

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-1-69-76>

УДК 54.548.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ $Al_2O_3-Si_3N_4$ КЕРАМИКАХ ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ

Д.Б. Боргеков<sup>1,2)</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> *НАО Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

<sup>2)</sup> *Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*

*E-mail для контактов: kozlovskiy.a@inp.kz*

Целью данной работы является установление закономерностей процессов фазообразования в  $Al_2O_3-Si_3N_4$  керамиках в диапазоне температур отжига от 800 до 1500 °С, а также определение влияния фазового состава керамик на прочностные свойства. Интерес к данному классу композитных керамик обусловлен возможностями применения их в качестве материалов для инертных матриц дисперсного ядерного топлива. Оценка фазового состава в результате термического отжига образцов была проведена с применением метода рентгенофазового анализа. В ходе проведенного анализа установлены следующие фазовые превращения:  $Si_3N_4/Al_2O_3 \rightarrow Si_3N_4/Al_2O_3-M/Al_2O_3-R \rightarrow Si_3N_4/Al_2O_3-R/Al_2SiO_5 \rightarrow Al_2SiO_5/SiO_2$ , согласно которым изменение температуры отжига приводит к полиморфным превращениям оксида алюминия при увеличении температуры отжига, а также формированию фазы сложного оксида типа  $Al_2SiO_5$ . При этом при температуре отжига выше 1400 °С наблюдается превращение типа  $Si_3N_4 \rightarrow SiO_2$ , связанное с процессами разложения нитрида кремния и его трансформации в оксид кремния при взаимодействии с воздушной средой при отжиге. Было установлено, что первичными процессами при отжиге керамик являются процессы структурного упорядочения образцов, без значительного изменения соотношения фаз.

**Ключевые слова:**  $Al_2O_3-Si_3N_4$  керамики, композиты, фазовые превращения, прочность, твердость, устойчивость к деформации.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние несколько лет активно ведутся различные разработки в области создания новых типов конструкционных материалов и ядерного топлива для реакторов поколения GenIV [1, 2]. В основе данных разработок лежит необходимость решения ряда вопросов, связанных как с увеличением рабочих температур ядерных реакторов и повышением устойчивости материалов к длительной эксплуатации, так и переход на технологии утилизации и переработки плутония и других продуктов деления, которые можно использовать в качестве ядерного топлива. При этом отдельного внимания удостоиваются вопросы, связанные с созданием новых видов ядерного топлива, основной целью которых является не только повышение устойчивости к радиационной деформации при длительной эксплуатации, но и увеличение степени выгорания ядерного топлива с возможностью сокращения ядерных отходов [3–5].

В большинстве случаев для данных целей предлагается использовать технологию дисперсного ядерного топлива. В основе предлагаемой технологии лежит размещение делящегося ядерного топлива (плутония или диоксид урана) в инертной матрице на основе тугоплавких высокотемпературных керамик, так, чтобы частицы делящегося топлива не соприкасались друг с другом и были изолированы достаточной толщиной инертного материала, способного поглощать продукты деления [6–8]. В свою очередь использование тугоплавких керамик на основе оксидных или нитридных соединений, обладающих высо-

кой температурой плавления (более 1500–2000 °С), а также низким коэффициентом теплового расширения позволяет существенно увеличить рабочую температуру активной зоны [9, 10]. Также немаловажным требованием к керамическим материалам является высокая радиационная стойкость не только к единичным повреждениям, но и длительному накоплению радиационных повреждений [11, 12].

В этой связи, одними из перспективных материалов для инертных матриц являются композитные керамики на основе оксида алюминия и нитрида кремния, совокупность свойств которых позволяет создавать наиболее устойчивые керамические композиты, обладающие высокими прочностными характеристиками. При этом сочетание двух компонент позволяет создавать композитные многофазные керамики, сочетающие в себе свойства обоих компонент. Стоит также отметить, что сочетание оксида алюминия, являющегося в большинстве случаев материалом – протектором для повышения устойчивости к механическим воздействиям, и нитрида кремния, являющимся одним из наиболее радиационно-стойких материалов, позволит создать инертную матрицу, обладающую высокой радиационной стойкостью и устойчивостью к внешним механическим воздействиям [13–15].

Ключевая цель данного исследования заключается в установлении закономерностей процессов фазообразования в  $Al_2O_3-Si_3N_4$  керамиках в случае вариации температуры спекания в диапазоне 800–1500 °С, а также определение влияния фазового состава на

прочностные свойства керамик. При этом стоит отметить, что температурный диапазон в рамках которого планируется использовать данные керамики составляет от 500 до 1000 °С. В свою очередь выбор температурного диапазона отжига образцов 800–1500 °С обусловлен возможностями инициализации процессов фазовых трансформаций в композитах, которые происходят при температурах выше  $0.2\text{--}0.5 T_{\text{плавления}}$ .

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез композитных  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$  керамик был осуществлен методом механохимического твердофазного перемешивания с последующим термическим отжигом. Для получения композитных керамик были использованы порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  химической чистоты 99,95%, производства компании Sigma Aldrich (Sigma Aldrich, USA). Для синтеза было выбрано молярное соотношение компонент  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{Si}_3\text{N}_4$  равное 1:1 моль. Перемешивание было осуществлено с применением планетарной мельницы Pulverisette 6 classic line (Fritsch, Berlin, Germany). Помол осуществлялся при 400 об/мин в течение 1 часа. Для перемешивания были использованы мелющие тела и стакан на основе карбида вольфрама. Отжиг полученных смесей после перемалывания проводился в муфельной печи SNOL (Snol-Term, St.-Petersburg, Russia). Диапазон выбранных температур отжига был выбран с 800 до 1500 °С, время отжига составило 5 часов. Остывание образцов было осуществлено вместе с печью в течение 24 часов до достижения комнатной температуры.

Анализ фазового состава композитных керамик был проведен с применением метода рентгенофазового анализа, реализованного на порошковом дифрактометре D8 Advance ECO (Bruker, Berlin, Germany). Регистрация дифрактограмм была осуществлена в геометрии Брегг-Брентано в угловом диапазоне  $2\theta=20\text{--}80^\circ$ , с шагом  $0,05^\circ$  и временем набора спектра 1 сек в точке. Для идентификации фазового состава была использована база данных PDF-2 (2016), уточнение фаз проводилось методом сравнительного анализа положения экспериментально полученных дифракционных рефлексов и положений линий из базы данных. Верификация определения фаз составляла более 95%. Уточнение параметров кристаллической решетки проводилось с учетом деформационных искажений и эффектов замещения.

Определение влияния фазового состава на прочностные свойства и устойчивость к растрескиванию керамик были проведены с применением метода индентирования. В качестве индентера была использована алмазная пирамидка Виккерса, сила нагружения на керамику составила 100 Н. На основе полученных данных изменения твердости керамик был определен критический коэффициент интенсивности напряжений ( $K_{Ic}$ ), характеризующий параметр трещиностойкости. Для вычисления  $K_{Ic}$  была использована формула:

$$K_{Ic} = 0,16 \cdot H \cdot a^{\frac{1}{2}} \left( \frac{c}{a} \right)^{-3/2},$$

где  $H$  – значение твердости по Виккерсу,  $a$  – полудиагональ отпечатка индентора,  $c$  – полудлина трещины.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов композитных керамик в зависимости от температуры отжига в диапазоне температур 800–1500 °С. Также для сравнения приведена дифрактограмма образца в исходном состоянии после механохимического перемалывания. После перемалывания полученные образцы, согласно данным элементного анализа не содержали в себе примесей от мелющих тел. Общий вид наблюдаемых изменений представленных на рентгеновских дифрактограммах свидетельствует о нескольких типах фазово-структурных изменений, протекающих в образцах в зависимости от температуры отжига.

В исходном состоянии после перемешивания композитные керамики представляют собой смесь двух фаз: гексагональной  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (пространственная сингония  $P31c(159)$ ) и орторомбической  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пространственная сингония  $Pna21(33)$ ). Соотношение фаз  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , согласно оценке вкладов дифракционных рефлексов, характерных для установленных фаз составило 74,3:25,7, с почти трехкратным доминированием фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При этом формы рефлексов для наблюдаемых фаз, а также установленные значения параметров кристаллической решетки для  $\text{Si}_3\text{N}_4$   $a=7,7889 \text{ \AA}$ ,  $c=5,6377 \text{ \AA}$ , и для  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $a=4,8579 \text{ \AA}$ ,  $b=8,3382 \text{ \AA}$ ,  $c=8,9845 \text{ \AA}$ , свидетельствуют о сильном деформационном искажении структуры, вызванной процессами твердофазного механохимического перемешивания, сопровождающегося механическим деформационным воздействием на структуру. При этом детальный анализ положения основных установленных рефлексов не показал наличие смешанных оксидных или нитридных фаз, что свидетельствует об отсутствии инициализации процессов фазообразования при механическом перемалывании.

Общий вид наблюдаемых изменений композитных керамик, подверженных термическому отжигу, можно разделить на несколько этапов, имеющих зависимость от температуры отжига. На первом этапе при температуре отжига 800–900 °С, согласно оценке рентгенофазового анализа не установлено наличие каких – либо новых фазовых включений на дифрактограммах, что свидетельствует об отсутствии процессов, связанных с фазообразованием или фазовыми превращениями, возникающими под действием температуры. Основные изменения, наблюдаемые на дифрактограммах для данных образцов, заключаются в изменении формы дифракционных линий, которое свидетельствует о частичной релаксации деформационных искажений, вызванных синтезом, а также

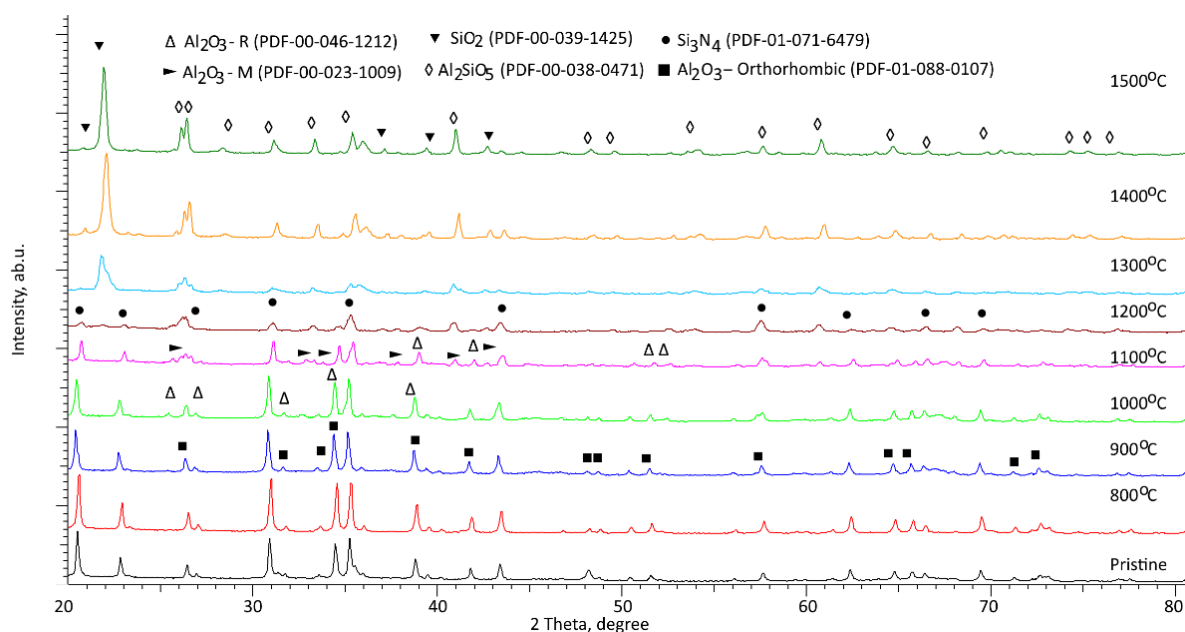
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В КОМПЗИТНЫХ  $Al_2O_3-Si_3N_4$  КЕРАМИКАХ  
ПРИ ВАРИАЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ**

структурном упорядочении, связанном с тепловыми эффектами упорядочения кристаллической решетки. В таблице представлены данные параметров кристал-

лической решетки, определенные для всех наблюдаемых фаз.

*Таблица. Данные параметров кристаллической решетки*

Температура	Фаза					
	$Si_3N_4$ – гексагональная	$Al_2O_3$ – орторомбическая	$Al_2O_3$ – моноклинная	$Al_2O_3$ – ромбическая	$Al_2SiO_5$ – орторомбическая	$SiO_2$ – тетрагональная
исходный	a=7,7889 Å, c=5,6377 Å	a=4,8579 Å, b=8,3382 Å, c=8,9845 Å	–	–	–	–
800 °C	a=7,7795 Å, c=5,6309 Å	a=4,8541 Å, b=8,3348 Å, c=8,9738 Å	–	–	–	–
900 °C	a=7,7689 Å, c=5,6232 Å	a=4,8451 Å, b=8,3169 Å, c=8,9685 Å	–	–	–	–
1000 °C	a=7,7717 Å, c=5,6439 Å	–	a=11,8199 Å, b=2,9069 Å, c=5,6327 Å, $\beta=104,202^\circ$	a=4,7638 Å, c=13,0107 Å	–	–
1100 °C	a=7,7611 Å, c=5,6229 Å	–	a=11,8084 Å, b=2,9014 Å, c=5,6228 Å, $\beta=104,182^\circ$	a=4,7587 Å, c=12,9776 Å	–	–
1200 °C	a=7,7504 Å, c=5,6108 Å	–	–	a=4,7559 Å, c=12,9343 Å	a=7,4639 Å, b=7,6615 Å, c=5,7649 Å	–
1300 °C	a=7,7529 Å, c=5,6075 Å	–	–	–	a=7,4333 Å, b=7,6419 Å, c=5,7503 Å	a=4,9548 Å, c=6,9114 Å
1400 °C	–	–	–	–	a=7,4255 Å, b=7,6614 Å, c=5,7627 Å	a=4,9615 Å, c=6,9263 Å
1500 °C	–	–	–	–	a=7,4595 Å, b=7,6689 Å, c=5,7729 Å	a=4,9702 Å, c=6,9385 Å



*Рисунок 1. Рентгеновские диффрактограммы образцов композитных  $xAl_2O_3-(1-x)Si_3N_4$  керамик*

Как видно из представленных данных изменения параметров кристаллической решетки для фаз  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в температурном диапазоне 800–900 °C наблюдается уменьшение параметров кристаллической решетки, что свидетельствует о ее упорядочении и снижении деформационных вкладов, что также отчетливо видно при детальном анализе формы дифракционных максимумов, которая с увеличением температуры отжига становится более симметричной в сравнении с исходной не отожженной керамикой. В свою очередь следует отметить, что отсутствие фазовых превращений или структурных трансформаций в данном температурном диапазоне свидетельствует о том, что при данных температурах доминирующими процессами структурных изменений являются процессы, связанные с релаксацией деформационных включений.

При температуре 1000 °C наблюдается инициализация процессов фазовой трансформации в виде структурного превращения орторомбической фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в смесь двух фаз: моноклинной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пространственная сингония  $C2/m(12)$ ) и ромбической  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (пространственная сингония  $R-3c(167)$ ). Формирование данных фаз приводит к уменьшению вклада фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а также изменению степени структурного упорядочения. При этом согласно данным изменения параметров кристаллической решетки для фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  формирование двух фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к незначительной деформации кристаллической решетки, которое обусловлено структурными превращениями. Увеличение температуры отжига до 1100 °C приводит к упорядочению кристаллической решетки для всех наблюдаемых фаз, что может быть обусловлено эффектом структурного упорядочения, вызванного отжигом деформационных включений.

При температуре отжига 1200 °C наблюдается вытеснение моноклинной фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с последующим формированием орторомбической фазы  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (пространственная сингония  $Pbnm(62)$ ). Формирование фазы  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  свидетельствует о том, что при температуре выше 1100 °C наблюдаются эффекты смещения элементов с последующим формированием сложнооксидных соединений. При этом формирование данной фазы сопровождается частичным распадом фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , что приводит к тому, что часть ионов кремния замещает ионы алюминия в оксидной фазе с последующим формированием фазы  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ .

При температуре отжига 1300 °C наблюдается формирование тетрагональной фазы  $\text{SiO}_2$  (пространственная сингония  $P4212(92)$ ), появление которой связано с процессами распада фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а также вытеснением орторомбической фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом дальнейшее увеличение температуры отжига до 1400–1500 °C приводит к полному вытеснению фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и формированию двухфазных керамик  $\text{Al}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ . При этом динамика изменений параметров кристаллической решетки для данных фаз с увеличением температуры отжига свидетельствует об

эффекте теплового расширения решетки, с сохранением степени структурного упорядочения.

На основе анализа полученных данных вкладов различных фаз, основанном на оценке площадей дифракционных рефлексов, была построена диаграмма фазового состава керамик в зависимости от температуры отжига, представленная на рисунке 2.

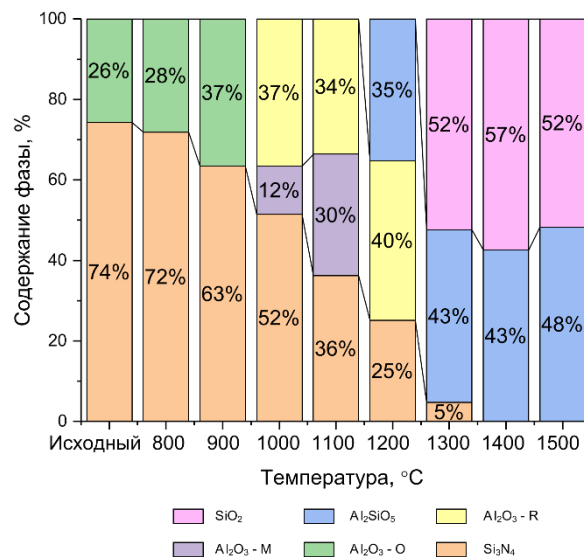


Рисунок 2. Данные фазового состава керамик в зависимости от температуры отжига

Анализ диаграммы показал, что увеличение температуры отжига приводит к частичному вытеснению фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в диапазоне температур отжига 800–1200 °C. При этом основные изменения в виде фазовых трансформаций происходят при температуре выше 1000 °C и связаны они с полиморфными превращениями оксида алюминия, а также при температуре 1200 °C с образованием фазы сложного оксида  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , с последующим полным вытеснением фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при температуре выше 1300 °C и образованием фазы  $\text{SiO}_2$ .

На рисунке 3 представлены результаты оценки степени кристалличности образцов керамик в зависимости от температуры отжига, которые отражают изменение степени структурного упорядочения и концентрации аморфноподобных включений в образцах керамик полученных в ходе экспериментов.

Общая тенденция изменения степени кристалличности исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига отражает характер структурного упорядочения при изменении фазового состава и полиморфных превращений в керамиках. В случае исходного образца степень кристалличности составляет менее 75%, что свидетельствует о том, что при твердофазном перемалывании, порошки подвергаются внешним воздействиям, приводящим к их разупорядочению и дестабилизации структуры за счет деструкции при перемалывании. Термический отжиг при температурах 800–900 °C приводит к увеличе-

нию степени структурного упорядочения до 75–80% за счет частичного снятия структурных напряжений и деформаций, о котором свидетельствует изменение параметров кристаллической решетки, а также уменьшения доли вкладов разупорядоченных областей. При температуре отжига выше 1000 °С, для которой характерно первое полиморфное превращение типа  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}$  наблюдается незначительное изменение степени структурного упорядочения в связи с тем, что деформационные вклады при данных температурах частично отжигаются, однако создаются новые за счет процессов полиморфных превращений и изменения соотношения фаз. В случае, когда в структуре процессы полиморфных превращений сменяются процессами формирования новых фаз в результате процессов замещения и разложения, наблюдается увеличение степени кристалличности, которое свидетельствует о том, что структура керамики становится стабильной и упорядоченной.

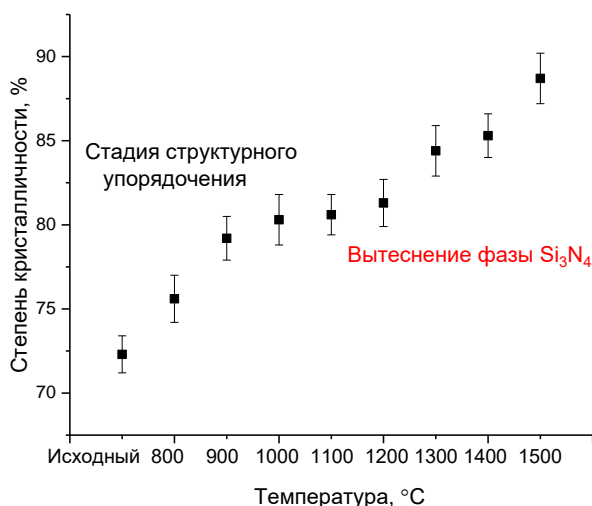


Рисунок 3. Зависимость изменения степени кристалличности от температуры отжига

Немаловажными параметрами для конструкционных материалов являются их прочностные свойства, определяющие устойчивость материалов к внешним воздействиям, а также характеризующие их стабильность к деструкции при механических повреждениях и образованию трещин. При этом на устойчивость и прочностные свойства керамик оказывают влияние несколько факторов, одним из которых является фазовый состав керамик, а также степень структурного упорядочения. Как известно, формирование в структуре керамик метастабильных фаз может привести как к снижению прочности, так и ее увеличению за счет создания дополнительных препятствий в виде границ зерен на пути трещин или же изменении дислокационной плотности. При этом формирование в структуре керамик многофазности может привести к упрочнению за счет изменения плотности керамик и снижения пористости. Для определения влияния из-

менения фазового состава керамик при вариации температуры отжига на прочностные свойства полученные керамики были спрессованы в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм для проведения измерений микротвердости и устойчивости к трещинообразованию. Индентирование для определения параметров микротвердости было проведено с помощью алмазной пирамидки Виккерса при постоянной нагрузке в течение 15 секунд и последующему анализу отпечатков индентора. На рисунке 4 представлены результаты изменения значений микротвердости образцов керамик в зависимости от температуры отжига.

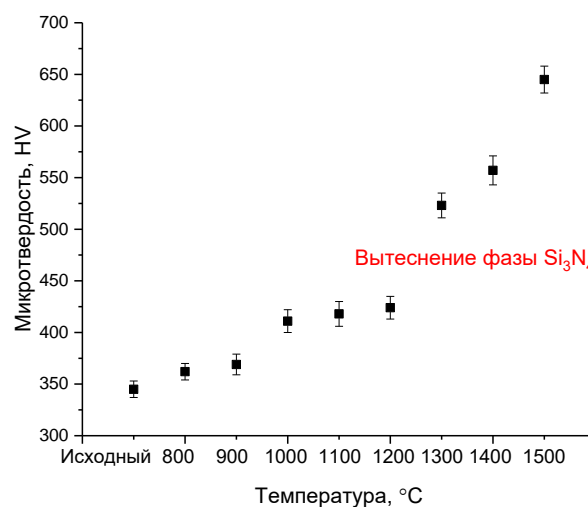


Рисунок 4. Результаты изменения микротвердости поверхности керамик в зависимости от изменения температуры отжига

Общий вид представленных данных изменений величины микротвердости от температуры отжига имеет выраженную зависимость, сравнимую с изменениями степени кристалличности и изменения фазового состава керамик. При этом на представленной зависимости на рисунке 4 можно выделить три характерные области, соответствующие разным характеристикам упрочнения, имеющим взаимосвязь с процессами фазовых превращений. Первая область характерна для температур отжига 800–900 °С и характеризуется малыми изменениями микротвердости (не более 1–3%), увеличение которой обусловлено эффектами структурного упорядочения и связанных с ними уменьшением концентрации дефектов и метастабильных включений. Вторая область характерна для температурного диапазона 1000–1200 °С, в котором согласно данным рентгенофазового анализа наблюдалось полиморфное превращение в оксиде алюминия типа  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{M}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{R}$ , а также вытеснение фазы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Для данной области упрочнение составляет более 20 %, при этом изменение соотношения полиморфных фаз не приводит к существенному увеличению твердости. Третья область характерна для температурного диапазона

выше  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  и характеризуется резким увеличением твердости. Такое изменение может быть обусловлено полным вытеснением фазы  $Si_3N_4$ , а также формированием в структуре фазы  $SiO_2$ . На рисунке 5 представлены результаты изменения величины упрочнения, рассчитанной на основе сравнительного анализа изменения величины микротвердости образцов, и степени кристалличности в зависимости от содержания фазы  $Si_3N_4$ , вытеснение которой происходит при увеличении температуры отжига.

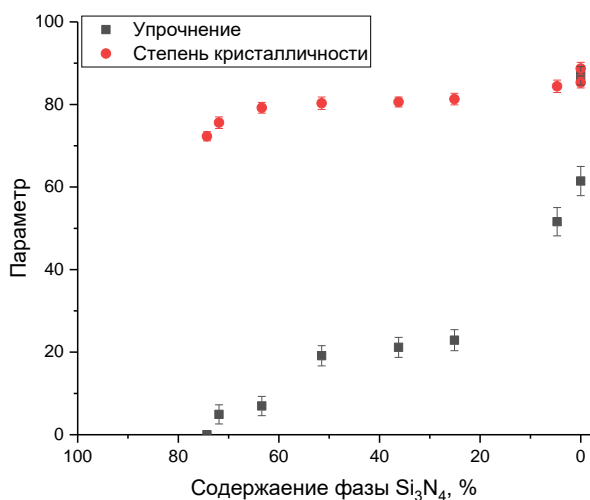


Рисунок 5. Зависимость параметров упрочнения и степени кристалличности от содержания фазы  $Si_3N_4$  в составе керамик

Общий вид представленных зависимостей изменения степени кристалличности и параметра упрочнения имеет схожий характер при уменьшении содержания фазы  $Si_3N_4$  в составе керамик, и характеризуются резким увеличением при малых концентрациях или полном отсутствии данной фазы в составе керамик.

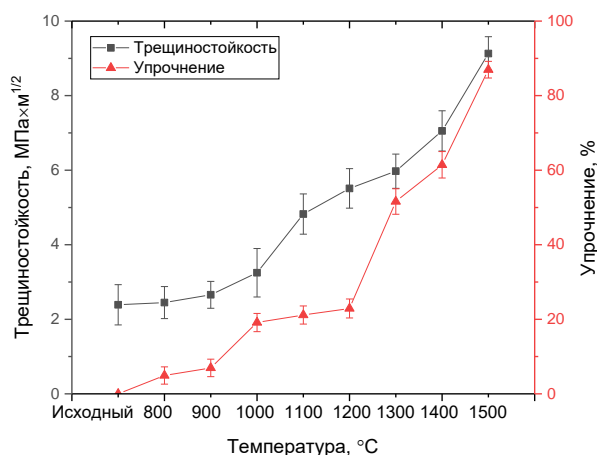


Рисунок 6. Зависимость изменения коэффициента трещиностойкости и величины упрочнения в зависимости от температуры отжига керамик

На рисунке 6 представлены результаты оценки изменения коэффициента трещиностойкости керамик, а также величины упрочнения в зависимости от температуры отжига образцов, характеризующих изменение фазового состава.

Общий вид полученных зависимостей трещиностойкости и упрочнения керамик при изменении их фазового состава в результате термического отжига, как и в случае упрочнения, имеет несколько выделенных областей изменения. Первая область характерна малым изменениям устойчивости к трещинообразованию, связанным с процессами уменьшения концентрации дефектных областей и метастабильных включений, снижение которых обусловлено процессами структурных упорядочений. При этом начальная стадия процессов полиморфных превращений в оксиде алюминия в результате термического отжига не приводит к существенным изменениям повышения трещиностойкости. Однако, вытеснение фазы  $Si_3N_4$  приводит к увеличению устойчивости к трещинообразованию, за счет повышения прочности и степени структурного упорядочения.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа было установлено, что при температурах отжига  $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$  основные структурные изменения связаны со структурным упорядочением, вызванным частичным отжигом дефектов (точечных дефектов, вакансий, дислокаций), возникших при перемалывании образцов. При температурах отжига  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  и выше наблюдаются процессы полиморфных превращений в оксиде алюминия, сопровождающиеся изменением структурных параметров и фазового состава керамик. При температуре отжига выше  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  наблюдается вытеснение фазы  $Si_3N_4$  за счет ее трансформации в оксид кремния. На основании полученных данных изменения фазового состава в зависимости от температуры отжига была установлена следующая динамика фазовых превращений:  $Si_3N_4/Al_2O_3 \rightarrow Si_3N_4/Al_2O_3-M/Al_2O_3-R \rightarrow Si_3N_4/Al_2O_3-R/Al_2SiO_5 \rightarrow Al_2SiO_5/SiO_2$ . Установлено, что степень кристалличности исследуемых образцов имеет выраженную зависимость от полиморфных превращений и изменения фазового состава керамик при изменении температуры отжига. Установлено, что вытеснение фазы  $Si_3N_4$  и последующая трансформация ее в фазу  $SiO_2$  приводит к упорядочению структуры и снятию деформационных искажений.

В ходе анализа прочностных свойств керамик было установлено, что вытеснение фазы  $Si_3N_4$ , а также последующее формирование фаз  $Al_2SiO_5/SiO_2$  приводит к увеличению твердости и устойчивости к трещинообразованию, что в свою очередь оказывает положительный эффект на прочность керамик и их механические свойства.

Дальнейшие исследования в данном направлении будут направлены на изучение устойчивости полученных композитных керамик к радиационным по-

вреждениям при модельных испытаниях по определению радиационной стойкости к осколкам деления.

*Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP14871176).*

#### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Lee William E., [et al.] Nuclear applications for ultra-high temperature ceramics and MAX phases // Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications. – 2014. – Vol. 1. – P. 391–415.
2. Lee W. E., Gilbert M., Murphy S. T., Grimes R. W. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96.7. – P. 2005–2030.
3. Boccaccini L. V., Aiello G., Aubert J., Bachmann C., Barrett T., Del Nevo A., Vala L. Objectives and status of EUROfusion DEMO blanket studies // Fusion Engineering and Design. – 2016. – Vol. 109. – P. 1199–1206.
4. Schramm A. [et al.] High temperature wettability and corrosion of  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3-C$ ,  $MgO$  and  $MgAlON$  ceramic substrates by an AZ91 magnesium alloy melt // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, No. 6. – P. 3023–3035.
5. Nandi C. [et al.] Phase evolution in  $M1-xPuxO_2$  ( $0.0 \leq x \leq 0.6$ ) ( $M=Zr, Th$ ) as potential inert matrix fuel system under reducing and oxidizing conditions // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 547. – P. 152800.
6. Shelley A., Ovi M.H. Possibility of curium as a fuel for VVER-1200 reactor // Nuclear Engineering and Technology. – 2022. – Vol. 54, No. 1. – P. 11–18.
7. Kiegiel K. [et al.] Management of Radioactive Waste from HTGR Reactors including Spent TRISO Fuel—State of the Art // Energies. – 2022. – Vol. 15, No. 3. – P. 1099.
8. Alekseeva L. S. [et al.] Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of Fine-Grained Nd: YAG/SiC Ceramics // Inorganic Materials. – 2022. – Vol. 58, No. 2. – P. 199–204.
9. Zhang J. [et al.] Modelling of effective irradiation swelling for inert matrix fuels // Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – Vol. 53, No. 8. – P. 2616–2628.
10. Araya N., Madariaga J., Toledo M. Numerical modelling of a three-zone combustion for heavy fuel oil in inert porous media reactor // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Vol. 46, No. 43. – P. 22385–22396.
11. Ivanov I.A. [et al.] Study of the Effect of  $Y_2O_3$  Doping on the Resistance to Radiation Damage of  $CeO_2$  Microparticles under Irradiation with Heavy  $Xe^{22+}$  Ions // Crystals. – 2021. – Vol. 11, No. 12. – P. 1459.
12. Liu Y. [et al.] Irradiation response of  $Al_2O_3-ZrO_2$  ceramic composite under He ion irradiation // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, No. 4. – P. 2883–2891.
13. Gurevich V. L., Tagantsev A.K. Intrinsic dielectric loss in crystals // Adv. Phys. – 1991. – Vol. 40 (6). – P. 719–767.
14. Korneeva E.A., Ibrayeva A., van Vuuren A.J., Kurpaska L., Clozel M., Mulewska K., Zdorovets M. Nanoindentation testing of  $Si_3N_4$  irradiated with swift heavy ions // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 555. – P. 153120.
15. Nikitina E.V., Karfidov E.A., Kazakovtseva N.A. Degradation of the Ceramics Based on  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ , or  $Si_3N_4$  in the  $LiCl-KCl$  Melt with (Ce, Nd, U) Cl<sub>3</sub> Additives // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – Vol. 2021.2. – P. 224–228.

### ҚАҚТАУ ТЕМПЕРАТУРАСЫНЫҢ ӨЗГЕРУІ КЕЗДЕ КОМПОЗИТТІК $Al_2O_3-Si_3N_4$ КЕРАМИКАЛАРЫНДАҒЫ ФАЗАЛЫҚ ТҮЗІЛУ ПРОЦЕСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

Д.Б. Боргеков<sup>1,2)</sup>, А.Л. Козловский<sup>1,2)</sup>

<sup>1)</sup> Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті КеАҚ, Астана, Қазақстан

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

Бұл жұмыстың мақсаты – қақтау температурасының 800–1500 °C диапазонында өзгеруі кезінде  $Al_2O_3-Si_3N_4$  керамикаларындағы фазалық түзілу процестерінің заңдылықтарын анықтау, сондай-ақ фазалық құрамның керамиканың беріктік қасиеттеріне әсерін анықтау. Композиттік керамиканың осы класына қызығушылық оларды дисперсті ядролық отынның инертті матрицалары үшін материалдар ретінде пайдалану мүмкіндігіне байланысты. Үлгілерді термиялық күйдіру нәтижесінде олардың фазалық құрамы мен динамикасының өзгеруін бағалау рентгендік фазалық талдау әдісін қолдана отырып жүргізілді. Талдау барысында келесі фазалық түрлендірулер анықталды:  $Si_3N_4/Al_2O_3 \rightarrow Si_3N_4/Al_2O_3-M/Al_2O_3-R \rightarrow Si_3N_4/Al_2O_3-R/Al_2SiO_5 \rightarrow Al_2SiO_5/SiO_2$ , бұған сәйкес күйдіру температурасының өзгеруі күйдіру температурасының жоғарылауымен алюминий оксидінің полиморфты түрленуінің өзгеруіне, сондай-ақ күрделі  $Al_2SiO_5$  типті оксид фазасының түзілуіне әкеледі. Сонымен қатар, күйдіру температурасы 1400 °C-ден жоғары болған кезде кремний нитридінң ыдырау процестерімен және оны күйдіру кезінде ауамен әрекеттесіп кремний оксидіне айналуымен байланысты оның  $Si_3N_4 \rightarrow SiO_2$  түріне айналуы байқалады. Сондай-ақ, ұсынылған мәліметтерге сәйкес, керамиканы күйдірудің басты процестері фазалық арақатынасын айтарлықтай өзгертпестен үлгілерді құрылымдық реттеу процестері болып табылатындығы анықталды.

**Түйін сөздер:**  $Al_2O_3-Si_3N_4$  керамикалары, композиттер, фазалық ауысулар, беріктік, қаттылық, деструкцияға төзімділік.

INVESTIGATION OF PHASE FORMATION PROCESSES IN COMPOSITE  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$  CERAMICS  
WITH VARIATIONS OF SINTERING TEMPERATURE

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

<sup>1)</sup> *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

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

The purpose of this work is to establish regularities in the processes of phase formation in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$  ceramics in the annealing temperature range from 800 to 1500 °C, as well as to determine the effect of the phase composition of ceramics on strength properties. Interest in this class of composite ceramics is due to the possibility of using them as materials for inert matrices of dispersed nuclear fuel. The evaluation of the phase composition as a result of thermal annealing of the samples was carried out using the method of X-ray phase analysis. In the course of the analysis, the following phase transformations were established:  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-M}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}/\text{Al}_2\text{SiO}_5 \rightarrow \text{Al}_2\text{SiO}_5/\text{SiO}_2$ , according to which a change in the annealing temperature leads to polymorphic transformations of aluminum oxide with an increase in the annealing temperature, as well as the formation of a complex oxide phase of the  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  type. At the same time, at an annealing temperature above 1400 °C, a transformation of the  $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{SiO}_2$  type is observed, associated with the processes of decomposition of silicon nitride and its transformation into silicon oxide upon interaction with air during annealing. It was found that the primary processes during annealing of ceramics are the processes of structural ordering of samples, without a significant change in the phase ratio.

**Keywords:**  *$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$  ceramics, composites, phase transformations, strength, hardness, fracture resistance.*