

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-119-127>

УДК 539.213.26

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ И УПРОЧНЕНИЯ $Nd_2Zr_2O_7$ КЕРАМИК

А. Л. Козловский^{1,2,3*}, М. Б. Кабиев¹, И. Е. Кенжина^{2,3}, А. У. Толенова³

¹⁾ Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

²⁾ РГП «Институт ядерной физики» МЭ РК, Алматы, Казахстан

³⁾ Satbayev University, Алматы, Казахстан

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

В данной работе представлены результаты экспериментальных работ, связанных с получением $Nd_2Zr_2O_7$ керамик стабилизированных Y_2O_3 , выбор которых обусловлен большими перспективами использования их в качестве материалов для инертных матриц дисперсного ядерного топлива. В ходе проведенных экспериментов, направленных на определение эффективности влияния стабилизирующих добавок в виде Y_2O_3 на изменение структурных, прочностных параметров $Nd_2Zr_2O_7$ керамик было установлено, что увеличение концентрации стабилизирующих добавок выше 0,1 М приводит к формированию в структуре включений в виде зерен $Y_2Zr_2O_7$, формирование которых связано с эффектами полиморфных трансформаций в диоксиде циркония при высокотемпературном отжиге. Определено, что замещение катионов циркония катионами иттрия приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий в составе керамик, изменение концентрации которых также связано с фазовыми трансформациями в структуре, возникающими при больших концентрациях стабилизирующего допанта. При этом оптимальными концентрациями стабилизирующих добавок является концентрация 0,15 М, при которой соотношение структурных, прочностных параметров имеет оптимальные значения, определяющие потенциальное использование их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, обладающих высокими прочностными характеристиками.

Ключевые слова: $Nd_2Zr_2O_7$ керамики, стабилизирующие допанты, упрочнение, твердость, дисперсное ядерное топливо, фазовые трансформации.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интерес к керамическим материалам на основе цирконатов или стабилизированных циркониевых керамик обусловлен возможностью использования их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива [1, 2]. В данном случае инертные матрицы выступают в роли сдерживающих изоляционных материалов для ядерного топлива от внешней среды, а также поглощая продукты деления ядерного топлива в виде осколков деления, а также ионизирующего излучения, которое сопровождает процессы выгорания ядерного топлива [3, 4]. Интерес к использованию керамических материалов в качестве основы инертных матриц, в частности, для создания гомогенного дисперсного ядерного топлива, в котором делящийся материал в виде мелкодисперсных частиц равномерно распределен в инертной матрице, обусловлен совокупностью прочностных, теплофизических характеристик, а также высокими показателями инертности к воздействию агрессивных сред и высоких температур, что в свою очередь позволяет использовать данные материалы в режимах экстремальной эксплуатации (при высоких температурах и больших нагрузках радиационного воздействия), что в свою очередь позволяет достичь высоких значений глубины выгорания ядерного топлива [5, 6]. Как правило, в концепции развития дисперсного ядерного топлива лежат возможности увеличения температуры активной зоны, позволяющей

увеличить глубину выгорания ядерного топлива, величина которой обусловлена устойчивостью материалов, используемых для удержания продуктов распада ядерного топлива, а также использование оружейного плутония в качестве делящегося ядерного материала, использование которого позволит снизить имеющиеся запасы в мире, а также уменьшить количество радиоактивных отходов, возникающих в результате выгорания ядерного топлива [7, 8].

Высокие показатели устойчивости к различным агрессивным средам, а также химическим реакциям, возникающим в результате взаимодействия инертных матриц с теплоносителем, а также устойчивость к химическим взаимодействиям материала инертной матрицы на основе цирконатов с ядерным топливом являются одними из ключевых факторов, определяющих перспективность использования данных типов керамик в качестве основы для новых видов дисперсного ядерного топлива [9, 10]. При этом несмотря на достаточно низкие показатели теплопроводности цирконатов, возможность их эксплуатации при высоких температурах, а также устойчивость к термическому расширению позволяет снизить риски, связанные с возникновением локального перегрева ядерного топлива, способных привести к его расплавлению. Также возможность структурных изменений цирконатов за счет использования стабилизирующих допантов позволяет увеличить их устойчивость к внешним воздействиям, а также увеличить радиационную

стойкость, что в свою очередь позволяет повысить сроки эксплуатации, и как следствие, глубину выгорания ядерного топлива [11–13].

Использование стабилизирующих добавок, как правило, используется с целью изменения прочностных или теплофизических параметров керамик, результатом которых являются высокопрочные керамики с тем же самым фазовым составом, содержащим небольшие включения в виде примерных фаз, или фазовых включений, связанных с процессами замещения или внедрения. Как известно, при добавлении стабилизирующих элементов в состав керамики формирование твердых растворов происходит за счет замещения катионов Zr^{4+} трехвалентными катионами стабилизаторов, в результате которого происходит образование кислородной вакансии, возникновение которой обеспечивает поддержание электронейтральности решетки. Также использование стабилизирующих допантов может оказать эффект структурных превращений, связанных с трансформацией структуры пироклора в структуру флюорита, результатом которой является изменение теплофизических и прочностных параметров, обусловленных изменениями концентрации кислородных вакансий в объеме керамик [14, 15].

На основании вышесказанного основной целью данного исследования является определения оптимальных концентраций стабилизирующих допантов в виде Y_2O_3 используемых для модификации $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, полученных методом механохимического твердофазного синтеза, а также подвергнутых термическому спеканию, используемому для синтеза и инициализации процессов фазообразования. При этом выбор стабилизирующего допанта в качестве компоненты для модификации обусловлен возможностями повышения устойчивости керамик за счет формирования примесных включений в виде новых фаз, появление которых обусловлено эффектами структурных изменений, вызванных замещением катионов в окто- и тетраэдрических позициях. Выбор в качестве объектов исследования $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик стабилизированных допантами Y_2O_3 обусловлен совокупностью их прочностных и теплофизических параметров, позволяющих использовать их в качестве конструкционных материалов, а также оценке возможности получения новых данных о фазовых трансформациях данного типа керамик в результате воздействия ионизирующего излучения, а также высоких температур, что позволит в дальнейшем использовать полученные данные для определения потенциала использования данных керамик в ядерной энергетике и реакторостроении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве компонент для получения керамик использовались монодисперсные порошки Nd_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3 , средний размер зерен которых составлял порядка 3–5 мкм, химическая чистота которых составляла порядка 99,95%, а сами порошки были приобре-

тены у компании Sigma Aldrich (США). Выбор оксидных порошков в качестве исходных компонент для синтеза обусловлен возможностями исключения процессов расплавления перемолотой шихты при использовании карбонатов, которые в результате термического отжига ускоряют процесс плавления при более низких температурах, что в свою очередь приводит к дестабилизации процесса синтеза. В качестве основного метода синтеза был выбран метод механохимического твердофазного перемалывания исходных смесей с заданным соотношением компонент (стехиометрическим соотношением) с последующим термическим отжигом перемолотых порошков в муфельной печи при температуре 1200 °С. Выбор температуры отжига основан на априорных экспериментальных данных, полученных в результате экспериментов по синтезу $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик в широком температурном диапазоне, вариация которого позволила установить, что в диапазоне температур 1100–1250 °С происходит формирование высокопрочной фазы $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с кубическим типом кристаллической решетки со структурой пироклора, обладающей высокой степенью структурного упорядочения.

Механохимический синтез осуществлялся в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия). Скорость помола составляла 400 об/мин, время смешивания 30 минут. Выбор условий механохимического перемалывания образцов керамик обусловлен возможностями исключения эффектов холодного сваривания образцов при длительном ударном механическом воздействии мелющих тел на образцы, возникающего при высоких скоростях помола и длительного времени воздействия. После перемалывания исследуемые порошки подвергались термическому отжигу в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Температура отжига составляла 1200 °С, скорость нагрева печи до выхода на заданную температуру в камере составляла 20 °С/мин, по достижению заданной температуры образцы выдерживались в камере в течение 5 часов, после чего нагрев останавливался, и образцы остывали вместе с печью в течение 24 часов до достижения в печи комнатной температуры.

Морфологические особенности перемалываемых порошков, подвергнутых термическому отжигу изучались с применением метода растровой электронной микроскопии, реализованной на Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды). Съемка образцов проводилась в режиме сканирования при ускоряющем напряжении 15 кВ и рабочем отрезке порядка 7,3–7,4 мм. Снимки были получены при увеличении порядка 25–30 крат.

Оценка фазового состава и структурных параметров была осуществлена с применением метода рентгеноструктурного анализа, выполненного на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). Съемка дифрактограмм осуще-

ствлялась в геометрии Брегг – Брентано, в угловом диапазоне $2\theta = 20\text{--}100^\circ$, шаг съемки составлял $0,03^\circ$, время набора в точке составляло 1 сек. Рентгеновское излучение генерировалось медной трубкой с длиной волны $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Обработка рентгеновских дифрактограмм проводилась с использованием программного кода DiffractionEVA v.4.2. Уточнение параметров осуществлялось путем сравнительного анализа положения дифракционных пиков с эталонными значениями из базы данных PDF-2. Определение весовых вкладов каждой установленной фазы осуществлялось путем определения интенсивностей и площадей рефлексов для каждой установленной фазы с учетом коррундовых чисел, что в совокупности позволило с достаточно высокой точностью (не менее 0,1 вес.%) установить весовой вклад каждой фазы, что позволило сопоставить изменения фазового состава керамик при вариации условий синтеза, в частности, изменений температуры отжига или вариации концентрации стабилизирующих добавок.

Для подтверждения структурных изменений в $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик в зависимости от концентрации допанта Y_2O_3 использовался метод рамановской спектроскопии, реализованный с использованием рамановского спектрометра Enspectr M532 (Spectr-M LLC, Черноголовка, Россия).

Оптические свойства $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик были изучены с применением методов УФ-спектроскопии, реализованном с применением УФ-спектрофотометра SPECORD 200/210/250 PLUS (Analytik Jena, Йена, Германия). Спектры были получены с использованием интегральной сферы. Диапазон измерений составлял от 190 до 1000 нм, шаг измерений составлял 1 нм, время набора спектра в точке 1 сек. Результатом измерений являлись спектры пропускания и спектры поглощения общий анализ которых позволил установить взаимосвязи между фазовыми изменениями и оптическими свойствами керамик.

Изучение механических свойств исследуемых $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик в зависимости от изменений концентрации стабилизирующей добавки в составе было проведено с использованием метода определения твердости, а также устойчивости к однократному сжатию.

Определение твердости осуществлялось по методу Виккерса, где в качестве индентера использовалась алмазная пирамидка, а измерения проводились путем индентирования данной пирамидке при заданной нагрузке в поверхность образца керамик, выдержке в течение определенного времени при заданной нагрузке и последующей оценке формы отпечатка индентера, а также определению его диагоналей для вычисления значений твердости. Для измерений был использован микротвердомер LM 700 (LECO, Святой Иосиф, США). Измерения проводились при нагрузке на индентер в 100 Н, время выдержки индентера под нагрузкой составило порядка 30 сек.

Определение синтезированных керамик на устойчивость к растрескиванию было проведено с использованием метода однократного сжатия образцов керамик и определения величины максимального давления, при котором происходит растрескивание образцов и их разрушение. Регистрация изменений устойчивости керамик к однократному сжатию проводилась с применением экстензометра, а также изменений показателя величины нагрузки при однократном сжатии. Испытания проводились с использованием одноколонной электромеханической испытательной машины LFM-L 10kN (Walter + Bai AG, Лёнинген, Швейцария).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее эффективных способов повышения устойчивости керамик к внешним воздействиям наряду с использованием методов дислокационного упрочнения, связанного с уменьшением размеров зерен, является метод использования стабилизирующих добавок, добавление которых позволяет не только изменить прочностные характеристики керамик, но и в случае циркониевых керамик снизить температуры их спекания [16, 17]. Так, использование таких добавок как оксиды иттрия (Y_2O_3) магния (MgO), кальция (CaO) или скандия (Sc_2O_3), позволяют снизить температуру отжига, необходимую для стабилизации кристаллической структуры, а также их уплотнения за счет инициализации процессов полиморфных трансформаций, что позволяет снизить затраты на производство данных керамик, а также уменьшить нагрузку на оборудование, используемое для термической обработки порошков. При этом в основе выбора стабилизирующих добавок лежит принцип стабилизации полиморфных превращений в циркониевых керамик, с возможностью получения стабильных фаз, устойчивых к внешним воздействиям. Немаловажную роль стабилизирующие добавки играют и изменении плотности керамик, а также их морфологические особенности, позволяя получать более однородные по составу зерна, а также контролировать процессы спекания при более низких температурах [18–21].

На рисунке 1 приведены результаты рентгеновской дифракции исследуемых $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик в зависимости от концентрации добавленных в их состав стабилизирующей добавки Y_2O_3 , изменение концентрации которой варьировалось в диапазоне от 0,01 М до 0,20 М.

Общий вид представленных дифрактограмм в зависимости от изменений концентрации стабилизирующих добавок свидетельствует о том, что при увеличении концентраций выше 0,05 М в составе керамик формируются примесные включения, наличие которых обусловлено эффектами фазообразования, связанных с формированием примесных фаз или полиморфных превращений.

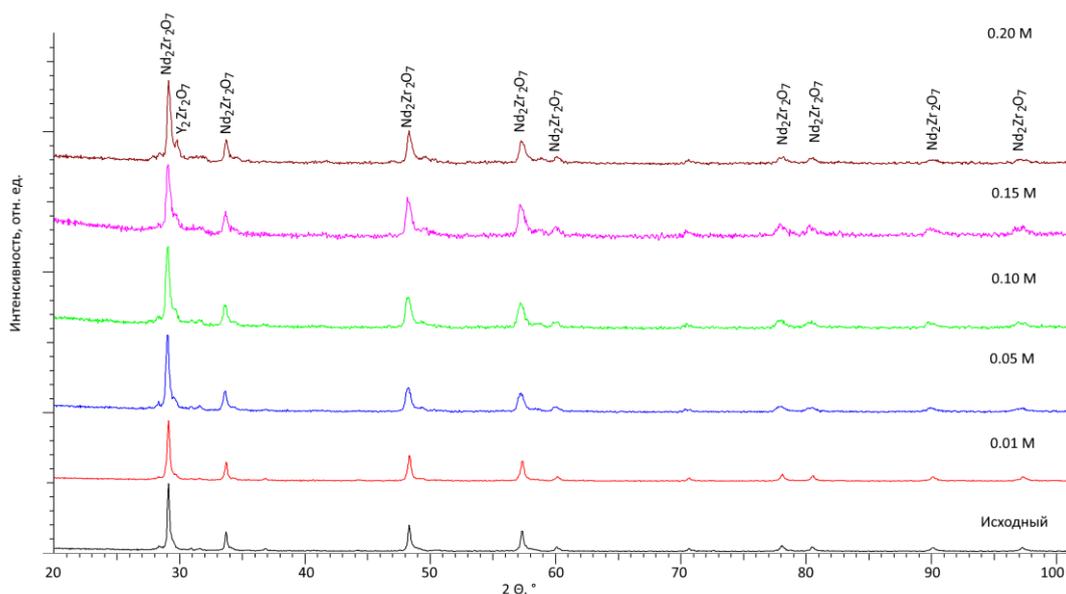


Рисунок 1. Результаты рентгеновской дифракции исследуемых керамик в зависимости от концентрации Y₂O₃ в составе керамик

Таблица 1. Данные структурных параметров в зависимости от концентрации допанта Y₂O₃

Фаза	Параметр кристаллической решетки и ее объем					
	Концентрация допанта Y ₂ O ₃ , М					
	0	0,01	0,05	0,10	0,15	0,20
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	a=10,6152 Å, V=1196,13 Å ³	a=10,6236 Å, V=1199,00 Å ³	a=10,6491 Å, V=1207,64 Å ³	a=10,6604 Å, V=1211,49 Å ³	a=10,6674 Å, V=1213,87 Å ³	a=10,6726 Å, V=1215,66 Å ³
Y ₂ Zr ₂ O ₇	–	–	–	a=5,2162 Å, V=141,92 Å ³	a=5,2049 Å, V=141,00 Å ³	a=5,2004 Å, V=140,64 Å ³

Анализ полученных рентгеновских дифрактограмм синтезированных керамик стабилизированных Y₂O₃ показал, отсутствие каких – либо дифракционных рефлексов, связанных с формированием включений в виде зерен Y₂O₃, однако в случае концентраций допанта 0,1 М в составе керамик наблюдается формирование кубической фазы Y₂Zr₂O₇, наличие которой в данном случае обусловлено процессами полиморфных трансформаций моноклинной фазы ZrO₂, при термической обработке которой происходит формирование кубической фазы, весомой вклад которой увеличивается при увеличении концентрации стабилизирующего допанта, о чем свидетельствует изменение интенсивности рефлексов, характерных для данной фазы. При этом результаты структурных параметров, представленные в таблице 1, свидетельствуют о процессах катионного замещения, что приводит к увеличению параметров фазы Nd₂Zr₂O₇, а в случае формирования кубической фазы Y₂Zr₂O₇, уменьшение параметров которой свидетельствует о структурной упорядочении данной фазы в результате термического отжига.

На рисунке 2 приведены результаты сравнительного анализа рамановской спектроскопии исследуе-

мых образцов Nd₂Zr₂O₇ керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующей добавки в составе керамик. Анализ рамановских спектров Nd₂Zr₂O₇ керамик стабилизированных Y₂O₃ свидетельствует о более выраженных структурных изменениях, в области малых концентрациях, наличие которых может быть объяснено структурными эффектами связанными с формированием керамик, а также процессами фазовых трансформаций, которые не могут быть зарегистрированы с помощью рентгеновской дифракции в виду малых концентраций. Так при малых концентрациях Y₂O₃ равных 0,01–0,05 М, на рамановских спектрах присутствуют спектральные моды, характерные для E_g Nd₂O₃, однако его интенсивность достаточно мала, что свидетельствует о малом весовом вкладе данных включений, которые могут быть в рентгеноаморфном состоянии (т.е. не регистрироваться с помощью метода рентгеновской дифракции в виду малых размеров). При повышении концентрации до x = 0,1 М на спектрах образца исчезает пик при 433 см⁻¹, соответствующий Nd₂O₃, при этом возникает пик при 534 см⁻¹, который может быть отнесен к моде B_g с-ZrO₂, или согласно данным рентгеновской дифракции формированию фазы за-

мещения по типу $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, наличие которой также свидетельствует о полиморфных трансформациях вызванных наличием стабилизирующей добавки в составе.

На рисунке 3 приведены результаты оценки оптических свойств исследуемых керамик в зависимости от концентрации стабилизирующего допанта, общий вид которых свидетельствует о сохранении основных оптических свойств $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, которые характеризуются наличием полос поглощения, характерных для редкоземельных элементов, обуславливающих формирование поглощающих центров.

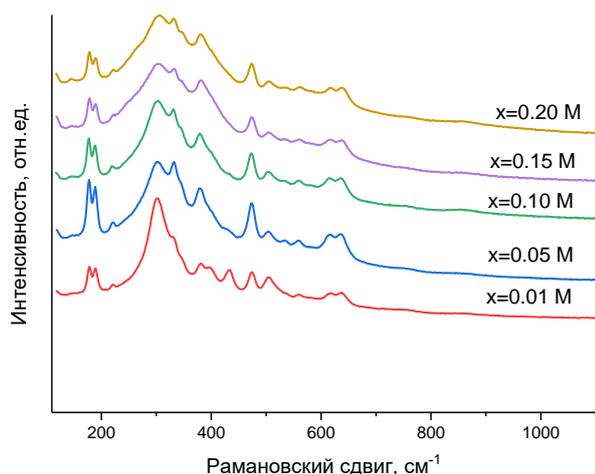


Рисунок 2. Результаты рамановской спектроскопии исследуемых керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующей добавки

Наличие спектральных линий на спектрах поглощения в диапазоне длин волн 200–300 нм свидетельствует о наличии в структуре $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик кислородных вакансий, наличие которых обусловлено процессами замещения катионов Zr^{4+} трехвалентными катионами Y^{3+} в результате чего происходит формирование дополнительных кислородных вакансий для поддержания сохранения электронейтральности в решетке. Таким образом, увеличение концентрации стабилизирующего допанта в составе керамик приводит к изменению концентрации кислородных вакансий, при этом наблюдаемое сохранение спектральных линий поглощения, характерных для редкоземельных элементов, свидетельствует о стабильности поглощающих центров для всех концентраций стабилизирующих допантов. При этом сравнивая наблюдаемые изменения интенсивностей полос кислородных вакансий, можно сделать вывод о том, что в случае добавления в состав $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик стабилизирующего допанта Y_2O_3 , добавление которого при концентрациях выше 0,1 М приводит к формированию включений в виде кубической фазы $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, возникновение которой обусловлено эффектами полиморфных трансформаций, интенсивность спектральных полос для кислородных вакансий свидетельствует об их увеличении.

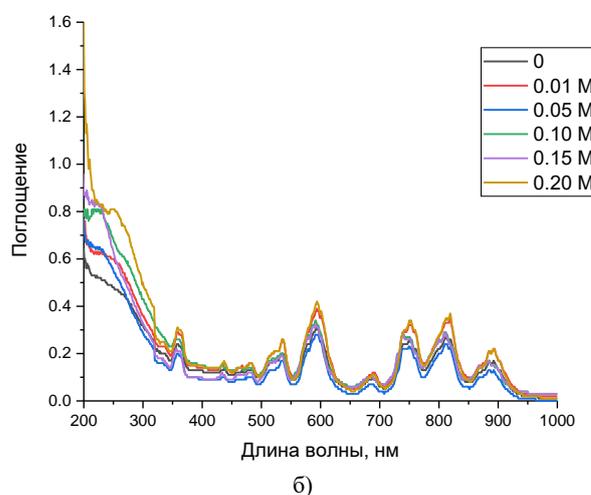
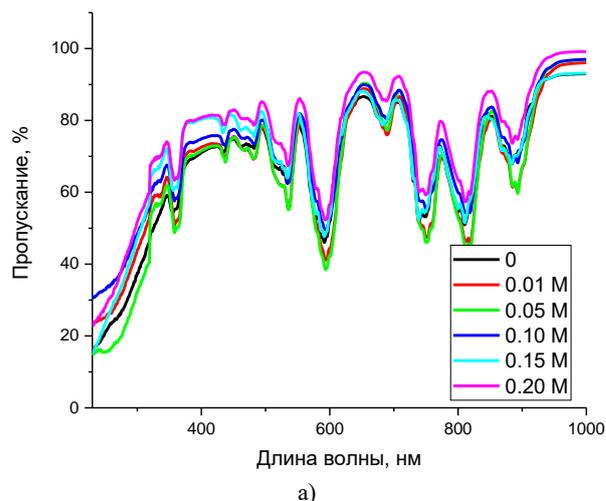


Рисунок 3. Спектры пропускания (а) и поглощения (б) $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик в зависимости от концентрации стабилизирующей добавки Y_2O_3

На рисунке 4 приведены результаты исследования морфологических особенностей $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик при добавлении в них стабилизирующей добавки Y_2O_3 , отражающие изменение размеров и формы зерен, связанных с процессами структурного упорядочения и фазообразования.

Согласно полученным данным, добавление в состав $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик стабилизирующей добавки Y_2O_3 , при увеличении концентрации которой в составе керамик наблюдается формирование фазы $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ наблюдается формирование более крупной фракции, в виде ромбовидных зерен, окруженных мелкой фракцией, представляющей собой частицы $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Подобные структурные изменения связаны с процессами агломерации и последующей трансформации зерен в результате полиморфных превращений, результатом которых является формирование кубической фазы $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. При этом наблюдаемое увеличение количества крупных зерен в составе керамик имеет хорошее согласие с результатами изменений фазового состава керамик.

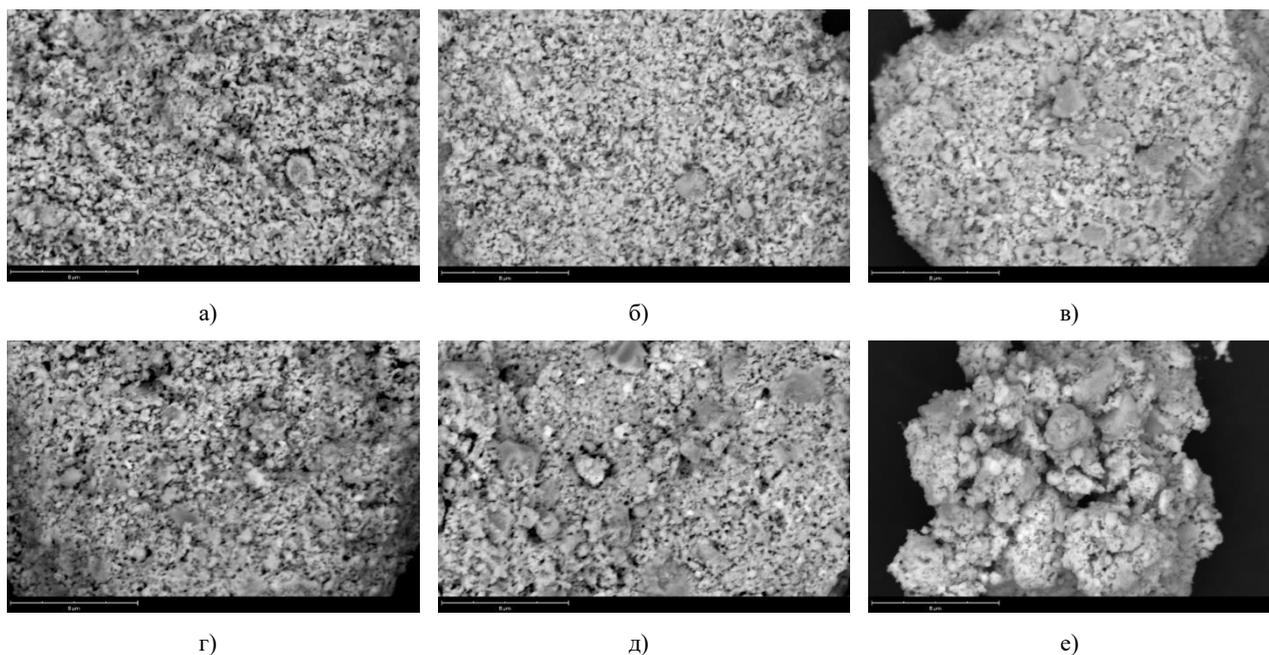


Рисунок 4. Результаты морфологических особенностей синтезированных $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик при добавлении в них стабилизирующей добавки Y_2O_3 с различной концентрацией: исходный (а); при добавлении 0,01 М (б), 0,05 М (в), 0,10 М (г), 0,15 М (д) и 0,20 М (е) Y_2O_3

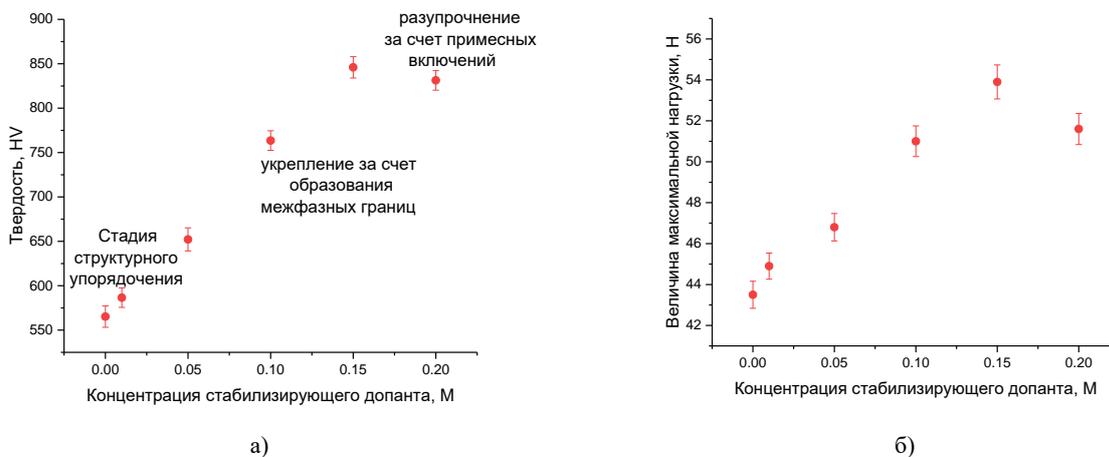


Рисунок 5. Результаты оценки изменения твердости исследуемых керамик в зависимости от концентрации стабилизирующих допантов в составе (а) и величины максимального давления, выдерживаемого керамикой при однократном сжатии (б)

Следует также отметить, что в случае $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, стабилизированных Y_2O_3 , формирования мелких включений в отдельных зернах Y_2O_3 не установлено, как в случае керамик, стабилизированных MgO , для которых наблюдался эффект формирования буферной зоны в межзеренном пространстве из зерен MgO , что в свою очередь приводит к различным морфологическим эффектам, которые по-разному могут оказать влияние на эффекты упрочнения [22].

На рисунке 5 приведены результаты оценки влияния изменения концентрации стабилизирующих добавок на прочностные свойства $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик.

Данные представлены в виде зависимостей изменения значений твердости исследуемых керамик и величины максимального значения давления способного выдержать керамикой до растрескивания от концентрации стабилизирующего допанта в составе, изменение которого приводит к формированию в структуре примесных включений.

Общий вид наблюдаемых изменений прочностных характеристик можно разделить на три характерных участка, связанных с различными структурными изменениями в керамиках при вариации концентрации стабилизирующих допантов. При этом характер изменения значений твердости в зависимости кон-

центрации допанта имеет схожий тренд, из чего можно сделать вывод о том, что основные изменения связаны, как со структурным упорядочением, так и концентрационными зависимостями весовых вкладов примесных включений в составе керамик.

Первая стадия характеризуется малыми изменениями прочностных характеристик наблюдаемых при добавлении в состав керамики 0,01 М, упрочнение для которых составляет не более 2–3% в сравнении с данными твердости для нестабилизированных керамик. Столь малые изменения могут быть обусловлены эффектом структурного упорядочения, связанного с увеличением степени структурного упорядочения, обусловленного изменением структурных параметров при частичном замещении катионов циркония в структуре керамики. При формировании в структуре керамик включений в виде $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ наблюдается резкое увеличение твердости, при этом тренд увеличения твердости сохраняется в пределах концентраций допанта 0,05–0,015 М. Такое изменение прочностных характеристик, т.е. упрочнение за счет формирования включений, обусловлено уплотнением керамик. При увеличении концентрации с 0,15 до 0,20 М наблюдается ухудшение твердости, которое в свою очередь может быть обусловлено эффектами формирования примесных включений и увеличением фазы $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, большая концентрация которой приводит к дестабилизации прочностных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований влияния добавления стабилизирующей добавки Y_2O_3 на изменение структурных, оптических и прочностных свойств $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, полученных методом механохимического твердофазного синтеза.

Согласно проведенным исследованиям изучения структурных изменений в керамиках при вариации концентрации стабилизирующей добавки было установлено, что при концентрации выше 0,1 М в составе керамик наблюдается формирование примесной фазы $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ появление которой обусловлено эффектами полиморфных трансформаций, вызванных эффектами катионного замещения. При этом анализ оптических характеристик исследуемых керамик в данном случае показал, что формирование данной фазы приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, увеличение которых обусловлено замещением Zr^{4+} трехвалентными катионами Y^{3+} , в результате которого для выполнения сохранения электронейтральности кристаллической решетки происходит формирование кислородной вакансии.

Общий анализ полученных зависимостей изменений прочностных параметров исследуемых керамик в зависимости от концентрации стабилизирующих добавок позволяет сделать вывод о перспективности использования стабилизирующих добавок для увеличения прочности $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, при концентрациях в пределах 0,1–0,15 М. При этом оптимальными концентрациями стабилизирующих добавок является

концентрация 0,15 М, при которой соотношение структурных, прочностных и теплофизических параметров имеет оптимальные значения, определяющие потенциальное использование их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, обладающих высокими прочностными характеристиками. Полученные зависимости упрочнения обусловлены эффектом формирования включений в виде $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ зерен, формирование которых приводит к упрочнению за счет изменения дислокационной плотности (малые размеры зерен обуславливают увеличение дислокационной плотности), а также образованным межфазным границам, приводящих к созданию дополнительных барьеров для механически – индуцированных трещин при внешних воздействиях.

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. BR21882237).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Vijayan D. et al. Development, characterization, and properties of $\text{LnSmZr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Ho, Yb}$) defect fluorite functional ceramics // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 307. – P. 128085.
2. Xuechao T. I., Weimin L. I. Study on the phase evolution of Nd 3+-doped zirconolite ceramics ($\text{Ca}_{1-x}\text{Nd}_x\text{ZrTi}_2\text{O}_{7+x/2}$) // *Nonferrous Metals Science and Engineering*. – 2024. – Vol. 15, No. 2. – P. 302–310.
3. Tong Y. et al. A study of Eu-doped $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nanocrystals prepared by salt-assistant combustion synthesis // *Journal of alloys and compounds*. – 2013. – Vol. 550. – P. 268–272.
4. Choudhary B. et al. Effect of sintering temperature on the transport properties of $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ceramic materials // *Ceramics International*. – 2022. – Vol. 48, No. 5. – P. 6758–6766.
5. Matzke H. Radiation damage in nuclear fuel materials: the “rim” effect in UO_2 and damage in inert matrices for transmutation of actinides // *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*. – 1996. – Vol. 116, No. 1-4. – P. 121–125.
6. D'Agata E. et al. The behaviour under irradiation of molybdenum matrix for inert matrix fuel containing americium oxide (CerMet concept) // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 465. – P. 820–834.
7. Matzke H. Radiation effects in nuclear fuels // *Radiation Effects in Solids*. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. – P. 401–420.
8. Ledergerber G. et al. Inert matrix fuel for the utilisation of plutonium // *Progress in Nuclear Energy*. – 2001. – Vol. 38, No. 3-4. – P. 301–308.
9. Singh Y. et al. Investigation of local structure and phase recovery in an irradiated $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2024. – Vol. 12, No. 34. – P. 13525–13536.
10. Qing Q. et al. Irradiation response of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ under heavy ions irradiation // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38, No. 4. – P. 2068–2073.
11. Ferrigno J., Adnan S., Khafizov M. Influence of point defect accumulation on in-pile thermal conductivity degradation: Fuel rod defect distribution and deviation between

- in-pile and post irradiation thermal conductivity // Journal of Nuclear Materials. – 2023. – Vol. 573. – P. 154108.
12. Eriksen T. E., Shoosmith D. W., Jonsson M. Radiation induced dissolution of UO₂ based nuclear fuel—A critical review of predictive modelling approaches // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 420, No. 1–3. – P. 409–423.
 13. Hurley D. H. et al. Thermal energy transport in oxide nuclear fuel // Chemical reviews. – 2021. – Vol. 122, No. 3. – P. 3711–3762.
 14. Ghosh B. et al. Defect Engineering in Composition and Valence Band Center of Y₂(Y_xRu_{1-x})₂O₇– δ Pyrochlore Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction // Journal of the American Chemical Society. – 2024. – P. 1–10.
 15. Sharma S. K. et al. Response of nonstoichiometric pyrochlore composition Nd_{1-x}Zr_{2-x}O₇ to electronic excitations // Journal of the American Ceramic Society. – 2024. – Vol. 107, No. 1. – P. 561–575.
 16. Fedorov P. P., Yarotskaya E. G. Zirconium dioxide. Review // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Vol. 23. – No. 2 (eng). – P. 170–188.
 17. Ghazanfari A. et al. Additive manufacturing and mechanical characterization of high density fully stabilized zirconia // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, No. 8. – P. 6082–6088.
 18. Sktani Z. D. I. et al. Effects of additives additions and sintering techniques on the microstructure and mechanical properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA): A review // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 106. – P. 105870.
 19. Hevorkian E. et al. Effect of the sintering parameters on the structure and mechanical properties of zirconia-based ceramics // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 19. – P. 35226–35235.
 20. Jang K. J. et al. Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing // Dental Materials. – 2019. – Vol. 35, No. 5. – P. e97–e106.
 21. Yu T. et al. Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics // Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, No. 4. – P. 5020–5027.
 22. A.L. Kozlovskiy, M. Kabiyeu Study of the effect of variations in the MgO dopant on changes in the structural, strength and thermophysical parameters of Nd₂Zr₂O₇ ceramics // ES Materials & Manufacturing (2024). – P.1–10.

Nd₂Zr₂O₇ КЕРАМИКАСЫН БАҒЫТТАЛҒАН МОДИФИКАЦИЯЛАУ ЖӘНЕ БЕРІКТЕНДІРУ ҮШІН ТҰРАҚТАНДЫРУШЫ ҚОСПАЛАРДЫ ҚОЛДАНУ

А. Л. Козловский^{1,2,3*}, М. Б. Кабиев¹, И. Е. Кенжина^{2,3}, А. У. Толенова³

¹⁾ Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²⁾ ҚР ЭМ «Ядролық физика институты» РМК, Алматы, Қазақстан

³⁾ Satbayev University, Алматы, Қазақстан

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

Бұл жұмыста Y₂O₃ тұрақтандырылған Nd₂Zr₂O₇ керамика өндірісіне байланысты тәжірибелік жұмыстардың нәтижелері берілген, оларды таңдау дисперсті ядролық отынның инертті матрицалары үшін материалдар ретінде пайдаланудың үлкен болашағына байланысты. Nd₂Zr₂O₇ керамикасының құрылымдық және беріктік параметрлерінің өзгеруіне Y₂O₃ түріндегі тұрақтандырғыш қоспалардың әсер ету тиімділігін анықтауға бағытталған тәжірибелер барысында тұрақтандырушы қоспалар концентрациясының 0,1 М-ден жоғары жоғарылауы, құрылымында Y₂Zr₂O₇ түйіршіктері түріндегі қосындылардың түзілуіне әкеледі, олардың түзілуі жоғары температурада күйдіру кезінде цирконий диоксидіндегі полиморфты түрлендірулердің әсерлерімен байланысты. Цирконий катиондарын итрий катиондарымен алмастыру керамика құрамындағы оттегі бос орындарының концентрациясының жоғарылауына әкелетіні анықталды, оның концентрациясының өзгеруі тұрақтандырғыш қоспаның жоғары концентрацияларында пайда болатын құрылымдағы фазалық өзгерістермен де байланысты. Бұл жағдайда тұрақтандырғыш қоспалардың оңтайлы концентрациясы 0,15 М концентрациясы болып табылады, бұл кезде құрылымдық және беріктік параметрлерінің арақатынасы олардың беріктік сипаттамалары жоғары дисперсті ядролық отынның инертті матрицалары үшін материалдар ретінде әлеуетті қолданылуын анықтайтын оңтайлы мәндерге ие болады.

Түйін сөздер: Nd₂Zr₂O₇ керамика, тұрақтандырғыш қоспалар, беріктендіру, қаттылық, дисперсті ядролық отын, фазалық түрлендірулер.

USE OF STABILIZING ADDITIVES FOR TARGETED MODIFICATION AND HARDENING
OF Nd₂Zr₂O₇ CERAMICS

A. L. Kozlovskiy^{1,2,3*}, M. B. Kabiye¹, I. E. Kenzhina^{2,3}, A. U. Tolenova³

¹⁾ *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

²⁾ *RSE "Institute of Nuclear Physics" ME RK, Almaty, Kazakhstan*

³⁾ *Satbayev University, Almaty, Kazakhstan*

* *E-mail for contacts: kozlovskiy.a@inp.kz*

This paper presents the results of experimental work related to the preparation of Nd₂Zr₂O₇ ceramics stabilized by Y₂O₃, the choice of which is due to the great prospects for their use as materials for inert matrices of dispersed nuclear fuel. During the conducted experiments aimed at determining the effectiveness of the influence of stabilizing additives in the form of Y₂O₃ on the change of structural and strength parameters of Nd₂Zr₂O₇ ceramics it was found that the increase in the concentration of stabilizing additives above 0.1 M leads to the formation of inclusions in the structure in the form of Y₂Zr₂O₇ grains, the formation of which is associated with the effects of polymorphic transformations in zirconium dioxide during high-temperature annealing. It was determined that the substitution of zirconium cations by yttrium cations leads to an increase in the concentration of oxygen vacancies in ceramics composition, the change in the concentration of which is also associated with phase transformations in the structure, arising at high concentrations of stabilizing dopant. At the same time, the optimum concentration of stabilizing additives is the concentration of 0.15 M, at which the ratio of structural and strength parameters has optimum values, determining their potential use as materials of inert matrices of dispersed nuclear fuel with high strength characteristics.

Keywords: *Nd₂Zr₂O₇ ceramics, stabilizing dopants, hardening, hardness, dispersed nuclear fuel, phase transformations.*