

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-164-173>

УДК 539.213.26

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВАРИАЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИК НА УСТОЙЧИВОСТЬ К РАДИАЦИОННЫМ ПОВРЕЖДЕНИЯМ

А. Л. Козловский^{1,2,3}, С. Б. Азамбаев¹, А. М. Абшукирова³

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 работе представлены результаты исследования влияния вариации фазового состава композитных $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик на сохранение устойчивости прочностных свойств в случае облучения тяжелыми ионами Xe^{23+} (230 МэВ) при флюенсах $10^{11} - 10^{14}$ ион/см². Вариация концентрации компонент была выбрана с учетом возможности получения композитных керамик с различным соотношением фаз: Si_3N_4 , Al_2O_3 , а также $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ и SiO_2 , формирование которых в составе керамик связано с процессами термического разложения Si_3N_4 при высокотемпературном отжиге в кислородосодержащей атмосфере и фазовых трансформаций по типу формирования твердых растворов. Выбор типа ионов для облучения обусловлен возможностями моделирования процессов структурных повреждений, приводящих к разупрочнению поврежденного слоя, сравнимых с воздействием осколков деления ядерного топлива в керамиках – материалах инертных матриц дисперсного ядерного топлива. В ходе проведенных исследований, установлено, что при флюенсах облучения $10^{11} - 10^{12}$ ион/см² структурные изменения, связанные с формированием одиночных изолированных структурно-деформированных включений не приводит к существенным изменениям прочностных характеристик керамик, при этом малые изменения наблюдаемые связаны с деформационными искажениями, накопление которых приводит к дестабилизации поврежденного слоя. В случае более высоких флюенсов облучения (выше 10^{12} ион/см²) для которых характерно формирование эффектов перекрытия дефектных областей в поврежденном слое, наибольшей устойчивостью к разупрочнению обладают керамики $0,4 \text{ Si}_3\text{N}_4 - 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$, в которых согласно данным рентгенофазового анализа доминирующей фазой является $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, наличие которой обуславливает большое количество границ зерен, что в свою очередь приводит к дислокационному упрочнению и сдерживанию процессов разупрочнения, связанного с деформационными искажениями поврежденного слоя.

Ключевые слова: композитные керамики, разупрочнение, тяжелые ионы, устойчивость к разупорядочению, радиационная стойкость.

ВВЕДЕНИЕ

Развитие технологических решений в области использования композитных керамик в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, а также радиационно-стойких материалов, использующихся для длительного хранения и последующего захоронения отработанного ядерного топлива является одним из ключевых и перспективных направлений в ядерной и альтернативной энергетике [1–3]. Расширение потенциала применения новых типов ядерных материалов в реакторах нового поколения, работающих при более высоких температурах, а также необходимость увеличения глубины выгорания ядерного топлива, требует большого внимания не только со стороны исследовательских групп, но и промышленных предприятий и конструкторских бюро, занимающихся разработками для ядерной энергетики. При этом в последние годы большое внимание в данном направлении уделяется поиску оптимальных составов композитных керамик, имеющих в своем составе две и более фазы, наличие которых обуславливает эффект упрочнения, обусловленного наличием различных фаз, которое приводит к формированию межфазных границ, выступающих в данном слу-

чае как сдерживающие барьерные границы для дислокаций, точечных и вакансионных дефектов [5–8]. Формирование подобных эффектов в структуре керамик приводит к сдерживанию диффузии точечных и вакансионных дефектов, возникающих в результате ионизационных эффектов в структуре поврежденного слоя при взаимодействии налетающих ионов с кристаллической структурой облучаемого материала [9, 10]. Наличие межфазных границ, связанное с мультикомпонентностью керамик является одним из наиболее перспективных методов повышения устойчивости керамических материалов как к механическим воздействиям, так и радиационным повреждениям, возникающим в процессе их эксплуатации при использовании их в качестве материалов инертных матриц или материалов длительного хранения ядерного топлива [11, 12]. При этом вариация фазового состава керамик, как правило, зависит от концентрационных зависимостей используемых компонент в составе керамик, а также условий их получения, которые определяют не только вариацию фазового состава, но и размерные эффекты, играющие также немаловажную роль в определении устойчивости материалов к внешним воздействиям [12–14].

Ключевая цель данного исследования заключается в определении влияния вариации фазового состава композитных $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик к механизмам радиационно – стимулированному разупрочнению, связанному со снижением твердости и устойчивости к растрескиванию при механических нагрузках, а также установлению механизмов сдерживания радиационных повреждений за счет эффекта межфазных границ в составе керамик, связанных с изменением соотношения фаз [15–17]. При этом интерес к данному типу керамик обусловлен возможностями создания на их основе материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, способного выдерживать экстремальные нагрузки в виде высоких температур и больших доз радиации, включая продукты распада ядерного топлива в виде осколков деления, нейтронов и гамма-излучения. Также данные материалы могут рассматриваться как один из перспективных классов материалов, используемых для длительного хранения и последующей утилизации отработанного ядерного топлива, что в свою очередь позволит уменьшить риски возникновения утечек в виду высокой устойчивости данного типа керамик к внешним механическим воздействиям, а также термошокам, возникающим в результате резкого перепада температур [18, 19]. В данном случае возможность вариации соотношения компонент, приводящее к изменению фазового состава керамик позволяет создать высокопрочные радиационно-стойкие керамики, обладающие высокими показателями устойчивости к накоплению радиационных повреждений, а также связанных с ними эффектов деструктивного охрупчивания, приводящего к снижению прочности и устойчивости к растрескиванию. При этом выбор условий облучения в виде воздействия тяжелыми ионами Xe^{23+} позволяет смоделировать процессы воздействия осколков деления ядерного топлива, что в свою очередь позволяет оценить устойчивость данного типа композитных керамик к радиационным повреждениям, а также определить влияние механизмов накопления структурных дефектов на разупрочнение и снижение прочностных характеристик [20]. Ключевым отличием данной работы является определение влияния фазового состава на устойчивость сопротивляемости к процессам разупрочнения приповерхностного поврежденного слоя в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами Xe^{23+} , а также выявлению наиболее оптимальных составов керамик, обладающих повышенной сопротивляемостью к процессам деградации прочностных характеристик при высокодозном облучении.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве образцов для исследований были выбраны композитные $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамики, полученные с применением метода механохимического твердофазного синтеза, путем смешивания нитрида кремния (Si_3N_4) и оксида алюминия (Al_2O_3) в различных стехиометрических соотношениях вари-

ция которых приводит к изменению фазового состава керамик при их смешивании и последующем термическом отжиге. Навеска образцов для перемалывания проводилась с использованием лабораторных весов Radwag (Radwag Wagi Elektroniczne, Радом, Польша). Вариация соотношения компонент в составе керамик проводилась с шагом 0,1 М. После навески образцов в заданном стехиометрическом соотношении полученные порошки были подвергнуты механохимическому твердофазному синтезу в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия). Перемалывание осуществлялось в стакане из карбида вольфрама, в качестве мелющих тел были выбраны шары из карбида вольфрама диаметром 10 мм. Соотношение мелющих тел и перемалываемого объема порошка составляла 3:2, с целью избегания эффектов холодного сваривания порошков, приводящих к прилипанию их к стенкам стакана и к мелющим телам, скорость помола была выбрана 250 об./мин, время помола составляло 30 мин. Использование данных режимов перемалывания позволяет получить однородные по размерам порошки с изотропным распределением компонент в составе. При этом механическое воздействие на перемалываемые порошки приводит к инициализации процессов деформационных искажений и дестабилизации кристаллической структуры порошков, что в результате последующего термического отжига позволяет добиться стимулирования процессов фазовых трансформаций в керамиках при высоких температурах спекания. Термический отжиг образцов осуществлялся в муфельной печи Nabertherm (Nabertherm, Лилиенталь, Германия) при температуре 1500 °С, время отжига составляло 5 часов, скорость нагрева составляла 20 °С/мин. По достижению заданного временного промежутка полученные образцы остывали вместе с печью в течение 24 часов до достижения комнатной температуры, после чего образцы извлекались из печи, прессовались в таблетки диаметром 10 мм для последующих испытаний на радиационные повреждения и механические нагрузки. После запрессовки образцы подвергались термической релаксации деформационных искажений, вызванных прессованием, которая осуществлялась путем отжига образцов в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 10 часов.

Для моделирования процессов радиационно-стимулированного разупрочнения, вызванного накоплением радиационных повреждений в приповерхностном слое, был использован метод облучения тяжелыми ионами Xe^{23+} с энергией порядка 230 МэВ (1,7 МэВ/нуклон). Выбор ионов Xe^{23+} с энергией 230 МэВ сопоставимы с осколками деления ядерного топлива в результате ядерных реакций под действием нейтронов. При этом энергетические характеристик выбранных ионов Xe^{23+} сопоставимы с энергетическим диапазоном осколков деления, составляющим 150–250 МэВ. Облучение исследуемых образцов керамик проводилось на ускорителе ДЦ-60, располо-

женного в Астанинском филиале Института ядерной физики МЭ РК. Облучение образцов проводилось в вакууме, с целью избегания эффектов рассеяния ионов в воздухе и потере начальной энергии при соударениях, а также достижения однородности плотности облучения образца по поверхности, для которого использовалась система развертки пучка ионов на площадь $3 \times 3 \text{ см}^2$. Использование данной системы позволяет достигнуть равномерного распределения структурных повреждений по всей площади исследуемых образцов, диаметр которых составлял 10 мм. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре, поддержание которой осуществлялось с использованием водоохлаждаемого мишенедержателя. Максимально достижимое значение температуры образца, связанное с термическим разогревом в случае длительного процесса облучения составляло не более 70–100 °C на поверхности, что позволяет исключить внешние термические эффекты на процессы структурного разупорядочения, приводящие к разупрочнению и снижению устойчивости керамик к внешним механическим воздействиям.

Оценка изменения прочностных характеристик исследуемых керамик с целью выявления влияния фазового состава керамик на устойчивость к внешним воздействиям, а также влиянию накопленных структурных повреждений, вызванных облучением, была проведена с применением двух методов: метода индентирования и метода трехточечного изгиба. Метод индентирования использовался для определения значений твердости исследуемых керамик в зависимости от вариации фазового состава, а также изменений, вызванных облучением тяжелыми ионами приповерхностного слоя. Индентирование проводилось на микротвердомере Durolin M1 (Metkon, Бурса, Турция), в качестве индентера использовалась пирамида Виккерса. Нагрузка на индентер при испытаниях составляла порядка 100 Н, при этом время нажатия на образец после наведения и отцентровки параметров составляло 15 секунд при постоянной нагрузке, по истечению которых измерялся отпечаток индентера с целью определения значений твердости. Эксперименты по определению значений твердости исследуемых образцов керамик были проведены в виде серийных испытаний, включающих в себя не менее 10–15 последовательных измерений с различных участков, что позволило определить погрешность измерений, а также величину стандартного отклонения.

Определение эффекта разупрочнения (ΔHV), связанного со снижением твердости облученных образцов керамик в сравнении с исходными значениями твердости было определено с применением формулы (1):

$$\Delta HV = \frac{HV_{\text{исходный}} - HV_{\text{облученный}}}{HV_{\text{исходный}}} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $HV_{\text{исходный}}$ и $HV_{\text{облученный}}$ – значения твердости ке-

рамик в исходном состоянии и после облучения. Нормировка на 100% данной величины ΔHV позволяет оценить степень изменения твердости при накоплении структурных повреждений в случае изменения флюенса облучения, а также определить влияние фазового состава керамик на устойчивость к радиационно – стимулированному разупрочнению керамик.

Испытания на трехточечный изгиб осуществлялись путем воздействия на образцы керамик специального индентера, результатом воздействия которого являлось определение устойчивости к растрескиванию при механической нагрузке на образец. Испытания проводились на универсальной одноколонной электромеханической испытательной машине LFM-L 10kN (Walter + Bai AG, Лёнинген, Швейцария). Эксперименты по определению устойчивости к растрескиванию были осуществлены в виде серийных испытаний, включающих в себя не менее 10 образцов, подвергавшихся испытаниям на трехточечный изгиб, что позволило определить погрешность измерений, а также величину стандартного отклонения. Скорость нагрузки на образец составляла порядка 0,2 мм/мин. Определение параметра разупрочнения при внешних механических воздействиях, выражающего устойчивость керамик к растрескиванию при испытаниях на трехточечный изгиб было осуществлено путем сравнительного анализа значений максимальной нагрузки для исходных образцов и после облучения. Нормировка на 100% позволила определить кинетику деградации материала при накоплении структурных повреждений, вызванных облучением. Определение степени разупрочнения керамик в зависимости от флюенса облучения является стандартным методом определения деградации прочностных свойств материалов, которая заключается в сравнительном анализе изменений величин в исходном состоянии и после внешних воздействий, в данном случае облучения тяжелыми ионами. Выражение полученных значений в процентном соотношении позволяет оценить насколько велико изменение прочностных параметров в сравнении с исходными значениями в зависимости от флюенса облучения.

Выбор измерений величин твердости и прочности на изгиб в качестве основных параметров определяющих прочностные свойства керамик основан на том, что данные величины наиболее полно характеризуют деградацию прочностных свойств, связанную с изменениями структурных параметров, накоплением в поврежденном слое метастабильных включений, а также, что немаловажно позволяют сравнивать наблюдаемые изменения прочностных характеристик с другими типами керамик, подверженных облучению тяжелыми ионами.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведены результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов композитных $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик, а также взаимосвязь меж-

ду изменениями фазового состава керамик и значениями твердости образцов, измененным методом индентирования, а также результаты оценки испытаний керамик на трехточечный изгиб. Определение фазового состава керамик проводилось с применением метода оценки весовых вкладов каждой фазы, установление которых осуществлялось путем определения площадей всех дифракционных пиков для каждой установленной фазы с последующим определением их весового вклада в общую дифрактограмму. Данный метод определения является стандартным методом определения фазового состава, точность которого составляет порядка 0,1 вес.%. Детальное изучение процессов фазообразования в $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамиках при вариации соотношения компонент в составе в широком диапазоне изменений стехиометрического соотношения представлено в работе [21], в которой были определены основные фазовые трансформации в составе керамик, связанные с процессами термического разложения (окисления) $\text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4(\text{SiO}_2)$, возникающих при термическом отжиге нитрида кремния в атмосфере воздуха, формирования включений в виде гексагональной фазы SiAlON, а также формировании орторомбической фазы $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, наличие которой приводит к упрочнению и повышению устойчивости керамик к внешним механическим воздействиям, как это следует из данных твердости и устойчивости к растрескиванию, представленных в таблице 1. При этом следует отметить, что увеличение весового вклада фазы $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ с последующим вытеснением из состава керамик фаз Si_3N_4 и SiO_2 в случае концентраций Al_2O_3 выше 0,7 М приводит к снижению прочностных характеристик, из чего можно сделать вывод о том, что немаловажную роль в устойчивости керамик к механическим нагрузкам оказывает наличие нескольких фаз в составе. Данный эффект может быть обусловлен упрочнением, связанным с наличием межфазных границ, которые в случае механических

воздействий, являются сдерживающими барьерами для распространения микротрещин, а также миграции дислокаций, накопление которых вблизи границ зерен приводит к увеличению устойчивости керамик к внешним воздействиям. При этом как было показано в работе [21] в случае малых концентраций оксида алюминия в структуре керамик происходит формирование гексагональной фазы SiAlON, наличие которой обусловлено эффектами структурных изменений, связанных с процессами замещения и фазообразования в керамиках при их термическом спекании. В случае концентраций оксида алюминия выше 0,2 М в составе керамик происходит формирование фазы твердого раствора типа $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, формирование которой связано с фазовыми трансформациями возникающими при окислении нитрида кремния и накоплении оксида кремния, взаимодействующего с оксидом алюминия при термическом спекании. В случае концентраций оксида алюминия выше 0,3 М в структуре керамик фиксируется наличие ромбоэдрической фазы Al_2O_3 , увеличение вклада которой происходит пропорционально концентрации исходной компоненты в составе керамик. Согласно данным оценки прочностных характеристик, формирование в составе фазы $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ приводит к увеличению параметров твердости и устойчивости к растрескиванию, величины которых увеличиваются примерно в 1,5–1,7 раза для данных твердости, и примерно на 20–30% для данных устойчивости к растрескиванию. При этом следует отметить, как было показано в работах [21, 22] изменение прочностных характеристик в керамиках имеет прямую взаимосвязь с наличием межфазных границ, обусловленных присутствием в составе керамик фаз нитрида кремния и оксида кремния, наличие которых приводит как к возникновению эффекта межфазного упрочнения, так и дисперсионного упрочнения, связанного с изменением размеров зерен для каждой фазы, формируемой в составе керамик.

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа и прочностных характеристик

Содержание компоненты Al_2O_3 , М	Тип фазы					Твердость, МПа	Устойчивость к растрескиванию при трехточечном изгибе, МПа
	Si_3N_4 (PDF-01-071-6479) – гексагональный тип	SiO_2 (PDF-01-074-9378) – тетрагональный тип	SiAlON (PDF-01-078-6165) – гексагональный тип	$\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (PDF-01-074-0274) – орторомбический тип	Al_2O_3 (PDF-00-046-1212) – ромбоэдрический тип		
0	88,3	11,7	–	–	–	626±11	763±14
0,1	68,8	31,2	8,4	–	–	683±15	779±13
0,2	65,1	11,6	–	23,3	–	844±23	788±11
0,3	48,7	9,3	–	31	11	930±21	804±12
0,4	37,7	7,3	–	38	17	1100±34	823±15
0,5	23	10	–	34,5	32,5	1208±31	892±21
0,6	9	6,8	–	43,4	40,8	1452±35	935±23
0,7	5,6	4,2	–	35,7	54,5	1497±24	954±24
0,8	–	–	–	42,5	57,5	1127±32	890±21
0,9	–	–	–	19,8	80,2	1019±25	788±16
1	–	–	–	–	100	608±14	719±15

Определение влияния облучения тяжелыми ионами на изменение механических параметров исследуемых композитных керамик в зависимости от соотношения компонент проводилось путем вычисления параметров твердости (см. данные на рисунке 1а) и прочности на изгиб (см. данные на рисунке 1б). Данные представлены в виде зависимостей изменения параметров от флюенса облучения, отражающие деградацию прочностных параметров при увеличении флюенса облучения, и как следствие, плотности структурных повреждений, вызванных взаимодействием тяжелых ионов с кристаллической структурой. В случае облучения тяжелыми ионами при их взаимодействии с кристаллической решеткой при высоких энергиях налетающих частиц, доминирующую роль в структурных изменениях играют ионизационные потери ионов, связанные с взаимодействием ионов с электронной подсистемой керамик, результатом которых является изменение электронной плотности вдоль траектории движения ионов в материале на большей части глубины пробега ионов в поврежденном слое. При этом следует отметить, что в случае высоких энергий налетающих ионов (при энергии выше 100 МэВ) размеры поврежденных или структурно-измененных областей, возникающих вдоль траектории движения ионов в материале поврежденного слоя составляют порядка 1–10 нм (согласно теоретическим оценкам), имеющих явно выраженную анизотропию распределения от центральной части к краю поврежденного слоя [23, 24]. С учетом хорошо известной «модели термических пиков» [25, 26], включающей в себя возникновение термически – нестабильных областей вдоль траектории движения ионов, в которых за весьма короткие времена (порядка 10^{-11} – 10^{-13} с) возникает резкое увеличение температуры, результатом которого является дестабилизация кристаллической структуры в малом изолированном объеме. Формирование подобных включений в поврежденном слое приводит к деструктуризации поврежденного слоя, однако малые размеры структурно-измененных областей при малых флюенсах облучения могут приводить к тому, что данные области располагаются на достаточно большом расстоянии друг от друга в силу хаотичной природы взаимодействия ионов с материалом мишени. В результате чего, при высокой степени структурного упорядочения, а также сопротивляемости керамик к деформационным искажениям, деградация механических характеристик может не наблюдаться или величина отклонения механических характеристик незначительна в сравнении с начальными значениями (менее 0,1–0,5%). Наблюдаемые малые изменения величин твердости и прочности на изгиб имеют хорошее согласие с изложенным выше объяснением формирования структурно-измененных областей в поврежденном слое при флюенсах облучения ниже 10^{12} ион/см², для которых согласно ряду экспериментальных работ [23, 24], формирование структурно-измененных областей при размерах порядка 1–10 нм наблюдается сохранение эффекта изолиро-

ванности данных областей в поврежденном слое. При этом в случае композитных керамик, изменение соотношения компонент в которых приводит к увеличению прочностных свойств за счет эффекта наличия межфазных границ, сопротивляемость разупрочнению, вызванному облучением более высока. При этом следует отметить, что эффект увеличения сопротивляемости к разупрочнению при изменении соотношения компонент в составе керамик, и как следствие, изменений, вызванных вариацией фазового состава керамик в случае малых флюенсов облучения не особо проявляется, в виду изолированности структурно-измененных областей, а также их малой плотности в поврежденном слое, изменение которой напрямую зависит от флюенса облучения. При малых флюенсах облучения изолированность структурно-измененных областей в совокупности с малыми размерами данных областей сдерживается структурными особенностями, изменение которых обусловлено наличием межфазных границ, а также примесных включений, что в совокупности дает возможность повышения сопротивляемости к разупрочнению за счет сдерживания миграции дефектов в поврежденном слое, что в свою очередь приводит к замедлению процессов образования комплексных дефектов, которые способны оказать негативное влияние на эффекты разупрочнения поврежденного слоя. При этом наблюдаемое снижение механических параметров при увеличении флюенса с 10^{11} до $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² свидетельствуют о накопительном эффекте. В данном случае увеличение флюенса облучения при подобных размерах структурно-измененных областей может привести к возникновению эффекта перекрытия данных областей. Наличие эффекта перекрытия структурно-изолированных повреждений приводит к росту дестабилизирующих областей в поврежденном слое, что как следствие приводит к снижению устойчивости прочностных характеристик к радиационным повреждениям, которое выражается в уменьшении значений твердости и устойчивости к растрескиванию (прочности на изгиб). При этом следует отметить, что тренды снижения для обоих измеряемых характеристик имеют схожий характер, что свидетельствует об едином характере деградации прочностных свойств. В данном случае ухудшение прочностных свойств керамик при увеличении флюенса облучения выше 10^{12} ион/см² наложение структурно-измененных областей, а также повторное попадание ионов в ранее поврежденный слой приводит к ускорению дестабилизирующих процессов, связанных с образованием кислородных вакансий и точечных дефектов, миграция которых приводит к увеличению концентрации деформационных искажений в поврежденном слое. Рост деформационных искажений приводит к формированию метастабильных включений, наличие которых сопровождается увеличением объемного распухания, и как следствие, росту деформации поврежденного слоя, снижающего устойчивость к внешним механическим воздействиям, в частности, механических нагрузках.

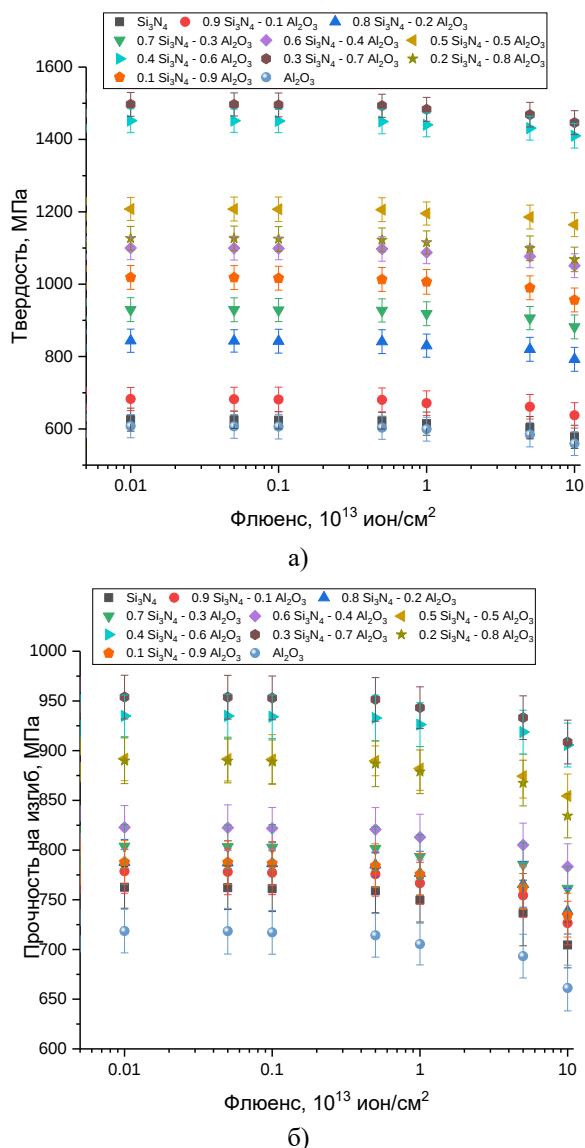


Рисунок 1. Результаты оценки изменения механических характеристик керамик в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами Xe^{23+} , отражающие деградацию, вызванную процессами разупрочнения: результаты изменения твердости исследуемых композитных керамик (а) и результаты изменения прочности на изгиб исследуемых композитных керамик (б)

На рисунке 2 приведены результаты оценки изменений прочностных параметров, связанных с накоплением эффектов разупрочнения и деградации твердости и прочности на изгиб в зависимости от флюенса облучения. Данные приведены в виде зависимостей степени деградации прочностных параметров в процентном соотношении, отражающим, насколько деградировал приповерхностный слой при изменении флюенса облучения в сравнении с исходными значениями. Общий тренд наблюдаемых изменений можно разделить на два типа изменений, имеющих различный тип изменений, связанных как со структурными параметрами, так и эффектами изменения

флюенса облучения. Первый тип наблюдаемый изменений степени деградации обусловлен эффектами накопления структурных повреждений в приповерхностном слое, который выражается в экспоненциальном росте степени деградации, наиболее проявленном при флюенсах выше $5 \cdot 10^{12}$ ион/см². Данный тип изменений обусловлен формированием эффекта перекрытия деформированных включений, возникающих в результате взаимодействия тяжелых ионов с кристаллической структурой, а также связанными с ними деформационными искажениями и ионизационными эффектами. Второй тип наблюдаемых изменений связан с изменением фазового состава керамик, который связан с вариацией соотношения компонент в составе керамик.

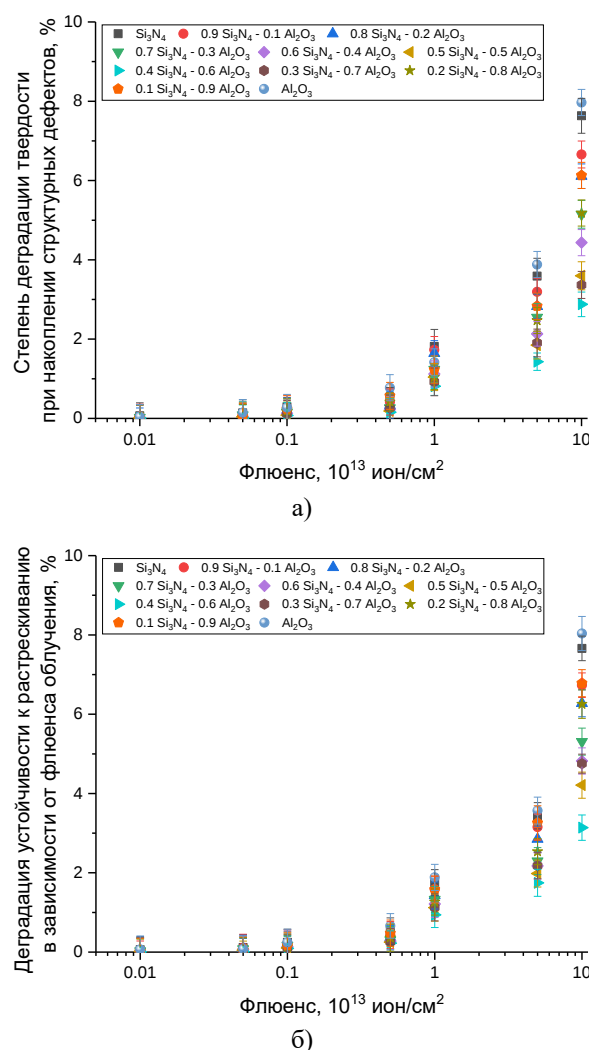


Рисунок 2. Результаты оценки деградации прочностных характеристик композитных $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик при изменении флюенса облучения: результаты снижения твердости керамик при накоплении структурных повреждений (а) и результаты снижения прочности на изгиб, отражающие устойчивость к растрескиванию керамик при накоплении структурных повреждений (б)

В данном случае наблюдаемые изменения степени деградации свидетельствуют о положительном влиянии эффекта вариации фазового состава керамик на повышение устойчивости к радиационно-стимулированным эффектам разупрочнения, возникающим в результате взаимодействия налетающих ионов с кристаллической структурой керамик.

На рисунке 3 приведены результаты сравнительного анализа изменения степени деградации прочностных параметров исследуемых композитных $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик при изменении соотношения компонент в составе, отражающие эффект упрочнения и повышения сопротивляемости к разупрочнению при облучении тяжелыми ионами. Данные представлены в виде двух сравнительных зависимостей для флюенса облучения 10^{12} ион/см², характерных для граничного эффекта, при котором изолированность структурно – измененных областей минимальна, но при этом эффектам перекрытия не наблюдается и для флюенса облучения 10^{14} ион/см², характерного для глубокого перекрытия дефектных включений в поврежденном слое.

Сравнительный анализ изменений степени деградации прочностных параметров в зависимости от вариации соотношения компонент в составе керамик, обуславливающий изменение фазового состава, связанного с формированием фазы $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ в составе керамик при концентрациях Al_2O_3 выше 0,2 М и последующем увеличении ее весового вклада в составе свидетельствует о двухэтапном характере повышения сопротивляемости к разупрочнению и деградации прочностных свойств. В данном случае при концентрациях Al_2O_3 равных 0,2–0,6 М наблюдаемое увеличение устойчивости к разупрочнению, как в случае малых флюенсов облучения так и в случае больших флюенсов, обусловлено формированием в структуре большого количества межфазных границ, наличие которых обусловлено фазовым составом керамик, в составе которых присутствуют фазы $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 . Подобная мультикомпонентность фазового состава композитных керамик приводит к сдерживанию механизмов миграции точечных и вакансионных дефектов в поврежденном слое, в результате которого происходит увеличение сопротивляемости керамик к деградации. При этом наиболее оптимальным составом керамик, обладающим наиболее высокими показателями устойчивости к внешним воздействиям, а также процессам разупрочнения при накоплении структурных повреждений, является соотношение 0,4 Si_3N_4 –0,6 Al_2O_3 при котором содержание фазы $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ составляет порядка 43 вес.% в составе.

Следует также отметить, что при малых флюенсах облучения (менее 10^{12} ион/см²) эффект влияния фазового состава менее выражен в изменении увеличения устойчивости к упрочнению в виду того, что образующиеся изолированные структурно-измененные области не взаимодействуют друг с другом, в ре-

зультате чего, образующиеся точечные и вакансионные дефекты сдерживаются в малом измененном объеме. В случае эффекта перекрытия, характерного для флюенсов облучения выше 10^{12} ион/см² наличие мультикомпонентного состава керамик приводит к более выраженным эффектами сдерживания эффектов разупрочнения (разница в изменениях степени деградации составляет порядка 2,7–2,8 раз в сравнении с одно- и двухфазными керамикami).

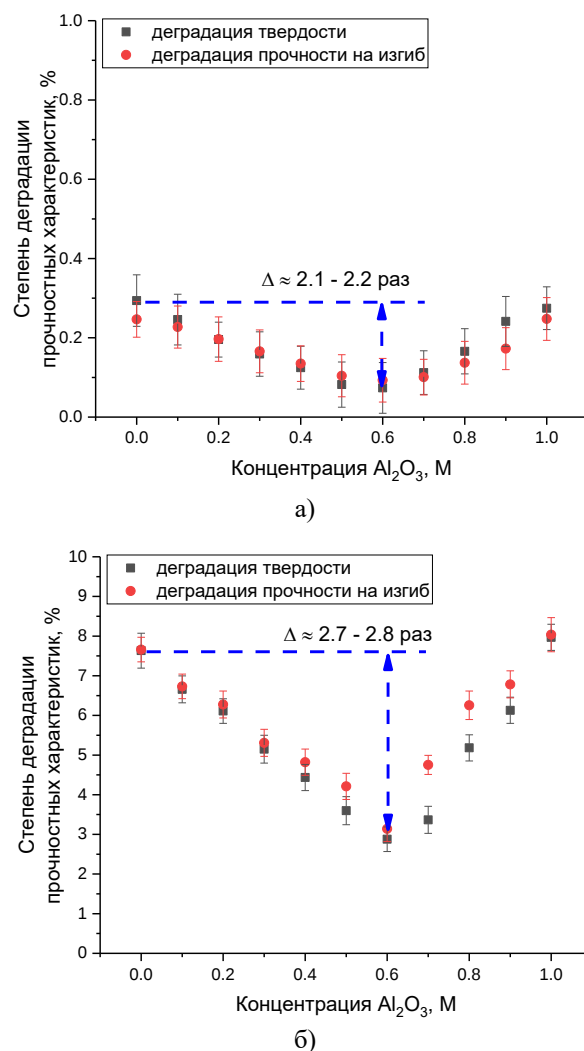


Рисунок 3. Результаты сравнительного анализа изменения степени деградации прочностных параметров в зависимости от вариации соотношения компонент в составе $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик для случаев изолированных структурно-измененных областей (а) при флюенсе облучения 10^{12} ион/см² и при глубоком перекрытии дефектных областей (б) при флюенсе облучения 10^{14} ион/см² (пунктирными линиями обозначен сравнительный анализ изменений величин степени деградации прочностных параметров в зависимости от фазового состава керамик при различных флюенсах облучения)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований были определены следующие зависимости, отражающие влияние облучения тяжелыми ионами на устойчивость прочностных свойств композитных $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик в случае вариации флюенса облучения. Использование в качестве исследуемых образцов $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик при вариации изменения соотношения компонент в составе позволяет получить композитные керамики с различным соотношением фаз (различными весовыми вкладами), изменение которых определяет не только прочностные характеристики, но и устойчивость к радиационным повреждениям, вызванным облучением тяжелыми ионами. Согласно проведенным исследованиям было определено, что наиболее значимые изменения прочностных параметров, снижение которых свидетельствует о процессах деструктивного разупрочнения наблюдаются при флюенсах облучения выше 10^{12} ион/см². При этом наблюдаемые изменения разупрочнения при данных флюенсах облучения имеют хорошее согласие с ранее проведенными исследованиями и экспериментальными данными, свидетельствующими о негативном влиянии эффекта перекрытия дефектных включений в поврежденном слое при высоких флюенсах.

На основе полученных данных зависимостей изменения прочностных параметров композитных $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ керамик определено, что наиболее устойчивыми керамиками к радиационно – стимулированным процессам разупрочнения являются $0,4 \text{ Si}_3\text{N}_4 - 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ керамики, в составе которых доминирует фаза $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (весовой вклад более 43 вес.%). При этом определено, что в случае высокодозного облучения наличие мультикомпонентного состава приводит к более выраженному сдерживанию эффектов разупрочнения, чем в случае одно- или двухфазных керамик, деградация которых имеет прямую зависимость от вариации весового вклада каждой фазы в составе. Наблюдаемый эффект упрочнения в данном случае объясняется наличием межфазных границ, которое приводит к увеличению сопротивления к разупрочнению за счет замедления процессов миграции точечных и вакансионных дефектов в поврежденном слое, наиболее проявленном при высокодозном облучении.

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

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Geringer J. W. et al. Codes and standards for ceramic composite core materials for High Temperature Reactor applications // Nuclear Engineering and Design. – 2023. – Vol. 405. – P. 112158.
- Sadiq I., Asim Ali S., Ahmad T. Advanced Hybrid Ceramics for Nuclear and Hydrogen Energy Applications // Chemistry Select. – 2023. – Vol. 8, No. 27. – P. e202300837.
- Hamilton S. et al. Diffusion study of uranium mononitride/zirconium carbide composite for space nuclear propulsion // Journal of Nuclear Materials. – 2023. – Vol. 583. – P. 154535.
- Evarts J. S. et al. Ceramic–Metal (Cermets) Composites: A Review of Key Properties and Synthesis Methods Focused on Nuclear Waste Immobilization // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2024. – Vol. 63, No. 14. – P. 6003–6023.
- Bao W. et al. Evolution of structures and internal stress of ZrC–SiC composite under He ion irradiation and post-annealing // Materials Characterization. – 2024. – Vol. 207. – P. 113515.
- Woolstenhulme N. et al. Nuclear fuels for transient test reactors // Annals of Nuclear Energy. – 2024. – Vol. 204. – P. 110519.
- Tang Y. et al. He²⁺ irradiation response of structural evolution at different depths of MgO–Nd₂(Zr_{1-x}Ce_x)₂O₇ composite ceramics used for inert matrix fuel // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, No. 5. – P. 8238–8248.
- Hannachi E. et al. Synthesis, characterization, and performance assessment of new composite ceramics towards radiation shielding applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 899. – P. 163173.
- Simeone D. et al. Characterization of radiation damage in ceramics: Old challenge new issues? // Journal of Materials Research. – 2015. – Vol. 30, No. 9. – P. 1495–1515.
- Katoh Y. et al. Radiation-tolerant joining technologies for silicon carbide ceramics and composites // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – Vol. 448, No. 1–3. – P. 497–511.
- Schmidt S. et al. Advanced ceramic matrix composite materials for current and future propulsion technology applications // Acta Astronautica. – 2004. – Vol. 55, No. 3–9. – P. 409–420.
- Karadimas G., Salonitis K. Ceramic matrix composites for aero engine applications – a review // Applied Sciences. – 2023. – Vol. 13, No. 5. – P. 3017.
- Golovkina L. S. et al. Spark Plasma Sintering of fine-grain ceramic-metal composites based on garnet-structure oxide Y₂5Nd0.5Al5O₁₂ for inert matrix fuel // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 214. – P. 516–526.
- Medvedev P. G. et al. Dual phase MgO–ZrO₂ ceramics for use in LWR inert matrix fuel // Journal of Nuclear Materials. – 2005. – Vol. 342, No. 1–3. – P. 48–62.
- Bai X. et al. Sintering mechanisms of Al₂O₃-based composite ceramic tools having 25% Si₃N₄ additions // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – Vol. 73. – P. 132–138.
- Bai X. et al. Fabrication and characterization of Si₃N₄ reinforced Al₂O₃-based ceramic tool materials // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, No. 10. – P. 12798–12804.
- ndreev P. V. et al. Physical and Mechanical Properties of Ceramics Based on Si₃N₄ of Various Dispersion with 3% Y₂O₃–Al₂O₃ // Inorganic Materials: Applied Research. – 2024. – Vol. 15, No. 2. – P. 470–479.
- Jeong K. et al. Fabrication of Si₃N₄ ceramics by post-reaction sintering using Si–Y₂O₃–Al₂O₃ nanocomposite particles prepared by mechanical treatment // Ceramics

- International. – 2016. – Vol. 42, No. 10. – P. 11554–11561.
19. Lee C. S., Zhang X. F., Thomas G. Novel joining of dissimilar ceramics in the Si_3N_4 – Al_2O_3 system using polytypoid functional gradients // *Acta Materialia*. – 2001. – Vol. 49, No. 18. – P. 3775–3780.
20. Yudinsev S. V., Ojovan M. I., Malkovsky V. I. Thermal Effects and Glass Crystallization in Composite Matrices for Immobilization of the Rare-Earth Element–Minor Actinide Fraction of High-Level Radioactive Waste // *Journal of Composites Science*. – 2024. – Vol. 8, No. 2. – P. 70.
21. Borgekov D. B. et al. Effect of Phase Composition Variation of Oxy-Nitride Composite Ceramics on Heat Resistance and Preservation of Strength Parameters // *Crystals*. – 2024. – Vol. 14, No. 8. – P. 744.
22. Borgekov D. B. et al. The effect of oxygen vacancies on the optical and thermophysical properties of $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4$ – $x\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics // *Optical Materials*. – 2024. – Vol. 157. – P. 116056.
23. Rymzhanov R. A. et al. Overlap of swift heavy ion tracks in Al_2O_3 // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2018. – Vol. 435. – P. 121–125.
24. Kanjilal D. Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials // *Current Science*. – 2001. – P. 1560–1566.
25. Toulemonde M. et al. Nanometric transformation of the matter by short and intense electronic excitation: Experimental data versus inelastic thermal spike model // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2012. – Vol. 277. – P. 28–39.
26. Amirkhanov I. V. et al. The use of a thermal spike model for temperature calculation in two-layer structures along the projective track of a high-energy heavy ion // *Physics of Particles and Nuclei Letters*. – 2006. – Vol. 3. – P. 320–326.

КОМПОЗИТТІК КЕРАМИКАЛАРДЫҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫНЫҢ ӨЗГЕРУІНІҢ РАДИАЦИЯЛЫҚ ЗАҚЫМДАРҒА ТӨЗІМДІЛІГІНЕ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

А. Л. Козловский^{1,2,3*}, С. Б. Азамбаев¹, А. М. Абшукирова³

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

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

³⁾ Satbayev University, Алматы, Қазақстан

* Байланыс үшін e-mail: kozlovskiy.a@inp.kz

Бұл жұмыста ауыр He^{23+} иондарымен (230 МэВ) 10^{11} – 10^{14} ион/см² флюенстерінде сәулелену кезінде $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4$ – $x\text{Al}_2\text{O}_3$ композиттік керамикасының беріктік қасиеттерінің тұрақтылығын сақтау нәтижелері ұсынылған. Компоненттердің концентрациясын өзгерту арқылы Si_3N_4 , Al_2O_3 сондай-ақ $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ және SiO_2 фазаларының әртүрлі арақатынастағы композиттерін алу мүмкіндігі қарастырылды. Бұл фазалар жоғары температуралық күйдіру кезінде Si_3N_4 -тің оттегі бар атмосферада термиялық ыдырауы және фазалық трансформациялар (қатты ерітінділердің түзілуі) нәтижесінде қалыптасады. Сәулелену үшін ион түрін таңдау құрылымдық зақымдану процестерін, атап айтқанда, ядролық отынның бөліну өнімдерінің инертті матрицалы дисперстік ядролық отын материалдарындағы әсеріне ұқсас зақымдану түрлерін модельдеуге бағытталған. Зерттеулер нәтижесінде, 10^{11} – 10^{12} ион/см² флюенстерінде сәулелену кезінде құрылымдық өзгерістер, яғни окшауланған құрылымдық-деформацияланған қосылыстардың қалыптасуы, композиттік керамикалардың беріктік сипаттамаларына айтарлықтай әсер етпейтіні анықталды. Алайда, аздаған өзгерістер деформациялық бұрмалаулардың жинақталуына байланысты, бұл зақымдалған қабаттың тұрақсыздығына алып келеді. Жоғары флюенстерде (10^{12} ион/см² жоғары), яғни зақымдалған қабаттағы ақаулардың қабаттасу эффекттері байқалған жағдайда, рентгенофазалық талдау мәліметтері бойынша $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ фазасы басым $0,4 \text{ Si}_3\text{N}_4$ – $0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ құрамындағы керамикалар ең жоғары тұрақтылық көрсеткен. Бұл фаза көп мөлшерде дән шекараларының болуын қамтамасыз етіп, дислокациялық беріктенуге ықпал етеді және зақымдалған қабаттың деформациялық бұрмаланулармен байланысты әлсіреу процестерін тежейді.

Түйін сөздер: композиттік керамика, беріктіктің төмендеуі, ауыр иондар, құрылымдық ретсіздікке төзімділік, радиациялық төзімділік.

STUDY OF THE INFLUENCE OF VARIATION OF PHASE COMPOSITION
OF COMPOSITE CERAMICS ON RESISTANCE TO RADIATION DAMAGE

A. L. Kozlovskiy^{1,2,3*}, S. B. Azambayev¹, A. M. Abshukirova³

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

The paper presents the results of investigation of the influence of the variation of the phase composition of composite $(1-x)\text{Si}_3\text{N}_4 - x\text{Al}_2\text{O}_3$ ceramics on the stability of strength properties in the case of irradiation with heavy ions Xe^{23+} (230 MeV) at fluences $10^{11} - 10^{14}$ ions/cm². The variation of the component concentration was chosen taking into account the possibility of obtaining composite ceramics with different phase ratio: Si_3N_4 , Al_2O_3 , as well as $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ and SiO_2 , the formation of which in the composition of ceramics is associated with the processes of thermal decomposition of Si_3N_4 during high-temperature annealing in an oxygen-containing atmosphere and phase transformations by the type of solid solution formation. The choice of the type of ions for irradiation is conditioned by the possibilities of simulation of structural damage processes leading to unstrengthening of the damaged layer, comparable to the impact of nuclear fuel fission fragments in ceramics – materials of inert matrices of dispersed nuclear fuel. In the course of the conducted studies, it was established that at irradiation fluences of $10^{11} - 10^{12}$ ion/cm² structural changes associated with the formation of single isolated structurally deformed inclusions do not lead to significant changes in the strength characteristics of ceramics, while small changes observed are associated with deformation distortions, the accumulation of which leads to destabilization of the damaged layer. In the case of higher irradiation fluences (above 10^{12} ions/cm²), which are characterized by the formation of the effects of overlapping defect regions in the damaged layer, the ceramics of 0,4 $\text{Si}_3\text{N}_4 - 0,6 \text{Al}_2\text{O}_3$, in which, according to X-ray phase analysis data, the dominant phase is $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$, the presence of which causes a large number of grain boundaries, which in turn leads to dislocation hardening and restraint of the disordering processes associated with deformation distortions of the damaged layer.

Keywords: *composite ceramics, disordering, heavy ions, disorder resistance, radiation resistance.*