

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-1-113-120>

УДК 539.21: 539.12.04: 669.3

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НИТРИДНЫХ КЕРАМИК К ТЕРМИЧЕСКИМ ВОЗДЕЙСТВИЯМ

А. Л. Козловский^{1,2*}

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

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

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

В работе с применением метода in-situ измерений рентгеновских дифрактограмм была изучена стабильность фазового состава, а также структурных параметров Si_3N_4 керамик в широком температурном диапазоне от 25 до 1400 °С, охватывающем диапазон рабочих температур при эксплуатации керамик в экстремальных условиях. Основная цель данного исследования заключается в определении фазовых и структурных изменений в Si_3N_4 керамиках в результате термических воздействий, а также определению роли термического воздействия на структурные особенности керамик, связанные с термическим расширением. В ходе проведенных экспериментов было установлено, что термический нагрев образцов в вакууме не приводит к инициализации процессов окисления, характерных для термообработки Si_3N_4 керамик на воздухе, которые сопровождаются формированием оксидной фазы SiO_2 . При этом оценка весовых вкладов установленных фаз в составе керамик показала отсутствие каких-либо значимых изменений в соотношении фаз во всем измеряемом диапазоне температур отжига. На основе изменений объемов кристаллической решетки обеих фаз в составе Si_3N_4 керамик была определена величина коэффициента теплового объемного расширения в зависимости от температуры воздействия. Установлено, что средняя величина коэффициента $\beta_V(T)$ составляет порядка $8,5\text{--}10\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для обеих установленных фаз в составе, при этом в случае $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ фазы, изменение величины $\beta_V(T)$ имеет явно выраженную зависимость от температуры нагрева.

Ключевые слова: фазовые изменения, Si_3N_4 керамики, структурные параметры, термическое воздействие, поликристаллические структуры, термическое расширение.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение структурных особенностей керамических материалов, обладающих большими перспективами применения при работе в экстремальных режимах, в частности, при воздействии высоких температур, агрессивных сред, радиационного воздействия, является одним из важных критериев отбора материалов для практических приложений [1–3]. При этом, в последнее время упор в изучении свойств керамических материалов среди их разнообразия делается на нитридные керамики, которые в отличие от оксидных и карбидных керамик обладают более высокими показателями теплопроводности, что в совокупности с высокими показателями прочностных, механических, коррозионных свойств делает их весьма перспективными материалами для эксплуатации в экстремальных условиях. Особое внимание нитридным керамикам уделяется при рассмотрении их потенциального применения в качестве конструкционных материалов для ядерных и термоядерных приложений, в частности, при возможности использования их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, материалов первой стенки, материалов контейнеров, использующихся для длительного хранения отработанного ядерного топлива [4, 5]. Все эти практические приложения использования нитридных керамик подразумевают подвергание их внешним воздействиям, таким как высокие температуры, большие дозы радиации, совокупность кото-

рых может привести к деградации прочностных и теплофизических параметров керамик, а также их дестабилизации за счет накопления структурных искажений в поврежденном слое при длительном внешнем воздействии [6, 7]. Использование керамик на основе нитрида кремния в качестве материалов для ядерных реакторов нового поколения достаточно активно рассматривается в последние годы в виду высоких показателей механической прочности и теплопроводности керамик, обеспечивающих сохранение стабильности к внешним воздействиям в течение длительного времени [8]. При этом одним из ключевых минусов данного типа керамик является их радиационная стойкость, которая снижается за счет формирования в структуре латентных треков и последующей аморфизации поврежденного слоя при высокодозном облучении [9]. В этой связи детализация процессов структурных изменений, способных оказать дополнительное влияние на изменение устойчивости нитридных керамик к внешним воздействиям, в случае эксплуатации при высоких температурах, воздействие которых может привести к ускорению процессов дестабилизации кристаллической структуры за счет теплового расширения является весьма важным для расширения практического применения данных керамик [10–12].

В связи с вышесказанным, основная цель данного исследования заключается в определении влияния температурных факторов, связанных с нагревом об-

разцов на их структурные свойства, изменения которых могут быть обусловлены такими факторами, как накопление и снижение микронапряжений в кристаллической решетке, объемным тепловым расширением, связанным с изменением амплитуды тепловых колебаний, фазовыми трансформациями, обусловленными процессами перекристаллизации в результате термических воздействий. Данные факторы могут играть весьма важную роль в определении кинетики структурных изменений в керамиках при эксплуатации их в экстремальных режимах, связанных с механическими воздействиями, агрессивными средами и или высокими дозами радиации.

В большинстве случаев измерения рентгеновских дифрактограмм проводятся при комнатных температурах, что не позволяет оценить эффекты термического уширения кристаллической структуры в процессе термического воздействия в реальном времени, а результаты полученные на предварительно отожженных образцах отражают только конечное состояние структуры в результате термического воздействия. Использование режима *in-situ* измерений рентгеновских дифрактограмм, связанных с нагревом образцов до определенной температуры и последующего рентгенографирования образцов при заданной температуре, а также сравнительного анализа изменений структурных параметров и фазового состава керамик в широком диапазоне температур позволяет с высокой точностью определить кинетику структурных изменений, возникающую в процессе термического воздействия. При этом на основе полученных изменений структурных параметров, в частности, связанных с изменениями объемов кристаллической решетки, можно определить влияние теплового расширения на изменение структурных особенностей керамик и их роль. Определение зависимостей изменения величин микронапряжений в зависимости от температуры воздействия позволяет в случае подобных измерений оценить эффект термической аннигиляции дефектных включений в составе керамик или динамику их изменений в случае термического воздействия. Совокупность определения данных факторов позволяет установить роль термических воздействий на кристаллическую структуру Si_3N_4 керамик, которые как известно из ряда работ, в случае высокодозного облучения подвергаются процессам аморфизации и формированию в них латентных треков – структурно-измененных областей, возникающих в кристаллической структуре, формирование которых связывают с процессами взаимодействия налетающих ионов, а также связанных с ними процессами дефектообразования [13, 14].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных образцов для исследований использовались Si_3N_4 керамики, спрессованные из поликристаллического порошка компании Sigma Aldrich (Sigma, USA). Выбор данных образцов для исследований обусловлен большими перспективами

использования данных типов керамик в качестве основы для создания нитридных инертных матриц, обладающих высокими показателями устойчивости к внешним механическим воздействиям, а также теплофизическими характеристиками (20–40 Вт/м·К), значительно превышающими характеристики оксидных керамик (1–5 Вт/м·К). Данные образцы были использованы в виде таблеток, полученных методом прессования под давлением без высокотемпературного отжига, что позволило исключить эффекты термического окисления на воздухе при воздействии высоких температур в случае их спекания.

Определение структурных изменений и фазового состава Si_3N_4 керамик в зависимости от температуры съемки рентгеновских дифрактограмм проводилось в режиме *in-situ* измерений с использованием специальной высокотемпературной приставки, оснащенной рентгеновский дифрактометр Rigaku SmartLab. *In-situ* измерения термических эффектов на структурные параметры исследуемых керамик были проведены в вакууме. Измерения проводились в геометрии Брегг – Брентано в угловом диапазоне 2θ от 10 до 100° , *in-situ* измерения проводились путем нагрева образцов до заданной температуры, их стабилизации при данной температуре, съемке рентгеновской дифрактограммы в заданном угловом диапазоне с последующим дальнейшим нагревом и повторением всех процедур в диапазоне температур от комнатной до 1400°C . Шаг измерений в диапазоне от 25 до 900°C составлял 100°C , в диапазоне от 900 до 1400°C – 50°C . Выбор вариации шагов измерений обусловлен малыми изменениями структурных особенностей в диапазоне от 25 до 900°C и увеличением роли термического воздействия при высоких температурах (выше 900°C), требующего детализации при более меньших шагах измерений. Диапазон измерений ограничивался возможности температурной камерой, используемой для проведения структурного анализа в режиме *in-situ* измерений рентгеновских дифрактограмм. При этом выбранный диапазон соответствует температурным режимам эксплуатации данного типа керамик при рассмотрении их применимости в качестве материалов для ядерных реакторов.

Определение весовых вкладов определенных фаз в структуре керамик при изменении условий термического воздействия образцов было осуществлено с использованием метода, основанного на определении весовых долей дифракционных рефлексов для каждой определенной фазы в общую дифрактограмму с последующим вычислением их процентного соотношения с использованием формулы (1), в которой I_{phase} , $I_{\text{admixture}}$ – весовые доли дифракционных рефлексов основной фазы и примесной (второй фазы), R – структурный фактор. Уточнение весовых вкладов проводилось с учетом корундовых чисел из базы данных PDF2 (2016).

$$V_{admixture} = \frac{RI_{phase}}{I_{admixture} + RI_{phase}} \quad (1)$$

Вычисление величины коэффициента теплового объемного расширения ($\beta_v(T)$) проводилось с использованием формулы (2), в которой $V_{initial}$ – величина объема кристаллической решетки в исходном состоянии, ΔV – разность объемов кристаллической решетки в исходном состоянии и при термическом нагреве, ΔT – разность температур при измерениях.

$$\beta_v(T) = \frac{1}{V_{initial}} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2)$$

На основе полученных значений $\beta_v(T)$ была определена кинетика термического воздействия на фазовый состав керамик, а также определено поведение структурных параметров при различном термическом воздействии. Для определения величин объемов кристаллической решетки было осуществлено уточнение параметров для всех образцов при различных температурах нагрева, а также проведена оценка деформационных искажений, связанных с накоплением микронапряжений, вычисление которых было проведено с применением метода Вильямсона – Холла [15, 16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее точным методом определения структурных характеристик и их изменений в результате внешних воздействий, в том числе и температурных является метод рентгеновской дифракции, использо-

вание которого позволяет определить не только вариацию структурных параметров, изменения фазового состава, но и определить кинетику деформационных искажений, связанных с накоплением в структуре дефектов и напряжений. При этом использование метода рентгеновской дифракции позволяет косвенно оценить объемные изменения происходящие в кристаллической структуре исследуемых образцов, а также выявить влияние различных факторов на данные изменения. На рисунке 1 приведена рентгеновская дифрактограмма исследуемых Si_3N_4 керамик, отражающая результаты оценки фазового состава исследуемых образцов, а также структурные особенности, связанные со степенью кристалличности и наличием деформационных искажений в кристаллической структуре. Общий вид представленной дифрактограммы исследуемых образцов свидетельствует о поликристаллической природе исследуемых керамик, при этом оценка фазового состава, проведенная путем сопоставления положения и интенсивностей дифракционных рефлексов экспериментально полученной дифрактограммы с результатами карточных значений, взятых из базы данных свидетельствует о наличии двух фаз в составе исследуемых керамик, имеющих разный весовой вклад в составе образцов.

Фазовый состав исследуемых Si_3N_4 керамик представлен смесью двух фаз α - Si_3N_4 (PDF-01-071-6479) и β - Si_3N_4 (PDF-01-073-3035), весовое соотношение которых составляет 92,1% и 7,9% соответственно (см. данные, приведенные на круговой диаграмме на вставке к рисунку 1).

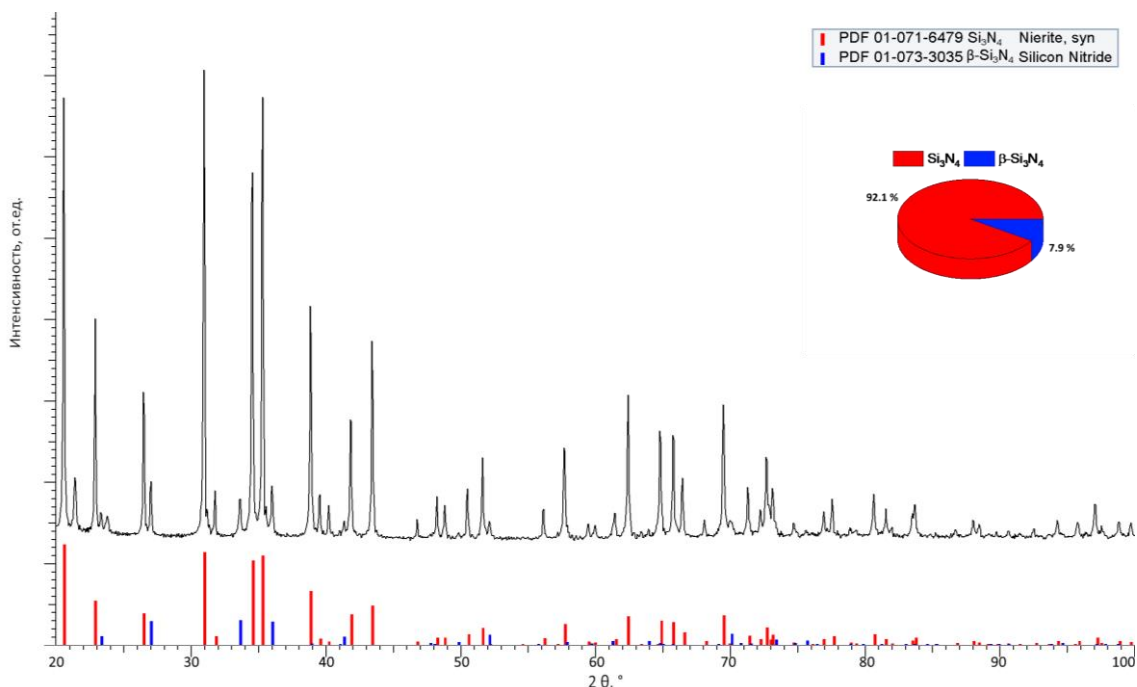


Рисунок 1. Результаты рентгенофазового анализа исследуемых Si_3N_4 керамик в исходном состоянии (штриховая диаграмма приведенная на рисунке отражает положение основных дифракционных рефлексов для каждой определенной фазы из базы данных PDF-2)

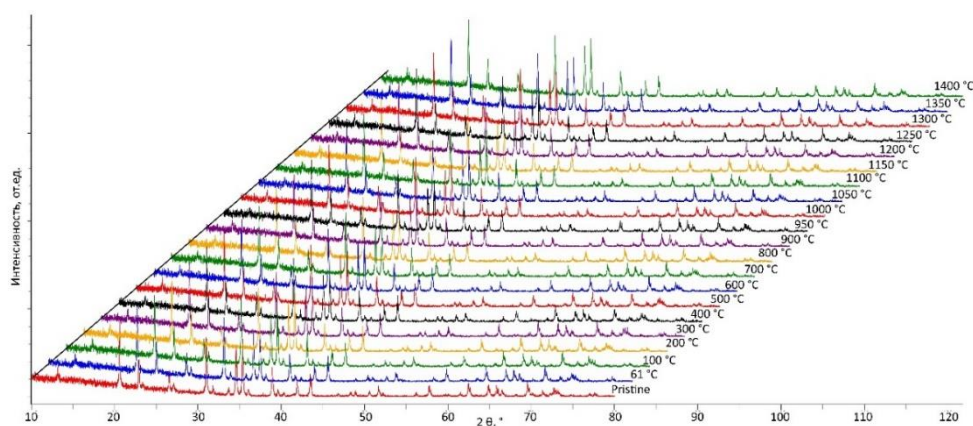


Рисунок 2. Результаты *in-situ* измерений рентгеновских дифрактограмм Si_3N_4 керамик в диапазоне от 25 до 1400 °C

Подобный фазовый состав свидетельствует о том, что в структуре керамик наличие малого содержания примесной фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ может привести к структурным изменениям, связанным с процессами фазовых трансформаций при термическом воздействии, так как наличие двух фаз обуславливает возможность фазовых трансформаций при изменении температурных режимов нагрева. При этом следует отметить, что степень кристалличности исследуемых образцов в исходном состоянии составляет порядка 95%, что свидетельствует о достаточно высоких показателях структурного упорядочения и малой доли деформационных искажений в структуре.

На рисунке 2 приведены результаты *in-situ* измерений рентгеновских дифрактограмм Si_3N_4 керамик в случае изменения температуры нагрева в камере измерений при последовательной съемке. Данные отражают кинетику изменений фазового состава, а также структурных особенностей, вызванных термическим воздействием в случае изменения температуры. Общий вид представленных рентгеновских дифрактограмм исследуемых Si_3N_4 керамик в зависимости от температуры воздействия свидетельствует о стабильности кристаллической структуры керамик к процессам термического окисления или разложения, приводящих к частичной аморфизации при длительном термическом воздействии или высоких температур. Результаты измерений рентгеновских дифрактограмм, описывающие изменения формы и интенсивности дифракционных рефлексов обеих установленных фаз в составе керамик во всем измеряемом температурном диапазоне свидетельствуют о высокой стабильности кристаллической структуры керамик к процессам термически – стимулированной аморфизации. При этом сохранение величины степени кристалличности в пределах допустимой погрешности (порядка 1–2%) свидетельствуют об устойчивости степени структурного упорядочения к процессу термического нагрева в широком диапазоне температур отжига.

На рисунке 3 приведены результаты оценки изменений величин весовых вкладов установленных

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ фаз в составе образцов при изменении температуры нагрева, которые были получены путем анализа полученных дифрактограмм с применением формулы (1). Как видно из представленных данных, существенных изменений соотношения фаз в составе керамик при изменении температуры воздействия не наблюдается, из чего можно сделать вывод о том, что термическое воздействие без других внешних воздействий, таких как механическая нагрузка или радиационные повреждения не приводят к существенным изменениям фазового состава. Оценка величин стандартного отклонения для обеих установленных фаз в составе керамик в зависимости от температуры составила не более 0,58%, что свидетельствует о весьма малых изменениях фазового состава керамик при термическом нагреве и, как следствие, высокой устойчивости сохранения соотношения фаз во всем измеряемом температурном режиме, что также позволяет сделать вывод о том, что при термическом воздействии без дополнительных внешних воздействий, фактор полиморфных фазовых превращений не проявляется и не оказывает влияния на изменения структурных особенностей.

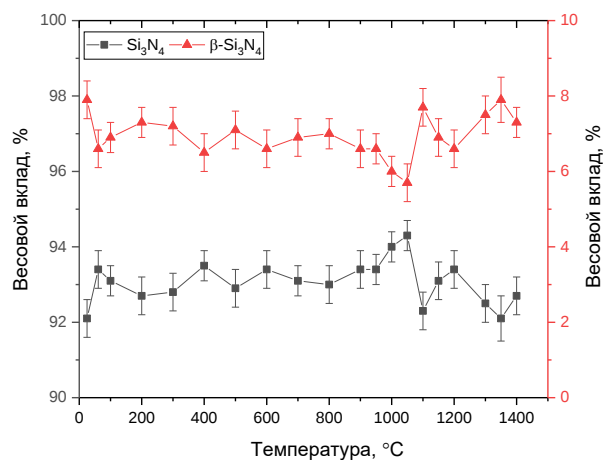


Рисунок 3. Результаты рентгенофазового анализа, отражающие изменение весовых вкладов установленных фаз в составе исследуемых керамик в режиме *in-situ* измерений

На основе полученных результатов весовых вкладов α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 фаз был рассчитан фактор стабильности соотношения весовых вкладов β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\alpha$ - Si_3N_4 , величина которого характеризует сохранение весовых вкладов в зависимости от температуры нагрева. Средняя величина β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\alpha$ - Si_3N_4 составила $0,074 \pm 0,006$, сохранение которой свидетельствует об отсутствии прямого влияния температурного воздействия на инициализацию процессов полиморфных фазовых трансформаций в кристаллической структуре исследуемых образцов, что в свою очередь позволяет сделать вывод о том, что возможные изменения соотношения фаз, вызванные внешними воздействиями, к примеру, в случае облучения тяжелыми ионами имеют сложную природу, связанную в деформационными искажениями [17, 18], возникающими в результате взаимодействия тяжелых ионов с кристаллической структурой, а также при трансформации переданной кинетической энергии в тепловую.

На рисунке 4а приведены результаты оценки деформационных искажений кристаллической решетки установленных фаз в составе Si_3N_4 керамик, определенные с применением метода оценки Вильямсон – Холла, основанного на построении зависимостей $\beta \cos \theta (\sin \theta)$ [15, 16]. Результаты оценки величины деформационных искажений – микронапряжений в зависимости от температуры отжига, как видно из представленных данных не имеют явно выраженной зависимости от температуры, что свидетельствует об отсутствии или малом влиянии термического воздействия на деформационные искажения кристаллической структуры обеих фаз во всем измеряемом температурном диапазоне. Отсутствие какой-либо зависимости изменений деформационных искажений, связанных с микронапряжениями, свидетельствует о том, что наблюдаемые изменения параметров кристаллической решетки в данном случае обусловлены эффектами термического расширения за счет изменений амплитуды тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. Наблюдаемые изменения величин микронапряжений для исследуемых образцов в зависимости от температуры воздействия, не имеющие явно выраженных трендов, связанных с ростом или снижением микронапряжений, свидетельствуют об отсутствии существенного влияния процессов термического нагрева на релаксацию структурных дефектов в керамиках, что также свидетельствует о высокой стабильности структурных особенностей исследуемых керамик в широком диапазоне температур нагрева.

На рисунке 4б приведены результаты оценки изменений объема кристаллической решетки обеих фаз в составе Si_3N_4 керамик в зависимости от температуры термического нагрева образцов, изменения которой отражают структурные изменения кристаллической структуры, связанные с термическими воздействиями. Общий вид представленных зависимостей из-

менения объема кристаллической решетки исследуемых фаз в составе керамик в зависимости от температуры отжига свидетельствует о положительной динамике роста объема, свидетельствующей о термическом уширении кристаллической структуры в результате нагрева. При этом отсутствие прямой корреляции изменений объема кристаллической решетки с результатами деформационных искажений (микронапряжений), свидетельствует о том, что данное изменение связано не деформационными напряжениями, вызванными миграцией структурных дефектов или вакансий, а термическим воздействием, обуславливающим изменение амплитуды тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, приводящей к изменению ее объема.

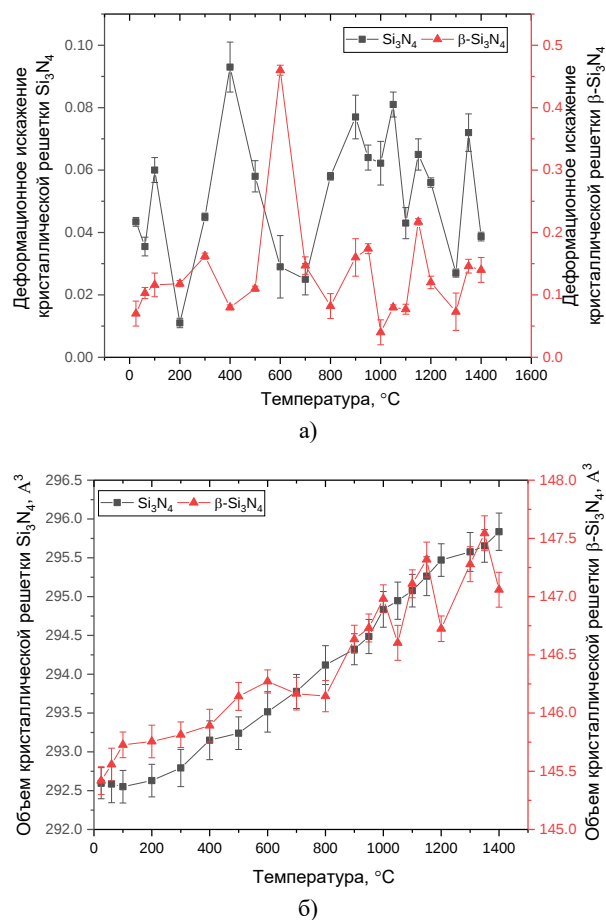


Рисунок 4. а) Результаты оценки изменения величин деформационных искажений (микронапряжений) кристаллической решетки обеих фаз в зависимости от температуры отжига (расчеты выполнены путем анализа полученных данных с применением метода Вильямсона – Холла); б) Результаты изменения объемов кристаллической решетки для обеих фаз в составе Si_3N_4 керамик

Оценка величин ΔV для двух α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 фаз путем сравнения изменений объемов кристаллической решетки в исходном состоянии (до термического воздействия) и в случае термического нагрева при

температуре 1400 °C показала, что в случае α -Si₃N₄ величина ΔV составляет 3,2 Å³, в то время как для фазы β -Si₃N₄ величина ΔV составляет порядка 1,6 Å³. Из чего следует, что фаза β -Si₃N₄ более устойчива к объемному расширению при термическом воздействии, за счет более плотной упаковки (объем кристаллической решетки для β -Si₃N₄ составляет 145,4 Å³, в то время как для α -Si₃N₄ величина объема кристаллической решетки составляет порядка 292,6 Å³). Такое различие (более чем двукратное) в изменениях ΔV также следует учитывать при оценке термических воздействий в случае структурных изменений в керамиках при термическом воздействии.

На рисунке 5 приведены результаты оценки изменения величины коэффициента теплового объемного расширения ($\beta_V(T)$), отражающего влияние температурного воздействия на изменение структурных параметров кристаллической решетки обеих фаз в образцах в зависимости от температуры воздействия. Расчеты были выполнены с использованием формулы (2). Определение динамики изменения величины коэффициента $\beta_V(T)$ в зависимости от температуры нагрева для каждой из двух установленных фаз позволяет оценить кинетику изменений, связанных с тепловым расширением, обусловленным изменением амплитуды тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки.

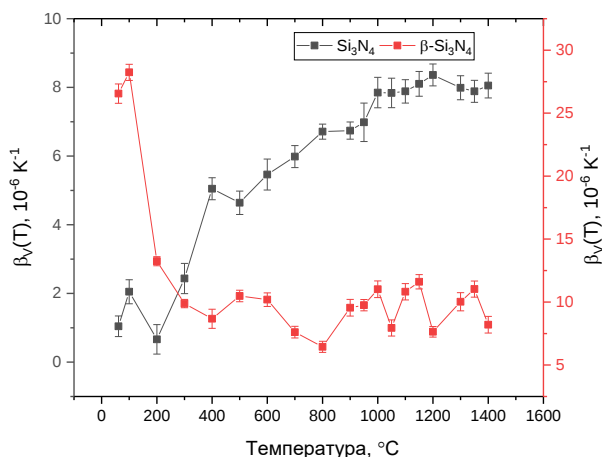


Рисунок 5. Результаты оценки изменений величины коэффициента теплового объемного расширения кристаллической решетки для обеих фаз в составе Si₃N₄ керамик

Согласно оценке величин $\beta_V(T)$, представленных для двух наблюдаемых фаз в составе керамик, можно сделать вывод о том, что для фазы α -Si₃N₄ наблюдается рост коэффициента $\beta_V(T)$ в диапазоне температур от 25 до 1000 °C с $1,2 \cdot 10^{-6}$ до $7,5\text{--}8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ с последующей стабилизацией величины $\beta_V(T)$ (в пределах погрешности измерений) в диапазоне температур 1000–1400 °C. Подобные изменения в данном случае могут быть объяснены структурными особенностями данной фазы, обладающей меньшей стабильностью к термическим воздействиям, в отличие

от β -Si₃N₄ фазы, для которой изменение величины $\beta_V(T)$ практически во всем измеряемом диапазоне составляет $9\text{--}10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Как видно из представленных данных, рост величины коэффициента $\beta_V(T)$ для α -Si₃N₄ фазы, являющейся достаточно стабильной в случае низких температур, и подверженной термическому расширению при высоких температурах (разница в величинах коэффициента $\beta_V(T)$ составляет более чем 3 раза) может привести к более выраженным структурным изменениям в образцах при термическом воздействии, совмещенном с механическими и деформационными факторами в процессе эксплуатации. При этом разница в величинах $\beta_V(T)$ для двух фаз в случае высоких температур может способствовать эффекту термического расширения за счет тепловых эффектов, совокупность которых совместно с деформационными искажениями, вызванными внешними воздействиями, к примеру, воздействием тяжелых ионов, при которых наблюдается частичная аморфизация поврежденного слоя [17, 18], будет способствовать ускоренному разупорядочению кристаллической структуры за счет совокупности факторов. Также следует отметить, что различия в величинах $\beta_V(T)$ в случае изменений фазового состава керамик или их соотношения может привести к более выраженной дестабилизации кристаллической структуры при внешних воздействиях, что также необходимо учитывать при прогнозировании потенциала использования данного типа керамик, а также определения режимов эксплуатации, обладающих оптимальными условиями, при которых стабильность совокупности структурных, прочностных и теплофизических параметров сохраняется достаточно длительное время.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследований влияния температурных факторов на изменение структурных особенностей и фазового состава в Si₃N₄ керамиках. В качестве метода оценки был применен метод in-situ измерений рентгеновских дифрактограмм образцов при их термическом нагреве, использование которого позволило определить кинетику структурных изменений, связанных с термическим объемным расширением. Полученные результаты стабильности соотношения α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄ фаз в составе керамик при вариации температуры термического воздействия свидетельствует о том, что в данном температурном диапазоне процессы фазовых трансформаций не могут быть инициированы без каких-либо других внешних воздействий. В ходе проведенных исследований было определено отсутствие какого-либо значимого влияния термического воздействия на процессы, связанные с изменениями величин микроискажений в структуре керамик, что в свою очередь свидетельствует о высокой термической стабильности дефектных включений к температурному воздействию, которое даже в случае высоких температур не способно оказать существенного влияния на релаксацию дефектных включений.

Практическая значимость полученных результатов заключается в определении сохранения стабильности фазового состава Si_3N_4 керамик в зависимости от температурного воздействия в режиме in-situ измерений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при рассмотрении эффектов термического воздействия на свойства Si_3N_4 керамик без дополнительных внешних воздействий эффекты, связанные с полиморфизмом (изменением фазового состава за счет процессов структурной перестройки) можно исключить, однако, следует учитывать эффекты, связанные с различием коэффициентов теплового объемного расширения, которые различны для α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 фаз, а также имеют явно выраженную температурную зависимость для α - Si_3N_4 фазы при сохранении стабильности величины $\beta_V(T)$ в широком температурном диапазоне для β - Si_3N_4 фазы. Определенные величины $\beta_V(T)$ для обеих фаз в зависимости от температуры воздействия в дальнейшем могут быть использованы при рассмотрении структурных изменений, вызванных внешними воздействиями (к примеру, облучением тяжелыми ионами) совмещенными с термическим нагревом (к примеру, в случае моделирования процессов радиационных повреждений максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации керамик).

Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. AP22785867).

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Lee W. E. et al. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96, No. 7. – P. 2005–2030.
2. 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.
3. Sauder C. Ceramic matrix composites: nuclear applications // *Ceramic matrix composites: materials, modeling and technology*. – 2014. – P. 609–646.
4. Lee W. E. et al. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2013. – Vol. 96, No. 7. – P. 2005–2030.
5. 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.
6. Youinou G. J., Abou-Jaoudé A. Preliminary Conceptual Design of Nuclear Thermal Rocket Reactor Cores Using Ceramic Fuels with Beryllium or Composite Neutron Moderators // *Nuclear Science and Engineering*. – 2024. – Vol. 198, No. 8. – P. 1534–1565.
7. Kočí J. et al. Effect of long-term high-temperature exposure in a controlled atmosphere on mullite-corundum ceramics for advanced applications in nuclear power technology // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, No. 13. – P. 24273–24280.
8. Ojovan M. I., Yudinsev S. V. Glass, ceramic, and glass-crystalline matrices for HLW immobilisation // *Open Ceramics*. – 2023. – Vol. 14. – P. 100355.
9. Zhou X. et al. Fabrication of beryllium oxide based fully ceramic microencapsulated nuclear fuels with dispersed TRISO particles by pressureless sintering method // *Journal of Nuclear Materials*. – 2024. – Vol. 588. – P. 154798.
10. Bocanegra-Bernal M. H., Matovic B. Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures // *Materials Science and Engineering: A*. – 2010. – Vol. 527, No. 6. – P. 1314–1338.
11. Komeya K. Materials development and wear applications of Si_3N_4 ceramics // *Improved Ceramics through New Measurements, Processing, and Standards*. – 2006. – Vol. 133. – P. 3–16.
12. Carrapichano J. M., Gomes J. R., Silva R. F. Tribological behaviour of Si_3N_4 –BN ceramic materials for dry sliding applications // *Wear*. – 2002. – Vol. 253, No. 9–10. – P. 1070–1076.
13. Van Vuuren A. J. et al. Microstructural effects of Al doping on Si_3N_4 irradiated with swift heavy ions // *Acta Phys. Pol. A*. – 2019. – Vol. 136. – P. 241–244.
14. Canut B. et al. Ion-induced tracks in amorphous Si_3N_4 films // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2008. – Vol. 266, No. 12–13. – P. 2819–2823.
15. Zak A. K. et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods // *Solid State Sciences*. – 2011. – Vol. 13, No. 1. – P. 251–256.
16. Nath D., Singh F., Das R. X-ray diffraction analysis by Williamson–Hall, Halder–Wagner and size–strain plot methods of CdSe nanoparticles—a comparative study // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 239. – P. 122021.
17. Zhumazhanova A. et al. Raman study of polycrystalline Si_3N_4 irradiated with swift heavy ions // *Crystals*. – 2021. – Vol. 11, No. 11. – P. 1313.
18. van Vuuren A. J. et al. Analysis of the microstructural evolution of silicon nitride irradiated with swift Xe ions // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 6. – P. 7155–7160.

НИТРИДТІ КЕРАМИКАНЫҢ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ МЕН ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ПАРАМЕТРЛЕРІНІҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ӘСЕРГЕ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫН ЗЕРТТЕУ

А. Л. Козловский^{1,2*}

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

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

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

Рентгендік дифрактограммаларды өлшеудің in-situ әдісін қолдана отырып, фазалық құрамның тұрақтылығы, сондай-ақ Si_3N_4 керамикасының құрылымдық параметрлері 25-тен 1400 °C-қа дейінгі кең температуралық диапазонда зерттелді, бұл керамиканы экстремалды жағдайларда пайдалану кезінде жұмыс температурасының диапазонын қамтиды. Бұл зерттеудің негізгі мақсаты термиялық әсерлер нәтижесінде Si_3N_4 керамикасындағы фазалық және құрылымдық өзгерістерді анықтау, сондай-ақ термиялық кеңеюге байланысты керамиканың құрылымдық ерекшеліктеріне термиялық әсердің рөлін анықтау болып табылады. Жүргізілген тәжірибелер барысында вакуумдағы үлгілерді термиялық қыздыру SiO_2 оксид фазасының түзілуімен бірге жүретін ауадағы керамиканың Si_3N_4 термиялық өңдеуіне тән тотығу процестерінің инициализациясына әкелмейтіні анықталды. Сонымен қатар, керамика құрамындағы белгіленген фазалардың салмақтық үлестерін бағалау күйдіру температурасының барлық өлшенген диапазонында фазалық арақатынаста маңызды өзгерістердің жоқтығын көрсетті. Si_3N_4 керамикасының құрамындағы екі фазаның кристалдық торы көлемінің өзгеруіне сүйене отырып, әсер ету температурасына байланысты жылу көлемінің кеңею коэффициентінің шамасы анықталды. $\beta_V(T)$ коэффициентінің орташа шамасы құрамда белгіленген екі фаза үшін де шамамен $8,5\text{--}10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ болатындығы анықталды, ал $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ фаза жағдайында $\beta_V(T)$ шамасының өзгеруі қыздыру температурасына айқын тәуелділікке ие.

Түйін сөздер: фазалық өзгерістер, Si_3N_4 керамика, құрылымдық параметрлер, термиялық әсер, поликристалды құрылымдар, термиялық кеңейту.

STUDY OF THE STABILITY OF PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL PARAMETERS OF NITRIDE CERAMICS TO THERMAL EFFECTS

A. L. Kozlovskiy^{1,2*}

¹ NAS L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

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

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

In the work, using the method of in-situ measurements of X-ray diffraction patterns, the stability of the phase composition, as well as the structural parameters of Si_3N_4 ceramics, was studied in a wide temperature range from 25 to 1400 °C, covering the range of operating temperatures during the use of ceramics in extreme conditions. The main aim of this study is to determine the phase and structural changes in Si_3N_4 ceramics as a result of thermal effects, as well as to determine the role of thermal effects on the structural features of ceramics associated with thermal expansion. During the experiments it was established that thermal heating of samples in a vacuum does not lead to the initialization of oxidation processes characteristic of heat treatment of Si_3N_4 ceramics in air, which are accompanied by the formation of the oxide phase SiO_2 . At the same time, the assessment of the weight contributions of the established phases in the composition of ceramics revealed the absence of any significant alterations in the phase ratio in the entire measured range of annealing temperatures. Based on changes in the volumes of the crystal lattice of both phases in the composition of Si_3N_4 ceramics, the value of the thermal volume expansion coefficient was determined depending on the exposure temperature. It was found that the average value of the $\beta_V(T)$ coefficient is about $8.5\text{--}10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for both established phases in the composition, while in the case of the $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ phase, the change in the $\beta_V(T)$ value has a clearly expressed dependence on the heating temperature.

Keywords: phase changes, Si_3N_4 ceramics, structural parameters, thermal effects, polycrystalline structures, thermal expansion.