

УДК 539.23; 539.216.1

## ИЗУЧЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ К ПРОТОННОМУ ОБЛУЧЕНИЮ НИТРИДНЫХ КЕРАМИК

<sup>1,2)</sup> Козловский А.Л.<sup>1)</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан<sup>2)</sup> Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

Работа посвящена представлению результатов исследования процессов дефектообразования, возникающими в результате облучения протонами с энергией 1,5 МэВ и дозами  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в керамиках на основе нитрида алюминия. Выбор нитридных керамик обусловлен возможностью применения их в качестве основы для конструкционных материалов ядерной энергетики. В ходе проведенных исследований установлено, что при дозах облучения  $1 \times 10^{15}$ – $1 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, керамики показали высокую степень устойчивости структурных свойств к дефектообразованию и искажению, однако увеличение дозы облучения до  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к существенному увеличению искажений кристаллической структуры и возникновению разупорядочений, обусловленных эффектами накопления точечных дефектов и дислокаций в структуре.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных применений нитридных керамик является использование их в качестве конструкционных материалов для реакторов нового поколения Gen-IV, которые рассчитаны на работу при высоких температурах (500–700 °С) с применением агрессивных теплоносителей, таких как жидкие металлы, расплавы солей и т.д. [1–5]. При этом одной из важных отличительных особенностей нитридных материалов от нержавеющей сталей или карбидных керамик является возможность их применения в условиях близких к экстремальным, таких как воздействие высокого радиационного фона, больших температур, сильноконцентрированных кислотных и щелочных растворов и т.д. При этом основные реакторные узлы должны выдерживать дозовые нагрузки в 50–200 с.н.а. с сохранением рабочих характеристик в пределах допустимых норм [4–8]. В большинстве случаев повреждение материалов происходит за счет накопления радиационных дефектов в приповерхностном слое, который подвергается наибольшему воздействию не только со стороны ионизирующего излучения, но и со стороны среды теплоносителя, которая может также оказывать существенное влияние на изменение свойств материала. При этом в случае соприкосновения материала с жидким или газообразным теплоносителем, огромную роль играет морфология поверхности, дефективность которой может привести к ускоренному проникновению ионов водорода или гелия из теплоносителя в микротрещины с последующим его накоплением в структуре [9–13]. Также накопление водорода или гелия и последующая за этим эволюция структурных дефектов происходит в результате взаимодействия нейтронов с материалом, результатом которого могут являться ядерные реакции с образованием конечного продукта гелия или водорода. Ввиду вышесказанного, отдельного внимания требует вопрос, посвященный изучению процессов дефектообразования и наводораживания, а также последующая эволюция и реакция изменений

физико-химических и прочностных свойств нитридных керамик применяемых в качестве конструкционных материалов для ядерной и термоядерной энергетики [12–15].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования были выбраны коммерческие поликристаллические керамики на основе нитрида алюминия (AlN) стабилизированные оксидом алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Процентное содержание стабилизирующей фазы в структуре керамик составляет не более 4 %, причем распределение стабилизирующей фазы в структуре керамик изотропно по всему объему.

Моделирование изменения структурных особенностей, а также процессов наводораживания в структуре приповерхностного слоя нитридных керамик проводилось путем облучения протонами с энергией 1,5 МэВ с использованием электростатического ускорителя УКП-2-1 (Алматы, Казахстан). Дозы облучения составили  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Оценка изменения структурных параметров, а также влияния облучения на деформацию и искажение кристаллической структуры проводилась с применением метода рентгеновской дифракции.

Динамика изменения механических свойств нитридных керамик до и после облучения определялась с использованием испытаний на износостойкость при нагрузке 200 Н при количестве циклов 20 000.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы, которые отражают изменение структурных свойств облученного слоя толщиной 20 мкм. Условия рентгеновской съемки спектров подбирались таким образом, что захватываемая область соответствовала глубине проникновения рентгеновских лучей только в облученную область, тем самым отражая структурные изменения поверхностного слоя, который подвергся облучению. Общий характер изменения рентгеновских дифрактограмм образцов до и после облучения не отразил сильных структурных

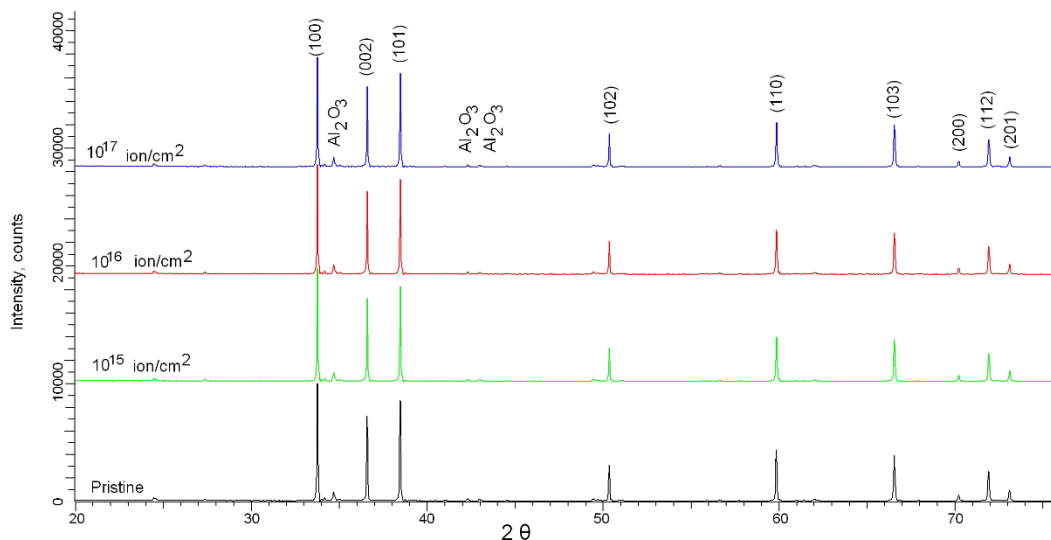


Рисунок 1. Рентгеновские диффрактограммы исследуемых керамик до и после облучения

изменений, связанных с возникновением новых дифракционных пиков, а также не привел к резкому снижению или сильному искажению формы наблюдаемых дифракционных линий, что свидетельствует о высокой степени устойчивости нитридных керамик к облучению протонами и последующей эволюции пострadiaционных дефектов, возникающих в структуре.

Согласно гексагональному типу структуры нитридных керамик изменение интенсивностей и положения трех основных дифракционных рефлексов (100), (002), (101) отвечает за изменение параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$ , где изменение рефлексов (100) и (101) характерно для деформационных процессов вдоль оси кристаллической решетки  $a$ , изменение рефлекса (002) характерно для деформационных процессов вдоль оси  $c$ . При этом согласно представленным данным, увеличение дозы облучения приводит к большему вращению зерен вдоль ориентационного направления (002), нежели вдоль направлений (100) и (101), о чем свидетельствует изменение интенсивностей дифракционных линий представленных на рисунке 1. При этом согласно анализу величины размеров кристаллитов до и после облучения, процессов рекристаллизации или существенного изменения размеров зерен не наблюдается. Величина размеров зерен до и после облучения составляет примерно  $102\text{--}110 \pm 5$  нм.

Изменение ориентации зерен, а также возникновение дефектных областей ведет к разупорядочению кристаллической структуры, что нашло отражение в результатах представленных на рисунке 2. Согласно полученным данным, изменение плотности дислокаций и концентрации дефектов, рассчитанных на основании изменения размеров зерен и их ориентации (дислокационная плотность, см. рисунок 2, а), а также степени упорядочения изменения дифракционных картин (концентрация дефектов, см. рису-

нок 2, б), имеет экспоненциальный характер с резким возрастанием при максимальной дозе облучения.

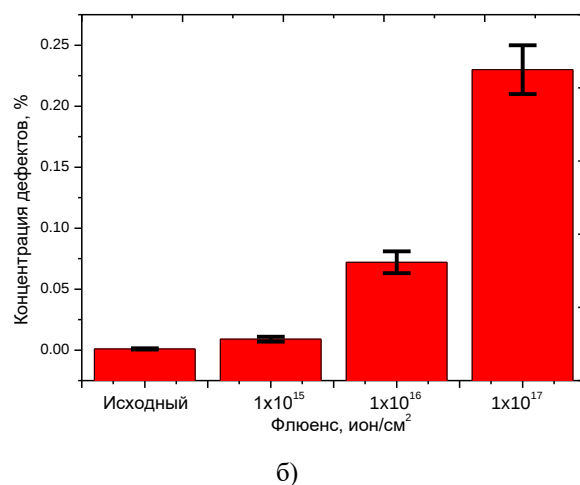
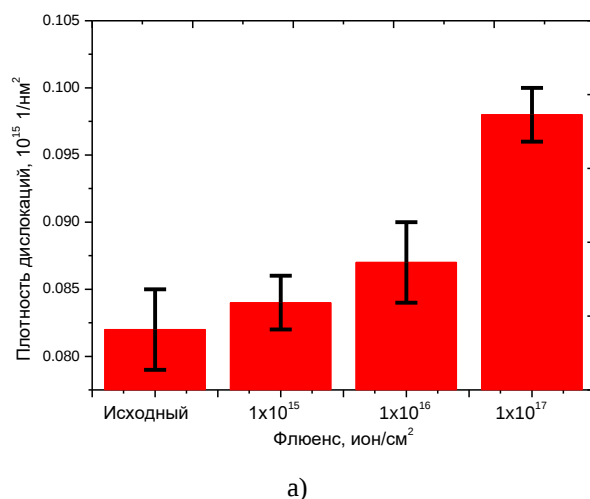


Рисунок 2. Графики изменения дислокационной плотности в структуре керамик (а) и концентрации дефектов в структуре (б)

Таким образом, анализ структурных изменений показал высокую степень устойчивости кристаллической структуры при малых дозах облучения, при этом увеличение дозы облучения до  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> приводит к существенному увеличению искажений кристаллической структуры и ее разупорядочению, за счет эффекта накопления дефектов в структуре, а также процессов наводороживания, когда концентрация внедренного водорода составляет (0,04–0,06% – согласно теоретическим расчетам концентрации внедренных ионов с использованием программного кода SRIM Pro 2013).

На рисунке 3 представлены результаты изменения коэффициента сухого трения и микротвердости по глубине в зависимости от дозы облучения.

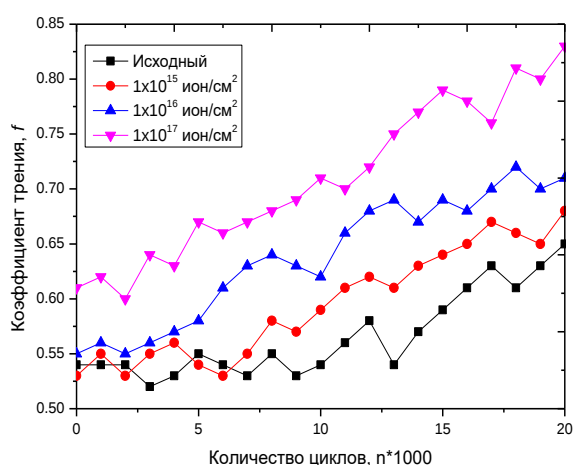


Рисунок 3. Изменение коэффициента сухого трения в зависимости от дозы облучения

Увеличение количества циклов испытаний выше 10 000 приводит к незначительному увеличению ко-

эффициента сухого трения для исходного образца, которое обусловлено изменением поверхности керамики в процессе испытаний. При этом начальное значение величины коэффициента сухого трения остается практически неизменным для образцов облученных с дозами  $1 \times 10^{15}$ – $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, однако в ходе испытаний величина коэффициента начинает возрастать после 7 500 циклов. При этом для образцов облученных дозой  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> происходит увеличение начального значения коэффициента, что свидетельствует об увеличении шероховатости поверхности. Дальнейшее увеличение в ходе циклических испытаний свидетельствует о деградации приповерхностного слоя и снижению твердости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты изучения процессов дефектообразования вызванными облучением протонами с энергией 1,5 МэВ и дозами  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> в керамиках на основе нитрида алюминия. Совокупность полученных данных свидетельствует о достаточно высокой степени устойчивости к протонному облучению и последующей эволюции дефектов в структуре нитридных керамик при дозах  $1 \times 10^{15}$ – $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> характерных для величины смещений 0,1–5 с.н.а, однако при больших дозах ( $10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>) облучения происходит снижение прочности приповерхностного слоя, что приводит к резкому ухудшению прочностных свойств. Показана перспективность применения данного класса керамик в качестве конструкционных материалов ядерных реакторов, подвергающихся большим дозам облучения, в частности протонного излучения.

Работа выполнена в рамках Грантового финансирования МОН РК № AP08051975.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Du, Zhongpei, et al. The sound absorption properties of highly porous silicon nitride ceramic foams. // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 820. – P. 153067.
2. Xiao, Xiazi, and Long Yu. Nano-indentation of ion-irradiated nuclear structural materials: A review. // Nuclear Materials and Energy. – 2019. – P. 100721.
3. Neumann, A., et al. Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2004. – Vol. 15.10. – P. 1135-1140.
4. Harris, Jonathan H. Sintered aluminum nitride ceramics for high-power electronic applications. // JOM. – 1998. – Vol. 50.6. – P. 56-60.
5. Bocanegra-Bernal, M. H., and B. Matovic. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures. // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 527.6. – P. 1314-1338.
6. Mokgadi, T. F., et al. Slow and swift heavy ions irradiation of zirconium nitride (ZrN) and the migration behaviour of implanted Eu. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2019. – Vol. 461. – P. 63-69.
7. Vasco, H. A., et al. Effect of swift heavy ion irradiation in the migration behavior of Xe implanted into TiN. // Vacuum. – 2019. – Vol. 163. – P. 59-68.
8. Wu, Zhengtao, Yiming Wu, and Qimin Wang. “A comparative investigation on structure evolution of ZrN and CrN coatings against ion irradiation.” Heliyon 5.3 (2019): e01370.
9. Werdecker, Waltraud, and Fritz Aldinger. Aluminum nitride-an alternative ceramic substrate for high power applications in microcircuits. // IEEE transactions on components, hybrids, and manufacturing technology. – 1984. – Vol. 7.4. – P. 399-404.
10. Konusov, F. V., et al. Effect of short-pulsed ion irradiation on the optical and electrical properties of pyrolytic boron nitride. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2019. – Vol. 447. – P. 1-7.

11. Luo, Changwei, et al. Ionoluminescence and photoluminescence study of annealing and ion irradiation effects on zinc oxide. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Vol. 471. – P. 7-12.
12. Bardyshev, I. I., et al. Positron Nondestructive Testing of Gamma-Neutron Irradiated Boron Nitride Ceramics. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2019. – Vol. 55.5. – P. 1015-1018.
13. Ikeue, Keita, Yuta Yamamoto, and Masashige Suzuki. Photocatalytic Activity for Hydrogen Evolution of Heteroatom-Doped SrTiO<sub>3</sub> Prepared Using a Graphitic-Carbon Nitride Nanosheet. // Ceramics. – 2020. – Vol. 3.1. – P. 22-30.
14. Zdorovets, M.V. et.al. Study of helium swelling in nitride ceramics at different irradiation temperatures. // Materials. – 2019. – Vol. 12.15. – P. 2415.
15. Ward, Joseph, et al. Influence of proton-irradiation temperature on the damage accumulation in Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. // Scripta Materialia. – 2019. – Vol.165. – P. 98-102.

## НИТРИДТІ КЕРАМИКАЛАРДЫҢ ПРОТОНДЫҚ СӘУЛЕЛЕНДІРУГЕ РАДИАЦИЯЛЫҚ ТӨЗІМДІЛІГІН ЗЕРТТЕУ

<sup>1,2)</sup> А.Л. Козловский

<sup>1)</sup> Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

<sup>2)</sup> Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

Алюминий нитридi негiзiндегi керамикаларда энергиясы 1,5 МэВ және мөлшерлемесi  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> протонмен сәулеленуден туындайтын ақаулардың пайда болу процестерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Керамиканың осы түрін таңдау ядролық энергетикадағы құрылымдық материалдардың негізі ретінде пайдалану мүмкіндігіне байланысты. Зерттеу барысында керамиканың  $1 \times 10^{15}$ – $1 \times 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> сәулелену мөлшерлемесінде кристалл құрылымының ақау пайда болуына айтарлықтай төзімділігі бар екендігі анықталды, алайда сәулелендіру мөлшерлемесін  $1 \times 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>-қа дейін жоғарылату, құрылымда ақаулардың жиналу эффекті арқасында, кристалл құрылымының бұрмалануына және оның ретсізденуіне әкеледі.

## STUDY OF RADIATION RESISTANCE TO PROTON PROCESSING OF NITRIDE CERAMICS

<sup>1,2)</sup> A.L. Kozlovskiy

<sup>1)</sup> Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

<sup>2)</sup> Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

The results of studying the processes of defect formation caused by irradiation with protons with an energy of 1.5 MeV and doses of  $1 \times 10^{15}$ ,  $1 \times 10^{16}$ ,  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> in ceramics based on aluminum nitride are presented. The choice of this type of ceramics is due to the possibility of using nuclear energy as a basis for structural materials. In the course of the studies, it was found that at irradiation doses of  $1 \times 10^{15}$ – $1 \times 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> of ceramics showed a significant resistance of the crystal structure to defect formation, however, increasing the radiation dose to  $1 \times 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> leads to a significant increase in distortions of the crystal structure and its disordering due to the effect of accumulation of defects in structure.