

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-4-153-163>

УДК 539.213.26

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ СТРУКТУРНЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТОВ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОБЛУЧЕНИИ

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 работе приведено всестороннее описание результатов экспериментальных работ, связанных с изучением механизмов накопления радиационных повреждений при облучении тяжелыми ионами Xe^+ исследуемых образцов $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик в нестабилизированном состоянии, и стабилизированных 0,15 М MgO и Y_2O_3 , добавление которых согласно данным рентгенофазового анализа приводит к формированию в структуре примесных включений в виде MgO и $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ зерен, которые создают буферный защитный слой в межзеренном пространстве, наличие которого приводит к увеличению сопротивляемости к радиационно-индуцированным процессам разупрочнения и снижения теплофизических параметров. В ходе определения зависимостей изменения деформационных искажений, возникающих в результате накопления структурных напряжений в кристаллической структуре и аморфизации, определение которой проводилось на основе изменений интенсивности дифракционных максимумов было определено равновероятное влияние обоих процессов при высокодозном облучении на деградацию приповерхностного поврежденного слоя, а также положительное влияние стабилизирующих компонент на сдерживание аморфизации и деформационного искажения при высокодозном облучении. Анализ изменения прочностных и теплофизических параметров $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, подверженных облучению тяжелыми ионами показал, что добавление в состав керамик стабилизирующих добавок в виде MgO и Y_2O_3 приводит к повышению устойчивости к радиационно-индуцированным процессам разупрочнения и деградации теплопроводности, обусловленных накоплением структурных деформационных искажений и метастабильных включений в поврежденном слое.

Ключевые слова: радиационные повреждения, разупрочнение, деградация прочностных свойств, деформационные искажения, тяжелые ионы.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к стабилизации и повышению устойчивости к внешним воздействиям, включая накопление радиационных повреждений, керамических материалов на основе тугоплавких соединений, в том числе цирконатов, проявляется в последние годы достаточно активно. Причиной столь большого интереса к керамическим материалам является возможность использования их в качестве конструкционных материалов для ядерных и термоядерных реакторов, основными принципиальными отличиями использования которых, является возможность повышения рабочих температур активной зоны, а также увеличения степени выгорания ядерного топлива, что снижает концентрации накопленного отработанного ядерного топлива [1–3]. При этом в отличие от сталей и сплавов, керамические материалы, не смотря на то, что обладают достаточно низкими показателями теплофизических параметров, за счет более высоких показателей устойчивости к температурным перепадам, а также возможностью совмещения их использования с различными типами конструкционных материалов, а также теплоносителей делают керамики наиболее перспективными материалами в ближайшем будущем в области создания и расширения потенциала использования альтернативных источников энергии [4–5].

В свою очередь, использование стабилизирующих добавок в виде простых оксидов – MgO , CaO , Y_2O_3 , как правило, применяется 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 [6–8]. 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 [9–11]. 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 [12, 13]. Следует также отметить, что изучение механизмов радиационных повреждений, а также их сдерживания за счет изменения структурных особенностей керамик путем добавления стабилизирующих добавок, уменьшения размеров зерен с целью создания эф-

фектов дисперсного упрочнения, внедрения примесей требует углубленных исследований, в виду разнообразия типов керамик, а также способов их модификации [14–15]. При этом механизмы накопления радиационных повреждений имеют явно выраженную зависимость от температуры облучения, что приводит к тому, что полученные данные радиационной стойкости для облучения при комнатных температурах будут не совсем корректны при описании эффектов разупрочнения, вызванных облучением при высоких температурах, при которых инициируются процессы диффузии точечных и вакансионных дефектов, а также оказывает влияние тепловое расширение кристаллической структуры, изменение амплитуды колебаний которой также способствует ускорению процессов миграции дефектов как вглубь образцов, так и к поверхности, результатом чего является формирование блистеров или газонаполненных включений в приповерхностном слое [16–18].

Основная цель данной работы заключается в определении влияния стабилизирующих добавок MgO и Y_2O_3 на повышение сопротивляемости $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик к радиационным повреждениям, вызванным облучением тяжелыми ионами Xe^{23+} при температуре облучения 1000 К. Интерес к данной тематике исследований обусловлен необходимостью получения новых данных о структурных изменениях в керамических материалах, вызванных прямым воздействием ионизирующего излучения, а также определении возможностей использования стабилизирующих добавок для повышения устойчивости прочностных и структурных особенностей керамик. Выбор объектов для исследований основан на совокупности свойств данного типа керамик, которые определяют возможности эксплуатации их в экстремальных условиях, в частности, при высоких температурах, а также больших дозах облучения, совмещенных с температурным воздействием. При этом использование стабилизирующих добавок для направленной модификации прочностных и структурных характеристик позволяет увеличить сопротивляемость к радиационным повреждениям за счет эффекта дислокационного упрочнения, а также наличия межфазных границ, формирование которых происходит за счет фаз внедрения или полиморфных трансформаций при высоких концентрациях допанта. Сам выбор допантов основан на возможностях внесения структурных изменений в состав керамики за счет частичного замещения катионов циркония катионами иттрия или магния, что в свою очередь приводит к изменению плотности упаковки кристаллической структуры, и как следствие, уплотнению керамик и возникновению межфазных границ. При этом помимо структурных особенностей, эффекты допирования способны оказать и на изменение теплофизических свойств керамик, что является немаловажным фактором в области керамических материалов, используемых в ядерной энергетике.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных компонент для синтеза использовались порошки Nd_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Y_2O_3 , химическая чистота которых составляла порядка 99,95%, а сами порошки были приобретены у компании Sigma Aldrich (США).

Механоактивация порошков с целью получения однородной смеси была осуществлена с использованием планетарной мельницы PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия), в основе принципа которой лежит ударное воздействие мелющими шарами в мелющем стакане на перемалываемые порошки в заданном стехиометрическом соотношении, навеска которых осуществляется с использованием весов Radwag (Radwag Wagi Elektroniczne, Радом, Польша). Скорость помола составляет порядка 250–400 об/мин., время помола составляет порядка 30 мин.

Отжиг образцов керамик проводился в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Скорость нагрева образцов до заданной температуры составляла 20 °С/мин, температура отжига составила 1200 °С, время отжига 5 часов.

Изучение структурных особенностей керамик, изменение которых обусловлено процессам радиационных повреждений, вызванных облучением, было проведено с применением метода рентгеновской дифракции. Дифрактограммы были получены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия).

Для подтверждения структурных изменений в $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамиках в результате внешних воздействий использовался метод рамановской спектроскопии, реализованный с использованием рамановского спектрометра Enspectr M532 (Spectr-M LLC, Черноголовка, Россия).

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

Эффект разупрочнения оценивался путем измерения изменений величины твердости (ΔH) в исходном и облученном состоянии, что позволило определить кинетику деградации механических свойств керамик в зависимости от степени структурного разупорядочения и объемного распухания.

Моделирование процессов радиационных повреждений в $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамиках, сравнимых с воздействием осколков деления ядерного топлива было осуществлено путем облучения исследуемых образцов керамик тяжелыми ионами Xe^{23+} с энергией порядка 230 МэВ (1,75 МэВ/нуклон). Облучение образцов проводилось при температуре порядка 1000 К, выбор которой обусловлен возможностями моделирования процессов радиационных повреждений, максимально приближенных к реальным условиям эксплуата-

ции данного типа керамик в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, эксплуатационные режимы которого связаны с высокими температурами, при которых увеличивается степень выгорания топлива, а также эффективность энергоотдачи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из способов оценки влияния стабилизирующих добавок на устойчивость к радиационным повреждениям, накопление которых связано с процессами взаимодействия налетающих ионов с кристаллической структурой, результатом которых является образование, точечных, вакансионных и дислокационных дефектов, а также изменения электронной плотности, является метод рентгеноструктурного анализа, использование которого позволяет с достаточной высокой точностью определить кинетику структурных изменений, а также на их основе установить тип и характер деформационных искажений вызванных облучением. При этом сравнительный анализ изменения структурных параметров образцов при одних и тех же условиях облучения в свою очередь позволяет определить влияния различных стабилизирующих добавок на устойчивость кристаллической структуры с деградации и разупорядочению.

На рисунке 1 приведены результаты рентгеновской дифракции исследуемых образцов нестабилизированных $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик и стабилизированных 0,15 М MgO и 0,15 М Y_2O_3 в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами при высокотемпературном облучении.

Общий вид представленных зависимостей свидетельствует об отсутствии процессов полиморфных трансформаций, вызванных облучением тяжелыми ионами, которые наблюдались для ZrO_2 керамик при аналогичных воздействиях [19–21]. Полученные зависимости изменений дифракционных картин для всех трех типов керамик, на которых отсутствуют эффекты радиационно-стимулированных процессов полиморфных трансформаций свидетельствуют о высокой устойчивости $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик к подобным структурным изменениям в сравнении с ZrO_2 керамиками. Основные изменения, установленные при анализе полученных рентгеновских дифрактограмм связаны со смещением положения дифракционных максимумов в область малых углов, что свидетельствует о деформационном характере изменения структуры, вызванных искажением межплоскостных расстояний, а также разупорядочением кристаллической решетки, а также изменениями интенсивности и формы дифракционных максимумов, которое проявляется в основном в случае высокодозного облучения и обусловлено эффектами структурного разупорядочения и частичной аморфизации поврежденного слоя. При этом анализ наблюдаемые изменений в зависимости от флюенса облучения позволяет сделать вывод о том, что при малых флюенсах облучения основные

изменения обусловлены деформационными искажениями, накопление которых выражается в смещении дифракционных максимумов, а при флюенсах выше 10^{12} ион/см² наблюдаемое явно выраженное снижение интенсивности дифракционных рефлексов свидетельствует о формировании в структуре поврежденного слоя метастабильных включений, концентрация которых приводит к дестабилизации кристаллической структуры и ее частичной аморфизации. При этом общий анализ представленных зависимостей дифракционных картин в сравнении нестабилизированных образцов керамик с результатами для стабилизированных керамик свидетельствуют о положительном влиянии стабилизирующих добавок на повышение сопротивляемости к структурному разупорядочению, вызванному облучением, которое наиболее явно прослеживается при сравнении результатов, полученных для больших флюенсов облучения (выше 10^{13} ион/см²).

В случае нестабилизированных $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, результаты рентгеновских дифрактограмм для которых представлены на рисунке 1а, отчетливо прослеживается негативное воздействие облучения при флюенсах выше 10^{13} ион/см², выражающееся в резком снижении интенсивности дифракционных рефлексов, изменение которых свидетельствует о формировании в структуре дефектной фракции, что согласуется с результатами работы [22], в которой было установлено, что сильно выраженное снижение интенсивностей обусловлено образованием дефектных включений, имеющих аморфноподобную природу, формирование которых происходит в результате катионного разупорядочения, вызванного искажением химических связей, а также образованием большого количества кислородных вакансий в структуре.

В случае образцов стабилизированных $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик изменения интенсивности и формы дифракционных рефлексов менее выражены, чем в случае нестабилизированных керамик, из чего следует положительное влияние стабилизирующих добавок на устойчивость керамик к разупорядочению.

На рисунке 2 приведены результаты сравнительного анализа изменения интенсивности и формы дифракционного рефлекса в области $2\theta = 28\text{--}30^\circ$, являющегося наиболее интенсивным рефлексом фазы $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, изменение интенсивности и формы которого в зависимости от флюенса облучения свидетельствует о скорости накопления структурных деформационных искажений в поврежденном слое, а также разупорядочении поврежденного слоя керамик. В свою очередь сравнительный анализ результатов для нестабилизированных образцов керамик и образцов, стабилизированных MgO и Y_2O_3 , представленный на рисунке также отражает влияния стабилизирующего допанта на степень структурного разупорядочения, проявляющейся в изменениях дифракционных картин образцов в зависимости от флюенса облучения.

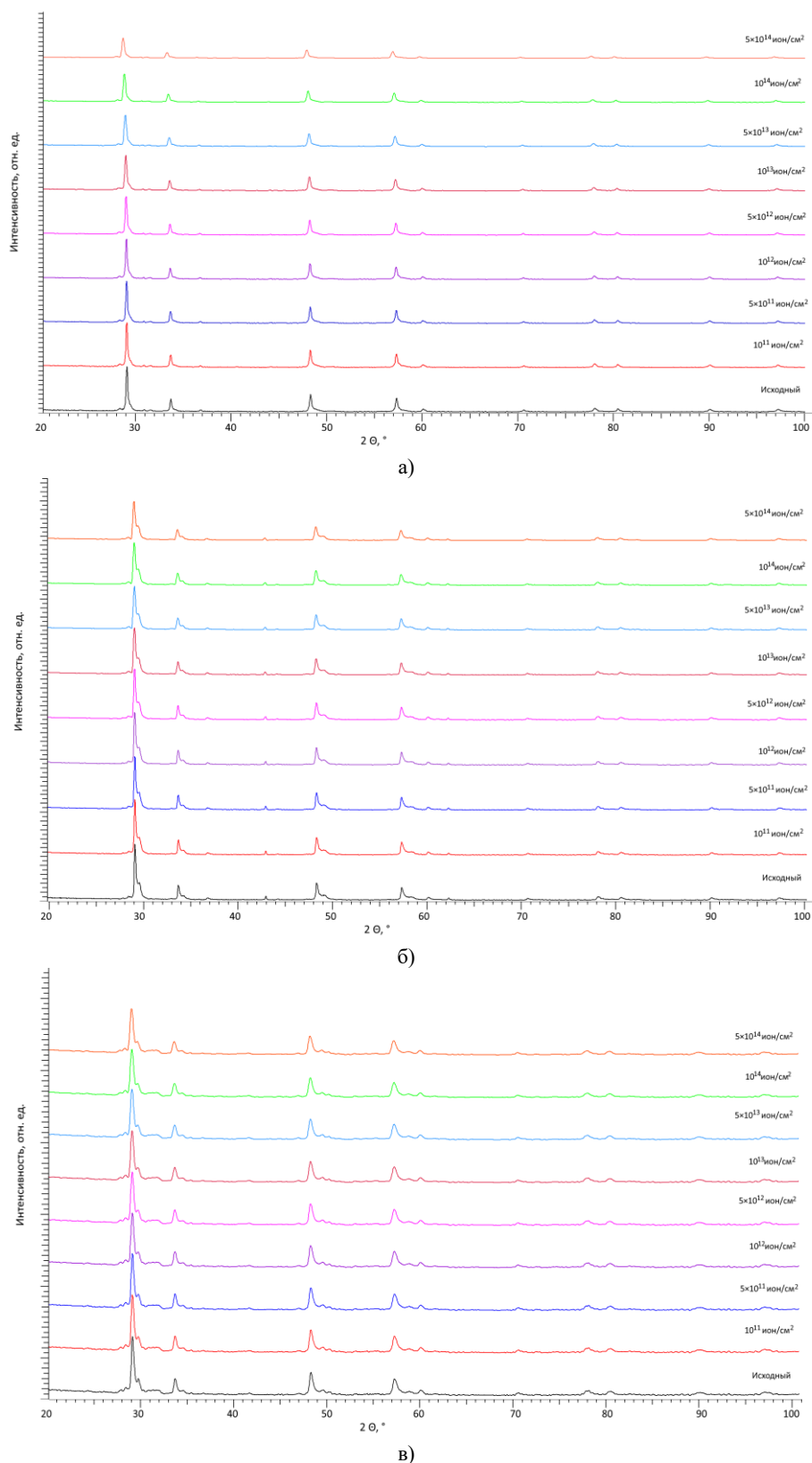


Рисунок 1. Результаты рентгеновской дифракции в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами: исследуемых $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик (а); исследуемых $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик стабилизированных 0,15 М MgO (б); исследуемых $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик стабилизированных 0,15 М Y_2O_3 (в)

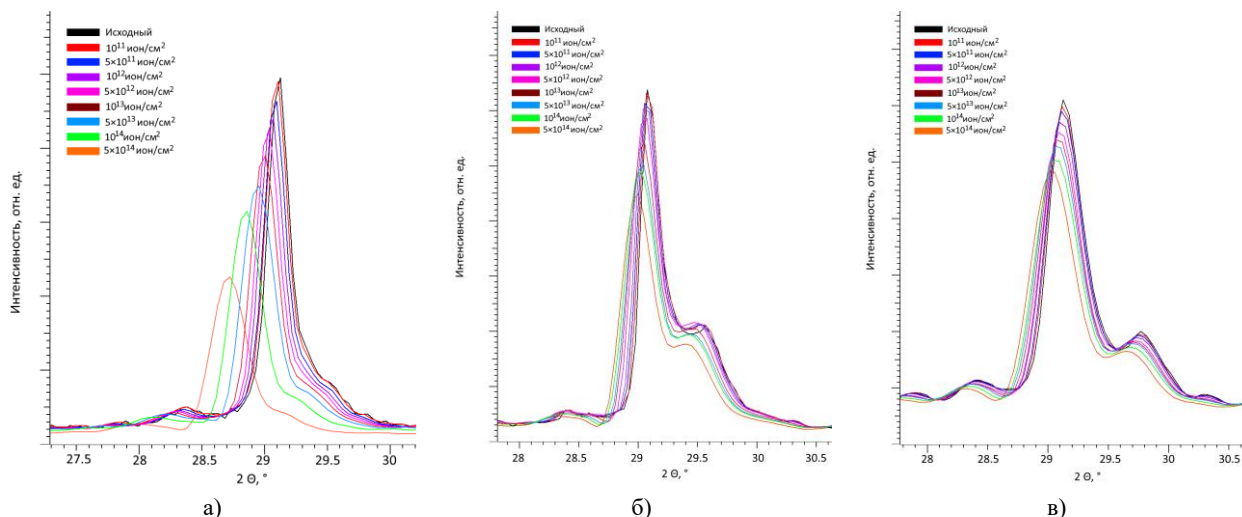


Рисунок 2. Результаты сравнительного анализа изменения основного дифракционного рефлекса при $2\theta=29^\circ$, изменение формы и интенсивности которого свидетельствует о накоплении деформационных искажений растягивающего типа: $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамики (а); $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамики стабилизированные 0,15 М MgO (б); $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамики стабилизированные 0,15 М Y_2O_3 (в)

На дифрактограммах явно прослеживается два типа структурных изменений, характеризующихся различными факторами, влияние которых можно оценить из анализа формы и интенсивности дифракционных рефлексов. В случае смещений положения дифракционных максимумов в структуре керамика возникают деформационные искажения, при этом смещение относительно положения максимума характеризует тип деформационных искажений (растягивающие или сжимающие искажения). Снижение интенсивности в свою очередь характеризует изменение концентрации дефектных включений в структуре образцов, увеличение концентрации которых обусловлено разупорядочением кристаллической структуры, а также формированием эффектов перекрытия структурно – изолированных дефектных областей в случае высокодозного облучения.

Согласно представленным данным изменений интенсивности и положения дифракционных рефлексов, представленных на рисунке 2 видно, что наиболее явно выраженные смещения положения рефлексов наблюдаются при флюенсах выше $5 \cdot 10^{12}$ ион/см², при этом характер смещений свидетельствует о формировании в структуре деформационных искажений растягивающего типа, характер и величина которых имеет прямую зависимость от флюенса облучения. При этом более выраженные изменения смещений рефлексов при флюенсах выше $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² обусловлены эффектами формирования в структуре поврежденного слоя перекрытия дефектных областей, возникающих при взаимодействии налетающих ионов с кристаллической структурой вдоль траектории движения ионов в материале, что в случае увеличения флюенса облучения приводит к тому, что данные структурно – измененные локальные области, размеры которых, согласно ряду оценочных работ [23–24] составляют порядка 3–10 нм, перекрывают друг дру-

га, в результате чего структурные изменения становятся более выраженными, за счет эффекта наложения деформационных искажений, и как следствие, формирования метастабильных структурно – деформированных областей. При этом, анализируя наблюдаемые изменения смещений дифракционных рефлексов в сравнении нестабилизированных керамик с результатами для керамик с добавлением в состав стабилизирующих добавок, можно проследить влияние добавок на увеличение устойчивости к деформационному распуханию. При добавлении в состав керамик стабилизирующих добавок изменения интенсивностей менее выражены как в случае уменьшения интенсивностей, так и смещений рефлексов.

На рисунке 3 приведены результаты оценки величины объемного распухания исследуемых керамик в зависимости от величины атомных смещений, которая была рассчитана на основе результатов моделирования ионизационных потерь при взаимодействии налетающих ионов с кристаллической структурой керамик [25]. Определение величины объемного распухания было осуществлено путем сравнительного анализа величин объемов кристаллической решетки в исходном и облученном состоянии. Величина приведена в процентном соотношении, отражающей величину изменений, связанных с деформационным искажением кристаллической структуры в результате накопления структурных повреждений. Данные изменения отражают степень структурного деформационного искажения кристаллической решетки, которое в случае кубического типа имеет изотропный характер, в виду одинаковых размеров граней кристаллической кубической ячейки. При этом увеличение величины ΔV в сравнении с исходными значениями объема кристаллической решетки необлученных образцов свидетельствует о накоплении в структуре растягивающих деформационных искажений, появ-

ление которых обусловлено формированием структурных дефектов, а также кислородных вакансий при искажении кристаллической структуры, а также ионизационных процессов приводящих к разупорядочению, а также атермическим эффектам, обусловленным трансформационными процессами передачи кинетической энергии налетающих ионов в тепловую энергию при соударениях.

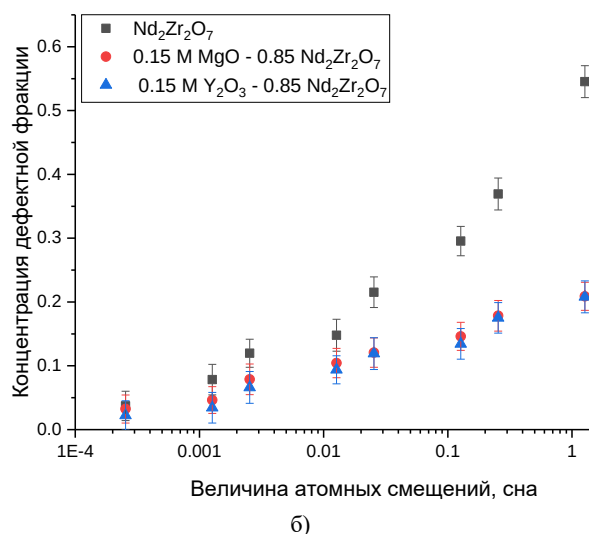
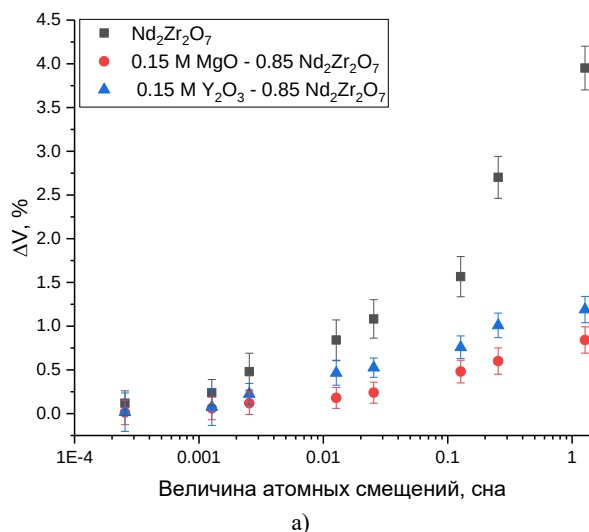


Рисунок 3. Результаты объемного распухания в $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамиках при изменении флюенса облучения (данные представлены в виде зависимости от величины атомных смещений (а) и результаты оценки концентрации дефектной фракции в составе поврежденного слоя керамики при увеличении флюенса облучения (б))

Сравнительный анализ трендов изменения величины ΔV показал, что добавление стабилизирующих добавок приводит к сдерживанию процессов объемного распухания примерно в 4,5 раза для образцов стабилизированных MgO и 3,2–3,3 раза для образцов стабилизированных Y_2O_3 . При этом тренд сопротивляемости к распуханию сохраняется во всем измеряемом диапазоне флюенсов облучения. Следует также

отметить, то что в при больших флюенсах облучения ($5 \cdot 10^{13}$ – $5 \cdot 10^{14}$ ион/см²) добавление стабилизирующих допантов приводит к более выраженному сдерживанию процессов деформационного распухания в сравнении с результатами полученными для нестабилизированных образцов. Так, в случае нестабилизированных образцов $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик увеличение флюенса облучения с $5 \cdot 10^{13}$ до $1 \cdot 10^{14}$ ион/см² приводит к увеличению величины ΔV более чем в 2,7 раза (с 1,56% до 3,95%), в то время как для стабилизированных керамик изменение величины ΔV значительно меньше (с 0,5% до 0,8% в случае добавления стабилизатора MgO и с 0,75% до 1,2% в случае добавления стабилизатора Y_2O_3). Данные различия обусловлены эффектом сдерживания структурных искажений за счет наличия межфазных границ, которые служат сдерживающими барьерами, препятствующими миграции точечных и вакансионных дефектов. При этом сдерживание миграции прослеживается при высоких флюенсах облучения, при которых концентрация структурных повреждений весьма значительна за счет увеличения эффекта перекрытия дефектных областей, а также в случае перекрытия, формирования структурно – разупорядоченных включений, о наличие которых свидетельствует изменение интенсивности и формы дифракционных максимумов, представленные на рисунке 3а.

Определение концентрации дефектной фракции в составе керамик было осуществлено согласно методике указанной в работе [22], в основе которой лежит анализ изменения интенсивностей дифракционных рефлексов, изменение которых обуславливает эффекты, связанные с накоплением метастабильных включений, вызванных катионным разупорядочением, а также дестабилизацией кристаллической решетки. Результаты оценки вклада дефектной фракции в составе керамик представлены на рисунке 3б.

Согласно оценки концентрации дефектной фракции, связанной с процессами разупорядочения при поверхностного поврежденного слоя было установлено, что добавление в состав керамик стабилизирующих добавок приводит к более чем двухкратному снижению концентрации дефектных включений, при этом скорость накопления дефектной фракции в случае высокодозного облучения для стабилизированных керамик значительно ниже чем в случае нестабилизированных керамик, из чего следует вывод, что наличие включений, формирование которых обусловлено стабилизирующими допантами приводит к сдерживанию миграционных процессов, что в свою очередь положительно сказывается на разупорядочении и структурной деградации поврежденного слоя.

Определение величин остаточных механических напряжений, формирование которых связано с процессами ионизации при взаимодействии налетающих ионов с кристаллической структурой керамик, а также вызванных деформационных искажений, связанных с деформацией химических связей и перераспреде-

нию электронной плотности, проводилось с применением метода рамановской спектроскопии. Определение проводилось по величине смещений рамановских спектральных мод E_g при 302 см^{-1} , F_{2g} при 400 и 584 см^{-1} , A_{1g} при 508 см^{-1} . характерных для химических связей $O-Nd-O$, $Zr-O$ и $Nd-O$ соответственно. При этом изменение данных спектральных линий свидетельствует не только о накоплении структурных искажений, обусловленных остаточными механическими напряжениями, вызванных ионизационными эффектами, но и образовании вакансионных дефектов, связанных с деформацией химических связей. Расчет проводился с применением метода оценки пьезоспектроскопических коэффициентов определенных на основе изменений рамановских спектров. Результаты представлены на рисунке 4 в виде зависимостей изменения величин остаточных механических напряжений от флюенса облучения (выраженного в единицах величины атомных смещений).

Общий вид представленных зависимостей изменения величин остаточных напряжений, величина которых свидетельствует о деформационном искажении химических связей, и как следствие формирования кислородных вакансий в структуре поврежденного слоя свидетельствует о накопительном эффекте, вызванном увеличением флюенса облучения, и как следствие, деформационным искажением кристаллической структуры в результате ионизационных и атермических эффектов, возникающих в поврежденном слое. При этом общий анализ наблюдаемых изменений свидетельствует о том, что формирование примесных включений в керамиках за счет добавления стабилизирующих добавок приводит к увеличению устойчивости к разупорядочению, и как следствие, снижению деформационных искажений, приводящих и образованию вакансионных дефектов в структуре керамик. Сдерживание механизмов разупорядочения за счет буферных включений также может оказывать положительное воздействие на упрочнение керамик, влияющее на увеличение устойчивости к деградации не только структурных характеристик, но и показателей прочностных свойств керамик.

На рисунке 5 представлены результаты оценки изменения величин твердости и устойчивости к однократному сжатию, представленные в виде зависимости максимальной нагрузки при сжатии, при которой наблюдается растрескивание образцов керамик. Выделение области перекрытия дефектов на графиках (пунктирной линией) основано на экспериментальных данных, проведенных ранее исследованиях, в которых было установлено, что в случае размеров дефектных областей, возникающих в результате взаимодействия налетающих ионов, составляющих от 2 до 10 нм, эффект перекрытия будет наблюдаться при флюенсах выше 10^{11} ион/см². При этом в случае увеличения флюенсов выше данной величины наблюдаемые изменения проявляются наиболее интенсивней, чем в случае малых флюенсов.

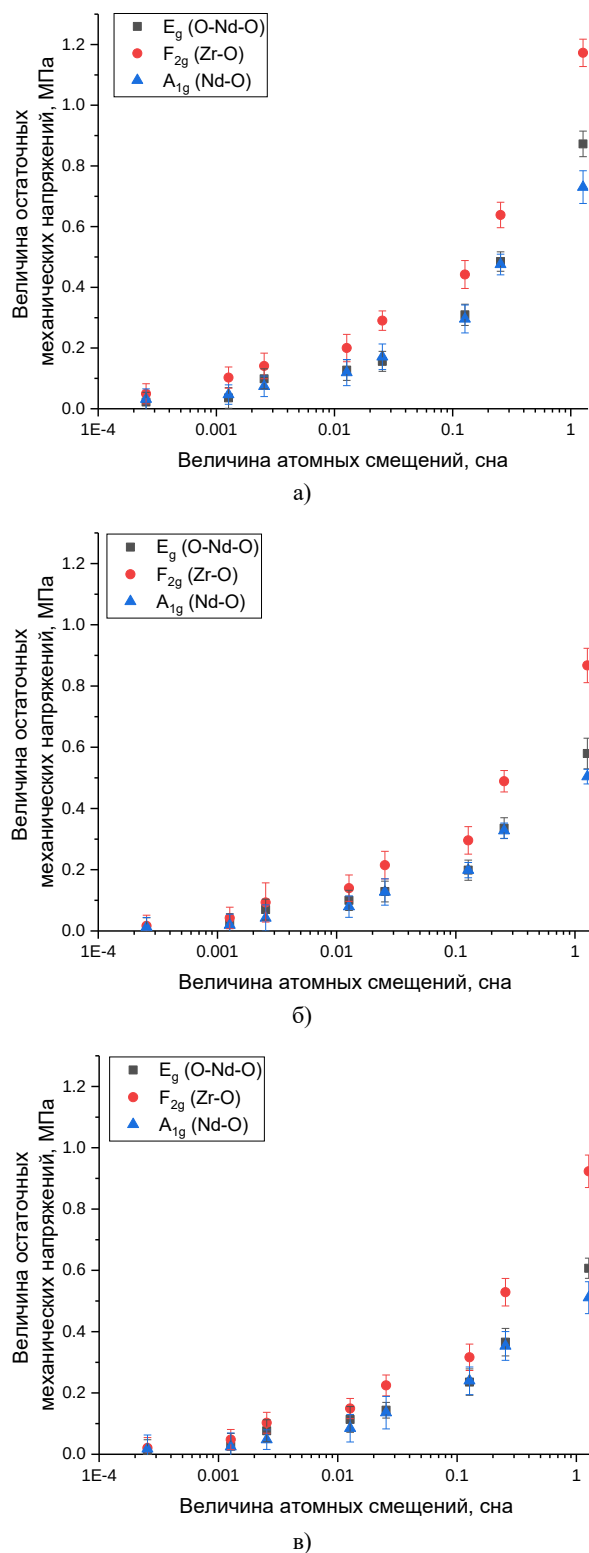


Рисунок 4. Результаты оценки остаточных механических напряжений в приповерхностном слое керамик, определенные с применением метода рамановской пьезоспектроскопии: $Nd_2Zr_2O_7$ керамики (а); $Nd_2Zr_2O_7$ керамики стабилизированные 0,15 М MgO (б); $Nd_2Zr_2O_7$ керамики стабилизированные 0,15 М Y_2O_3 (в)

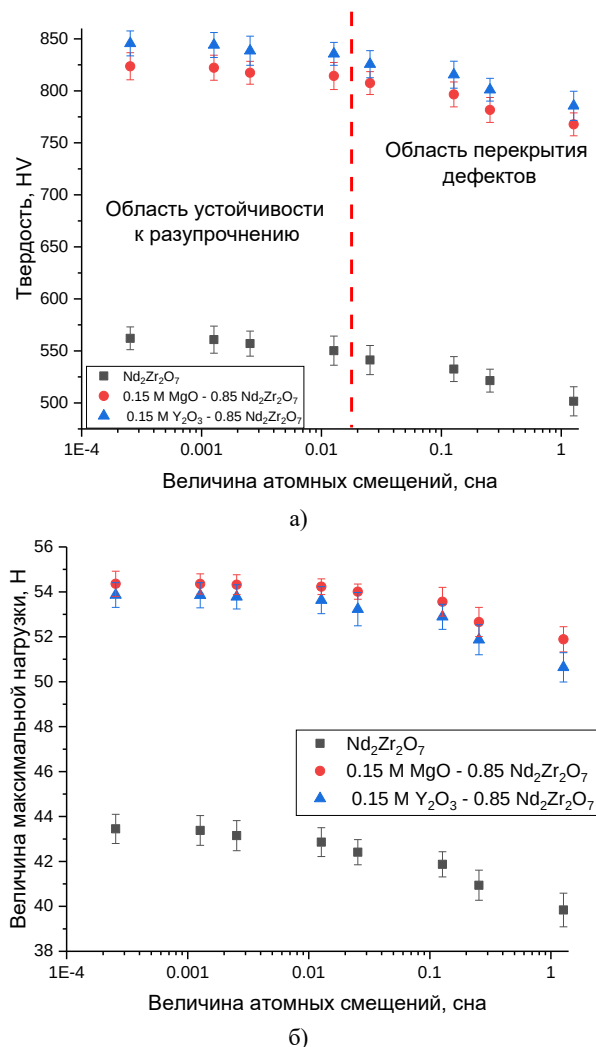


Рисунок 5. Результаты оценки изменения механических характеристик исследуемых $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамик, подверженных облучению тяжелыми ионами: твердости керамик в зависимости от изменения условий облучения (в случае увеличения флюенса) (а); давления, способного выдержать керамикой при однократном сжатии (б)

Общий вид представленных зависимостей изменения прочностных параметров свидетельствует о достаточно высоких показателях устойчивости исследуемых керамик к процессам разупрочнения, вызванным облучением при малых флюенсах облучения (10^{11} – 10^{12} ион/см²), для которых основными структурными изменениями, являются деформационные искажения, обусловленные накоплением структурных искажений и напряжений растягивающего типа в поврежденном слое. Однако, в случае, когда увеличение флюенса облучения приводит к формированию эффекта перекрытия дефектных областей в поврежденном слое керамик, и в изменении структурных параметров начинает играть роль накопления дефектной фракции, наличие которой обусловлено частичной аморфизацией поврежденного слоя, наблюдается снижение прочностных свойств, так как на процессы разупрочнения, наибольшее влияние

оказывают структурные изменения, связанные с накоплением метастабильных сильно деформированных включений, концентрация которых приводит к дестабилизации устойчивости к внешним механическим воздействиям.

На рисунке 6 приведены результаты оценки изменения величины коэффициента теплопроводности исследуемых керамик в зависимости от флюенса облучения (в величинах атомных смещений), отражающие кинетику изменения теплофизических параметров керамик, а также влияния добавления стабилизирующих добавок на сохранения стабильности теплофизических свойств. Общий тренд изменений коэффициента теплопроводности исследуемых керамик в зависимости от флюенса облучения имеют схожий тренд деградации, что и прочностные характеристики, из чего следует, что характер изменений связан с накопительным эффектом структурного разупорядочения, и сдерживающих эффектов, обусловленных наличием примесных включений за счет добавления стабилизирующих добавок. При этом из представленных данных видно, что наиболее значимые изменения коэффициента теплопроводности, наблюдаемые при флюенсах облучения 10^{13} – $5 \cdot 10^{14}$ ион/см², в случае стабилизированных керамик более чем в два раза меньше чем аналогичные изменения в нестабилизированных керамиках, что свидетельствует не только о положительном эффекте добавления стабилизирующих добавок на эффект упрочнения, но и влияние стабилизирующих добавок на сохранение теплофизических параметров, что является весьма важным параметром, определяющим потенциал использования керамических материалов.

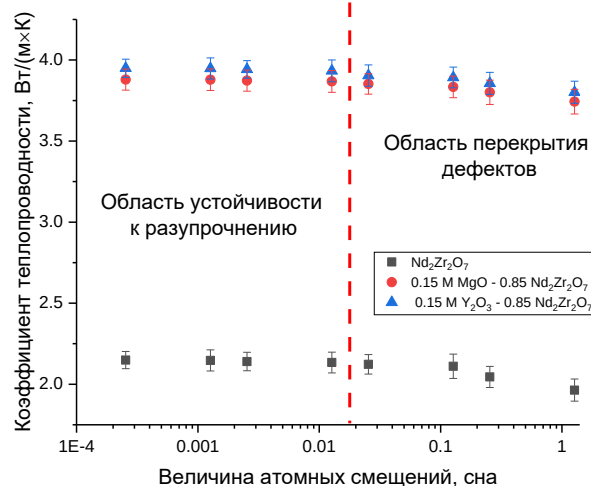


Рисунок 6. Результаты оценки изменения коэффициента теплопроводности керамик в зависимости от флюенса облучения, выраженного в величине атомных смещений

На рисунке 7 представлены результаты сравнительного анализа изменения величины деградации теплопроводности и объемного распухания, связанного с накоплением деформационных искажений в поврежденном слое, препятствующим процессам теплообмена.

Наблюдаемые прямые зависимости изменения величины деградации теплопроводности от степени структурного деградации кристаллической решетки, связанной с деформационным искажением, свидетельствуют о возможности сдерживания процессов снижения теплопроводности за счет добавления стабилизирующих добавок, а также повышения эффективности использования керамик не только в качестве теплопроводящих материалов, но и теплоизоляционных в случае необходимости создания термобарьерных слоев, сдерживающих распространение и выделения тепла, в случае длительного хранения отработанных ядерных отходов.

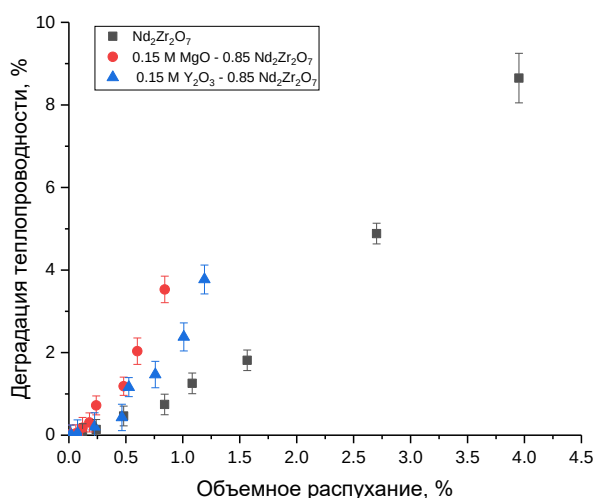


Рисунок 7 Результаты сравнительного анализа изменения величины деградации теплопроводности и объемного распухания, изменение которого обусловлено структурными искажениями

Анализируя полученные зависимости изменения структурных, прочностных и теплофизических параметров Nd₂Zr₂O₇ керамик можно сделать вывод о перспективности использования стабилизирующих добавок для повышения устойчивости керамик к внешним воздействиям, вызванным облучением тяжелыми ионами, а также термическими эффектами обуславливающими структурные изменения, связанные с диффузионными процессами миграции точечных и вакансионных дефектов в поврежденном слое. Из результатов проведенных исследований можно заключить, что добавление стабилизирующих добавок в виде MgO и Y₂O₃ позволяет увеличить сопротивляемость к деградации, вызванной высокотемпературным облучением, а также повысить сопротивляемость к разупрочнению и снижению теплопроводности, что в свою очередь позволяет использовать стабилизированные керамики при более высоких флюенсах облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены серии экспериментов, направленных на выявление влияния добавления стабилизирующих добавок MgO и Y₂O₃ на устойчивость к накоплению

радиационных повреждений при высокотемпературном облучении тяжелыми ионами Хе⁺ в широком диапазоне флюенсов, позволяющих моделировать эффекты формирования одиночных структурно-деформированных изолированных областей, так и их перекрытие, приводящее к ускорению процессов дестабилизации поврежденного слоя при накоплении структурных дефектов и кислородных вакансий. Выбор условий высокотемпературного облучения обусловлен возможностями моделирования процессов структурных деформаций в керамиках максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации. Установлено, что добавление стабилизирующих добавок приводит к снижению скорости деградации при поверхностного слоя керамик, о чем свидетельствует кинетика изменений рентгеновских дифрактограмм в зависимости от флюенса облучения, а также оценка структурных параметров и величины объемного распухания поврежденного слоя. При этом установлено, что наиболее явно эффект сдерживания проявляется при высоких флюенсах облучения $5 \cdot 10^{13}$ – $5 \cdot 10^{14}$ ион/см², для которого характерно формирование метастабильных включений в поврежденном слое, формирование которых обусловлено эффектами структурного разупорядочения при перекрытии и наложении поврежденных областей, возникающих в результате взаимодействия ионов с кристаллической структурой при прохождении через материал. В случае эффекта перекрытия повторное попадание ионов, в структурно-измененные области приводит к более выраженной дестабилизации за счет меньшего структурного сопротивления к процессам дефектообразования, возникающих в результате взаимодействия ионов с кристаллической структурой. Также увеличение структурного разупорядочения в поврежденном слое в случае больших флюенсов облучения может быть обусловлено эффектами снижения теплопроводности, деградация которой происходит за счет формирования структурных искажений и вакансионных дефектов, что в случае трансформации переданной кинетической энергии налетающих ионов в тепловую приводит к более выраженной дестабилизации из за снижения теплопередачи из поврежденной области, что в свою очередь приводит к увеличению структурных деформаций, вызванных атермическими процессами.

На основе проведенных исследований, сделано заключение о перспективности использования стабилизирующих добавок для направленной модификации Nd₂Zr₂O₇ керамик с целью повышения их устойчивости к радиационным повреждениям.

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

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Eriksen T. E., Shoesmith D. W., Jonsson M. Radiation induced dissolution of UO_2 based nuclear fuel – A critical review of predictive modelling approaches // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – Vol. 420, No. 1–3. – P. 409–423.
2. 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.
3. Lipkina K. et al. Metallic inert matrix fuel concept for minor actinides incineration to achieve ultra-high burn-up // *Journal of Nuclear Materials*. – 2014. – Vol. 452, No. 1–3. – P. 378–381.
4. Zinkle S. J., Skuratov V. A., Hoelzer D. T. On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2002. – Vol. 191, No. 1–4. – P. 758–766.
5. Hurley D. H. et al. Thermal energy transport in oxide nuclear fuel // *Chemical reviews*. – 2021. – Vol. 122, No. 3. – P. 3711–3762.
6. Ado M. et al. Effect of radiation and substitution of Ce^{4+} at Zr site in $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ using collision cascades: a molecular dynamics simulation study // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2023. – Vol. 60, No. 4. – P. 415–424.
7. Thomé L. et al. Radiation effects in nuclear ceramics // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2012. – Vol. 2012. – No. 1. – P. 905474.
8. Tynyshbayeva K. M. et al. Study of helium swelling and embrittlement mechanisms in SiC ceramics // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12, No. 2. – P. 239.
9. 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.
10. Kurapova O. Y. et al. Structure and electrical properties of YSZ-rGO composites and YSZ ceramics, obtained from composite powder // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 320. – P. 134573.
11. 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.
12. Ghosh B. et al. Defect Engineering in Composition and Valence Band Center of $\text{Y}_2(\text{Y}_x\text{Ru}_{1-x})\text{O}_{7-\delta}$ Pyrochlore Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction // *Journal of the American Chemical Society*. – 2024. – P. 1–10.
13. Sharma S. K. et al. Response of nonstoichiometric pyrochlore composition $\text{Nd}_{1.8}\text{Zr}_{2.2}\text{O}_{7.1}$ to electronic excitations // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2024. – Vol. 107, No. 1. – P. 561–575.
14. Yuan K., Jin X., Wang X. Phase stability and microstructure evolution of MgO-ZrO_2 and MgO-6YSZ ceramic fibers // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2020. – Vol. 17, No. 5. – P. 2094–2103.
15. Tang Y. et al. He_2^+ irradiation response of structural evolution at different depths of $\text{MgO-Nd}_2(\text{Zr}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{O}_7$ composite ceramics used for inert matrix fuel // *Ceramics International*. – 2024. – Vol. 50, No. 5. – P. 8238–8248.
16. Nandi C. et al. $\text{Zr}_{0.70}[\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x]\text{O}_{1.85}$ as a potential candidate for inert matrix fuel: Structural and thermo-physical property investigations // *Journal of Nuclear Materials*. – 2018. – Vol. 510. – P. 178–186.
17. Nelson A. T. et al. Effect of composition on thermal conductivity of $\text{MgO-Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ composites for inert matrix materials // *Journal of nuclear materials*. – 2014. – Vol. 444, No. 1–3. – P. 385–392.
18. Lu X. et al. Heavy-ion irradiation effects on $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics bearing complex nuclear waste // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 771. – P. 973–979.
19. Ghyngazov S. A. et al. Swift heavy ion induced phase transformations in partially stabilized ZrO_2 // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2022. – Vol. 192. – P. 109917.
20. Alin M. et al. Study of the mechanisms of the $\text{t-ZrO}_2 \rightarrow \text{c-ZrO}_2$ type polymorphic transformations in ceramics as a result of irradiation with heavy Xe^{22+} ions // *Solid State Sciences*. – 2022. – Vol. 123. – P. 106791.
21. Schuster B. et al. Response behavior of ZrO_2 under swift heavy ion irradiation with and without external pressure // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. – 2012. – Vol. 277. – P. 45–52.
22. 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.
23. Kanjilal D. Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials // *Current Science*. – 2001. – P. 1560–1566.
24. Kamarou A. et al. Swift heavy ion irradiation of InP: Thermal spike modeling of track formation // *Physical Review B – Condensed Matter and Materials Physics*. – 2006. – Vol. 73, No. 18. – P. 184107.
25. Egeland G. W. et al. Heavy-ion irradiation defect accumulation in ZrN characterized by TEM, GIXRD, nanoindentation, and helium desorption // *Journal of nuclear materials*. – 2013. – Vol. 435, No. 1–3. – P. 77–87.

АУЫР ИОНДАРМЕН ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫҚ СӘУЛЕЛЕНДІРУ ЖАҒДАЙЫНДА
ТҰРАҚТАНДЫРЫЛҒАН ЦИРКОНАТ НЕГІЗІНДЕГІ КЕРАМИКАЛАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМДЫҚ
ЗАҚЫМДАНУ МЕХАНИЗМДЕРІН ЗЕРТТЕУ

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

³⁾ Satbayev University, Алматы, Қазақстан

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

Бұл жұмыста $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ негізіндегі керамикалардың ауыр иондар Xe^+ сәулелендіру жағдайында радиациялық зақымдану механизмдерін зерттеу бойынша эксперименттік зерттеулердің нәтижелері жан-жақты сипатталған. Зерттелген үлгілердің бір бөлігі тұрақтандырылмаған күйде, ал басқа бөлігі 0,15 М MgO және Y_2O_3 қосымшаларымен тұрақтандырылған. Рентгенофазалық талдау нәтижелері бойынша, бұл қосымшалар құрылымда MgO және $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ түйіршіктері түріндегі қоспа қосындылардың түзілуіне алып келеді. Бұл түйіршіктер дән аралық кеңістікте буферлік қорғаныс қабатын қалыптастырады, оның болуы радиациялық-индукцияланған әлсіреу және жылуфизикалық параметрлердің төмендеу процестеріне төзімділікті арттырады. Кристалдық құрылымдағы құрылымдық кернеулердің жинақталуы нәтижесінде пайда болатын деформациялық бұрмаланулар мен аморфизация процестерінің өзгерістерін зерттеу барысында дифракциялық максимумдардың қарқындылығының өзгерістеріне негізделген әдістер қолданылды. Жоғары дозалы сәулелендіру кезінде бұл екі процестің де зақымдалған қабаттың деградациясына бірдей ықпал ететіні және тұрақтандырушы компоненттердің аморфизация мен деформациялық бұрмалануларды тежеуде оң әсер ететіні анықталды. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ керамикаларының беріктік және жылуфизикалық параметрлерінің ауыр иондармен сәулелендіру әсерінен өзгеруін талдау көрсеткендей, құрамына MgO және Y_2O_3 тұрақтандырғыш қоспаларын енгізу радиациялық-индукцияланған әлсіреу мен жылуөткізгіштік деградациясына төзімділікті арттырады. Бұл әсер құрылымдық деформациялық бұрмаланулар мен зақымдалған қабаттағы метастабильді қосындылардың жинақталуымен байланысты.

Түйін сөздер: радиациялық зақымданулар, әлсіреу, беріктік қасиеттердің деградациясы, деформациялық бұрмаланулар, ауыр иондар.

STUDY OF STRUCTURAL DAMAGE MECHANISMS IN STABILIZED CERAMICS BASED
ON ZIRCONATES UNDER HIGH-TEMPERATURE IRRADIATION WITH HEAVY IONS

A. L. Kozlovskiy^{1,2,3*}, M. B. Kabiyevev¹, 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

The paper presents a comprehensive description of the results of experimental work related to the study of the mechanisms of radiation damage accumulation during the irradiation with heavy Xe^+ ions of the studied samples of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics in the unstabilized state, and stabilized with 0.15 M MgO and Y_2O_3 , the adding of which according to the data of X-ray phase analysis leads to the formation of impurity inclusions in the structure in the form of MgO and $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ grains, which create a buffer protective layer in the intergranular space, the presence of which leads to an increase in resistance to radiation-induced processes of unstrengthening and reduction of thermophysical parameters. In the course of determining the dependences of changes in strain distortion resulting from the accumulation of structural stresses in the crystal structure and amorphization, which was determined on the basis of changes in the intensity of diffraction maxima, the equally probable influence of both processes at high-dose irradiation on the degradation of the near-surface damaged layer was determined, as well as the positive influence of stabilizing components on the inhibition of amorphization and strain distortion at high-dose irradiation. The analysis of changes in strength and thermophysical parameters of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ceramics subjected to irradiation by heavy ions has shown that the addition of stabilizing additives in the form of MgO and Y_2O_3 to ceramics composition leads to increased resistance to radiation-induced processes of de-strengthening and thermal conductivity degradation caused by the accumulation of structural deformation distortions and metastable inclusions in the damaged layer.

Keywords: radiation damage, disordering, degradation of strength properties, deformation distortions, heavy ions.