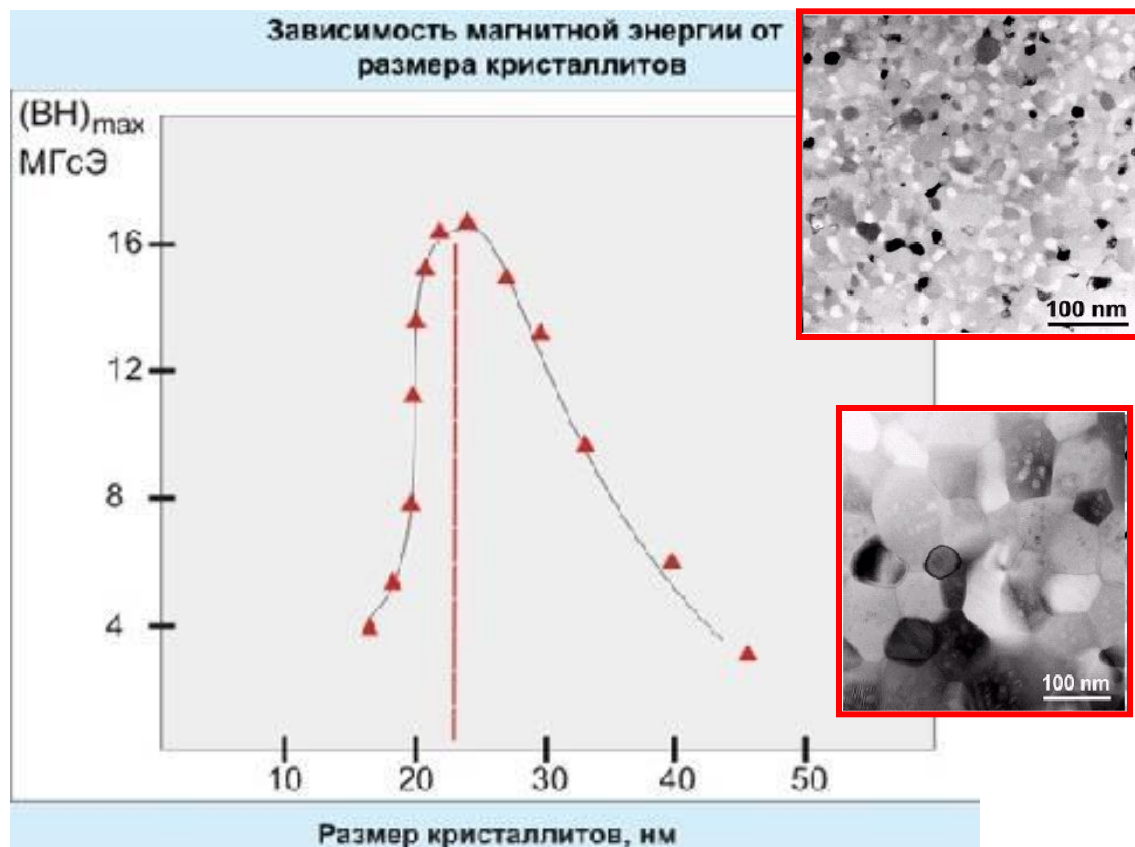
ПОСТОЯННЫЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ МАГНИТЫ

Аморфизация путем скоростной закалки + порошковая металлургия + регламентированная термообработка

$BH \uparrow \times 3-5$



Максимальная энергия магнитов системы Nd-Fe-B достигается при размере нанокристаллитов 20-30 нм



Начало промышленного производства – 2011 год – 10 тонн в год

Выпущены опытные партии в объеме более 30 тонн

НАНОКРАСКИ

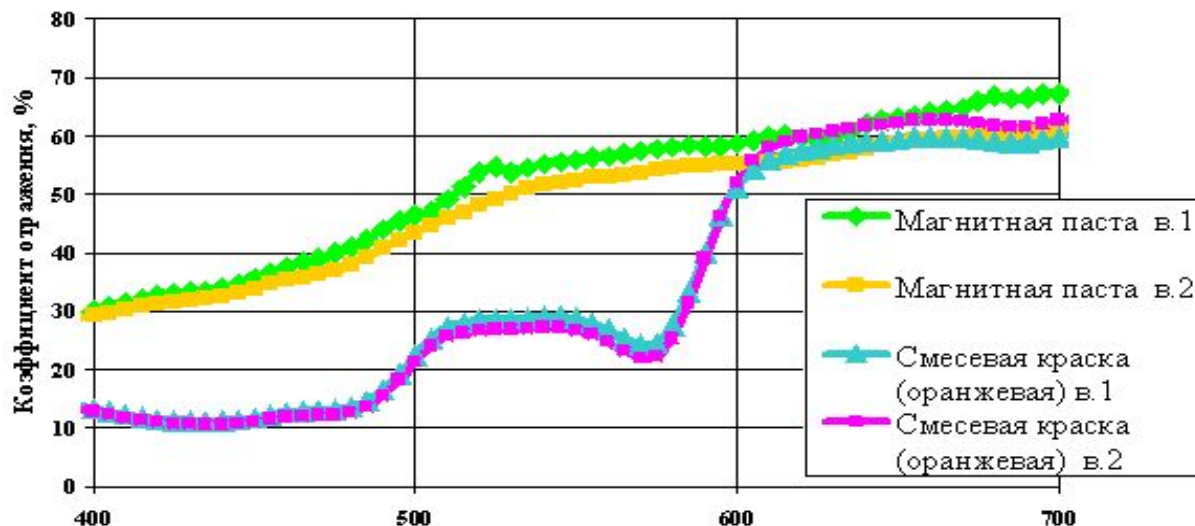


Пробный оттиск с тестформы



Защитный знак фирмы КБИ, изготовленный на основе нанокраски МИФИ

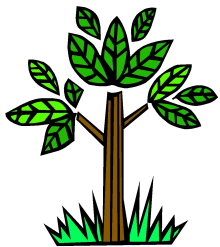
Типографские краски, разработанные в **МИФИ**, для защиты ценных бумаг и изделий от подделки на основе ультрадисперсных (нано-) порошков (с размерами частиц 0,005–0,5 мкм) в качестве пигментов обладают совокупностью трех защитных признаков (магнитные свойства, цвет, ИК-прозрачность). Проведены лабораторные и производственные испытания нанокрасок в ЗАО «Опцион» (печать ценных бумаг) и в Объединении «Гознак». На выставке NTMEX 2004 эта разработка награждена дипломом Московского комитета по науке и технологиям.



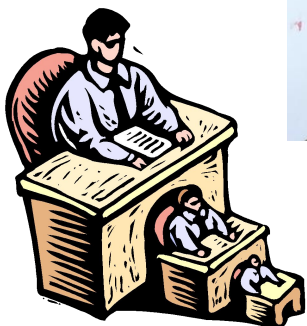
Цветовые характеристики оттисков (трехзональные спектральные характеристики), на основе УДП феррит-граната

РЕЗЮМЕ

- 1. В атомной отрасли созданы приоритетный интеллектуальный потенциал и значительный производственный задел в области наноматериалов и нанотехнологий.**
- 2. Для более эффективного использования наноматериалов в решении отраслевых задач необходимы информация, более четкая координация действий, взаимодействие с академической и университетской наукой (через НОР).**



СПАСИБО ВСЕМ



ОНИЛ-724 НИЯУ МИФИ
тел.: (495) 324-06-30 E-mail: VFPetrunin@mephi.ru