Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева

|  |  |
| --- | --- |
| УДК 537.622.4. | На правах рукописи |

**Кабиев Муса Булатулы**

**Изучение влияния допирования стабилизирующими оксидами (MgO, Y2O3) на радиационную стойкость Nd2Zr2O7 керамик**

8D05305 – Ядерная физика

Диссертация на соискание

степени доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

PhD Кабдрахимова Г.Д.

PhD, ассоциированный профессор

Козловский А.Л.

Зарубежный консультант:

д.ф.м.н., профессор

Углов В.В.

Республика Казахстан

Астана, 2025

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |
| --- | --- |
| НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.................................................................. | 4 |
| ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ..................................................... | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ.............................................................................................. | 6 |
| ГЛАВА 1. КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТОВ И ИХ РОЛЬ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ.................................................................. | 17 |
| 1.1 Керамики на основе цирконатов, структурные особенности и потенциальные применения................................................................... | 17 |
| 1.2 Исследования радиационных повреждений в керамиках на основе цирконатов................................................................................... | 23 |
| 1.3 Влияние допантов на увеличение устойчивости к радиационным повреждениям, вызванным облучением тяжелыми ионами...................................................................................................... | 31 |
| 1.4 Постановка цели диссертационного исследования, обоснование актуальности и новизны с учетом литературного обзора.................... | 33 |
| ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В РАМКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.................................... | 38 |
| 2.1 Синтез керамик с применением метода механоактивации и термического отжига............................................................................. | 38 |
| 2.2 Методы характеризации исследуемых керамик......................... | 39 |
| 2.3 Проведение экспериментов по облучению образцов с целью выявления механизмов накопления радиационных повреждений..... | 41 |
| ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ, ПРОЧНОСТНЫХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ Nd2Zr2O7 КЕРАМИК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВАРИАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОПАНТОВ | 45 |
| 3.1 Исследование процессов фазообразования и их влияния на прочностные и теплофизические свойства Nd2Zr2O7 керамик…….. | 46 |
| 3.2 Исследование влияния вариации концентрации стабилизирующих допантов MgO и Y2O3 на кинетику изменения прочностных и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик….. | 59 |
| 3.3 Краткие итоги главы...................................................................... | 70 |
| ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДОПАНТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ К НАКОПЛЕНИЮ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В Nd2Zr2O7 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ, СРАВНИМЫМИ С ОСКОЛКАМИ ДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА | 71 |
| 4.1 Исследование влияния добавления стабилизирующих добавок на устойчивость к радиационно-индуцированным повреждениям в приповерхностном слое Nd2Zr2O7 керамик………………………….. | 72 |
| 4.2 Определение влияния температуры облучения при высокодозном облучении на механизмы диффузии точечных и вакансионных дефектов, приводящих к уширению поврежденного слоя | 83 |
| 4.3 Краткие итоги главы | 87 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 89 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 93 |

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

Подготовка диссертации была выполнена с использованием стандартов:

ГОСО РК 5.04.034-2011. Государственный общеобязательный стандарт образования Республики Казахстан. Послевузовское образование. Докторантура. Основные положения (изменения от 23 августа 2012 г. No1080). Правила присуждения ученых степеней от 31 марта 2011 года, No127.

ГОСТ 7.32-2001. Межгосударственные стандарты: (изменения от 2006 г.).

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

Nd2Zr2O7 – цирконат неодима

MgO – оксид магния

Y2O3 – оксид иттрия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

VO – кислородная вакансия

сна – смещение на атом

MOX-топливо (Mixed-Oxide fuel) – смешанное оксидное топливо

ТОТЭ – твердооксидные топливные элементы

**ВВЕДЕНИЕ**

Увеличение энергопотребления в виду увеличения потребностей населения, а также снижение запасов ископаемых энергоносителей требует поиска новых решений в области производства энергии, включая расширение доли альтернативных источников энергии в энергетическом секторе. При этом развитие альтернативных источников энергии неразрывно связано с увеличением доли ядерной и термоядерной энергетики в энергетическом секторе, которые являются одними из наиболее перспективным и энергоемких производств энергии по сравнению с другими видами альтернативных источников энергии, включая возобновляемые источники энергии, а также водородную энергетику. Большую роль в расширении перспектив использования ядерной энергетики в энергетическом секторе играет переход на новые типы ядерных реакторов – высокотемпературных реакторов, реакторов на быстрых нейтронах, компактных маломощных реакторов. В основе принципов создания реакторов нового поколения лежат технологические решения, связанные с увеличением температуры активной зоны, использованием в качестве ядерного топлива отработавшего ядерного топлива, а также переход от классических твэлов к дисперсному ядерному топливу или MOX-топливу (Mixed-Oxide fuel). Применение данных технологических решений позволяет увеличить производительность ядерных реакторов, а также снизить количество производимых ядерных отходов за счет большей глубины выгорания топлива, а также использовании плутония, при выгорании которого накопление ядерных отходов значительно меньше, чем при использовании классического уранового топлива. Конценции развития ядерных реакторов в данном случае требуют технологических решений, связанных с поиском новых материалов, обладающих повышенной устойчивостью к радиационным повреждениям, а также способных выдерживать воздействия высоких температур и эксплуатации в экстремальных условиях.

Расширение возможностей применения новых материалов в ядерной энергетике для устранения проблем, связанных с необходимостью повышения КПД выгорания ядерного топлива, а также возможностью увеличения температуры активной зоны неразрывно связано с поиском решений в области синтеза керамических материалов, а также их стабилизации за счет различных допантов. При этом большое внимание в данном направлении уделяется керамическим материалам на основе простых оксидов (BeO, ZrO2, Al2O3), нитридов (AlN, Si3N4, BN), карбидов (SiC, TaC, WC), а также сложных оксидов (цирконаты, алюминиево-магниевые шпинели) или композитных соединений, включающих в себя как оксиды, так и нитриды с карбидами. При этом среди разнообразия керамик можно выделить цирконаты (La2Zr2O7, Ce2Zr2O7, Nd2Zr2O7, Sm2Zr2O7), использование которых в качестве конструкционных материалов обусловлено их уникальными прочностными характеристиками и теплофизическими параметрами, а также устойчивость к различным агрессивным средам и процессам высокотемпературной деградации. При этом в отличие от керамик на основе диоксида циркония (ZrO2), в цирконатах, содержащих редкоземельные элементы, отсутствуют фазовые полиморфные превращения при термическом воздействии (в случае эксплуатации при высоких температурах), характерные для диоксида циркония. По своим прочностным и теплофизическим показателям керамики на основе цирконатов рассматриваются как один из типов альтернативных материалов для YSZ керамик (керамик на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия). Высокие показатели радиационной стойкости керамик на основе цирконатов, а также совокупность их прочностных и теплофизических параметров, открывают перспективы при использовании их в качестве материалов для создания контейнеров для длительного хранения радиоактивных отходов, а также в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, направленного на повышение степени выгорания делящегося ядерного материала при его эксплуатации. При этом одним из ключевых параметров использования керамик в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива является устойчивость к длительному радиационному воздействию, в особенности к осколкам деления ядерного топлива, накопление которых происходит в приповерхностном слое керамик при контакте с делящимся ядерным материалом, который окружен инертной матрицей. В данном случае подобная конфигурация размещения делящегося материала в инертной матрице подразумевает прямое воздействие продуктов ядерных реакций на соприкасающуюся инертную матрицу, что влечет к структурным изменениям приповерхностного слоя, а глубина повреждений характеризуется не только энергетическими параметрами осколков деления, но и процессами диффузии структурных и вакансионных дефектов в поврежденном слое, возникающих при высокодозном облучении.

Проблема накопления структурных повреждений, а также их эволюции, сопровождающейся инициализацией формирования структурно-разупорядоченных включений, деформационно-искаженных областей, находящихся в метастабильном состоянии, является одной из ключевых проблем для ядерных конструкционных материалов, для которых показатели радиационной стойкости являются одними из ключевых критериев, определяющих возможности их эксплуатации в экстремальных условиях (высоких температурах и больших дозовых нагрузках). При этом для керамик, в отличие от металлов и сплавов, необходимо учитывать не только структурные изменения, вызванные деформационными искажениями и структурными дефектами, но и процессы ионизации, а также связанные с ними изменения распределения электронной плотности, которые в силу диэлектрической природы большинства керамик, рассматриваемых в качестве инертных матриц, приводит к возникновению эффектов анизотропного распределения электронной плотности, и как следствие, возникновению в структуре поврежденного слоя метастабильных включений, накопление которых может привести к более выраженной дестабилизации структуры поврежденного слоя и ускорению процессов разупрочнения и деструкции. Для решения данной проблемы, а также увеличения устойчивости керамик к внешним воздействиям, используют стабилизирующие добавки, которые выступают в роли упрочняющих факторов, влияющих на увеличение устойчивости керамик к внешним воздействиям. В большинстве случаев эффекты упрочнения при добавлении стабилизирующих добавок обусловлены формированием буферных слоев в межзеренном пространстве или мелкодисперсных частиц, заполняющих пустоты между зернами, что приводит к созданию дополнительных барьеров на пути распространения микротрещин при внешних воздействиях, а также сдерживанию миграции дислокаций вблизи границ зерен, что способствуют снижению скорости их миграции, и как следствие, увеличению сопротивляемости керамик к эффектам разупрочнения, вызванных внешними воздействиями, включая облучение и накопления структурных искажений, вызванных облучением. При этом использование керамических материалов в качестве инертных матриц дисперсного ядерного топлива требует не только определения их радиационной стойкости по отношению к воздействию осколков деления, но и определения условий при которых происходят данные воздействия, связанные, как правило, с режимами эксплуатации при повышенных температурах. Как известно, увеличение температуры облучения приводит к ускорению процессов структурных искажений, обусловленному термическому расширению кристаллической структуры, а также ускорению диффузии точечных и вакансионных дефектов, которое при большой их концентрации приводит к агломерации их в пустотах, и как следствие, более выраженным процессам деформационного распухания, которое может сопровождаться процессами образования газонаполненных включений, детонационное разрушение которых при перенасыщении может привести к дестабилизации приповерхностного слоя, и как следствие, его частичному разрушению. В этой связи, при рассмотрении керамических материалов в качестве инертных матриц для дисперсного ядерного топлива необходимо учитывать не только механизмы деградации при высокодозном облучении, но и эффекты термического воздействия в процессе облучения, результатом которых может являться ускорение процессов деструкции поврежденного слоя и более выраженным процессам разупрочнения, сопровождающимся снижением прочностных характеристик и теплофизических параметров.

**Новизна диссертационного исследования** заключается в получении новых данных о влиянии стабилизирующих добавок на повышение сопротивляемости к радиационно-индуцированным процессам разупрочнения, а также сдерживания диффузионных механизмов разупрочнения, возникающих в результате миграции структурных и вакансионных дефектов в поврежденном слое при высокотемпературном облучении.

**Актуальность диссертационного** **исследования** заключается в определении перспективности использования стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на повышение устойчивости Nd2Zr2O7 керамик к накоплению радиационных повреждений в приповерхностном слое, а также определению влияния эффектов межфазных границ, вызванных включениями стабилизирующих добавок на увеличение прочностных и теплофизических параметров керамик, играющих весьма важную роль в определении их потенциала применения в качестве материалов для альтернативной энергетики.

**Цель диссертационного исследования** заключается в определении влияния добавления стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на устойчивость к процессам радиационно-индуцированного разупорядочения Nd2Zr2O7 керамик, возникающих при облучении тяжелыми ионами, сравнимыми с осколками деления ядерного топлива.

**Задачи диссертационного исследования**

На основании поставленной цели были сформулированы следующие задачи диссертационного исследования, решение которых позволило получить новые данные о процессах фазообразования керамик на основе цирконата неодима, а также влияния стабилизирующих добавок на повышение устойчивости к радиационно-индуцированным процессам структурных искажений и разупрочнению:

1. Отработка режимов получения Nd2Zr2O7 керамик с применением метода механоактивации с целью определения оптимальных условий получения Nd2Zr2O7 керамик, а также установлению динамики фазовых превращений в зависимости от температуры отжига.

2. Установление взаимосвязи между изменениями концентрации стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 и эффектами повышения механических и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик.

3. Проведение экспериментов, направленных на выявление закономерностей изменения структурных, механических и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик, а также влияние стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 на устойчивость к высокотемпературному облучению тяжелыми ионами Xe+, сравнимыми с осколками деления ядерного топлива.

**Объекты исследования**

В качестве объекта исследований выбраны Nd2Zr2O7 керамики, стабилизированные MgO и Y2O3, полученные с применением метода механоактивации, совмещенной с термическим отжигом, используемым для инициализации процессов фазовых превращений и структурного упорядочения. Выбор Nd2Zr2O7 керамик в качестве объектов исследования обусловлен возможностями использования их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, а также материалов топливных элементов, используемых в альтернативной энергетике.

**Предмет исследования**

Предмет диссертационного исследования заключается в определении механизмов упрочнения Nd2Zr2O7 керамик за счет стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3, а также их влияния на процессы формирования эффектов дисперсионного упрочнения, обусловленного формированием в структуре керамик примесных включений, наличие которых определяет повышение устойчивости к радиационно-индуцированным процессам разупорядочения при облучении тяжелыми ионами, сравнимыми с воздействием осколков деления ядерного топлива.

**Методы исследования**

В качестве метода синтеза образцов Nd2Zr2O7 керамик был использован метод механоактивации, который применялся для смешивания оксидных компонент Nd2O3 и ZrO2 с целью получения однородной смеси, которая подвергалась термическому отжигу, использование которого было обусловлено необходимостью инициализации процессов фазовых трансформаций, которые приводят к формированию Nd2Zr2O7 фазы. Стабилизация Nd2Zr2O7 керамик допантами в виде оксидов MgO и Y2O3 также осуществлялась с применением метода механоактивации, совмещенным с термическим отжигом образцов при заданных условиях с целью формирования структурно-упорядоченных керамик. Характеризация морфологических особенностей была проведена с применением метода растровой электронной микроскопии, на основе полученных снимков были сделаны выводы о влиянии условий спекания и вариации концентрации допантов на изменение размеров и формы зерен, а также плотности их упаковки. Определение фазовых трансформаций, а также изменения структурных параметров в зависимости от условий термического отжига, изменений концентрации стабилизирующих добавок при синтезе керамик, а также в результате внешних воздействий, связанных с облучением, было осуществлено с применением методов рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Использование совокупности данных методов позволило определить кинетику фазовых трансформаций, а также влияния стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 на устойчивость керамик к радиационным повреждениям и их накоплению в случае изменения флюенса облучения. Определение влияния вариации условий синтеза на оптические свойства, в частности, с целью определения устойчивости поглощающих центров, а также определения концентрации кислородных вакансий в структуре керамик было осуществлено с применением метода УФ-спектроскопии, путем получения и последующего анализа спектров пропускания и поглощения. Определение механических свойств керамик проводилось с применением методов индентирования и однократного сжатия. Метод индентирования использовался для определения твердости по Виккерсу, а метод однократного сжатия использовался для установления взаимосвязи между фазовым составом керамик и устойчивостью к растрескиванию при изменении внешней нагрузки на образец. Устойчивость керамик к процессам термошоков, возникающих при быстром нагреве образцов и последующего остывания, была определена путем моделирования процессов термостресса в образцах с последующим определением изменения механических свойств керамик. Определение теплофизических свойств керамик было осуществлено с применением метода продольного стационарного теплового потока, в основе которого лежит оценка изменения температур образца при его нагреве с одной стороны и определении коэффициента теплопроводности.

**Научная новизна**

Определена кинетика фазовых трансформаций в двухкомпонентной системе Nd2O3-ZrO2, подвергнутой механоактивации с целью получения однородного по составу порошка в зависимости от температуры термического отжига, что позволило определить температурные режимы получения однофазных Nd2Zr2O7 керамик, а также определить температурные режимы при которых происходит инициализация процессов полиморфных трансформаций с выделением примесной кубической фазы Zr(Nd)O2.

В ходе проведенных экспериментов, связанных с изучением влияния стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 на изменение прочностных и теплофизических параметров, установлены взаимосвязи между концентрацией допантов и изменениями твердости, устойчивости к растрескиванию и коэффициентом теплопроводности, а также определены механизмы упрочнения, обусловленные эффектами дисперсного упрочнения за счет формирования примесных включений в виде зерен, располагающихся в межзереннном пространстве и препятствующим распространению микротрещин при внешних воздействиях.

Получены результаты кинетики деградации поврежденного приповерхностного слоя Nd2Zr2O7 керамик при высокотемпературном облучении тяжелыми ионами Xe+, а также определено влияние стабилизирующих добавокMgO и Y2O3 на увеличение устойчивости сопротивляемости к процессам радиационно-стимулированного разупрочнения, а также сдерживания диффузионных механизмов миграции структурных дефектов и вакансий вглубь поврежденного слоя.

**Основные положения, выносимые на защиту**

1.Определен температурный диапазон 1100-1250°С формирования структурно-упорядоченных керамик с кубической фазойNd2Zr2O7, обладающих высокими показателями твердости 550-570 HV и коэффициентом теплопроводности порядка 2.1-2.2 Вт/м×К.

2. Установлено, что добавление в состав Nd2Zr2O7 керамик стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 в молярных долях 0.05-0.15 М приводит к увеличению прочностных характеристик на 20-70%, обусловленному формированием межфазных границ, а также упрочнением за счет дисперсных размерных эффектов.

3. Определено, что добавление в состав Nd2Zr2O7 керамик стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 при концентрациях 0.15 М, в результате которого в структуре керамик формируются примесные включения в виде MgO и Y2Zr2O7, приводит к увеличению сопротивляемости к радиационно-стимулированным процессам деградации прочностных и теплофизических характеристик, а также сдерживанию диффузии дефектов вглубь поврежденного слоя.

**Практическое значение полученных результатов**

Результаты оценки изменения фазового состава Nd2Zr2O7 керамик при вариации температуры отжига, а также полученные на их основе фазовые диаграммы, отражающие основные этапы фазообразования в двухкомпонентной системе Nd2O3-ZrO2 могут быть использованы в дальнейшем для расширения общих представлений синтеза тугоплавких оксидных керамик.

Полученные результаты оценки вариации концентрации стабилизирующих добавокMgO и Y2O3 на изменение прочностных и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик, а также возможности получения керамик с эффектом дисперсионного упрочнения, обусловленного примесными включениями или полиморфными трансформациями могут быть в дальнейшем использованы для расширения технологических решений в области синтеза высокопрочных керамических материалов.

Результаты тестовых испытаний влияния стабилизирующих добавокMgO и Y2O3 на изменение скорости радиационно-индуцированной деградации приповерхностного слоя Nd2Zr2O7 керамик в дальнейшем могут быть использованы для оценки применения данного класса керамик в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, рассматриваемого как одного из типов ядерного топлива для высокотемпературных ядерных реакторов нового поколения.

**Достоверность полученных результатов**

Все экспериментальные работы в рамках выполнения диссертации были выполнены с использованием высокоточного аналитического оборудования Лаборатории инженерного профиля Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева и Лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала Института ядерной физики МЭ РК. Эксперименты, связанные с синтезом керамик, были осуществлены в несколько параллелей с целью получения повторяемости и сходимости результатов, а также исключения человеческих факторов. Характеризация полученных образцов осуществлялась с использованием сертифицированного программного обеспечения, перед измерениями, проводилась калибровка приборов с целью исключения механических ошибок и неточности измерений. При этом эксперименты по облучению с целью исключения артефактных эффектов, связанных с резкими изменениями структурных особенностей, обусловленных неоднородностью состава керамик, были проведены в виде серийных облучений по пять образцов на один флюенс, что позволило оценить повторяемость наблюдаемых структурных искажений, вызванных облучением.

**Личный вклад соискателя**

Личный вклад соискателя заключается в проведении литературного обзора по теме диссертационного исследования, сбору, обработке и интерпретации результатов экспериментов с учетом априорных данных ранее проведенных экспериментов и литературных данных, полученных при литературном обзоре, непосредственном участии в проведении экспериментов по синтезу керамик и их характеризации, а также определению влияния флюенса облучения на изменения свойств керамических материалов. Основные эксперименты, связанные с синтезом керамик и их характеризацией, проводились на базе Лаборатории инженерного профиля Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева, а также Лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан. Эксперименты, связанные с облучением образцов, проводились совместно с зарубежным консультантом д.ф.-м.н., профессором Угловым В.В. и отечественным консультантом, PhD Козловским А.Л. Постановка цели и задач диссертации была осуществлена соискателем совместно со всеми научными консультантами, с которыми также были обсуждены основные результаты проведенных экспериментов, на основе которых были сформулированы основные выводы диссертации, а также положения, выносимые на защиту.

**Связь работы с научно-исследовательскими проектами, программами**

Диссертационное исследование было выполнено в рамках грантового финансирования, реализуемого в период 2023-2025 гг. AP19574467 «Исследование механизмов радиационных повреждений в композитных керамиках Nd2Zr2O7 допированных MgO и Y2O3», финансируемого Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан.

**Апробация работы**

Апробация результатов диссертационного исследования была осуществлена в виде научных докладов, представленных на научных конференциях:

1. ХIX Международная научная конференция студентов и молодых ученых «ǴYLYM JÁNE BILIM - 2024», Астана, Казахстан (апрель, 2024).

2. 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, Томск, Россия (сентябрь, 2024).

3. V Международный научный форум «Ядерная наука и технологии», Алматы, Казахстан (октябрь, 2024).

**Публикации**

Результаты диссертационного исследования были опубликованы в следующих научных публикациях:

1. Kozlovskiy A.L., Kabiyev M.B., Shlimas D.I., Uglov V.V. Study of the effect of the formation of two-phase ceramics based on neodymium zirconate due to doping with MgO and Y2O5 on the stability of strength and thermophysical parameters under irradiation // Eurasian Physical Technical Journal. – 2024. – Vol. 21, №. 2 (48). – P. 5-13. (статья в издании, рекомендованном КОКСНВО).

2. A.L. Kozlovskiy, M. Kabiyev. Study of the effect of variations in the MgO dopant on changes in the structural, strength and thermophysical parameters of Nd2Zr2O7 ceramics // ES Materials & Manufacturing (2025). (Scopus, CiteScore – 14.4, percentile – 95 % (Materials Science)).

3. Козловский А.Л., Кабиев М.Б., Кенжина И.Е., Толенова А.У. Использование стабилизирующих добавок для направленной модификации и упрочнения Nd2Zr2O7 керамик // Вестник НЯЦ РК. Периодический научно-технический журнал Национального ядерного центра Республики Казахстан. – Выпуск 4(100). – 2024. – С. 119-127.

4. Козловский А.Л., Кабиев М.Б., Кенжина И.Е., Толенова А.У. Изучение механизмов структурных повреждений стабилизированных керамик на основе цирконатов при высокотемпературном облучении // Вестник НЯЦ РК. Периодический научно-технический журнал Национального ядерного центра Республики Казахстан. – Выпуск 4(100). – 2024. – С. 153-163.

5. A.L. Kozlovskiy, D.I. Shlimas, N. Volodina, G.Zh. Moldabayeva, M. Kabiyev, M. Konuhova. Study of the effect of phase formation processes on the change in optical and thermal properties of Nd2Zr2O7 ceramics with a pyrochlore structure // Optical Materials: X. – 2025. – Vol. 26, № 100410. – 10 p.

**Структура и объем работы**

Диссертацияпредставлена на 102 печатных листах, включающих в себя 39 рисунков, 3 таблиц, а также 135 литературных источников. Структура диссертации представлена Введением, четырьмя главами, Заключением и списком использованных источников.

**Во Введении** диссертационного исследования сформулированы основные цель и задачи диссертации, основные положения, выносимые на защиту, новизна и практическая значимость проведенных исследований, приведена краткая информация об объекте и предмете исследований, а также актуальность данной тематики в разрезе современного состояния дел в области применения конструкционных материалов в ядерной энергетике.

**В Первой главе** приведены краткий обзор последних достижений в области керамик на основе цирконатов, а также оценке применения данных типов керамик в качестве материалов инертных матриц, обладающих достаточно высокими показателями устойчивости к внешним воздействиям. Также приведены результаты литературного обзора оценки перспективности использования стабилизирующих добавок для повышения устойчивости керамик к радиационным повреждениям, а также стабилизации полиморфных превращений в керамиках на основе циркониевых соединений.

**Во Второй главе** приведено описание метода получения керамик, а также краткое описание методик, используемых для всесторонней характеризации полученных образцов и экспериментов по моделированию процессов радиационных повреждений в приповерхностных слоях керамик.

**В Третьей главе** приведены результаты экспериментов, связанных с отработкой режимов получения Nd2Zr2O7 керамик с применением метода механоактивации, а также влияния вариации концентрации стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на изменение прочностных и теплофизических параметров, а также устойчивости к внешним механическим воздействиям при однократном сжатии. Большое внимание в главе уделено описанию взаимосвязи между изменениями оптических свойств керамик и теплофизических параметров, в особенности, влияния концентрации кислородных вакансий на коэффициент теплопроводности керамик, а также фононные механизмы передачи тепла. В ходе проведенных исследований была установлена зависимость фазовых трансформаций, возникающих в двухкомпонентной системе Nd2O3-ZrO2 при изменении температуры отжига, а также определены температурные режимы при которых происходит формирование устойчивой кубической Nd2Zr2O7 фазы. На основе полученных данных определены оптимальные режимы получения однофазных Nd2Zr2O7 керамик, которые использовались для отработки режимов получения керамик с добавлением в них стабилизирующих добавок с различной концентрацией, в результате изменения которой происходит формирование керамик с примесными включениями в виде фаз внедрения, а также полиморфных фаз замещения, возникающих при больших концентрациях стабилизирующих добавок. В ходе анализа полученных данных зависимостей изменений фазового состава керамик и прочностных параметров были определены оптимальные составы керамик, которые использовались для дальнейших исследований с целью выявления радиационной стойкости керамик, а также определения механизмов структурной деградации при накоплении радиационных повреждений в приповерхностных слоях.

**В Четвертой главе** приведено описание результатов экспериментальных работ, связанных с изучением механизмов накопления радиационных повреждений при облучении тяжелыми ионами Xe+ исследуемых образцов Nd2Zr2O7 керамик в нестабилизированном состоянии, и стабилизированных 0.15М MgO и Y2O3, добавление которых согласно данным рентгенофазового анализа приводит к формированию в структуре примесных включений в виде MgO и Y2Zr2O7 зерен, которые создают буферный защитный слой в межзеренном пространстве, наличие которого приводит к увеличению сопротивляемости к радиационно-индуцированным процессам разупрочнения и снижения теплофизических параметров. На основе проведенных исследований, сделано заключение о перспективности использования стабилизирующих добавок для направленной модификации Nd2Zr2O7 керамик с целью повышения их устойчивости к радиационным повреждениям. При этом используя метод индентирования (определения твердости по глубине вдоль траектории движения ионов в поврежденном слое) были установлены зависимости изменения механизмов диффузии дефектов и кислородных вакансий в структуре поврежденного слоя, обусловленные температурным воздействием, связанным с облучением образцов при различных температурах.

**В Заключении** представлены основные результаты проведенных исследований, а также сделаны выводы по установленным взаимосвязям влияния вариации состава керамик на устойчивость к радиационным повреждениям.

**ГЛАВА 1. КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНАТОВ И ИХ РОЛЬ В ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ**

В данной главе приведены результаты обзора литературных данных, связанных с изучением перспектив применения керамик на основе цирконатов, в особенности Nd2Zr2O7 керамик в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, а также отражены основные достижения в области изучения механизмов радиационных повреждений, возникающих в приповерхностных слоях керамик в случае облучения тяжелыми ионами, воздействие которых приводит к формированию структурных повреждений, связанных с ионизационными и атермическими процессами, возникающими при передачи энергии налетающих ионов в материал мишени. Большое внимание в главе уделено описанию изменений структурных особенностей керамик в случае накопления радиационных повреждений, а также вариации условий облучения, связанных с температурными режимами, типами ионов и флюенсами облучения.

**1.1 Керамики на основе цирконатов, структурные особенности и потенциальные применения**

Интерес к керамикам на основе цирконатов (Gd2Zr2O7, Nd2Zr2O7, Sm2Zr2O7), обладающие структурным мотивом по типу пирохлора (A2B2O7, где катион A как правило выбирается из ряда актинидов, в качестве катиона B выбирается Zr4+), обусловлен совокупностью структурных, механических, прочностных и теплофизических свойств, открывающие возможности использования их в качестве катализаторов, материалов инертных матриц для дисперсного ядерного топлива, анодных материалов и т.д. [1-4]. Также немаловажную роль керамики на основе цирконатов с добавлением в них редкоземельных элементов играют в качестве термобарьерных покрытий, способных снизить температуру между горячим газом и рабочей поверхностью, что исключает эффекты деградации основного материала, а также позволяет повысить рабочие температуры активной зоны ядерных реакторов или ракетных двигателей, для которых увеличение температуры горения топлива играет весьма важную в определении эффективности работоспособности [5,6]. В основе применения цирконатов в качестве термобарьерных материалов лежат их показатели теплопроводности, которые обеспечивают сдерживание передачи тепла основному материалу, тем самым предохраняя его от перегрева или расплавления в случае сверхвысоких температур. При этом использование керамических материалов на основе цирконатов в качестве так называемых «жертвенных» покрытий позволяет повысить рабочие температуры, а высокая устойчивость к высокотемпературной деградации и процессам коррозии позволяет исключить эффект охрупчивания при длительном воздействии высоких температур, в том числе прямого пламени. Следует также отметить, что использование «жертвенных» покрытий на основе тугоплавких материалов является одним из наиболее экономичных методов снижения теплопроводности в ракетных двигателях нового поколения. Основной принцип работы термобарьерных покрытий представлен на рисунке 1.1.

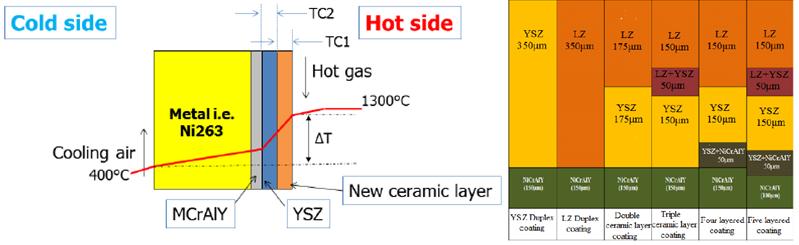


Рисунок 1.1 – Принцип работы термобарьерного покрытия для защиты жаропрочных сплавов

Примечание – составлено по данным источника [7]

Так, к примеру, в работе [8] авторами было показано, что изменение фазового состава цирконатных керамик за счет добавления в них различных редкоземельных элементов приводит к снижению коэффициента термического расширения, являющегося одним из важных параметров, характеризующих устойчивость структуры к термическим воздействиям. При этом авторами делается заключение о том, что одним из ключевых параметров влияющих на изменение теплофизических параметров керамик является концентрация кислородных вакансий в структуре, изменение которой обусловлено эффектами замещения и внедрения. Среди наиболее перспективных типов цирконатов, рассматриваемых в качестве термобарьерных покрытий рассматриваются Gd2Zr2O7, Sm2Zr2O7, Nd2Zr2O7, Dy2Zr2O7 и La2Zr2O7, использование которых позволяет существенно увеличить рабочие температуры за счет эффектов низких показателей теплопроводности и высокой устойчивости к тепловому расширению [9].

Большое внимание при рассмотрении потенциала возможности использования керамик на основе цирконатов в качестве материалов для создания термобарьерных покрытий уделяется изучению влияния различных стабилизирующих добавок в виде редкоземельных элементов, добавление которых в состав керамик позволяет снизить теплопроводность, а также уменьшить коэффициент теплового расширения за счет формирования эффекта катионного замещения и увеличения концентрации кислородных вакансий в структуре керамик. Так, к примеру, в работе [10] было показано, что добавление Nd3+ в состав La2Zr2O7 керамик приводит к уплотнению керамик за счет изменения параметров кристаллической решетки и степени структурного упорядочения, в результате которого происходит повышение устойчивости керамик к внешним воздействиям. При этом зависимость изменения коэффициента термического расширения при изменении концентрации допанта Nd3+ имеют сложный тренд изменений, выражающийся в снижении коэффициента теплового расширения при малых концентрациях, и его увеличения при концентрациях выше 0.4 М, что свидетельствует об увеличении теплопроводности, что является критичным параметров для применения керамик в качестве термобарьерных покрытий.

При этом из основных предъявляемых требований к термобарьерным материалам для защиты жаропрочных сплавов от процессов высокотемпературной коррозии керамики на основе цирконатов с добавлением в состав редкоземельных элементов соответствуют максимально, так как удовлетворяют не только основным требованиям, связанным с необходимостью обеспечения низких показателей теплопроводности, стабильностью к термическому расширению при высоких температурах, но и повышенными показателями сопротивляемости к эрозии и химической коррозии. Ключевыми производителями подобных материалов являются SNECMA-Services, Ceramic Coating Center, Siemens, University West of Trollhattan, National Aerospace Laboratory и т.д. [11].

Немаловажную роль в определении применимости керамик на основе цирконатов играют их диэлектрические и пьезоэлектрические свойства, определяющие потенциал их использования в микроэлектронике. Интерес в данном направлении к цирконатам обусловлен высокими показателями диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического отклика, что позволяет использовать их в качестве материалов, требующих сохранение высокой стабильности и передачи энергии в экстремальных условиях, в том числе высоких или низких температурах, что делает их незаменимыми материалами при разработки миниатюрных датчиков, устройств энергообеспечения и т.д. [12-14].

Возможность управления структурными особенностями цирконатов, связанных с трансформациями типа структура пирохлора – структура флюорита, за счет вариации условий синтеза, открывает возможности использования данных керамик в качестве фотокатализаторов, обладающих высокой эффективностью разложения, обусловленной формированием структурных границ типа пирохлор – флюорит, наличие которых обуславливает смешанный тип проводимости, играющий ключевую роль в фотокатализе. Использование цирконатов в качестве гетерогенных катализаторов показано в ряде работ [15-18], в которых данные типы керамик проявили себя достаточно хорошо с точки зрения эффективности очистки, а также долговременной стабильности, что в совокупности с высокой фотореактивностью делает их одним из перспективных классов фотокатализаторов.

Применение цирконатов в качестве фотолюминесцентных материалов рассмотрено в ряде работ [19-21], использование которых в данном случае обусловлено их структурными особенностями, а также наличием кислородных вакансий, а также особенностями кристаллической решетки и заполняемых позиций в октаэдрах, а также степенью разупрочнения катионов, которая напрямую связана с ионными радиусами катионов используемых для получения керамик.

Особое внимание к цирконатам проявляется при рассмотрении возможностей использования их в качестве материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), способных эксплуатироваться в условиях высоких температур и воздействия агрессивных сред. При этом уникальное сочетание диэлектрических характеристик цирконатов и устойчивости к внешним воздействиям в совокупности с низкими показателями термического расширения при работе в условиях высоких температур делает возможным использования их в качестве катодных материалов, а также электролитов для ТОТЭ элементов [22-25]. Использование цирконатов в качестве катодных материалов обусловлено такими свойствами как высокотемпературная ионная проводимость, наличие которой связано с имеющимися кислородными вакансиями, позволяющих обмениваться зарядами между ионами и электронами при высокотемпературных режимах эксплуатации; достаточно высокими показателями стабильности при нахождении в течение длительного срока в окислительно – восстановительных средах при воздействии высоких температур, что обеспечивает устойчивость к процессам химической коррозии и деградации, обусловленной формированием продуктов окисления в процессе работы катодных материалов; хорошими показателями устойчивости к механическим воздействиям, возникающим в процессе эксплуатации и связанных с ними процессов термического расширения, а также низкой теплопроводности, позволяющей снизить риск перегрева и возможности поддержания оптимальных температур для протекания электрохимических реакций. Использование в качестве твердых электролитов цирконатов, а также роль кислородных вакансий (см. данные представленные на рисунке 1.2) в определении эффективности использования их в качестве ТОТЭ элементах рассмотрено в работе [26].

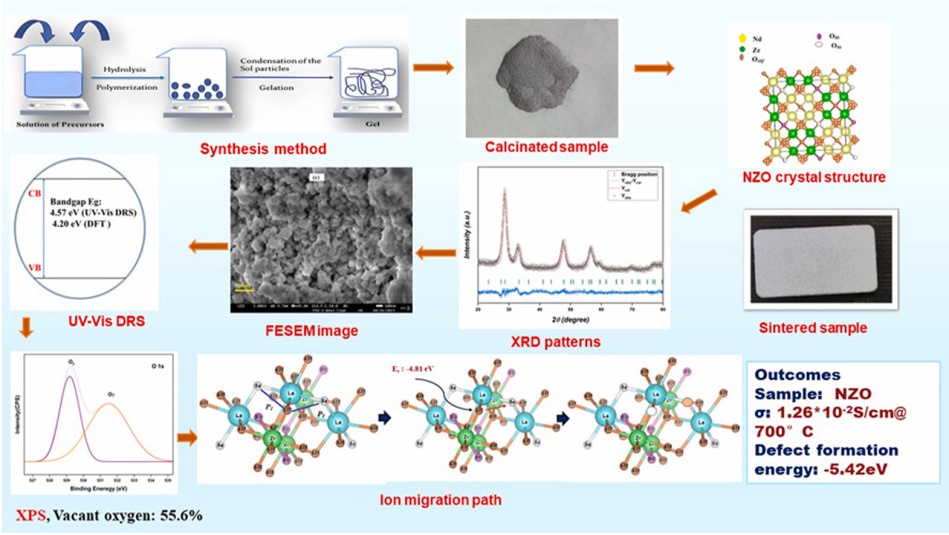


Рисунок 1.2 – Схематичное представление способа получения твердых электролитов на основе цирконатов

Примечание – составлено по данным источника [26, p. 48116]

Авторами в ходе проведенных исследований была установлено перспективность использования метода золь – геля для получения оксидно-ионных проводящих твердых электролитов для среднетемпературных режимов эксплуатации ТОТЭ в диапазоне температур 600–750 °C на основе цирконатов A2Zr2O7 (A = La, Ce, Nd и Gd). При этом следует отметить, что использования цирконатов в качестве твердых электролитов позволило решить ряд проблем связанных с сохранением эффективности энерговыделения при снижении работчих температур за счет структурных особенностей и смешанного типа проводимости.

Большое внимание при рассмотрении перспектив использования керамик на основе цирконатов в качестве материалов для ТОТЭ уделяется изучению взаимосвязи между структурными характеристиками и концентрацией вакансионных дефектов, играющих весьма важную роль в определении как типа проводимости, так и теплофизических параметров керамик [27,28].

В последние годы интерес к керамическим материалам на основе цирконатов или стабилизированных циркониевых керамик обусловлен возможностями использования их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива. В данном случае инертные матрицы выступают в роли сдерживающих изоляционных материалов для ядерного топлива от внешней среды, а также поглощая продукты деления ядерного топлива в виде осколков деления, а также ионизирующего излучения, которое сопровождает процессы выгорания ядерного топлива. Интерес к использованию керамических материалов в качестве основы инертных матриц, в частности, для создания гомогенного дисперсного ядерного топлива, в котором делящийся материал в виде мелкодисперсных частиц равномерно распределен в инертной матрице, обусловлен совокупностью прочностных, теплофизических характеристик, а также высокими показателями инертности к воздействию агрессивных сред и высоких температур, что в свою очередь позволяет использовать данные материалы в режимах экстремальной эксплуатации (при высоких температурах и больших нагрузках радиационного воздействия), что в свою очередь позволяет достить высоких значений глубины выгорания ядерного топлива [29,30]. Как правило, в концепции развития дисперсного ядерного топлива лежат возможности увеличения температуры активной зоны, позволяющей увеличить глубину выгорания ядерного топлива, величина которой обусловлена устойчивостью материалов, используемых для удержания продуктов распада ядерного топлива, а также использование отработавшего ядерного топлива (плутония) в качестве делящегося ядерного материала, использование которого позволит снизить имеющиеся запасы в мире, а также уменьшить количество радиоактивных отходов, возникающих в результате выгорания ядерного топлива [31,32]. На рисунке 1.3 приведены примеры концепций использования инертных матриц для создания новых типов топливных ядерных элементов, эксплуатация которых планируется в реакторах нового поколения.

|  |  |
| --- | --- |
| https://figures.semanticscholar.org/d2549c4fd9c1181c62fc02756e5e8b92cb5eb301/24-Figure2-3-1.png | Fate and transport of unruptured tri-structural isotropic (TRISO) fuel  particles in the event of environmental release for advanced and micro  reactor applications - ScienceDirect |
| а) | б) |
| Metallic inert matrix fuel concept for minor actinides incineration to  achieve ultra-high burn-up - ScienceDirect | |
| в) | |

а) концепция создания топливных элементов с равномерно размещенным ядерным топливом, покрытым металлической матрицей в инертных керамических матрицах [33]; б) пример ядерного топлива TRISO TRISO [34]; в) различные типы инертных матриц для реакторов нового поколения [35]

Рисунок 1.3 – Примеры различных типов инертных матриц ядерного топлива нового поколения

Примечание – составлено по данным источника [33, p.218; 34, p.106630; 35, p.378]

Высокие показатели устойчивости к различным агрессивным средам, а также химическим реакциям, возникающим в результате взаимодействия инертных матриц с теплоносителем, а также устойчивость к химическим взаимодействиям материала инертной матрицы на основе цирконатов с ядерным топливом являются одними из ключевых факторов, определяющих перспективность использования данных типов керамик в качестве основы для новых видов дисперсного ядерного топлива. При этом несмотря на достаточно низкие показатели теплопроводности цирконатов, возможность их эксплуатации при высоких температурах, а также устойчивость к термическому расширению позволяет снизить риски, связанные с возникновением локального перегрева ядерного топлива, способных привести к его расплавлению. Также возможность структурных изменений цирконатов за счет использования стабилизирующих допантов позволяет увеличить их устойчивость к внешним воздействиям, а также увеличить радиационную стойкость, что в свою очередь позволяет повысить сроки эксплуатации, и как следствие, глубину выгорания ядерного топлива [36-38].

**1.2 Исследования радиационных повреждений в керамиках на основе цирконатов**

При рассмотрении керамик на основе цирконатов в качестве материалов инертных матриц дисперного ядерного топлива большое внимание, как правило уделяется детализации процессов радиационных повреждений и их накопления в структуре, так как данные понимание кинетики разупорядочения и аморфизации является одним из важных критериев оценки устойчивости материалов, определяющих потенциал их использования. Интерес к изучению механизмов радиационных повреждений, в частности, вызванных взаимодействием тяжелых ионов в экстремальных условиях (в случае вариации температуры облучения, сравнимой с реальными условиями эксплуатации) обусловлен необходимостью получения новых данных о механизмах взаимодействия, а также кинетики накопления радиационных повреждений и последствий, связанных с их накоплением, что является весьма важными критериями для моделирования новых компонент реакторов нового поколения, разработок по созданию контейнеров для хранения ядерных отходов, в том числе отработанного ядерного топлива, рассмотрению возможностей перехода к новым типам ядерного топлива, в частности, к дисперному ядерному топливу [39,40].

Процессы взаимодействия ионизирующего излучения с керамическими материалами сопровождаются структурными изменениями, связанными с атомными смещениями, а также процессами ионизации, приводящим к перераспределению электронной плотности. При этом механизмы дефектообразования имеют явно выраженную зависимость от типа налетающих частиц, а также их энергии, которая играет определяющую роль в величинах переданной энергии, и как следствие к более выраженным структурным искажениям. Также в случае облучения тяжелыми ионами структурные изменения могут быть связаны не только с атомными смещениями, возникающими в результате упругих столкновений, но и в случае, больших величинах электронных ионизационных потерь к формированию дополнительных структурных искажений, обусловленных формированием термо-всплесков вдоль траектории движения ионов, которое сопровождается резкими изменениями температуры в малом объеме, результатов которого является формирование метастабильных структурно – деформированных включений [41-43]. При этом в работе [44] было показано, что изменение величины энергии ионов, и как следствие, величин ионизационных потерь приводят к различным структурным изменениям, которые не могут быть объяснены классическим представлением формирования атомных смещений в результате упругих столкновений. Также авторами данной работы, делается предположение о том, что ионизирующее излучение может, как способствовать изменению устойчивости керамических материалов за счет радиационно-индуцированного упрочения, так и подавлять его за счет структурных изменений. При этом, одним из ключевых факторов который необходимо учитывать при описании структурных изменений в керамиках, в особенности, обладающих хорошими изоляционными и диэлектрическими свойствами, является подвижность точечных и вакансионных дефектов – диффузии, обусловленной процессами ионизации при взаимодействии ионов с кристаллической структурой керамики. Следует также отметить, что в случае циркониевых керамик, воздействие ионизирующего излучения может инициировать процессы полиморфных превращений, для устранения которых используются различные стабилизирующие добавки, в особенности, оксид иттрия [45,46] или оксид магния [47,48].

Одним из способов изучения механизмов радиационных повреждений в керамиках является метод компьютерного моделирования с использованием различных методов, включая наиболее распространенный метод молекулярной динамики. Преимуществами методов моделирования радиационных повреждений является возможность построения моделей поведения структурных повреждений, учитывающих их временную эволюцию в различных составах керамик, что позволяет определить пороговые значения энергий, необходимых для инициализации процессов структурных превращений, а также аморфизации. При этом в случае цирконатов, использование методов компьютерного моделирования позволяет установить взаимосвязь между процессами накопления структурных дефектов и превращений типа пирохлор – флюорит, а также учесть факторы, связанные и нестехиометрией трехвалентных или четырехвалетных катионов, что наглядно продемонстрировано в работе [49]. Также авторами установлены энергии активации миграции кислородных вакансий, которые являются одними из ключевых структурных дефектов для цирконатов, изменение концентрации которых играет весьма важную роль в определении не только степени структурного упорядочения керамик, но и их диэлектрических и теплофизических параметров.

Использование методов молекулярной динамики для моделирования структурных дефектов при облучении в керамиках со структурой пирохлора рассматривалось в работе [50], в которой, согласно полученным результатам моделирования, было определено, что керамики на основе цирконатов обладают более высокими показателями радиационной стабильности, чем титанаты, а сами процессы аморфизации в данном случае обусловлены скоростью возникновения анионного и катионного беспорядка в структуре. При этом установленные изменения плотности керамик приводят к снижению прочностных параметров.

Немаловажную роль в определении кинетики структурных повреждений являются величины энергии смещений, которые определяют устойчивость керамик к процессам структурного разупорядочения, вызванного внешними воздействиями. Так в работе [51], авторами с использованием методов молекулярной динамики были определены величины энергий смещений для титанатов и цирконатов со структурой пирохлора, согласно которым, структурные различия в размерах катионов и анионов в данных керамиках обуславливают эффекты формирования кластерных дефектов, наличие которых ускоряет процессы аморфизации керамик.

Влияние термодинамических эффектов на процессы дефектообразования в цирконатах была рассмотрена в работах [52,53], в которых авторами были определены такие параметры как энтальпия аморфизации, вызванной облучением тяжелыми ионами, а также ее роль в определении механизмов разупрочнения и последующей структурной деградации. Изменение кинетики деградации в случае теплоизоляционных керамиках играет весьма важную роль в определении механизмов структурного разупорядочения, изменение которого приводит к дестабилизации как структуры, связанной с возможностью образования аморфных включений, так и снижением прочностных параметров, изменение которых напрямую определяет потенциал применения керамик. Использование данных параметров позволило авторам определить взаимосвязь между изменением химических и структурных характеристик, а также определить степень устойчивости керамик к накоплению радиационных повреждений в структуре, вызванных облучением тяжелыми ионами.

Однако, не смотря на достаточно большие перспективы использования методов компьютерного моделирования процессов радиационных повреждений в керамических материалах, остается много нерешенных вопросов, связанных со структурными особенностями керамических материалов, которые невозможно учесть при моделировании, в особенности, если керамики получаются методами, связанными с механическим или термическим воздействием, а также могут сопровождаться формированием в структуре большого количества структурных и вакансионных дефектов в исходном состоянии, роль которых необходимо учитывать при анализе наблюдаемых изменений, связанных с воздействием ионизирующего излучения. В данном случае, структурные особенности экспериментально полученных образцов керамик могут включать в себя различные эффекты, связанные как с изменением стехиометрии катионного соотношения, которое как известно, является весьма важным в определении устойчивости керамик к радиационным повреждениям, а также связанными с ними структурными изменениями. Также немаловажную роль в определении устойчивости керамик к радиационным повреждениям играют не только структурные особенности но и размерные эффекты, наличие которых может обуславливать эффекты дислокационного или дисперсного упрочнения, которые способны оказать существенное влияние на изменение скорости накопления радиационных повреждений, а также их последующую эволюцию.

Влияние вариации условий облучения, связанных с изменением типов ионов, а также температурой, приводящих к аморфизации поврежденного слоя в циркониевых керамиках было рассмотрено в работе [54], в которой авторами были установлены критические дозы облучения при которых наблюдается аморфизация (см. данные представленные на рисунке 1.4а).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |

а) Результаты оценки влияния температуры облучения на аморфизацию; б) Влияние соотношения ионных радиусов катионов на температуру аморфизации в керамиках со структурой пирохлора

Рисунок 1.4 – Результаты оценки зависимостей аморфизации от различных факторов

Примечание – составлено по данным источника [54, p. 168-169]

Также в качестве одного из способов увеличения устойчивости керамик к радиационным повреждениям является использование метода дисперсного упрочнения, связанного с уменьшением размеров зерен до нанометровых масштабов, что в свою очередь приводит к увеличению сопротивляемости к радиационным повреждениям за счет наличия достаточно большого количества зерен, которые сдерживают миграционные процессы точечных и вакансионных дефектов, что приводит к уменьшению эффектов разупрочнения. Так, к примеру в работе [55] рассмотрен эффект дисперсного упрочнения к радиационным повреждениям, вызванным облучением тяжелыми ионами, который согласно данным приведенным на рисунке 1.5 приводит к снижению степени повреждений при уменьшении размеров зерен с 220 до 38 и 25 нм, которое заключается в отсутствии формирования пор в структуре, возникновение которых наблюдается для керамик с размером зерен порядка 220 нм. При этом авторами было определено, что уменьшение размеров зерен в керамиках приводит не только сдерживанию механизмов разупорядочения, но и увеличению устойчивости керамик к растрескиванию, связанному с образованием микротрещин в поврежденном слое.

|  |  |
| --- | --- |
| figure 3 |  |
| а) | б) |

а) Результаты просвечивающей электронной микроскопии керамик с размерами зерен 220 нм, отражающие наличие пор и разупорядочения поврежденного слоя; б) Результаты просвечивающей электронной микроскопии керамик с размерами зерен 38 и 25 нм, отражающие формирования микротрещин в поврежденном слое

Рисунок 1.5 – Примеры влияния размеров зерен в керамиках на радиационно – индуцированные повреждения, вызванные облучением тяжелыми ионами

Примечание – составлено по данным источника [55, p. 7746]

Изучение влияния высокодозного облучения тяжелыми ионами на изменение структурных особенностей Nd2Zr2O7 керамик было рассмотрено в работе [56], в которой авторы используя совокупность методов рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии, смогли определить взаимосвязи между накоплением аморфной фракции, связанной со структурным разупорядочением, вызванной облучением и флюенса облучения (см. данные представленные на рисунке 1.6). Авторами с использованием совокупности данных методов была установлена кинетика фазовых превращений типа пирохлор → флюорит, и последующая аморфизация поврежденного слоя, вызванного структурными разупорядочениями, связанное с катионным разупорядочением, вызванным искажением химических связей, а также образованием вакансионных дефектов в структуре поврежденного слоя при высокодозном облучении.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |
|  |  |
| в) | г) |

а) Результаты рентгеноструктурного анализа, свидетельствующие об аморфизации кристаллической структуры образцов в результате облучения; б) Результаты рамановской спектроскопии, отражающие изменения структурных параметров, связанные с накоплением остаточных напряжений; в) Пример деградации поверхности образца в результате облучения; г) Зависимость концентрации аморфной фракции от флюенса облучения

Рисунок 1.6 – Результаты оценки влияния облучения Nd2Zr2O7 керамик тяжелыми ионами, свидетельствующие о деградации структуры керамик

Примечание – составлено по данным источника [56, p. 2069-2071]

Процессы структурного разупорядочения, вызванные облучением тяжелыми ионами с энергией порядка 100 МэВ и флюнсами 1013 - 5×1013 ион/см2 были изучены авторами работы [57], в которой авторами с использованием методов рентгеновской абсорбционной спектроскопии было установлено формирование локальных областей с сильно искаженной структурой ближнего порядка, являющейся результатом воздействия облучения на катионную структуру Nd2Zr2O7 керамик.

Кинетика структурных искажений, вызванных облучением тяжелыми ионами, а также роль вариации соотношения компонент в составе цирконата Gd2Ti2-yZryO7 (y = 0.4, 1.2, 1.6) была изучена авторами работы [58], в которой ими была определена возможность структурной релаксации дефектов, вызванных облучением при пост-радиационной термической обработке, за счет процессов рекристаллизации, которые в свою очередь зависят от отношения катионных радиусов изменение которых обусловлено эффектами замещения.

При этом эффект вариации соотношения катионов изменение которого возможно добиться путем изменения состава керамик при частичном замещении циркония другими элементами в ряде работ [59-64] рассматривается как один из наиболее эффективных способов сдерживания радиационных повреждений в структуре цирконатов.

Рассмотрение возможностей использования керамик на основе цирконатов не только в качестве материалов инертных матриц, но и в качестве материалов контейнеров используемых для хранения ядерных отходов было рассмотрено в работе [65], в которой авторы изучили влияния типа керамик на возможность использования их для хранения отработанного ядерного топлива. Результаты модельных экспериментов показали, что цирконаты обладают более высокими показателями устойчивости как к накоплению радиационных повреждений, вызванных облучением тяжелыми ионами, так и последующим процессам выщелачивания в течение длительного времени испытаний.

Изучение эффектов высокодозного облучения в цирконатах Gd2Zr2O7 в случае облучения тяжелыми ионами было рассмотрено в работе [66], в которой авторы показали перспективность использования данных керамик в качестве материалов для хранения ядерных отходов в виду из высокой стабильности к радиационно – индуцированному распуханию, возникающему в результате накопления структурных повреждений в керамиках.

Немаловажную роль в изучении механизмов радиационных повреждений в керамиках помимо исследований воздействия тяжелых ионов на кристаллическую структуру, играют исследования, направленные на изучение механизмов гелиевого распухания, возникающих при высокодозном облучении гелием, накопление которого происходит в приповерхностном слое [67-70]. Интерес к данному направлению исследований заключается в необходимости понимания эволюции структурных и прочностных характеристик керамик при образовании газонаполненных включений в виде пузырьков, состоящих из гелия и комплексных дефектов типа VO – He, представляющих собой объединение кислородной вакансии и иона гелия, накопление которых может привести к деструктивному распуханию поврежденного слоя. Сама природа гелия, связанная с его высокой подвижностью и слабой растворимостью, а также возможности образования комплексных дефектов, приводит к тому, что гелий, мигрируя в поврежденном слое, агломерируется в пустотах, результатом чего является создание давления газонаполненной областью на кристаллическую структуру при увеличении концентрации гелия в полости [71,72]. В связи с чем, проблема гелиевого распухания является одной из ключевых проблем для конструкционных материалов в ядерной энергетике, так как использование материалов в активной зоне подразумевает прямое воздействие гелия из теплоносителей или накоплении его в виде трансмутационных продуктов ядерных реакций в приповерхностных слоях керамик, что в свою очередь может привести к снижению устойчивости и частичному охрупчиванию.

Одним из способов сдерживания процессов гелиевого распухания в керамиках является создание эффекта дислокационного упрочнения, заключающегося в уменьшении размеров зерен, что в свою очередь приводит к созданию большого количества дислокаций, сдерживающих миграцию имплантированных ионов на границах зерен, не давая образованию крупных газонаполненных включений, а также перераспределяя имплантированный гелий вблизи границ зерен, тем самым нивелируя эффект распухания. В работе [73] приведены результаты исследования влияния размеров зерен в циркониевых керамиках на устойчивость к процессам гелиевого распухания, возникающих при высокодозном облучении (см. данные представленные на рисунке 1.7).

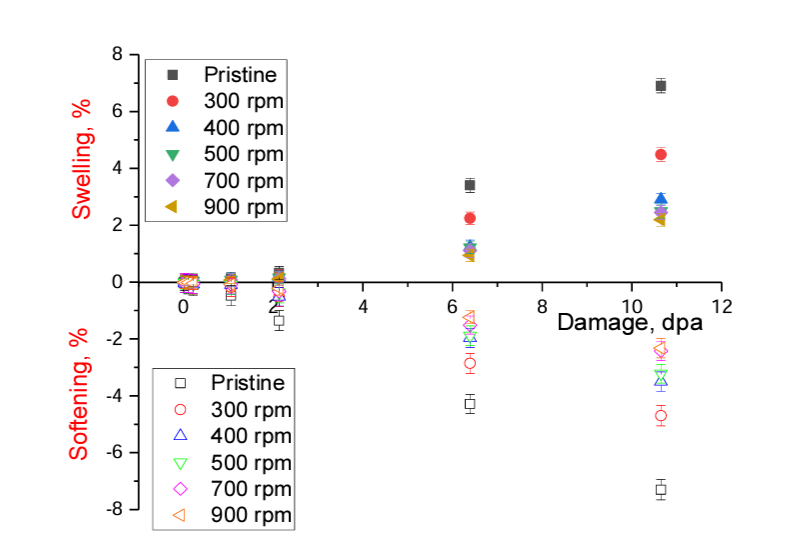


Рисунок 1.7 – Результаты сравнительного анализа изменения величин распухания и разупрочнения в керамиках в зависимости от скорости перемалывания, изменение которой приводит к уменьшению размеров зерен

Примечание – составлено по данным источника [73, p. 1165-13]

Анализируя представленные выше результаты кратного литературного обзора, направленного на отражение наиболее значимых исследований в области изучения процессов радиационных повреждений в керамических материалах на основе цирконатов и циркониевых керамик, можно сделать вывод о том, что наибольший интерес в данном направлении связан не только с изучением кинетики радиационных повреждений, но и способов повышения устойчивости к процессам структурного разупорядочения и аморфизации, вызванной облучением, для чего используется несколько методов, включающих в себя уменьшение размеров зерен до нанометровых масштабов [74-76], вариацию соотношения катионов [77,78], а также эффекты допирования различными стабилизирующими добавками, такими как Y2O3, MgO, CaO, CeO2 и др. [79-82], добавление которых позволяет увеличить устойчивость керамик, а также варьировать условия синтеза.

**1.3 Влияние допантов на увеличение устойчивости к радиационным повреждениям, вызванным облучением тяжелыми ионами**

Использование стабилизирующих добавок, как правило, используется с целью изменения прочностных или теплофизических параметров керамик, результатом которых являются высокопрочные керамики с тем же самым фазовым составом, содержащим небольшие включения в виде примерных фаз, или фазовых включений, связанных с процессами замещения или внедрения. Как известно, при добавлении стабилизирующих элементов в состав керамики формирование твердых растворов происходит за счет замещения катионов Zr4+ трехвалетными катионами стабилизаторов, в результате которого происходит образование кислородной вакансии, возникновение которой обеспечивает поддержание электронейтральности решетки. Также использование стабилизирующих допантов может оказать эффект структурных превращений, связанных с трансформацией структуры пирохлора в структуру флюорита, результатом которой является изменение теплофизических и прочностных параметров, обусловленных изменениями концентрации кислородных вакансий в объеме керамик [83,84].

Эффект влияния стабилизирующей добавки MgO на сдерживание процессов радиационно – индуцированных процессов гелиевого распухания Nd2(Zr1-*x*Ce*x*)2O7 композитных керамик был рассмотрен в работе [85], в которой авторы с применением методов рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, а также просвечивающщей электронной микроскопиии смогли установить влияния добавление в состав керамик стабилизирующей добавки, а также вариации компонент катионов циркония и церия на устойчивость к радиационным повреждениях, вызванным облучением ионами гелия, накопление которых при больших флюенсах облучения приводит к дестабилизации приповерхностного слоя (см. Данные приведенные на рисунке 1.8).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) | б) |
|  | |
| в) | |

а) Результаты рентгеноструктурного анализа, отражающие изменения деградации керамик; б) Результаты рамановской спектроскопии, отражающие процессы формирования вакансионных дефектов в структуре поврежденного слоя; в) Результаты просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, отражающие деградациб поврежденного слоя

Рисунок 1.8 – Результаты оценки структурных изменений вызванных облучением ионами гелия в приповерхностном слое Nd2(Zr1-*x*Ce*x*)2O7 композитных керамик стабилизированных MgO

Примечание – составлено по данным источника [85, p. 8242-8246]

Также в работе [86] рассмотрены эффекты структурного разупорядочения в MgO-Nd2Zr2O7 керамиках при облучении их тяжелыми ионами Xe20+ с энергией 5 МэВ. Авторами было показано, что формирование в структуре зерен MgO приводит к увеличению радиационной стойкости керамик за счет рассеивания энергии ионов при соударениях, сто приводит к снижению радиационных повреждений основной матрицы, тем самым степень повреждений при высоких флюенсах облучения меньше чем в нестабилизированных керамиках.

В работе [87] авторами были изучены перспективы изменения теплофизических и прочностных свойств MgO-(Nd1-*x*Y*x*)2(Zr1-*x*Ce*x*)2O7 керамик при добавлении в состав иттрия и оксида магния, что позволило не только увеличить теплопроводность, но и стабильность к внешним воздействиям.

В работе [88], используя в качестве стабилизирующей добавки оксид иттрия для модификации оксидных керамик была определена кинетика структурных искажений, вызванных высокотемпературным облучением тяжелыми ионами. Авторами работы было установлено, что модификация за счет добавления Y2O3 приводит к увеличению сопротивляемости и устойчивости к разупрочнению, в особенности проявляемому при высоких флюенсах облучения.

Также следует отметить ряд работ [89-94] в которых было установлено положительное влияние стабилизирующих добавок на увеличение устойчивости к радиационным повреждениям, однако данный вопрос требует детальной проработки, а также новых экспериментальных данных, которые позволят ответить на ряд вопросов, связанных как с пониманием кинетики накопления структурных повреждений, так и влияния температурных эффектов, способных привести к более выраженными процессам дестабилизации структуры поврежденного слоя.

**1.4 Постановка цели диссертационного исследования, обоснование актуальности и новизны с учетом литературного обзора**

Подводя общий итог проанализированных литературных данных последних исследований в области изучения радиационных повреждений в керамиках на основе цирконатов можно сделать следующие выводы.

Во – первых, несмотря на достаточно большое количество научных исследований в данном направлении, интерес к данной тематике не ослабевает, в особенности, учитывая последние тенденции развития ядерной энергетики и поиска новых типов материалов для создания альтернативных источников энергии, включая возможности использования дисперсного ядерного топлива, которое позволяет использовать в качестве делящегося материала плутоний [95,96]. В данном случае интерес к керамическим материалам, рассматриваемым в качестве инертных матриц дисперсного ядерного топлива заключается в возможности повышения рабочих температур активной зоны, что позволит увеличить КПД выхода тепла, а также повысить производительность реакторов [97]. Также увеличение устойчивости материалов к внешним воздействиям, включая радиационно – стимулированные процессы распухания, деструкции приповерхностного слоя контактирующего с делящимся материалом и теплоносителем, сохранении прочностных характеристик керамик при накоплении радиационных повреждений, позволит увеличить степень выгорания ядерного топлива, что в свою очередь снизит количество отработанного ядерного топлива, а также позволит снизить себестоимость производства энергии за счет более длительных режимов экслпуатации ядерных реакторов не требующих частой замены топливных элементов.

Во – вторых, изучение механизмов радиационных повреждений в керамических материалах связано с поиском наиболее устойчивых керамик к радиационным повреждениям, а также определением различий между структурными изменениями, вызванными воздействием ионизирующего излучения в керамиках и сталях и сплавах, для которых как известно, механизмы радиационных повреждений имеют несколько отличную природу от керамик, для которых процессы радиационно – стимулированных повреждений могут сопровождаться существенными изменениями электронной плотности за счет ионизационных процессов, возникающих при взаимодействии ионов с электронной подсистемой, что как следствие, в силу диэлектрической природы керамик не имеет обратимого эффекта восстановления распределения электронной плотности в поврежденном материале [98-100].

В – третьих, интерес к керамикам на основе цирконатов обусловлен не только потенциалом их использования в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, за счет совокупности их теплофизических, прочностных и структурных особенностей, но и возможности их использования в качестве топливных элементов для производства водорода или использовании их в качестве катализаторов.

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 эффектов дисперсного упрочнения, внедрения примесей требует углубленных исследований, в виду разнообразия типов керамик, а также способов их модификации. 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.

Таким образом, несмотря на большое количество исследований в данном направлении, существует еще много нерешенных вопросов в данном направлении, требующих всестороннего изучения и анализа. Немаловажную роль в данном направлении играют исследования направленные на поиск технологических решений, связанных с получением высокопрочных радиационно-стойких керамик, при этом производство которых должно обладать простотой и низкой себестоимостью. В этой связи одним из оптимальных методов получения керамических материалов можно рассматривать метод механохимического твердофазного синтеза, использование которого достаточно хорошо зарекомендовало себя в области получения как однофазных керамик, так и различных композитных керамик. В основе использования данного метода синтеза лежит принцип механического перемалывания порошков путем ударного воздействия на них мелющими телами, в результате чего происходит инициализация процессов деформационного искажения структуры, а также внедрения одних компонент в другие, что в свою очередь приводит к образованию новых соединений, структурная стабилизация которых происходит в результате термического воздействия после перемалывания. При этом, использование данного метода механоактивации совмещенного с термическим отжигом позволяет контролировать процессы фазообразования, а также изменять форму и размеры частиц за счет механического дробления или термического спекания, которое приводит к фазовым трансформациям, сопровождающимся изменением формы и размеров зерен. В данном случае, метод механохимического твердофазного синтеза является одним из перспективных методов получения керамик, в виду не только возможностей вариации составом и размерами керамик, но и простоты использования, а также низкой себестоимости производства, не требующего больших затрат на создания производственных линий, что играет весьма существенную роль в определении потенциала применения данного метода для получения керамик.

Помимо выбора метода получения керамик, определяющего возможности управления их свойствами немаловажную роль в определении потенциала использования керамик на основе цирконатов в качестве материалов для ядерных приложений, включающих в себя возможности использования их в качестве материалов инертных матриц, теплоизоляционных материалов, а также материалов для хранения отработанного ядерного топлива играют способы повышения их устойчивости к внешним воздействиям, включая радиационные повреждения, а также механические воздействия. В данном случае поиск оптимальных решений, связанных с повышением устойчивости керамик к внешним воздействиям является также одним из перспективных направлений исследований в современном материаловедении и ядерной физике.

Резимируя все вышесказанное **цель диссертационного исследования** заключается в определении влияния добавления стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на устойчивость к процессам радиационно – индуцированного разупорядочения Nd2Zr2O7 керамик, возникающих при облучении тяжелыми ионами, сравнимыми с осколками деления ядерного топлива.

Выбор в качестве объектов исследования Nd2Zr2O7 керамик стабилизированных допантами MgO и Y2O3 обусловлен совокупностью их прочностных и теплофизических параметров, позволяющих использовать их в качестве конструкционных материалов, а также оценке возможности получения новых данных о фазовых трансформациях данного типа керамик в результате воздействия ионизирующего излучения, а также высоких температур, что позволит в дальнейшем использовать полученные данные для определения потенциала использования данных керамик в ядерной энергетике и реакторостроении.

На основании поставленной цели были сформулированы следующие задачи диссертационного исследования, решение которых позволило получить новые данные о процессах фазообразования керамик на основе цирконата неодима, а также влияния стабилизирующих добавок на повышение устойчивости к радиационно-индуцированным процессам структурных искажений и разупрочнению.

1. Отработка режимов получения Nd2Zr2O7 керамик с применением метода механоактивации с целью определения оптимальных условий получения Nd2Zr2O7 керамик, а также установлению динамики фазовых превращений в зависимости от температуры отжига.

2. Установление взаимосвязи между изменениями концентрации стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 и эффектами повышения механических и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик.

3. Проведение экспериментов, направленных на выявление закономерностей изменения структурных, механических и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик, а также влияние стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 на устойчивость к высокотемпературному облучению тяжелыми ионами Xe+, сравнимыми с осколками деления ядерного топлива.

**Новизна диссертационного исследования** заключается в получении новых данных о влиянии стабилизирующих добавок на повышение сопротивляемости к радиационно – индуцированных процессам разупрочнения, а также сдерживания диффузионных механизмов разупрочнения, возникающих в результате миграции структурных и вакансионных дефектов в поврежденном слое при высокотемпературном облучении.

**Актуальность диссертационного** исследования заключается в определении перспективности использования стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на повышение устойчивости Nd2Zr2O7 керамик к накоплению радиационных повреждений в приповерхностном слое, а также определению влияния эффектов межфазных границ, вызванных включениями стабилизирующих добавок на увеличение прочностных и теплофизических параметров керамик, играющих весьма важную роль в определении их потенциала применения в качестве материалов для альтернативной энергетики.

**ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ МЕТОДОВ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В РАМКАХ ВЫПОЛНЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ**

В данной главе приведено кратное описание основных методов исследования, применяемых для характеризации полученных образцов керамик, а также используемых для систематического и всестороннего анализа взаимосвязей между изменениями свойств керамик, связанных как с эффектами допирования, так и внешними воздействиями, связанными с облучением тяжелыми ионами.

**2.1 Синтез керамик с применением метода механоактивации и термического отжига**

Синтез керамик осуществлялся с применением достаточно простого и недорогостоящего метода механоактивации с последующим термическим отжигом перемолотых порошков при различных условиях, изменение которых обусловлено необходимостью процессов инициализации фазовых трансформаций в керамиках, а также их структурным упорядочением за счет термической релаксации деформационных искажений, вызванных механическим ударным воздействием при перемалывании.

В качестве исходных компонент для синтеза использовались порошки Nd2O3, ZrO2, MgO, Y2O3, 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 оборот/мин, время помола составляет порядка 30 мин. В качестве мелющих тел используются шары из карбида вольфрама диаметром 10 мм, в качестве мелющего стакана используется стакан из карбида вольфрама объемом 80 мл, что позволяет за раз получать перемолотого порошка порядка 20 – 40 г при одной загрузке. Выбор материала карбида вольфрама для мелющего стакана и мелющих тел обусловлен их высокопрочными свойствами, которые обеспечивают непопадание загрязняющих веществ в виде осколков от мелющих тел в смешиваемую смесь порошков. После помола образцы подвергались запрессовки в виде таблеток диаметром 10 мм в специальной пресс – форме, использующейся для изготовления образцов, тестируемых на радиационную стойкость, а также определения прочностных и теплофизических параметров. Морфологические особенности перемалываемых порошков изучались на порошках без запрессовки, подвергнутых аналогичным условиям термического отжига.

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, выдержка при заданной температуре составляла порядка 5 часов, после чего образцы подвергались медленному остыванию вместе с печью до полного ее остывание которое происходило за 10 – 20 часов в зависимости от температуры отжига. Диапазон температур отжига составлял от 600 до 1400 °С. Выбор которого основывался на априорных данных процессов термического отжига цирконатов и цирконийсодержащих керамик.

**2.2 Методы характеризации исследуемых керамик**

Изучение морфологических особенностей синтезированных керамик было осуществлено с использованием метода растровой электронной микроскопии (РЭМ). Для получения изображений был использован растровый электронный микроскоп Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды). Съемка образцов проводилась в режиме сканирования при ускоряющем напряжении 15 кВ и рабочем отрезке порядка 7.3 – 7.4 мм. Снимки были получены при увеличении порядка 25 – 30к. Пробоподготовка образцов для получения изображений включала в себя диспергирования порошков на специальные держатели с покрытием из углеродного проводящего скотча и последующего напыления проводящего нанометрового слоя толщиной порядка 20 нм. Диспергация порошков осуществлялась при помощи Nebula (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды). Напыление проводящего слоя на образцы порошков, диспергированных на держатели осуществлялось при помощи напылительной установки CCU-010 (Safematik, Зизерс, Швейцария).

Изучение структурных особенностей керамик, изменение которых обусловлено процессами фазообразования при изменении условий синтеза, а также вариацией концентрации стабилизирующих добавок было проведено с применением метода рентгеновкой дифракции. Дифрактограммы были получены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE ECO (Bruker, Карлсруэ, Германия). Съемка дифрактограмм осуществлялась в геометрии Брегг – Брентано, в угловом диапазоне 2θ=20 - 100°, шаг съемки составлял 0.03°, время набора в точке составляло 1 сек. Рентгеновское излучение генерировалось медной трубкой с длиной волны λ = 1.54 Å. Обработка рентгеновских дифрактограмм проводилась с использованием программного кода DiffracEVA v.4.2. Уточнение параметров осуществлялось путем сравнительного анализа положения дифракционных пиков с эталонными значениями из базы данных PDF-2. Определение весовых вкладов каждой установленной фазы осуществлялось путем определения интенсивностей и площадей рефлексов для каждой установленной фазы с учетом коррундовых чисел, что в совокупности позволило с достаточно высокой точностью (не менее 0.1 вес. %) установить весовой вклад каждой фазы, что позволило сопоставить изменения фазового состава керамик при вариации условий синтеза, в частности, изменений температуры отжига или вариации концентрации стабилизирующих добавок.

Определение величины объемного распухания кристаллической решетки (∆V) в зависимости от флюенса облучения осуществлялось путем измерений объема кристаллической решетки в зависимости от флюенса облучения и сравнительного анализа изменений величин объема образцов в облученном состоянии и исходном состоянии, на основе которых удалось определить кинетику изменения структурных особенностей, а также определить тип деформационного искажения структуры, связанный с формированием остаточных механических напряжений.

Для подтверждения структурных изменений в Nd2Zr2O7 керамиках в зависимости от условий их синтеза и в результате внешних воздействий использовался метод рамановской спектроскопии, реализованный с использованием рамановского спектрометра Enspectr M532 (Spectr-M LLC, Черноголовка, Россия). Определение величин смещений рамановских линий в зависимости от внешних воздействий, в случае облученных образцов с применением методики предложенной в работах [101,102] были определены величины остаточных механических напряжений, возникающих в структуре керамик при накоплении структурных дефектов, а также их последующей эволюции в поврежденном слое.

Оптические свойства Nd2Zr2O7 керамик были изучены с применением методов УФ – спектроскопии, реализованном с применением УФ – спектрофотометра SPECORD 200/210/250 PLUS (Analytik Jena, Йена, Германия). Спектры были получены с использованием интегральной сферы. Диапазон измерений составлял от 190 до 1000 нм, шаг измерений составлял 1 нм, время набора спектра в точке 1 сек. Результатом измерений являлись спектры пропускания и спектры поглощения общий анализ которых позволил установить взаимосвязи между фазовыми изменениями и оптическими свойствами керамик.

Изучение механических свойств исследуемых Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от условий их получения, включающих вариацию температуры отжига при синтезе, а также изменений концентрации стабилизирующих добавок в составе было проведено с использованием метода определения твердости, а также устойчивости к однократному сжатию.

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

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

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

**2.3 Проведение экспериментов по облучению образцов с целью выявления механизмов накопления радиационных повреждений**

Моделирование процессов радиационных повреждений в Nd2Zr2O7 керамиках, сравнимых с воздействием осколков деления ядерного топлива было осуществлено путем облучения исследуемых образцов керамик тяжелыми ионами Xe+ 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 эксплуатации 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 [103,104].

Эксперименты по облучению образцов были проведены на базе ускорителя тяжелых ионов ДЦ – 60 (г.Астана, Казахстан), являющейся ведущей установкой на базе Астанинского филиала Института ядерной физики МЭ РК.

На рисунке 2.1 представлены результаты моделирования величин ионизационных потерь налетающих ионов Xe23+ в приповерхностном слое толщиной порядка 15 мкм Nd2Zr2O7 керамик, а также зависимость изменения величин атомных смещений (сна) вдоль траектории движения ионов в керамики при вариации флюенса облучения [105]. Зависимость изменения величин ионизационных потерь при взаимодействии с электронными оболочками (dE/dxelectron) и ядрами (dE/dxnuclear) отражает влияние процессов взаимодействия налетающих частиц и потерь энергии вдоль траектории движения ионов.



Рисунок 2.1 – Результаты оценки величин ионизационных потерь ионов Xe+ вдоль траектории движения ионов в керамике

Примечание – составлено по данным источника [105, p. 7]

Согласно представленным данным, на глубине от 0 до 9 – 10 мкм доминирующую роль в процессах взаимодействия играют ионизационные процессы при соударении с электронами за счет электрон – фононных взаимодействий, и как следствие, возникновению эффектов диссипации энергии путем термического разогрева локально – изолированных областей вдоль траектории движения ионов. При этом данные процессы в случае диэлектрических керамик могут конкурировать с процессами формирования дефектов их термической релаксации и ионизацией, что в последствии инициирует так называемые атермические эффекты, связанные с термически – индуцированными деформационными процессами.

Флюенсы облучения составляли от 1011 до 5×1014 ион/см2. Выбор флюенсов облучения обусловлен возможностями моделирования процессов структурных изменений, связанных с взаимодействием тяжелых ионов с электронной и ядерной подсистемами вдоль траектории движения ионов в материале. Изменение флюенса облучения позволяет смоделировать процессы формирования как одиночных структурно – изолированных областей в поврежденном слое, так и их перекрытия, величина которого зависит от флюенса облучения.

При этом на глубине проникновения ионов от 9 до 15 мкм доминирующую роль играют процессы упругого взаимодействия ионов с ядрами, которые приводят к возникновению эффектов атомных смещений (сна), накопление которых приводит к увеличению деформационных искажений в поврежденном слое (см. данные на рисунке 2.2). При этом полученные зависимости изменений величин dE/dxelectron и dE/dxnuclear имеют хорошее согласие с результатами работ [106,107], согласно которым при облучении тяжелыми ионами основную роль в изменении свойств материалов играют взаимодействия ионов с электронами, для которых величины ионизационных электронных потерь на порядок больше ядерных потерь.



Рисунок 2.2 – Данные профиля распределения величин атомных смещений (сна) вдоль траектории пролета ионов в керамике

Примечание – составлено по данным источника [105, p. 7]

Согласно результатам оценки величин атомных смещений вдоль траектории движения ионов в материале керамик, проведенной с использованием методики, взятой из работы [108], при флюенсах облучения ниже 1013 ион/см2 величина атомных смещений составляет менее 0.01 сна, в то время как при флюенсе облучения 5×1014 ион/см2 величина атомных смещений составляет порядка 1.2 сна в максимуме длины пробега ионов, что в пересчете на повреждения, вызванные нейтронным облучением, характерным при флюенсе облучения нейтронами порядка 1021 нейтрон/см2 (с учетом, что облучение проводилось тепловыми нейтронами).

Эксперименты по определению диффузионных механизмов разупрочнения, связанные с температурным влиянием при облучении были проведены путем измерений значений твердости по глубине с применением метода индентирования. Для этого образцы керамик подверглись облучению тяжелыми ионами Xe+ с энергией 230 МэВ и флюенсом 5×1014 ион/см2 при различных температурах, диапазон которых варьировался от 300 до 1000 К с шагом 100 К. Выбор данного флюенса облучения обусловлен возможностью формирования структурных повреждений в приповерхностном поврежденном слое с высокой плотностью перекрытия, свидетельствующей о структурном разупорядочении и разупрочнении, связанного с накоплением деформационных искажений и метастабильных сильно искаженных включений.

Степень структурного разупорядочения, обусловленная накоплением структурных искажений и их миграции в поврежденном слое осуществлялась путем оценки изменений величины сдвига рамановских линий при измерении рамановских спектров в зависимости от условий облучения. На основе полученных данных были рассчитаны величины остаточных механических напряжений, а также был определен тип структурных деформаций, вызваннных накоплением дефектов.

**ГЛАВА 3. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СТРУКТУРНЫХ, ПРОЧНОСТНЫХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ Nd2Zr2O7 КЕРАМИК В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВАРИАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОПАНТОВ**

Несмотря на высокие показатели физико-химических характеристик, одним из важных направлений в области технологических разработок методов синтеза керамик на основе цирконатов является повышение их прочностных и теплофизических параметров. Основная цель подобных исследований заключается в возможности повышения устойчивости керамик к внешним воздействиям, включая накопление радиационных повреждений и связанных с ними деформационных искажений, за счет формирования межфазных границ или размерных факторов, связанных с изменениями размеров зерен керамик. Для решения данного вопроса, как правило, используют стабилизирующие добавки в виде оксидов магния (MgO) церия (CeO2), алюминия (Al2O3), иттрия (Y2O3) и т.д., добавление которых в определенных соотношениях приводит к изменению прочностных и теплофизических параметров. В основе данных изменений лежат эффекты, связанные с фазовыми трансформациями, характерными для образования твердых растворов замещения или внедрения, а также формирования примесных включений в виде зерен оксидных фаз, заполняющих межзеренное пространство, тем самым, увеличивая плотность упаковки керамик и создавая дополнительные преграды на пути распространения микротрещин и сколов при внешних воздействиях. Однако, использование данных стабилизирующих добавок при больших концентрациях (порядка 20 – 25 %) может привести к неконтролируемым процессам фазовых трансформаций, инициализация которых способна оказать негативное воздействие на свойства керамик. В результате, для избегания данных эффектов при разработке технологических решений, связанных с синтезом высокопрочных керамик на основе цирконатов, требуется детальное изучение процессов синтеза, а также всесторонняя характеризация полученных образцов в зависимости от концентраций стабилизирующих добавок. Также одним из критериев выбора стабилизирующей добавки является ее влияние не только на прочностные или теплофизические параметры, но и сохранение стабильности физико-химических и механических свойств керамик при длительном радиационном воздействии, включающее накопление радиационных повреждений в приповерхностных слоях керамик. При этом, согласно литературным данным, использование оксидных соединений MgO и Y2O3 наиболее часто для стабилизации керамик на основе диоксида циркония с целью инициализации процессов фазовых трансформаций на стадии получения керамик (при высокотемпературном спекании) при более низких температурах, чем в случае фазовых трансформаций, возникающих в диоксиде циркония без допантов. Использование MgO и Y2O3 в содержании порядка 5 – 20 ат. % позволяет снизить температуры фазовых трансформаций на 100 – 200 °С, а также увеличить прочность ZrO2 керамик за счет эффектов упрочнения, обусловленных размерными эффектами, а также фазовыми превращениями. В случае цирконатов, использование стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 может быть использовано для повышения прочностных и теплофизических параметров, а также увеличению устойчивости керамик к внешним воздействиям. Однако, данные вопросы требуют дополнительного изучения и детализации с целью определения оптимальных соотношением допантов, приводящих к максимальному упрочнению и повышению теплофизических параметров, а также увеличивающих стабильность свойств к накоплению радиационных повреждений.

В данной главе приведены результаты исследований механизмов формирования Nd2Zr2O7 керамик путем механоактивации смеси Nd2O3 – ZrO2 при изменении температуры спекания, а также влияния вариации температуры спекания на прочностные и теплофизические параметры, являющиеся одними из ключевых критериев, определяющих потенциальное применение керамик в качестве материалов для ядерной и альтернативной энергетики. Уделено внимание изучению влияния вариации температуры отжига на процессы фазообразования в двухкомпонентной системе Nd2O3 – ZrO2, связанных с формированием кубической фазы Nd2Zr2O7**,** а также процессов полиморфных трансформаций, возникающих при высоких температурах спекания. Приведены результаты влияния концентрации кислородных вакансий на изменение теплопроводящих свойств керамик, а также механизмы теплопередачи в зависимости от соотношения компонент в составе керамик и степень структурного упорядочения. Отдельным разделом приведены результаты оценки влияния вариации концентрации стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на процессы структурного фазообразования, а также изменений, связанных с эффектами упрочнения при стабилизации кристаллической структуры, а также формировании примесных включений в виде отдельных зерен или инициированных процессами полиморфными трансформациями, возникающими при больших концентрациях стабилизирующих добавок.

**3.1 Исследование процессов фазообразования и их влияния на прочностные и теплофизические свойств**а **Nd2Zr2O7 керамик**

Интерес к керамикам на основе цирконатов обусловлен в первую очередь их большим потенциалом применения в ядерной и альтернативной энергетике, который обусловлен совокупностью их свойств, связанных с высокими показателями устойчивости к внешним воздействиям (механическим повреждениям, давлениям, коррозионным процессам при взаимодействии с агрессивными средами или воздействием высоких температур), теплофизическими параметрами, дающим преимущество цирконатов перед другими типами оксидных керамик, в том числе и перед ZrO2 керамиками, а также хорошей совместимостью с большинством типом конструкционных материалов, используемых в ядерной энергетики. При этом одним из определяющих параметров в области применения является метод изготовления керамик, который обуславливает себестоимость их изготовления, и как следствие, определяет стоимость их эксплуатации. Наиболее простым и недорогостоящим методом изготовления композитных керамик с использованием достаточно простых процедур, не требующих больших затрат, является метод механоактивации, основной принцип которого заключается с механическом перемалывании исходных компонент керамик с последующей их термической обработкой, использование которой позволяет инициировать процессы фазовых трансформаций, а также контролировать концентрацию структурных дефектов и кислородных вакансий в материале керамик, которые играют одну из ключевых ролей в определении потенциала использования, а также изменении прочностных и теплофизических параметров. При этом изменение условий механоактивации, связанное с изменением скорости помола можно использовать для вариации изменения размеров керамик или же увеличения степени гомогенности размеров, однако в ряде случаев увеличение скорости помола может привести к возникновению эффекта холодного сваривания порошков на стенках мелющего стакана, что приводит к снижению эффективности перемалывания, и как следствие, неоднородности состава получаемых керамик, что является весьма критичным параметром при получении композитных керамик, получаемых из двух и более компонент [109].

На рисунке 3.1 приведены результаты изменения морфологических особенностей синтезированных керамик в зависимости от температуры отжига, изменение которой приводит к структурному упорядочению, связанному как с укрупнением размеров частиц, их агломерации и последующей трансформации, связанной с процессами фазообразования. Изображения порошков были получены с применением метода растровой электронной микроскопии, предварительно образцы были диспергированы на держатели с целью получения однородного распределения порошков на углеродном держателе, который использовался для закрепления образцов. Общий вид исследуемых порошков в исходном состоянии после механоактивации представляет собой мелкодиперсную фракцию деформированных частиц, не имеющих единообразной формы, что обусловлено механическим дроблением порошков мелющими шарами в процессе перемалывания. При этом часть зерен агломерирует в более крупные включения, наличие которых свидетельствует о том, что в случае выбранных условий синтеза наблюдается эффект холодного сваривания, однако количество крупных зерен невелико по отношению к мелкодисперной фракции.

Результат термического воздействия на перемолотые образцы керамик выражается в агломерации деформированных зерен в сфероподобные частицы, размеры которых составляют порядка 200 – 250 нм, при этом данные частицы агломерируются в более крупные агломерации зерен при увеличении температуры отжига.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) | б) | в) |
|  |  |  |
| г) | д) | е) |
|  |  |  |
| ж) | з) | и) |
|  |  |  |
| к) | л) | м) |

а) исходный; б) отожженный при температуре 600 °С; в) отожженный при температуре 700 °С; г) отожженный при температуре 800 °С; д) отожженный при температуре 900 °С; е) отожженный при температуре 1000 °С; ж) отожженный при температуре 1100 °С; з) отожженный при температуре 1200 °С; и) отожженный при температуре 1250 °С; к) отожженный при температуре 1300 °С; л) отожженный при температуре 1350 °С; м) отожженный при температуре 1400 °С

Рисунок 3.1 – Результаты морфологических особенностей синтезированных керамик в зависимости от температуры отжига

Наиболее значимые изменения морфологических особенностей в исследуемых образцах керамик наблюдаются при температурах отжига 1100 – 1200 °С при которых, наблюдается укрупнение зерен, с образованием дендритной структуры, составляющей агломерации из соединенных по одной или двум граням частиц, вытянутой продолговатой формы (см. данные на рисунке 3.1ж-и). При дальнейшем увеличении температуры отжига выше 1200 °С наблюдается укрупнение частиц, а также формирование крупных сфероподобных или ромбовидных зерен, формирование которых может быть обусловлено эффектами, связанными с фазовыми трансформациями или полиморфными превращениями, возникающими при высоких температурах отжига. Следует также отметить, что наблюдаемый общий тренд изменений формы и размеров зерен свидетельствует о том, что при малых температурах отжига (ниже 1000 – 1100 °С) основные изменения связаны со структурным упорядочением, которое в случае морфологических особенностей проявляется в виде уплотнения зерен, потере перьевидной разупорядоченной структуры, наличие которой обусловлено процессами дробления. При температурах выше 1100 °С наблюдаемые изменения, связанные с укрупнением зерен, а также выделением крупнозернистой фракции свидетельствует о возможных процессах фазообразования, которые происходят в результате термических процессов, которые могут быть подтверждены результатами рентгенофазового анализа.

На рисунке 3.2 приведены рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов керамик, полученных в результате вариации температуры отжига, изменение которой было выбрано с целью определения кинетики фазовых превращений в соединениях Nd2O3 – ZrO2, конечной целью которых является формирование фазы Nd2Zr2O7, характерной для структуры цирконата.Общий вид представленных данных на рентгеновских дифрактограммах исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига свидетельствует о трех явно выраженных процессах структурных изменений, обусловленных влиянием температуры отжига.

Первые изменения, наблюдаемые на дифрактограммах связаны с процессами структурного упорядочения, которые выражаются в изменении интенсивности и формы дифракционных максимумов отожженных образцов при температурах 600 – 1000 °С в сравнении с данными представленными для образца после механоактивации, для которого форма и интенсивность дифракционных рефлексов наблюдаемых фаз соответствует сильно деформированной структуре оксидов Nd2O3 с гексагональным типом кристаллической решетки и моноклинной фазой ZrO2. При увеличении температуры отжига в данном диапазоне температур, наблюдаемые изменения интенсивностей дифракционных рефлексов свидетельствуют об увеличении степени структурного упорядочения (степени кристалличности), при этом общий анализ дифрактограмм при данных температурах отжига не выявил формирование каких – либо дифракционных рефлексов, характерных для появления новых фаз или полиморфных трансформаций, связанных с превращением моноклинной фазы диоксида циркония в тетрагональную или кубическую, а также рефлексов, характерных для фазы цирконатов со структурой пирохлора.

Второй этап структурных изменений, наблюдаемых на рентгеновских дифрактограммах наблюдается при температурах 1000 -1300 °С, для которых наблюдается формирование в структуре керамик кубической фазы Nd2Zr2O7 (PDF-01-083-4375), пространственной сингонии Fm-3m(225), характеризующейся структурой пирохлора. При этом, формирование данной фазы наблюдается при температурах 1000 °С, а полная трансформация происходит при температурах 1200 °С. В случае увеличения температур отжига выше 1300 °С в структуре керамик наблюдается формирование включений в виде кубической фазы Zr(Nd)O2, появление которой с последующим увеличением вклада в составе керамик может быть объяснено эффектами полиморфных трансформаций типа m-ZrO2 → Zr(Nd)O2, инициализация которых может объяснить наличие крупных зерен ромбоэдрической формы в составе керамик, наблюдаемых на микрофотографиях представленных на рисунке 3.1к-м.

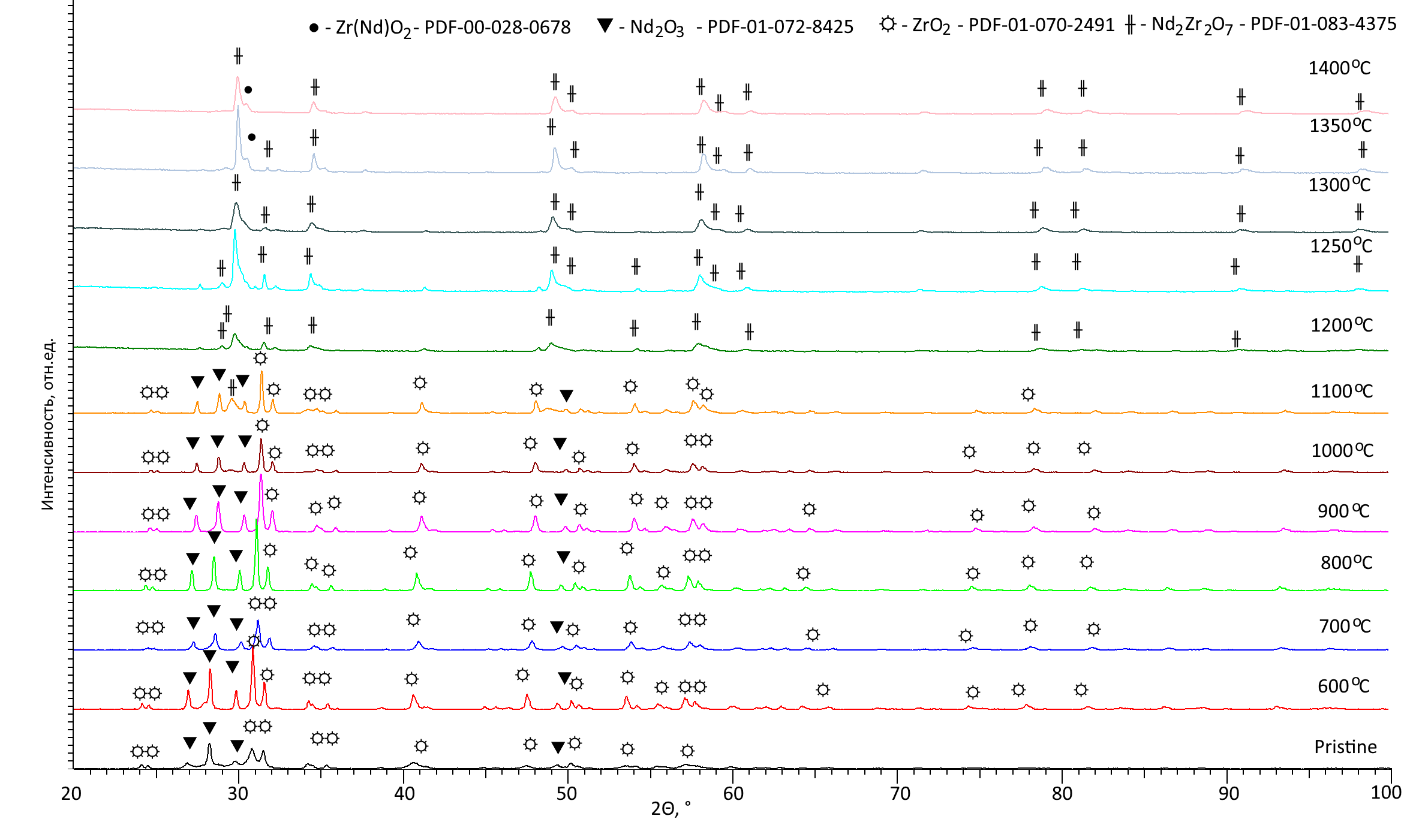


Рисунок 3.2 – Результаты рентгеновской дифракции исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига образцов

На рисунке 3.3 приведены результаты оценки изменений весовых вкладов установленных фаз в керамиках полученных из смеси соединений Nd2O3 – ZrO2 при вариации температуры отжига. Определение весовых вкладов установленных фаз в составе керамик было выполнено путем использования методики определения удельного веса интенсивностей дифракционных рефлексов каждой установленной фазы с учетом коррундовых чисел, с последующим вычислением доли каждой фазы в образце и нормировки ее на 100 %. Представленная вставка на рисунке 3.3а рентгеновских дифрактограмм в области 2θ = 27 – 32°, отражает кинетику фазовых трансформаций связанных с термическим воздействием на механически активированные порошки, а также отражает изменения, связанные со структурным упорядочением, характеризующим изменение структурных параметров в результате термического воздействия. Согласно приведенным изменениям интенсивностей и формы дифракционных рефлексов на рисунке 3.3а можно проследить основные этапы фазовых трансформаций, происходящих в керамиках, обусловленных термическим воздействием в случае изменения температуры. Результаты представленные на рисунке 3.3б отражают изменение весовых вкладов, анализ которого может показать как именно происходят процессы фазообразования в керамиках.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |

а) Детализированная область 2θ=27-32°, отражающая основные фазовые изменения в керамиках при вариации температуры отжига; б) Результаты оценки весовых вкладов установленных фаз в образцах в зависимости от температуры отжига

Рисунок 3.3 – Результаты рентгенофазового анализа

В таблице 3.1 приведены результаты оценки структурных параметров (параметров и объема кристаллической решетки) для всех установленных фаз в составе керамик в зависимости от вариации температуры отжига.

Таблица 3.1 – Данные структурных параметров

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **Температура, °С** | **Структурные параметры** | | | |
| Nd2O3 – гексагональная фаза | ZrO2 – моноклинная фаза | Nd2Zr2O7 – кубическая | Zr(Nd)O2 – кубическая |
| Исходный | a=3.8248 Å, c=5.9872 Å, V=75.85 Å3 | a=5.1386 Å, b=5.2035 Å, c=5.3062 Å, β=99.243°, V=140.04 Å3 | - | - |
| 600 °С | a=3.8282 Å, c=5.9956 Å, V=76.02 Å3 | a=5.1387 Å, b=5.2056 Å, c=5.3147 Å, β=99.124°, V=140.37 Å3 | - | - |
| 700 °С | a=3.8058 Å, c=5.9626 Å, V=74.79 Å3 | a=5.1089 Å, b=5.1794 Å, c=5.2699 Å, β=99.833°, V=137.59 Å3 | - | - |
| 800 °С | a=3.8255 Å, c=5.9884 Å, V=75.90 Å3 | a=5.1387 Å, b=5.2035 Å, c=5.3020 Å, β=99.005°, V=140.22 Å3 | - | - |
| 900 °С | a=3.7948 Å, c=5.9593 Å, V=74.32 Å3 | a=5.0974 Å, b=5.2004 Å, c=5.2529 Å, β=99.380°, V=137.39 Å3 | - | - |
| 1000 °С | a=3.8074 Å, c=5.9663 Å, V=74.90 Å3 | a=5.1035 Å, b=5.1739 Å, c=5.2803 Å, β=99.150°, V=138.16 Å3 | a=10.5972 Å, V=1190.07 Å3 | - |
| 1100 °С | a=3.8152 Å, c=5.9899 Å, V=75.53 Å3 | a=5.1668 Å, b=5.2138 Å, c=5.2782 Å, β=99.534°, V=140.22 Å3 | a=10.6158 Å, V=1196.34 Å3 | - |
| 1200 °С | - | - | a=10.6021 Å, V=1191.71 Å3 | - |
| 1250 °С | - | - | a=10.6161 Å, V=1196.44 Å3 | - |
| 1300 °С | - | - | a=10.6154 Å, V=1196.22 Å3 | - |
| 1350 °С | - | - | a=10.6184 Å, V=1197.22 Å3 | a=5.2038 Å, V=140.92 Å3 |
| 1400 °С | - | - | a=10.6373 Å, V=1203.63 Å3 | a=5.2252 Å, V=142.66 Å3 |

Анализ изменения структурных параметров для всех установленных фаз в составе керамик в зависимости от изменений условий термического отжига позволяет сделать вывод об изменении степени структурного упорядочения, связанного с изменения параметров и объема кристаллической решетки, а также эффектах замещения, возникающих при термическом воздействии на перемолотые порошки, увеличение интенсивности которых приводит к формированию кубической фазы Nd2Zr2O7 при температурах выше 1000 °С.

На рисунке 3.4 представлены результаты рамановской спектроскопии исследуемых образцов керамик в зависимости от температуры отжига образцов, которые приведены с целью подтверждения наблюдаемых фазовых трансформаций в Nd2O3 – ZrO2 системе при изменении условий термического воздействия. Из представленных данных при анализе спектров видно, что при температурах отжига в диапазоне температур 600–1100 ℃ доминируют моды, указывающие на моноклинную фазу ZrO2, а при температурах 1300, 1350 и 1400 ℃ более высокую интенсивность имеют моды Nd2Zr2O7. На спектрах образца, который не был подвергнут отжигу, присутствуют 13 мод, относящихся к моноклинной фазе оксида циркония: 177 (Bg), 189 (Ag), 220 (Bg), 303 (Ag), 332 (Bg), 344 (Ag), 379 (Bg), 473 (Ag), 502 (Bg), 535 (Bg), 558 (Ag), 615 (Bg) и 635 (Ag) см-1; а также мода при 430 (Eg) см-1, которая может быть связана с Nd2O3 [110]. Спектры образцов, отожжённых при температурах 600-1100 ℃, отличаются лишь незначительно, на всех данных спектрах обнаружены 14 мод, указывающих на моноклинную фазу оксида циркония, среди которых 6 Ag мод (при 189, 304, 344, 474, 559 и 633 см-1) и 8 Bg (при 177, 221, 332, 380, 507, 532, 615 и 753 см-1), а также одна мода при 433 см-1, которая может быть отнесена к Nd2O3. По сравнению со спектром неотожженного образца, образцы, полученные при низких температурах, имеют более высокоинтенсивные пики в области 500-600 см-1, а также дополнительный пик при 452 см-1. Начиная с температуры 1200 ℃, наблюдается рост интенсивности пика при 305 см-1, который относится к моде Eg соединения Nd2Zr2O7. При температуре отжига 1300 ℃, пики, связанные с m-ZrO2 становятся существенно менее интенсивными по сравнению с модой Eg фазы Nd2Zr2O7. Полученные результаты подтверждают наблюдаемые фазовые трансформации в образцах керамик, полученные с использованием метода рентгеновской дифракции.

На спектрах образцов, полученных при отжиге при 1400 ℃, можно видеть только моды, характерные для Nd2Zr2O7: Eg при 302 см-1, F2g при 400 и 584 см-1, A1g при 508 см-1. Мода Eg относится к колебаниям изгиба O-Zr-O, моды F2g к растягивающим колебаниям Zr-O и мода A1g может содержать вклады как от колебаний изгиба O-Zr-O, так и от растягивающих колебаний Nd-O и Zr-O [111,112], наличие которых может быть объяснено формированием включений в виде кубического Zr(Nd)O2, для которого характерно сильно уширенная форма спектральных линий [113].



Рисунок 3.4 – Результаты рамановской спектроскопии исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига

На рисунке 3.5 приведены результаты зависимостей изменения оптических спектров пропускания и поглощения исследуемых Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от температуры отжига, изменение которой приводит к фазовым трансформациям в образцах керамик.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |

а) зависимость изменения спектров пропускания; б) зависимость изменения спектров поглощения

Рисунок 3.5 – Результаты оптических свойств керамик в зависимости от температуры отжига

Оптические спектры пропускания, представленные на рисунке а, имеют характерно выраженную форму линий для редкоземельных оксидов, наличие которых характеризуется набором полос поглощения различной интенсивности в области видимого и ближнего ИК – диапазоне. При этом следует отметить, что изменение температуры термического отжига не приводит к существенным изменениям интенсивности и формы полос поглощения на спектрах пропускания, что в свою очередь свидетельствует о стабильности данных поглощающих центров в структуре керамик, а также сохранению их концентрации вне зависимости от структурных изменений, связанных с процессами фазовых трансформаций, а также изменениями весовых вкладов оксидных фаз при низких температурах отжига (ниже 1000 °С).

Анализ оптических спектров поглощения исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига показал наличие характерной полосы поглощения в области длин волн в диапазоне 200 – 300 нм, характерной для наличия в структуре керамик кислородных вакансий (VO), наличие которых обусловлено структурными особенностями ZrO2. При этом интенсивность данной полосы поглощения наиболее интенсивна для образцов керамик после механоактивации, при которой в структуре керамик возникает большое количество кислородных вакансий, формирование которых обусловлено механически – деформационным воздействием на кристаллическую структуру при перемалывании и смешении оксидных компонент. В случае термического отжига интенсивность данной полосы снижается, что в свою очередь обусловлено процессами, связанными как со структурным упорядочением, инициализация которого согласно данным структурного анализа происходит за счет термически – стимулированной релаксации структурных повреждений, вызванных механоактивацией, а также фазовыми трансформациями, которые наблюдаются при температурах выше 1000 °С, для которых в структуре керамик наблюдается формирование кубической фазы Nd2Zr2O7. При этом интенсивности полос поглощения, характерные для редкоземельных соединений в структуре спектров поглощения сохраняются во всем диапазоне температур отжига, что свидетельствует об их устойчивости к термическим воздействиям и процессам фазовых трансформаций. Следует отметить, что в случае формирования Nd2Zr2O7 и ее доминировании при температурах 1200 – 1300 °С в спектрах поглощения наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в области длин волн 200 – 300 нм, увеличение интенсивности которой, в особенности при температурах выше 1300 °С может быть объяснено процессами полиморфных трансформаций, связанных с формированием включений в виде кубической фазы Zr(Nd)O2, формирование которой сопровождается образованием кислородных вакансий, концентрация которых (согласно оценке изменения интенсивности полосы при 200 - 300 нм) прямо пропорциональна весовому вкладу кубической фазы Zr(Nd)O2. Таким образом, основываясь на изменениях интенсивности спектральных линий, характерных для кислородных вакансий, наличие которых связано с полиморфными трансформациями в диоксиде циркония, можно судить о концентрации кислородных вакансий, изменение которой связано как со структурным упорядочением диоксида циркония, так и термически – индуцированных полиморфных трансформаций в составе керамик.

На рисунке 3.6а представлены результаты измерений теплофизических параметров исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига при которой они были получены, изменение которой приводит к инициализации процессов структурного упорядочения (при температурах 600 – 1000 °С), а также процессов фазообразования, связанных с формированием кубической фазы Nd2Zr2O7 при температурах выше 1100 °С, и полиморфных трансформаций типа m-ZrO2 → c- Zr(Nd)O2, характерных для температур отжига выше 1300 °С.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |

а) зависимость изменения коэффициента теплопроводности исследуемых керамик в зависимости от температуры спекания; б) результаты сравнительного анализа изменений увеличения теплопроводности, обусловленной структурным упорядочением и процессами фазообразования и концентрации кислородных вакансий, оцененной по результатам изменений интенсивности спектров поглощения

Рисунок 3.6 – Результаты оценки теплофизических параметров исследуемых керамик

В случае, когда в структуре керамик наблюдается наличие двух оксидных фаз – гексагональной фазы Nd2O3 и моноклинной фазы ZrO2, теплофизические параметры определяются изменениями степени структурного упорядочения, а также изменениями, связанными с уменьшением кислородных вакансий в структуре (см. данные на рисунке 3.6б). При уменьшении концентрации кислородных вакансий в структуре керамик, согласно оценки интенсивности спектральных линий, характерных для кислородных вакансий, представленных на рисунке 3.5б в совокупности с изменениями степени структурного упорядочения, наблюдаемый рост теплопроводности свидетельствует об улучшении теплофизических параметров, а также снятию барьерных эффектов для фононной передачи тепла при нагреве. Формирование устойчивой кубической фазы Nd2Zr2O7 приводит к росту коэффициента теплопроводности керамик примерно на 40 – 43 % в сравнении с исходными значениями теплопроводности, которые определяются теплофизическими свойствами диоксида циркония. Однако наблюдаемое снижение теплопроводности для образцов полученных при температурах отжига выше 1200 °С может быть объяснено следующими факторами. Структурное упорядочение фазы Nd2Zr2O7 при более высоких температурах может сопровождаться изменением соотношения катионов, что в свою очередь приводит к образованию дополнительных кислородных вакансий, что имеет хорошее подтверждение при оценке наблюдаемых изменений интенсивности спектральных линий для кислородных вакансий, представленных на оптических спектрах поглощения образцов, отожженных при температуре выше 1200 °С. Сохранение принципа электронейтральности в кристаллической решетки при замещении катионов циркония катионами неодима приводит к росту кислородных вакансий, которые снижают скорость теплопередачи, тем самым увеличивая теплопотери в керамиках. Также формирование кубической фазы Zr(Nd)O2 в результате инициализации процессов полиморфных трансформаций при температурах спекания выше 1300 °С сопровождается формированием большого количества кислородных вакансий, что в свою очередь негативно сказывается на теплофизических свойствах керамик.

Определение влияния процессов фазообразования на механические свойства исследуемых керамик осуществлялось с применением методов индентирования, используемого для определения твердости образцов керамик и метода однократного сжатия, применяемого для оценки устойчивости керамик к однократному сжатию, т.е. определения величины максимального давления способного выдержать керамикой при однократном сжатии. Результаты оценки прочностных характеристик в зависимости от температуры отжига приведены на рисунке 3.7.

Общий тренд изменений величин механических характеристик (твердости и максимальной нагрузки) свидетельствует о прямой взаимосвязи между структурным упорядочением, возникающим в результате термического отжига образцов керамик при изменении температуры отжига, и показателями прочности. При этом следует отметить, что формирование кубической фазы Nd2Zr2O7 при температурах выше 1100 °С приводит к замедлению трендов изменения твердости и величины максимальной нагрузки, из чего следует, что наблюдаемый эффект упрочнения в диапазоне температур отжига от 600 до 1100 °С, связан с изменениями структурных характеристик, а также релаксацией точечных и вакансионных дефектов, уменьшение которых было зафиксировано с применением методов рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. Релаксационные процессы, приводящие к снижению концентрации структурных дефектов в данном случае позволяют изменить показатели твердости на величину порядка 50 – 60 % в сравнении с не отожженными керамиками, а также увеличить трещиностойкость на 25 – 30 %. Подобное различие в трендах изменения упрочнения для твердости и трещиностойкости обусловлено тем, что параметр твердости характеризует внешнее воздействие при одной и той же нагрузки, в то время как при определении трещиностойкости, на образец оказывается давление с увеличивающейся нагрузкой, что в случае пористых керамик, приводит к более быстрому формированию трещин при сжатии. При этом формирование устойчивой фазы Nd2Zr2O7, а также последующие полиморфные трансформации типа m-ZrO2 → c- Zr(Nd)O2, возникающие в результате увеличения температуры отжига выше 1300 °С приводит к замедлению темпов упрочнения (изменение величин составляет не более 2 % для значений твердости и не более 5 % для значений трещиностойкости), что свидетельствует о малом вкладе наличия примесных включений, связанных с полиморфными трансформациями на упрочнение керамик. При этом более выраженные изменения значений трещиностойкости для образцов полученных при температурах выше 1300 °С может быть объяснено изменения морфологических особенностей керамик, которые в данном случае увеличивают сопротивляемость к деструкции керамик при внешних механических нагрузках.



Рисунок 3.7 – Результаты оценки механических характеристик исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига, изменение которой обуславливает процессы структурного упорядочения и фазообразования

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что наиболее оптимальными параметрами для получения однофазных Nd2Zr2O7 керамик с кубическим типом кристаллической структуры, характерной для пирохлора являются температуры 1200 – 1250 °С, при которых керамики получаются с высокими показателями прочностных и теплофизических характеристик, а также достаточно низкой концентрацией кислородных вакансий в составе, что позволяет использовать их в качестве радиационно-стойких материалов для инертных матриц.

**3.2 Исследование влияния вариации концентрации стабилизирующих допантов MgO и Y2O3 на кинетику изменения прочностных и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик**

Одним из наиболее эффективных способов повышения устойчивости керамик к внешним воздействиям наряду с использованием методов дислокационного упрочнения, связанного с уменьшением размеров зерен, является метод использования стабилизирующих добавок, добавление которых позволяет не только изменить прочностные характеристики керамик, но и в случае циркониевых керамик снизить температуры их спекания [114,115]. Так, использование таких добавок как оксиды иттрия (Y2O3) магния (MgO), кальция (CaO) или скандия (Sc2O3), позволяют снизить температуру отжига, необходимую для стабилизации кристаллической структуры, а также их уплотнения за счет инициализации процессов полиморфных трансформаций, что позволяет снизить затраты на производство данных керамик, а также уменьшить нагрузку на оборудование, используемое для термической обработки порошков. При этом в основе выбора стабилизирующих добавок лежит принцип стабилизации полиморфных превращений в циркониевых керамик, с возможностью получения стабильных фаз, устойчивых к внешним воздействиям. Немаловажную роль стабилизирующие добавки играют и изменении плотности керамик, а также их морфологические особенности, позволяя получать более однородные по составу зерна, а также контролировать процессы спекания при более низких температурах [116-119].

На рисунках 3.8-3.9 приведены результаты рентгеновской дифракции исследуемых Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от концентрации добавленных в их состав стабилизирующих добавок MgO и Y2O3, изменение концентрации которых варьировалось в диапазоне от 0.01 М до 0.20 М. Выбор концентрации стабилизирующих добавок основан на априорных исследованиях и экспериментальных работах, согласно которым увеличение концентрации стабилизирующего допанта выше 0.2 М приводит к инициализации процессов фазовых полиморфных трансформаций, что не позволяет сформировать керамику со структурой цирконата.

Общий вид представленных дифрактограмм в зависимости от изменений концентрации стабилизирующих добавок свидетельствует о том, что при увелмчении контраций выше 0.05 М в составе керамик формируются примесные включения наличие которых обусловлено эффектами фазообразования, связанных с формированием примесных фаз или полиморфных превращений.

В случае добавления стабилизирующего допанта MgO с концентрацией 0.01 – 0.05 М на представленных дифрактограммах не наблюдается появление новых дифракционных рефлексов, характерных для появления примесных фаз или фазовых трансформаций, вызванных эффектами замещения или внедрения. Основные изменения в случае малых концентраций 0.01 – 0.05 М связаны со смещением дифракционных рефлексов, характеризующего увеличение параметров кристаллической решетки, которое в данном случае может быть обусловлено с частичным замещением ионов неодима или циркония ионами магния в узлах кристаллической решетки (см. данные представленные в таблице 3.2).

При концентрации допанта MgO больше 0.05 М на рентгеновских дифрактограммах наблюдается появление малоинтенсивных рефлексов в области 2θ=44-45°, характерных для гексагональной фазы MgO, наличие которой свидетельствует об образовании твердого раствора двух фаз Nd2Zr2O7/MgO. Наличие фазы MgO обусловлено процессами слабой растворимости при больших концентрациях допанта, формирование которой происходит вблизи границ зерен, а также заполнением межграничного пространства. При высоких концентрациях допанта MgO (0.20 М), наблюдается расщепление основных дифракционных рефлексов характерных для фазы Nd2Zr2O7 с образованием локальных максимумов, при апроксимации которых было установлено соответствие их рефлексам, характерным для тетрагональной фазы ZrO2. Формирование примесной фазы в составе керамик может быть обусловлено эффектами, связанными с перенасыщением основной фазы допантом, а также вытеснением включений в виде зерен ZrO2, возникающих в результате процессов фазовых и полиморфных превращений.

Стоит также отметить, что при высоких концентрациях MgO, как известно, процессы полиморфных трансформаций диоксида циркония протекают значительно интенсивней, что в случае данного эксперимента может привести к тому, что при процессах термического спекания процессы фазообразования Nd2Zr2O7, а также полиморфные трансформации типа m-ZrO2 → t-ZrO2 протекают равновероятно, что в свою очередь приводит к образованию примесных включений в виде зерен ZrO2, внедренных в основную матрицу Nd2Zr2O7.

При концентрациях допанта 0.15 – 0.20 моль на дифрактограммах наблюдается наличие слабых рефлексов, характерных для фазы t-ZrO2, наличие которой как было сказано выше, связано с полиморфными трансформациями типа m-ZrO2 → t-ZrO2. При этом содержание данной фазы t-ZrO2 при концентрации допанта MgO равной 0.20 моль составляет не более 7 вес. %, в то время как доминирующей фазой в составе керамик является фаза Nd2Zr2O7.

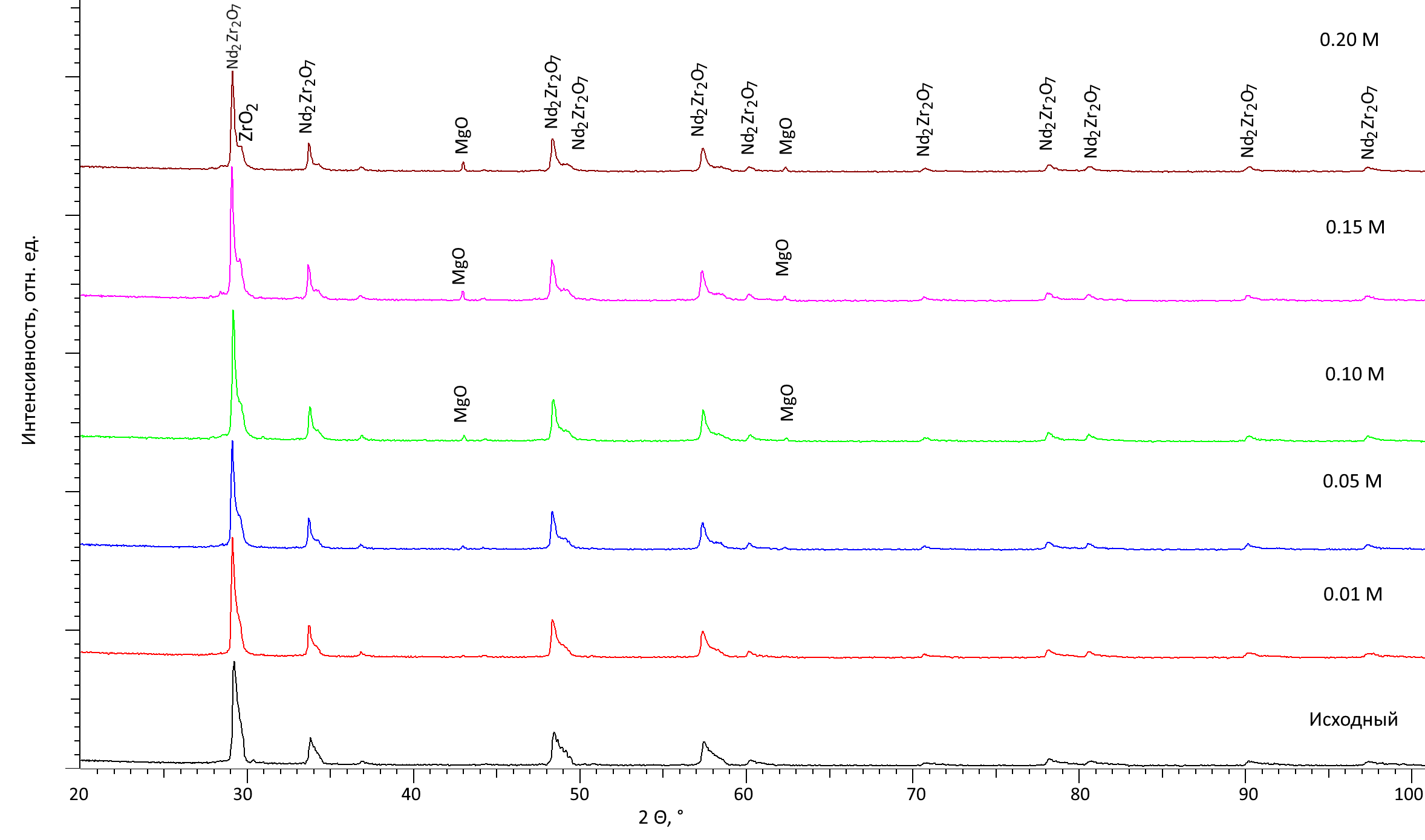
****

Рисунок 3.8 – Результаты рентгеновской дифракции исследуемых керамик в зависимости от концентрации MgO в составе керамик

Таблица 3.2– Данные структурных параметров в зависимости от концентрации допанта MgO

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Фаза | Параметр кристаллической решетки и ее объем | | | | | |
| Концентрация допанта MgO, М | | | | | |
| 0 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 |
| Nd2Zr2O7 | a=10.5702 Å, V=1181.00 Å3 | a=10.5928 Å, V=1188.60 Å3 | a=10.6054 Å, V=1192.84 Å3- | a=10.6111 Å, V=1194.77 Å3 | a=10.6157 Å, V=1196.33 Å3 | a=10.6238 Å, V=1199.07 Å3 |
| MgO | - |  | a=3.4949 Å, c=4.2116 Å, V=44.55 Å3 | a=3.4737 Å, c=4.1992 Å, V=43.88 Å3 | a=3.4785 Å, c=4.2082 Å, V=44.10 Å3 | a=3.4669 Å, c=4.2025 Å, V=43.74 Å3 |
| t-ZrO2 | - | - | - | - | - | a=3.6416 Å, c=9.0766 Å,  V=104.24 Å3 |

Анализ полученных рентгеновских дифрактограмм синтезированных керамик стабилизированных Y2O3 показал, отсутствие каких – либо дифракционных рефлексов, связанных с формированием включений в виде зерен Y2O3, по аналогии с результатами, полученными для образцов керамик, стабилизированных MgO, однако в случае концентраций допанта 0.1 М в составе керамик наблюдается формирование кубической фазы Y2Zr2O7, наличие которой в данном случае обусловлено процессами полиморфных трансформаций моноклинной фазы ZrO2, при термической обработке которой происходит формирование кубической фазы, весовой вклад которой увеличивается при увеличении концентрации стабилизирующего допанта, о чем свидетельствует изменение интенсивности рефлексов, характерных для данной фазы. При этом результаты структурных параметров, представленные в таблице 3.3 свидетельствуют о процессах катионного замещения, что приводит к увеличению параметров фазы Nd2Zr2O7, а в случае формирования кубической фазы Y2Zr2O7, уменьшение параметров которой свидетельствует о структурной упорядочении данной фазы в результате термического отжига.

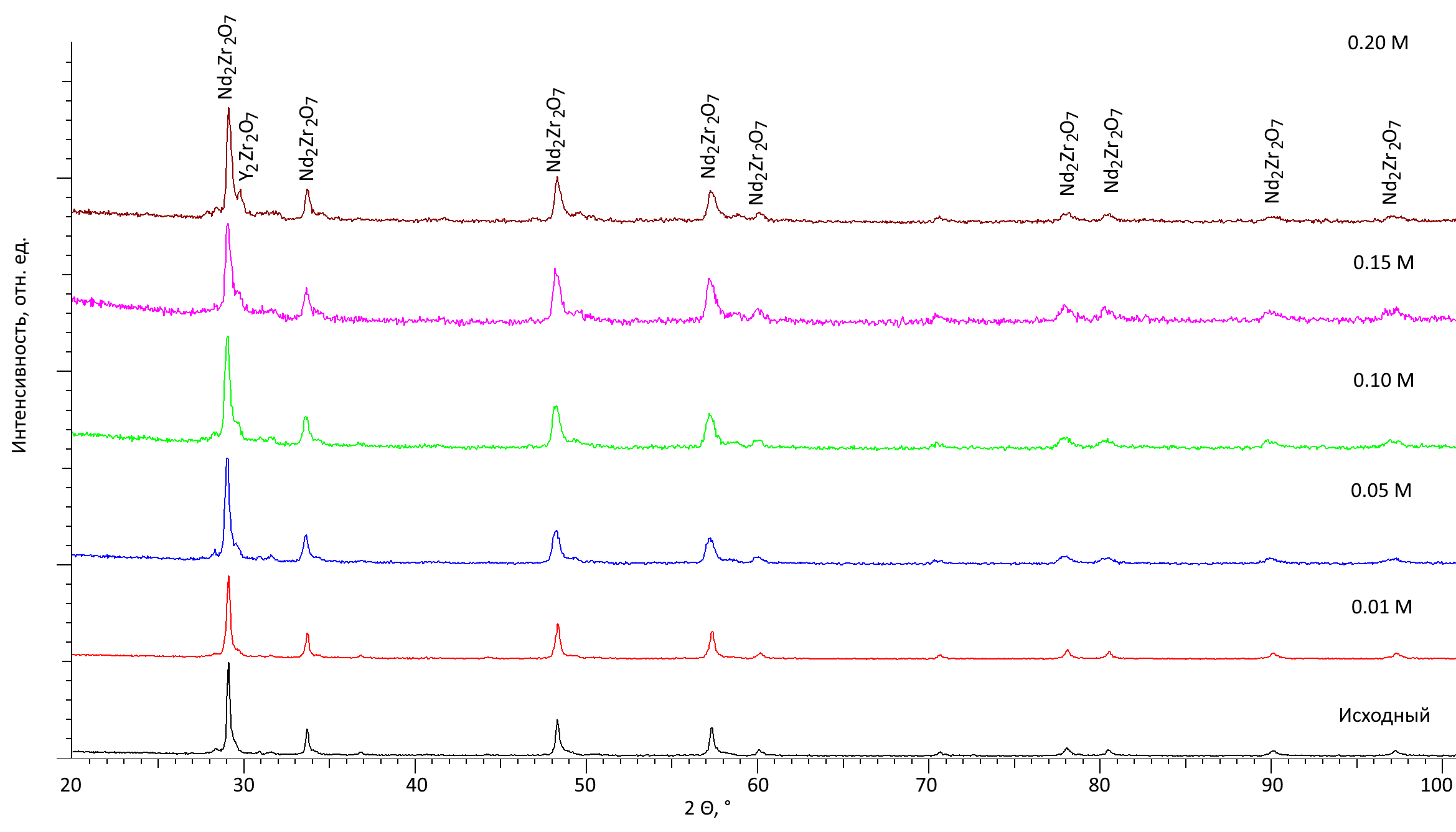


Рисунок 3.9 – Результаты рентгеновской дифракции исследуемых керамик в зависимости от концентрации Y2O3 в составе керамик

Таблица 3.3 – Данные структурных параметров в зависимости от концентрации допанта Y2O3

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Фаза | Параметр кристаллической решетки и ее объем | | | | | |
| Концентрация допанта Y2O3, М | | | | | |
| 0 | 0.01 | 0.05 | 0.10 | 0.15 | 0.20 |
| Nd2Zr2O7 | a=10.6152 Å, V=1196.13 Å3 | a=10.6236 Å, V=1199.00 Å3 | a=10.6491 Å, V=1207.64 Å3- | a=10.6604 Å, V=1211.49 Å3 | a=10.6674 Å, V=1213.87 Å3 | a=10.6726 Å, V=1215.66 Å3 |
| Y2Zr2O7 | - |  |  | a=5.2162 Å, V=141.92 Å3 | a=5.2049 Å, V=141.00 Å3 | a=5.2004 Å, V=140.64 Å3 |

На рисунке 3.10 приведены результаты сравнительного анализа рамановской спектроскопии исследуемых образцов Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от вариации типа и концентрации стабилизирующих добавок в составе керамик. Общий анализ представленных рамановских спектров Nd2Zr2O7 керамик стабилизированных MgO свидетельствует об отсутствии значимого влияния добавления стабилизирующей добавки на изменение рамановских спектров, характеризующихся наличием основных мод 301, 398, 510 и 588 см-1, характерных для кубической фазы Nd2Zr2O7 группы симметрии Fd3m, со структурой пирохлора. При этом колебание моды при 301 см-1 соответствует колебанию моды Eg (сгибающее колебание O-Nd-O), пик около 400 см-1 соответствует моде F2g (растяжение Zr-O), а пик при 510 см-1 связан с модой A1g (растяжение связи Nd-O), изменение которых свидетельствует о структурных изменениях, вызванных эффектом добавления стабилизирующей добавки.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |

а) в случае вариации концентрации MgO; б) в случае вариации концентрации Y2O3

Рисунок 3.10 – Результаты рамановской спектроскопии исследуемых керамик в зависимости от вариации концентрации стабилизирующей добавки

Анализ рамановских спектров Nd2Zr2O7 керамик стабилизированных Y2O3 свидетельствует о более выраженных структурных изменениях, в области малых концентрациях, наличие которых может быть объяснено структурными эффектами связанными с формированием керамик, а также процессами фазовых трансформаций, которые не могут быть зарегистрированы с помощью рентгеновской дифракции в виду малых концентраций. Так при малых концентрациях Y2O3 равных 0.01 – 0.05 М, на рамановских спектрах присутствуют спектральные моды, характерные для Eg Nd2O3, однако его интенсивность достаточно мала, что свидетельствует о малом весовом вкладе данных включений, которые могут быть в рентгеноаморфном состоянии (т.е. не регистрироваться с помощью метода рентгеновской дифракции в виду малых размеров). При повышении концентрации до x=0.1 М на спектрах образца исчезает пик при 433 см-1 соответствующий Nd2O3, при этом возникает пик при 534 см-1, который может быть отнесен к моде Bg с-ZrO2, или согласно данным рентгеновской дифракции формированию фазы замещения по типу Y2Zr2O7, наличие которой также свидетельствует о полиморфных трансформациях вызванных наличием стабилизирующей добавки в составе.

На рисунке 3.11 приведены результаты оценки оптических свойств исследуемых керамик в зависимости от типа и концентрации стабилизирующих допантов, общий вид которых свидетельствует о сохранении основных оптических свойств Nd2Zr2O7 керамик, которые характеризуются наличием полос поглощения, характерных для редкоземельных элементов, обуславливающих формирование поглощающих центров.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |
|  |  |
| в) | г) |

а) спектры пропускания Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от концентрации стабилизирующей добавки MgO; ,б) спектры поглощения Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от концентрации стабилизирующей добавки MgO; в) спектры пропускания Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от концентрации стабилизирующей добавки Y2O3; г) спектры поглощения Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от концентрации стабилизирующей добавки Y2O3

Рисунок 3.11 – Результаты измерений оптических спектров пропускания и поглощения исследуемых керамик стабилизированных MgO и Y2O3

Наличие спектральных линий на спектрах поглощения в диапазоне длин волн 200 – 300 нм свидетельствует о наличие в структуре Nd2Zr2O7 керамик кислородных вакансий, наличие которых обусловлено процессами замещения катионов Zr4+ трехвалентными катионами Mg3+ и Y3+ в результате чего происходит формирование дополнительных кислородных вакансий для поддержания сохранения электронейтральности в решетке. Таким образом, увеличение концентрации стабилизирующих допантов в составе керамик приводит к изменению концентрации кислородных вакансий, при этом наблюдаемое сохранение спектральных линий поглощения, характерных для редкоземельных элементов, свидетельствует о стабильности поглощающих центров для всех концентраций стабилизирующих допантов. При этом сравнивая наблюдаемые изменения интенсивностей полос кислородных вакансий, можно сделать вывод о том, что в случае добавления в состав Nd2Zr2O7 керамик стабилизирующего допанта Y2O3, добавление которого при концентрациях выше 0.1 М приводит к формированию включений в виде кубической фазы Y2Zr2O7, возникновение которой обусловлено эффектами полиморфных трансформаций, интенсивность спектральных полос для кислородных вакансий существенно выше, чем в случае использования стабилизирующей добавки MgO, добавление которой при малых концентрациях приводит к формированию включений в виде зерен MgO, а при больших концентрациях инициализации процессов полиморфных трансформаций с выделением кубической фазы ZrO2.

На рисунке 3.12 приведены РЭМ изображения исследуемых керамик допированных MgO в случае вариации концентрации допанта, изменение которой, согласно данным рентгеновской дифракции приводит к формированию примесных включений в виде MgO зерен.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) | б) | в) |
|  |  |  |
| г) | д) | е) |

а) исходный; б) при добавлении 0.01 М MgO; в) при добавлении 0.05 М MgO; г) при добавлении 0.10 М MgO; д) при добавлении 0.15 М MgO; е) при добавлении 0.20 М MgO

Рисунок 3.12 – Результаты морфологических особенностей синтезированных Nd2Zr2O7 керамик при добавлении в них стабилизирующей добавки MgO с различной концентрацией

Как видно из представленных РЭМ изображений при изменении концентрации допанта MgO в составе керамик наблюдается незначительное увеличение размеров получаемых зерен, что свидетельствует о процессах ускоренного спекания и кристаллизации, связанных с изменением термодинамических процессов внутри керамик при добавлении в них MgO, что является весьма известным фактом для данного типа добавки. Так, к примеру, в ряде работ [120,121] было показано, что добавление в состав циркониевых порошков MgO при их последующем термическом отжиге наблюдалось укрупнение получаемых зерен, а также снижение температуры, необходимой для фазовых полиморфных превращений. При этом анализ полученных РЭМ изображений для больших концентраций допанта MgO (более 0.05 моль) показал наличие в межзеренном пространстве более мелких зерен имеющих отличную от общей массы образцов природу. Данный эффект может быть обусловлен внедрением зерен MgO в межграничное межзеренное пространство с последующим формированием структур по типу внедрения [122].

На рисунке 3.13 представлены РЭМ изображения высокого разрешения данного эффекта, полученные в зависимости от концентрации допанта.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| a) | б) | в) |
|  |  |  |
| г) | д) | е) |

а) исходный; б) при добавлении 0.01 М MgO; в) при добавлении 0.05 М MgO; г) при добавлении 0.10 М MgO; д) при добавлении 0.15 М MgO; е) при добавлении 0.20 М MgO

Рисунок 3.13 – Результаты РЭМ изображений высокого разрешения исследуемых керамик в зависимости от концентрации допанта MgO

Примечание – составлено по данным источника [122, p. 3]

При этом анализируя полученные РЭМ изображения видно, что при концентрациях допанта MgO 0.15 – 0.20 М наблюдается формирование мелкозернистой структуры с расположенными в межзеренном пространстве зерен оксида магния, плотность и размеры которых увеличиваются с увеличением концентрации допанта.

Формирование структуры зерен по типу внедрения, т.е. путем заполнения межзеренного пространства другими более мелкими зернами, согласно данным элементного анализа являющимися включения MgO приводит к дроблению зерен с образованием мелкодисперной упаковки зерен с заполненным межзеренным пространством (см. Данные на рисунке 3.14).

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| a) | б) |

a) данные РЭМ изображения поверхности керамик; б) данные картирования (данные отображены в виде фазовых включений, установленных на основе результатов распределения элементов – картирования)

Рисунок 3.14 – Пример определения структуры зерен, при заполнении межзеренного пространства включениями в виде зерен MgO, выполненные для образцов с концентрацией допанта равной 0.15 моль:

Примечание – составлено по данным источника [122, p. 4]

На рисунке 3.15 приведены результаты исследований морфологических особенностейNd2Zr2O7 керамик при добавлении в них стабилизирующей добавки Y2O3, отражающие изменение размеров и формы зерен, связанных с процессами структурного упорядочения и фазообразования.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) | б) | в) |
|  |  |  |
| г) | д) | е) |

а) исходный; б) при добавлении 0.01 М Y2O3; в) при добавлении 0.05 М M Y2O3gO; г) при добавлении 0.10 М Y2O3; д) при добавлении 0.15 М Y2O3; е) при добавлении 0.20 М Y2O3

Рисунок 3.15 – Результатыморфологических особенностей синтезированных Nd2Zr2O7 керамик при добавлении в них стабилизирующей добавки Y2O3 с различной концентрацией

Согласно полученным данным, добавление в состав Nd2Zr2O7 керамик стабилизирующей добавки Y2O3, при увеличении концентрации которой в составе керамик наблюдается формирование фазы Y2Zr2O7 наблюдается формирование более крупной фракции, в виде ромбовидных зерен, окруженных мелкой фракцией, представляющей собой частицы Nd2Zr2O7. Подобные структурные изменения связаны с процессами агломерации и последующей трансформации зерен в результате полиморфных превращений, результатом которых является формирование кубической фазы Y2Zr2O7. При этом наблюдаемое увеличение количества крупных зерен в составе керамик имеет хорошее согласие с результатами изменений фазового состава керамик. Следует также отметить, что в случае Nd2Zr2O7 керамик, стабилизированных Y2O3, формирования мелких включений в отдельных зернах Y2O3 не установлено, как в случае керамик, стабилизированных MgO, для которых наблюдался эффект формирования буферной зоны в межзеренном пространстве из зерен MgO, что в свою очередь приводит к различным морфологических эффектам, которые по-разному могут оказать влияние на эффекты упрочнения.

На рисунке 3.16 приведены результаты оценки влияния изменения концентрации стабилизирующих добавок на прочностные свойства Nd2Zr2O7 керамик.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |

а) Результаты оценки изменения твердости исследуемых керамик в зависимости от концентрации стабилизирующих допантов в составе; б) Результаты оценки изменения величины максимального давления, способного выдержать керамикой при однократном сжатии

Рисунок 3.16 – Результаты оценки механических и прочностных параметров

Общий вид наблюдаемых изменений прочностных характеристик можно разделить на три характерных участка, связанных с различными структурными изменениями в керамиках при вариации концентрации стабилизирующих допантов. При этом характер изменения значений твердости в зависимости от вариации типа допанта имеет схожий тренд, из чего можно сделать вывод о том, что основные изменения связаны, как со структурным упорядочением, так и концентрационными зависимостями весовых вкладов примесных включений в составе керамик.

Первая стадия характеризуется малыми изменениями прочностных характеристик наблюдаемых при добавлении в состав керамики 0.01 М, упрочнение для которых составляет не более 2-3 % в сравнении с данными твердости для нестабилизированных керамик. Столь малые изменения могут быть обусловлены эффектом структурного упорядочения, связанного с увеличением степени структурного упорядочения, обусловленного изменением структурных параметров при частичном замещении катионов циркония в структуре керамики. При формировании в структуре керамик включений в виде MgO и Y2Zr2O7 наблюдается резкое увеличение твердости, при этом тренд увеличения твердости сохраняется в пределах концентраций допанта 0.05 – 0.015 М. Такое изменение прочностных характеристик, т.е. упрочнение за счет формирования включений, обусловлено уплотнением керамик. При этом согласно данным исследованиям морфологических особенностей в случае использования стабилизирующего допанта MgO, наблюдаемые эффекты внедрения зерен MgO в межзеренное пространство, и как следствие, формируя буферный слой, приводят к увеличению устойчивость к внешним воздействиям, за счет создания дополнительных межграничных эффектов, препятствующих распространению микротрещин и сколов при механическом воздействии. При увеличении концентрации с 0.15 до 0.20 М наблюдается ухудшение твердости, которое в свою очередь может быть обусловлено эффектами формирования примесных включений в виде фазы t-ZrO2, образование которой, в случае керамик, стабилизированных MgO, а в случае использования в качестве стабилизирующей добавки Y2O3 увеличением фазы Y2Zr2O7, большая концентрация которой приводит к дестабилизации прочностных характеристик.

**3.3 Краткие итоги главы**

Проведено изучение процессов фазообразования в двухкомпонентной системе Nd2O3 – ZrO2 полученных с применением метода механоактивации с целью получения однородно перемешанных компонент и термического отжига, вариация температуры которого позволила инициировать процессы фазообразования, конечной целью которых являлось получение керамики с кубической фазойNd2Zr2O7 со структурой пирохлора. Изучено влияние вариации температуры отжига на изменение структурных особенностей, оптических и теплофизических параметров, а также изменений механических свойств в зависимости от температуры отжига. Установлена прямая взаимосвязь между концентрацией кислородных вакансий в структуре керамик и изменением коэффициента теплопроводности, изменение которого обуславливает теплофизические свойства керамик. В ходе определения прочностных параметров было установлено, что основные изменения, характеризующие упрочнение керамик связаны с релаксационными процессами деформационных искажений и уменьшением кислородных вакансий в структуре керамик, что в свою очередь при высоких температурах, порядка 1000 – 1200 °С приводит к более чем 1.5 кратному увеличению твердости и 1.3 кратному увеличению трещиностойкости в сравнении с образцами, отожженными при более низких температурах.

В ходе проведенных экспериментов, направленных на определение эффективности влияния стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на изменение структурных, прочностных и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик было установлено, что увеличение концентрации стабилизирующих добавок выше 0.1 М приводит к формированию в структуре включений в виде зерен MgO (при использовании добавки MgO) и Y2Zr2O7 (при использовании добавки Y2O3). При этом оптимальными концентрациями стабилизирующих добавок является концентрация 0.15 М, при которой соотношение структурных, прочностных и теплофизических параметров имеет оптимальные значения, определяющие потенциальное использование их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, обладающих высокими прочностными и теплофизическими характеристиками.

**ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДОПАНТА НА УСТОЙЧИВОСТЬ К НАКОПЛЕНИЮ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ В Nd2Zr2O7 ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ, СРАВНИМЫМИ С ОСКОЛКАМИ ДЕЛЕНИЯ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Изучение механизмов радиационных повреждений в приповерхностных слоях керамических конструкционных материалов является неотъемлемой частью научных исследований, лежащих в основе определения перспективности использования керамик в практических приложениях в ядерной и альтернативной энергетике. При этом особое внимание в последние годы уделяется определению влияния внешних факторов, включая высокие температуры при которых происходит облучение материалов на кинетику радиационных повреждений [123,124]. Как правило, при облучении керамик при высоких температурах, на механизмы накопления структурных повреждений, также оказывает влияние термические эффекты, связанные с термическим расширением кристаллической структуры в результате изменения амплитуды тепловых колебаний. Немаловажное влияние термические эффекты оказывают и на механизмы диффузии вакансионных и дислокационных дефектов, ускорение миграции которых приводит к более выраженным процессам структурного разупорядочения, а также увеличения толщины поврежденного слоя, за счет диффузии дефектов вглубь образца, сопровождающегося разупрочнением приповерхностного слоя, а также его ускоренной деградации. В случае керамик на основе цирконатов, ключевые структурные изменения связаны в первую очередь с изменением концентрации кислородных вакансий и точечных дефектов, наличие которых обуславливает последующую эволюцию структурной деградации, в особенности при больших флюенсах облучения. Также следует отметить, что миграция вакансионных и точечных дефектов в случае дополнительного стимулирования за счет термического воздействия может привести к более выраженной дестабилизации поврежденного слоя, и как следствие, в силу диффузии дефектов вглубь поврежденного слоя к расширению глубины разупрочнения, что негативно сказывается на свойствах керамик, в особенности при эксплуатации их в экстремальных условиях, связанных с повышенным радиационным фоном и высоких температурах.

В данной главе представлены результаты экспериментальных работ, связанных с изучением влияния стабилизирующих добавокMgO и Y2O3 на механизмы накопления радиационных повреждений, вызванных взаимодействием тяжелых ионов Xe+ с кристаллической структурой керамик, а также сдерживания эффектов разупрочнения, связанного с эволюцией структурных повреждений и их диффузии в поврежденном слое. Большое внимание в главе уделено установлению взаимосвязи между накоплением деформационных искажений и остаточных механических напряжений в поврежденном слое с изменениями параметров твердости и теплопроводности, деградация которых является одним из ключевых параметров, определяющих потенциал применения керамик в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, эксплуатирующегося в экстремальных условиях и подвергающегося высоким дозам облучения.

**4.1 Исследование влияния добавления стабилизирующих добавок на устойчивость к радиационно-индуцированным повреждениям в приповерхностном слое Nd2Zr2O7 керамик**

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 достаточно 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 рисунках 4.1 – 4.3 приведены результаты рентгеновской дифракции исследуемых образцов нестабилизированных Nd2Zr2O7 керамик и стабилизированных 0.15 М MgO и 0.15 M Y2O3 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 ZrO2 керамик при аналогичных воздействиях [125 – 127].Полученные зависимости изменений дифракционных картин для всех трех типов керамик, на которых отсутствуют эффекты радиационно-стимулированных процессов полиморфных трансформаций свидетельствуют о высокой устойчивостиNd2Zr2O7 керамик к подобных структурным изменениям в сравнении с ZrO2 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 1012 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 1013 ион/см2).

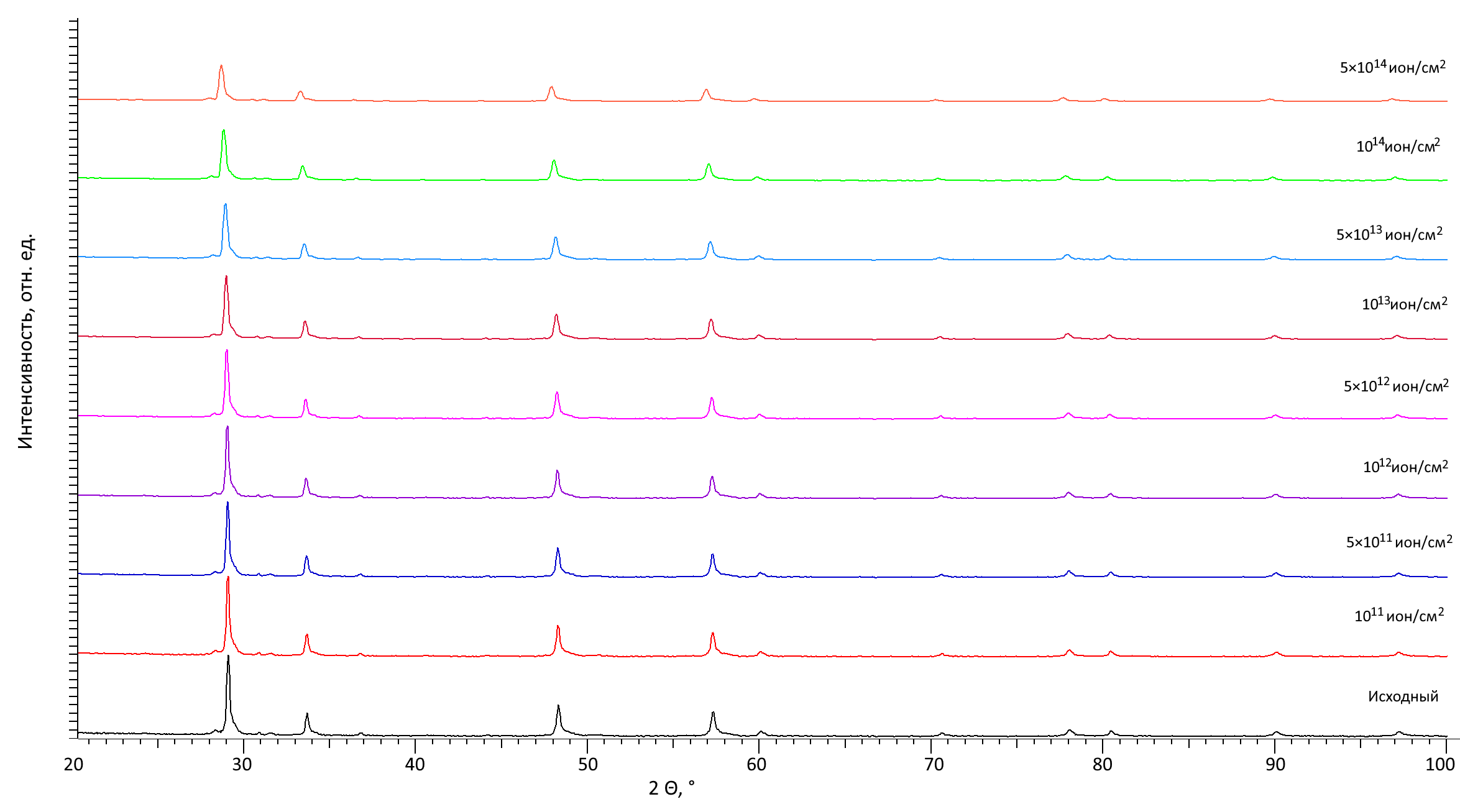
****

Рисунок 4.1 – Результаты рентгеновской дифракции исследуемых Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами

В случае нестабилизированных Nd2Zr2O7 керамик, результаты рентгеновских дифрактограмм для которых представлены на рисунке 4.1 отчетливо прослеживается негативное воздействие облучения при флюенсах выше 1013 ион/см2, выражающееся в резком снижении интенсивности дифракционных рефлексов, изменение которых свидетельствует о формировании в структуре дефектной фракции, что согласуется с результатами работы[56, p. 2071], 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.

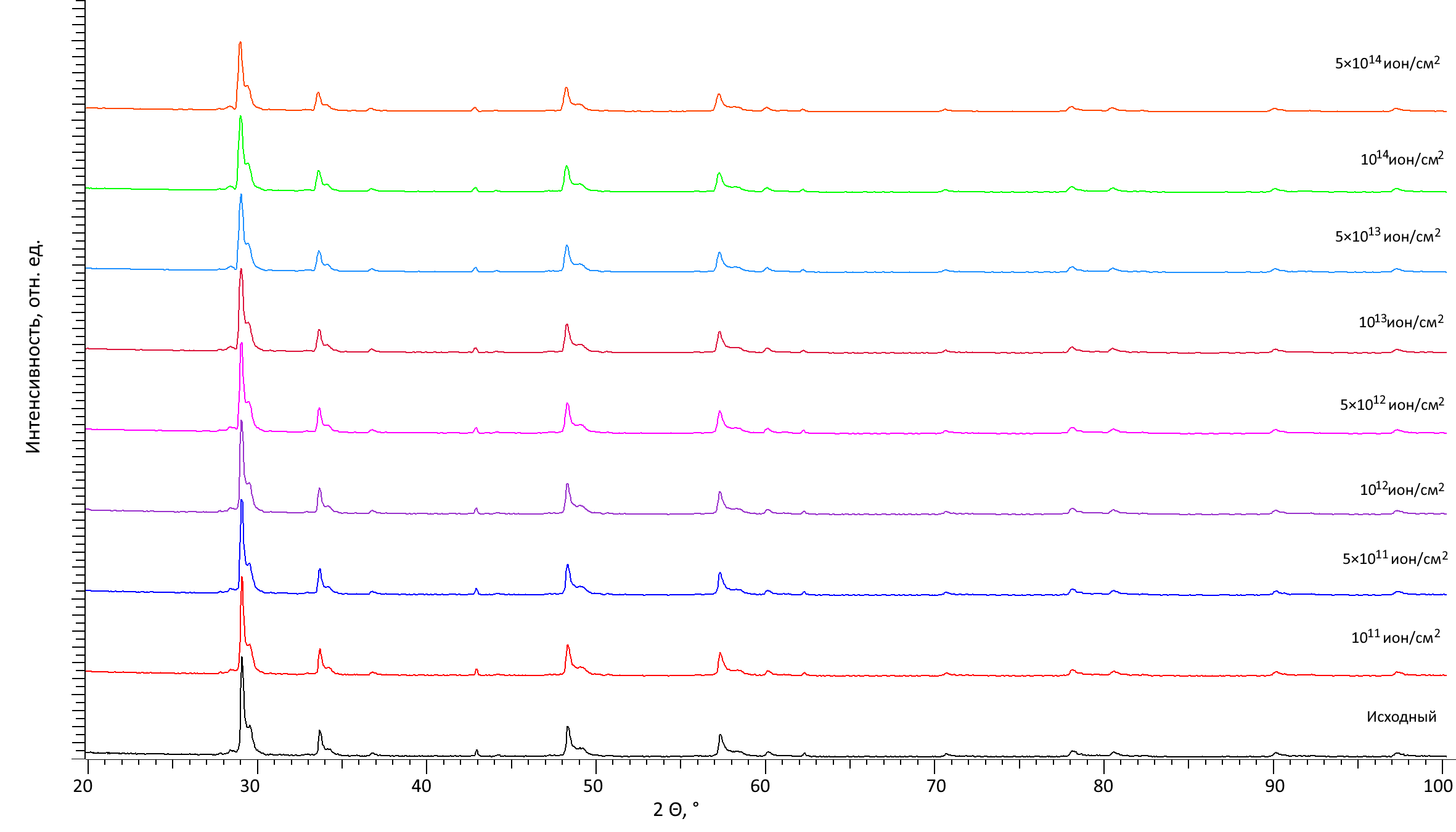
****

Рисунок 4.2 – Результаты рентгеновской дифракции исследуемых Nd2Zr2O7 керамик стабилизированных 0.15 МMgOв зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами

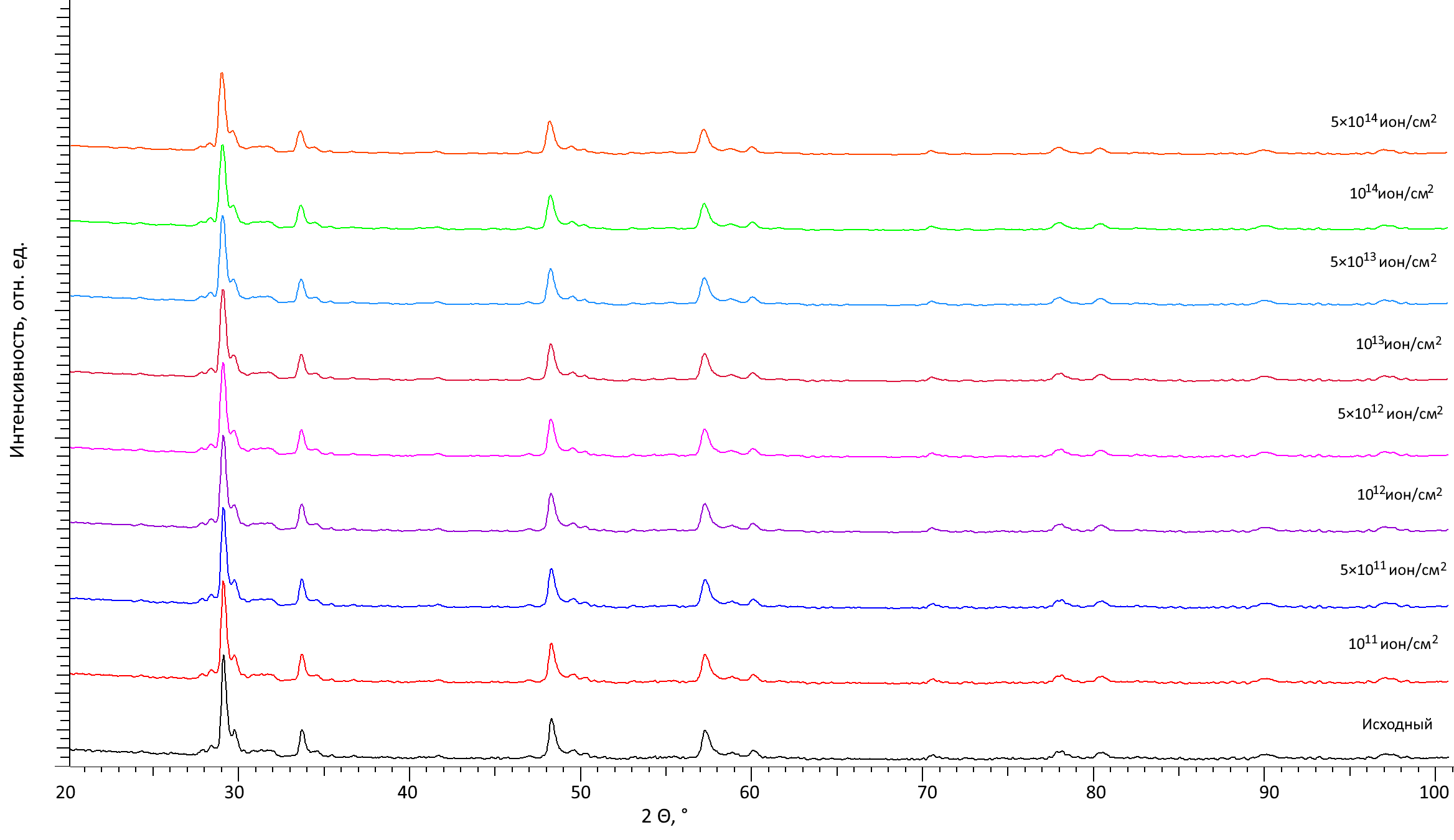
****

Рисунок 4.3 – Результаты рентгеновской дифракции исследуемых Nd2Zr2O7 керамик стабилизированных 0.15 МY2O3 в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами

В случае образцов стабилизированных Nd2Zr2O7 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 4.4 приведены результаты сравнительного анализа изменения интенсивности и формы дифракционного рефлекса в области 2θ=28-30°, являющегося наиболее интенсивным рефлексом фазыNd2Zr2O7, 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 Y2O3, представленный на рисунке также отражает влияния стабилизирующего допанта на степень структурного разупорядочения, проявляющейся в изменениях дифракционных картин образцов в зависимости от флюенса облучения.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) | б) | в) |

а)Nd2Zr2O7 керамики; б) Nd2Zr2O7 керамики стабилизированные 0.15 M MgO; в) Nd2Zr2O7 керамики стабилизированные 0.15 M Y2O3

Рисунок 4.4 – Результаты сравнительного анализа изменения основного дифракционного рефлекса при 2θ=29°, изменение формы и интенсивности которого свидетельствует о накоплении деформационных искажениях растягивающего типа

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 4.4 видно, что наиболее явно выраженные смещения положения рефлексов наблюдаются при флюенсах выше 5×1012 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 5×1012 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 [128,129] составляют порядка 3 – 10 нм, перекрывают друг друга, 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 смещении рефлексов.

На рисунке 4.5 приведены результаты оценки величины объемного распухания исследуемых керамик в зависимости от величины атомных смещений, которая была рассчитана в разделе 2.3 на основе результатов моделирования ионизационных потерь при взаимодействии налетающих ионов с кристаллической структурой керамик. 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 ∆V в сравнении с исходными значениями объема кристаллической решетки необлученных образцов свидетельствует о накоплении в структуре растягивающих деформационных искажений, появление 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 4.5 – Результаты объемного распухания в Nd2Zr2O7 керамиках при изменении флюенса облучения (данные представлены в виде зависимости от величины атомных смещений)

Сравнительный анализ трендов изменения величины ∆V 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 Y2O3. При этом тренд сопротивляемости к распуханию сохраняется во всем измеряемом диапазоне флюенсов облучения. Следует также отметить, то что в при больших флюенсах облучения (5×1013 - 5×1014 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 Nd2Zr2O7 керамик увеличение флюенса облучения с 5×1013 до ×1014 ион/см2 приводит увеличению величины ∆V более чем в 2.7 раза (с 1.56 % до 3.95 %), в то время как для стабилизированных керамик изменение величины ∆V значительном меньше (с 0.5 % до 0.8 % в случае добавления стабилизатора MgO и с 0.75 % до 1.2 % в случае добавления стабилизатора Y2O3). 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 4.4.

Определение концентрации дефектной фракции в составе керамик было осуществлено согласно методике указанной в работе [56, p. 2071], 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 4.6.



Рисунок 4.6 – Результаты оценки концентрации дефектной фракции в составе поврежденного слоя керамик при увеличении флюенса облучения

Согласно оценки концентрации дефектной фракции, связанной с процессами разупорядочения приповерхностного 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 перераспределению электронной плотности, проводилось с применением метода рамановской спектроскопии. Определение проводилось по величине смещений рамановских спектральных мод Eg при 302 см-1, F2g при 400 и 584 см-1, A1g 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 пъезоспектроскопических коэффициентов определенных на основе изменений рамановских спектров. Результаты представлены на рисунке 4.7 в виде зависимостей изменения величин остаточных механических напряжений от флюенса облучения (выраженного в единицах величины атомных смещений).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) | б) | в) |

а)Nd2Zr2O7 керамики; б) Nd2Zr2O7 керамики стабилизированные 0.15 M MgO; в) Nd2Zr2O7 керамики стабилизированные 0.15 M Y2O3

Рисунок 4.7 – Результаты оценки остаточных механических напряжений в приповерхностном слое керамик, определенные с применением метода рамановской пъезоспектроскопии

Общий вид представленных зависимостей изменения величин остаточных напряжений, величина которых свидетельствует о деформационном искажении химических связей, и как следствие формировании кислородных вакансий в структуре поврежденного слоя свидетельствует о накопительном эффекте, вызванным 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 4.8 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.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| а) | б) |

а) Результаты оценки изменения твердости керамик в зависимости от изменения условий облучения (в случае увеличения флюенса облучения); б) Результаты оценки изменения величины давления, способного выдержать керамикой при однократном сжатии

Рисунок 4.8 – Результаты изменения механических характеристик исследуемых Nd2Zr2O7 керамик подверженных облучению тяжелыми ионами

Общий вид представленных зависимостей изменения прочностных параметров свидетельствует о достаточно высоких показателях устойчивости исследуемых керамик к процессам разупрочнения, вызванным облучением при малых флюенсах облучения (1011 – 1012 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 4.9 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 1013 – 5×1014 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 4.9 – Результаты оценки изменения коэффициента теплопроводности керамик в зависимости от флюенса облучения, выраженного в величине атомных смещений

На рисунке 4.10 представлены результаты сравнительного анализа изменения величины деградации теплопроводности и объемного распухания, связанного с накоплением деформационных искажений в поврежденном слое, препятствующим процессам теплообмена.



Рисунок 4.10 – Результаты сравнительного анализа изменения величины деградации теплопроводности и объемного распухания, изменение которого обусловлено структурными искажениями

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.

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.

**4.2 Определение влияния температуры облучения при высокодозном облучении на механизмы диффузии точечных и вакансионных дефектов, приводящих к уширению поврежденного слоя**

Основанием для проведения исследований направленных на изучение механизмов диффузии послужили результаты работы [105, P. 5-13], а также зависимостей полученных при высокотемпературном облучении тяжелыми ионами Xe+, согласно которым увеличение температуры с 300 К (условия облучения из работы [105, P. 5-13]) до 1000 К приводит к существенным различиям в величинах изменений прочностных и теплофизических параметров, из чего можно сделать вывод о том, что на кинетику изменения структурных повреждений существенное влияние оказывают температурные эффекты. При этом, как показали результаты работ [130,131], в случае высокотемпературного облучения наблюдаются эффекты радиационно-стимулированного диффузионного расширения поврежденного слоя, за счет миграции структурных повреждений вглубь керамики, на глубину значительно превышающую глубину пробега ионов в материале. В случае увеличения температуры облучения в структуре керамик происходят изменения, связанные не только с деформационным искажением кристаллической структуры в результате упругих и неупругих соударений налетающих ионов, но и термические эффекты, связанные с изменением амплитуды тепловых колебаний атомов в узлах кристаллической решетки, а также миграцией точечных и вакансионных дефектов, которая возникает за счет теплового воздействия на кристаллическую решетку. При этом в случае тугоплавких диэлектрических керамик, процессы радиационно-стимулированных структурных изменений, в особенности для материалов с низкими значениями теплопроводности, могут сопровождаться формированием термически – нестабильных областей релаксация, которых происходит за достаточно малые промежутки времени, однако, низкая теплопроводность материала не дает релаксировать и перераспределить тепло в большом объеме около поврежденной области, что приводит к ее более выраженной дестабилизации. Данный эффект можно хорошо проследить сравнивая результаты механизмов радиационных повреждений в нитридных керамиках Si3N4 и AlN для которых различия в величинах теплопроводности существенные. При этом в случае облучения тяжелыми ионами Si3N4 керамик в поврежденном слое наблюдается формирование латентных треков, появление которых связано с образованием структурно – измененных областей вдоль траектории движения ионов в материале [132,133], в то время как при облучении AlN керамик, формирование латентных треков не установлено [134,135]. При этом, как было показано в работе [44, p.758-760], в случае диэлектрических керамик ключевую роль в изменении структурных искажений играют диффузионные эффекты, обусловленные ионизационными процессами и связанными с ними процессами передачи кинетической энергии в электронную и ядерную подсистемы, что приводит к образованию точечных и вакансионных дефектов, а также их подвижности в поврежденном слое.

На рисунке 4.11 представлены результаты оценки изменений значений твердости исследуемых керамик, облученных флюенсом 5×1014 ион/см2 при изменении температуры облучения, вариация которой позволило смоделировать процессы диффузионного расширения, связанного с термическими эффектами, возникающими в результате нагрева и изменения амплитуды тепловых колебаний кристаллической решетки.



Рисунок 4.11 – Результаты оценки изменения твердости поверхности образцов керамик при облучении ионами Xe+ с флюенсом 5×1014 ион/см2 в случае вариации температуры облучения

Общий тренд наблюдаемых изменений твердости образцов в зависимости от температуры облучения свидетельствует о негативном влиянии температурного воздействия на степень разупрочнения поврежденного слоя. При этом общий анализ наблюдаемых изменений твердости свидетельствует о том, что в случае нестабилизированных Nd2Zr2O7 керамик снижение твердости наблюдается при температурах облучения выше 600 °С, в то время как для стабилизированных образцов керамик, тренд снижения твердости начинает проявляться при температурах облучения выше 700 °С, а сам характер изменений менее выражен, чем в случае нестабилизированных керамик. Из чего следует вывод о том, что добавление стабилизирующих добавок приводит к повышению сопротивляемости не только эффектам разупрочнения, но и термическим воздействиям.

На рисунке 4.12 приведены результаты измерений твердости по глубине вдоль траектории движения ионов в материале в случае вариации температуры облучения. Общий вид полученных зависимостей изменения величины твердости по глубине в зависимости от температуры облучения свидетельствует о прямом влиянии термического воздействия не только на степень разупрочнения поврежденного слоя, но и увеличение его толщины, изменение которой обусловлены эффектами диффузии точечных и вакансионных дефектов вглубь образцов на глубину значительно превышающую глубину пробега ионов в материале. При этом, анализ изменений прочностных параметров показал, что наиболее значимые изменения глубины поврежденного слоя наблюдаются при температурах облучения выше 600 К, при которых возникает эффект термического расширения кристаллической решетки, что в свою очередь способствует миграции точечных и вакансионных дефектов в поврежденном слое. При этом нелинейный характер изменений твердости по глубине в диффузионном слое свидетельствует о том, что торможении процессов диффузии за счет потери подвижности в структурно – упорядоченном слое, на изменение которого не оказывает влияние деформационные искажения, вызванные взаимодействием ионов с кристаллической структурой, как это происходит в слое соответствующем глубине пробега ионов. В данном случае формирование диффузионно – поврежденного слоя обусловлено только подвижностью точечных и вакансионных дефектов, образующихся в поврежденном слое, а также термическими эффектами обуславливающих подвижность кислородных вакансий и точечных дефектов.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| а) | б) | в) |

а) нестабилизированные Nd2Zr2O7 керамики; б) стабилизированные Nd2Zr2O7 керамики допантом 0.15 M MgO; в) стабилизированные Nd2Zr2O7 керамики допантом 0.15 M Y2O3

Рисунок 4.12 – Результаты измерений твердости по глубине, выполненные на боковых сколах керамик с целью определения эффекта диффузионного разупрочнения

Для образцов Nd2Zr2O7 керамик добавление стабилизирующих добавок приводит к снижению толщины диффузионно – поврежденного слоя, а также сдерживанию процессов разупрочнения поврежденного слоя при малых температурах облучения (ниже 700 К), что свидетельствует не только о положительном эффекте упрочнения керамик за счет стабилизирующих добавок, но и увеличению сопротивляемости к разупрочнению при высокодозном облучении за счет сдерживания механизмов диффузии точечных и вакансионных дефектов, за счет наличия межфазных границ, препятствующих распространению вакансий в поврежденном слое.

На рисунке 4.13 приведены результаты оценки изменения величины толщины поврежденного слоя в керамиках, в которых фиксируется отклонение значение величины твердости более чем на 2 – 3 %, превышающих погрешность измерений. Данные были определены для всех исследуемых керамик на основе результатов определения твердости по глубине, свидетельствующих о диффузионном расширении поврежденного слоя в результате температурного воздействия.



Рисунок 4.13 – Результаты оценки изменения толщины поврежденного приповерхностного слоя в зависимости от температуры облучения

Наблюдаемые тренды изменения толщины поврежденного слоя, представленные на рисунке 4.13 имеют три явно выраженные области в которых скорости диффузионного расширения различны. Первая область характерна для низких температур облучения (300 – 500 К), для которых наблюдается явно выраженное влияние стабилизирующих добавок на сдерживание процессов диффузионного расширения, а также миграции точечных и вакансионных дефектов в поврежденном слое, соответствующем глубине пробега ионов в керамике. При температурах облучения 600 – 800 К, процессы диффузионного расширения имеют слабую зависимость от типа стабилизирующих добавок, используемых для стабилизации поврежденного слоя, что может быть обусловлено эффектами термического расширения, которые нивелируют эффекты сдерживания миграции точечных и вакансионных дефектов в поврежденном слое. В случае температур облучения 900 – 1000 К, наблюдаемый рост толщины поврежденного слоя для нестабилизированных образцов может быть объяснен не только эффектов термического расширения, но и эффектами, связанными с образованием большого количества кислородных вакансий, образующихся при ускоренной аморфизации поврежденного слоя при высокодозном облучении. В данном случае, сдерживание диффузионного расширения поврежденного слоя обусловлено эффектами наличия буферных зон и межграничных включений, которые препятствуют аморфизации поврежденного слоя и тем самым сдерживают миграцию кислородных вакансий.

**4.3 Краткие итоги главы**

Проведены серии экспериментов направленных на выявление влияния добавления стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 на устойчивость к накоплению радиационных повреждений при высокотемпературном облучении тяжелыми ионами Xe+ 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.

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 Nd2Zr2O7 керамик, подверженных облучению тяжелыми ионами показал, что добавление в состав керамик стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 приводит к повышению устойчивости к радиационно – индуцированным процессам разупрочнения и деградации теплопроводности, обусловленных накоплением структурных деформационных искажений и метастабильных включений в поврежденном слое.

Анализ влияния вариации температуры облучения на изменение прочностных свойств Nd2Zr2O7 керамик, а также с целью выявления влияния добавления стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 на сдерживание механизмов диффузионного расширения глубины поврежденного слоя показал, что в случае высокотемпературного облучения, эффект диффузионного разупрочнения более выражен для нестабилизированных керамик, в то время как формирование примесных включений в составе сдерживает механизмы диффузии точечных и вакансионных дефектов. В ходе проведенных исследований было установлено, что добавление стабилизирующих добавок в состав Nd2Zr2O7 керамик приводит к увеличению устойчивости к высокотемпературной деградации прочностных свойств, заключающейся в повышении порога снижения твердости в зависимости от температуры облучения для стабилизированных керамик в сравнении с нестабилизированными Nd2Zr2O7 керамиками.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В заключении можно подвести итого основных проведенных исследований, связанных с изучением возможностей модификации Nd2Zr2O7 керамик с применением стабилизирующих добавок, использование которых позволяет увеличить устойчивость к радиационным повреждениям при высокодозном высокотемпературном облучении. В качестве основных методов анализа с целью характеризации полученных образцов и установлению взаимосвязей между структурными, прочностными и теплофизическими параметрами использовались методы растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии, метод определения теплового потока, метод индентирования для определения твердости, метод однократного сжатия для установления зависимостей устойчивости керамик к растрескиванию.

Анализ морфологических особенностей синтезированных керамик, проведенный с применением метода растровой электронной микроскопии показал наличие изменений формы и размеров зерен, характерных для фазовых трансформаций, связанных с процессами формирования Nd2Zr2O7 со структурой пирохлора, а также полиморфных трансформаций типа m – ZrO2 → Zr(Nd)O2 в составе керамик при высоких температурах выше 1300 °С.

При оценке влияния вариации температуры спекания в двухкомпонентной системе Nd2O3 – ZrO2 с применением метода рентгенофазового анализа были изучены процессы фазовых трансформаций и структурного упорядочения, связанного с процессами термической релаксации структурных искажений, вызванных процессами перемалывания при механоактивации. В ходе определения кинетики фазовых трансформаций в керамиках при изменении температуры отжига было определено, что формирование кубической фазы Nd2Zr2O7 происходит при температуре отжига 1000 °С, а полное структурное образование наблюдается при температуре 1200 °С. При этом увеличение температуры отжига выше 1300 °С приводит к инициализации полиморфных трансформаций с формированием кубической фазы типа Zr(Nd)O2 в виде включений, содержание которых составляет от 13 до 24 вес.%.

Анализ изменения оптических спектров исследуемых керамик в зависимости от температуры отжига показал, сохранение основных интенсивностей полос поглощения, характерных для наличия в керамиках редкоземельных элементов, при этом установленная зависимость изменения концентрации кислородных вакансий позволила установить основные механизмы фазообразования в Nd2O3 – ZrO2. При механоактивации воздействие на порошки мелющих тел приводит к деформационному искажению структуры, которое сопровождается образованием большого количества кислородных вакансий, при этом в случае малых температур отжига 600 – 1000 °С, наблюдаемое снижение интенсивности спектральной линии характерной для наличия кислородных вакансий в структуре свидетельствует о структурном упорядочении и снижении концентрации кислородных вакансий в объеме за счет их аннигиляции. Однако, в случае формирования фазы кубической фазы Nd2Zr2O7 с последующем ее структурным упорядочением приводит к росту интенсивности спектральной линии для кислородных вакансий, увеличение которой обусловлено процессами замещения катионов Zr4+ трехвалетными катионами Nd3+, в результатом которого с целью поддержания электронейтральности происходит образование кислородной вакансии. При этом, инициализация процессов фазовых полиморфных превращений типа m-ZrO2 → c- Zr(Nd)O2 приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий в структуре керамик за счет дополнительных эффектов катионного замещения в структуре ZrO2.

В ходе определения теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик в зависимости от температуры отжига, и как следствие, инициированных процессов фазообразования, была установлена прямая зависимость между изменениями коэффициента теплопроводности и концентрацией кислородных вакансий в структуре керамик, изменение которой обусловлено процессами как структурного упорядочения, так и катионного замещения, сопровождающегося формированием дополнительных вакансионных дефектов при сохранении электронейтральности кристаллической решетки. Определено, что формирование фазы c- Zr(Nd)O2при высоких температурах отжига (выше 1300 °С) приводит к увеличению концентрации кислородных вакансий, что в свою очередь приводит к замедлению процессов теплообмена, и как следствие, снижению теплопроводности керамик.

В ходе проведенных экспериментов, направленных на определение эффективности влияния стабилизирующих добавок в виде MgO и Y2O3 на изменение структурных, прочностных и теплофизических параметров Nd2Zr2O7 керамик было установлено, что увеличение концентрации стабилизирующих добавок выше 0.1 М приводит к формированию в структуре включений в виде зерен MgO (при использовании добавки MgO) и Y2Zr2O7 (при использовании добавки Y2O3). Общий анализ полученных зависимостей изменений прочностных и теплофизических параметров позволяет сделать вывод о перспективности использования стабилизирующих добавок для увеличения прочности и теплопроводности Nd2Zr2O7 керамик, при концентрациях в пределах 0.1 – 0.15 М. При этом оптимальными концентрациями стабилизирующих добавок является концентрация 0.15 М, при которой соотношение структурных, прочностных и теплофизических параметров имеет оптимальные значения, определяющие потенциальное использование их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива, обладающих высокими прочностными и теплофизическими характеристиками. Полученные зависимости упрочнения обусловлены эффектом формирования включений на границах зерен Nd2Zr2O7 в виде зерен MgO по типу твердого раствора внедрения, или в случае использования стабилизирующего допанта Y2O3, формированию включений в виде Y2Zr2O7 зерен, формирование которых приводит к упрочнению за счет изменения дислокационной плотности (малые размеры зерен обуславливают увеличение дислокационной плотности), а также образованным межфазным границам, приводящих к созданию дополнительных барьеров для механически – индуцированных трещин при внешних воздействиях.

В ходе проведенных экспериментов, направленных на изучение влияния стабилизирующих добавок на устойчивость керамик к радиационно - индуцированному разупорядочению и деградации были установлены следующие зависимости, отражающие положительное влияния стабилизации керамик допантами к радиационным повреждениям.

Установлено, что добавление стабилизирующих добавок приводит к снижению скорости деградации приповерхностного 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 5×1013 - 5×1014 ион/см2, для которого характерно формирование метастабильных включений в поврежденном слое, формирование которых обусловлено эффектами структурного разупорядочения при перекрытии и наслоении 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.

Результаты оценки влияния вариации температуры облучения на изменение прочностных свойств Nd2Zr2O7 керамик при высокодозном облучении показали, что добавление в состав керамик стабилизирующих добавок MgO и Y2O3 приводит к сдерживанию механизмов диффузионного расширения глубины поврежденного слоя за счет формирования примесных включений в составе керамик. В ходе проведенных исследований было установлено, что добавление стабилизирующих добавок в состав Nd2Zr2O7 керамик приводит к увеличению устойчивости к высокотемпературной деградации прочностных свойств, заключающейся в повышении порога снижения твердости в зависимости от температуры облучения для стабилизированных керамик в сравнении с нестабилизированными Nd2Zr2O7 керамиками.

Следует отметить, что снижение теплопроводящих характеристик Nd2Zr2O7 керамик при облучении тяжелыми ионами может быть рассмотрено как один из способов снижения теплопроводности керамик, при сохранении стабильности прочностных характеристик с целью создания на их основе термобарьерных керамических материалов, обладающих большими перспективами в ракетостроении и защите жаропрочных сплавов от процессов высокотемпературной коррозии и деградации.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Teymourinia H. Rare earth zirconate (Re2Zr2O7) ceramic nanomaterials //Advanced Rare Earth-Based Ceramic Nanomaterials. – Elsevier, 2022. – P. 77-103.

2. Wu S. et al. Research progresses on ceramic materials of thermal barrier coatings on gas turbine //Coatings. – 2021. – Vol. 11, №. 1. – P. 79.

3. Mazilin I. V. et al. Composition and structure of coatings based on rare-earth zirconates //Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52. – P. 939-944.

4. Hossain M. K. et al. A review of applications, prospects, and challenges of proton-conducting zirconates in electrochemical hydrogen devices //Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, №. 20. – P. 3581.

5. Zhou H. et al. Preparation and thermophysical properties of CeO2 doped La2Zr2O7 ceramic for thermal barrier coatings //Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – Vol. 438, №. 1-2. – P. 217-221.

6. Zhang Y. et al. Low thermal conductivity in La2Zr2O7 pyrochlore with A-site partially substituted with equimolar Yb2O3 and Er2O3 //Ceramics International. – 2014. – Vol. 40, №. 7. – P. 9151-9157.

7. Chen X. et al. Microstructure and thermal cycling behavior of air plasma-sprayed YSZ/LaMgAl 11 O 19 composite coatings //Journal of thermal spray technology. – 2011. – Vol. 20. – P. 1328-1338.

8. Hongming Z., Danqing Y. Effect of rare earth doping on thermo-physical properties of lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings //Journal of rare earths. – 2008. – Vol. 26, №. 6. – P. 770-774.

9. Qiang X. et al. Preparation and thermophysical properties of Dy2Zr2O7 ceramic for thermal barrier coatings //Materials Letters. – 2005. – Vol. 59, №. 22. – P. 2804-2807.

10. Wang J. et al. The structure, thermal expansion coefficient and sintering behavior of Nd3+-doped La2Zr2O7 for thermal barrier coatings //Journal of alloys and compounds. – 2009. – Vol. 476, №. 1-2. – P. 89-91.

11. Vaßen R. et al. Recent activities in the field of thermal barrier coatings including burner rig testing in the European Union //Advanced Engineering Materials. – 2008. – Vol. 10, №. 10. – P. 907-921.

12. Chen L. et al. High-electromechanical performance for high-power piezoelectric applications: Fundamental, progress, and perspective //Progress in Materials Science. – 2022. – Vol. 127. – P. 100944.

13. Wang W. et al. Enhancing electromechanical properties of PZT-based piezoelectric ceramics by high-temperature poling for high-power applications //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15, №. 12. – P. 15636-15645.

14. Meng Y., Chen G., Huang M. Piezoelectric materials: Properties, advancements, and design strategies for high-temperature applications //Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, №. 7. – P. 1171.

15. Zinatloo-Ajabshir S. et al. Rare earth zirconate nanostructures: recent development on preparation and photocatalytic applications //Journal of alloys and compounds. – 2018. – Vol. 767. – P. 1164-1185.

16. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Zinatloo-Ajabshir Z. Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active praseodymium zirconate nanostructures for degradation and removal of organic pollutants //Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 177. – P. 110-120.

17. Tong Y. et al. Characterization and their photocatalytic properties of Ln2Zr2O7 (Ln= La, Nd, Sm, Dy, Er) nanocrystals by stearic acid method //Solid state sciences. – 2008. – Vol. 10, №. 10. – P. 1379-1383.

18. Zinatloo-Ajabshir S., Salavati-Niasari M., Zinatloo-Ajabshir Z. Nd2Zr2O7-Nd2O3 nanocomposites: new facile synthesis, characterization and investigation of photocatalytic behaviour //Materials Letters. – 2016. – Vol. 180. – P. 27-30.

19. Zhang A. et al. Systematic research on RE2Zr2O7 (RE= La, Nd, Eu and Y) nanocrystals: Preparation, structure and photoluminescence characterization //Solid state sciences. – 2008. – Vol. 10, №. 1. – P. 74-81.

20. Gupta S. K. et al. Role of various defects in the photoluminescence characteristics of nanocrystalline Nd 2 Zr 2 O 7: an investigation through spectroscopic and DFT calculations //Journal of Materials Chemistry C. – 2016. – Vol. 4, №. 22. – P. 4988-5000.

21. Tong Y. et al. A study of Eu-doped La2Zr2O7 nanocrystals prepared by salt-assistant combustion synthesis //Journal of alloys and compounds. – 2013. – Vol. 550. – P. 268-272.

22. Rejith R. S., Thomas J. K., Solomon S. Structural, optical and impedance spectroscopic characterizations of RE2Zr2O7 (RE= La, Y) ceramics //Solid State Ionics. – 2018. – Vol. 323. – P. 112-122.

23. Solomon S. et al. Preparation, Characterization, and Ionic Transport Properties of Nanoscale LnZrO (Ln= Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, and Yb) Energy Materials //Journal of Electronic Materials. – 2015. – Vol. 44, №. 1. – P. 1-10.

24. Choudhary B. et al. Effect of sintering temperature on the transport properties of La2Ce2O7 ceramic materials //Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, №. 5. – P. 6758-6766.

25. Meilicke S., Haile S. Order-disorder transitions in gadolinium zirconate: a potential electrolyte material in solid oxide fuel cells //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 1995. – Vol. 393. – P. 55.

26. Anantharaman A. P. et al. Exploring the defect formation and ionic migration in A2Zr2O7 (A= La, Ce, Nd, and Gd) Pyrochlore solid-state electrolytes //Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, №. 22. – P. 48116-48126.

27. Kaliyaperumal C. et al. Fluorite to pyrochlore phase transformation in nanocrystalline Nd2Zr2O7 //Materials Letters. – 2018. – Vol. 228. – P. 493-496.

28. Vijayan D. et al. Development, characterization, and properties of LnSmZr2O7 (Ln= Dy, Ho, Yb) defect fluorite functional ceramics //Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Vol. 307. – P. 128085.

29. D'Agata E. et al. The behaviour under irradiation of molybdenum matrix for inert matrix fuel containing americium oxide (CerMet concept) //Journal of Nuclear Materials. – 2015. – Vol. 465. – P. 820-834.

30. Matzke H. Radiation effects in nuclear fuels //Radiation Effects in Solids. – Dordrecht : Springer Netherlands, 2007. – P. 401-420.

31. Ledergerber G. et al. Inert matrix fuel for the utilisation of plutonium //Progress in Nuclear Energy. – 2001. – Vol. 38, №. 3-4. – P. 301-308.

32. Matzke H. Radiation damage in nuclear fuel materials: the “rim” effect in UO2 and damage in inert matrices for transmutation of actinides //Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B. – 1996. – Vol. 116, №. 1-4. – P. 121-125.

33. Pelton A. D., Leibowitz L., Blomquist R. A. Thermodynamic analysis of phase equilibria in the iron—zirconium system //Journal of nuclear materials. – 1993. – Vol. 201. – P. 218-224.

34. Condon C. A. et al. Fate and transport of unruptured tri-structural isotropic (TRISO) fuel particles in the event of environmental release for advanced and micro reactor applications //Journal of Environmental Radioactivity. – 2021. – Vol. 234. – P. 106630.

35. 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, №. 1-3. – P. 378-381.

36. Ferrigno J., Adnan S., Khafizov M. Influence of point defect accumulation on in-pile thermal conductivity degradation: Fuel rod defect distribution and deviation between in-pile and post irradiation thermal conductivity //Journal of Nuclear Materials. – 2023. – Vol. 573. – P. 154108.

37. Eriksen T. E., Shoesmith D. W., Jonsson M. Radiation induced dissolution of UO2 based nuclear fuel–A critical review of predictive modelling approaches //Journal of Nuclear Materials. – 2012. – Vol. 420, №. 1-3. – P. 409-423.

38. Hurley D. H. et al. Thermal energy transport in oxide nuclear fuel //Chemical reviews. – 2021. – Vol. 122, №. 3. – P. 3711-3762.

39. Simeone D. et al. Characterization of radiation damage in ceramics: Old challenge new issues? //Journal of Materials Research. – 2015. – Vol. 30, №. 9. – P. 1495-1515.

40. Thomé L. et al. Radiation effects in nuclear ceramics //Advances in Materials Science and Engineering. – 2012. – Vol. 2012, №. 1. – P. 905474.

41. 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.

42. da Rocha M. S. et al. Applying the Inelastic Thermal Spike Model to the Investigation of Damage Induced by High‐Energy Ions in Polymers //Macromolecular Chemistry and Physics. – 2023. – Vol. 224, №. 4. – P. 2200339.

43. Mammeri S. et al. Thermal spike model interpretation of sputtering yield data for Bi thin films irradiated by MeV 84Kr15+ ions //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2015. – Vol. 354. – P. 235-239.

44. 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, №. 1-4. – P. 758-766.

45. Kurumada M., Hara H., Iguchi E. Oxygen vacancies contributing to intragranular electrical conduction of yttria-stabilized zirconia (YSZ) ceramics //Acta Materialia. – 2005. – Vol. 53, №. 18. – P. 4839-4846.

46. 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.

47. Medvedev P. G. et al. Dual phase MgO–ZrO2 ceramics for use in LWR inert matrix fuel //Journal of Nuclear Materials. – 2005. – Vol. 342, №. 1-3. – P. 48-62.

48. Yuan K., Jin X., Wang X. Phase stability and microstructure evolution of MgO‐ZrO2 and MgO‐6YSZ ceramic fibers //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2020. – Vol. 17, №. 5. – P. 2094-2103.

49. Smith K. L. et al. Measured displacement energies of oxygen ions in titanates and zirconates //Journal of nuclear materials. – 2003. – Vol. 321, №. 1. – P. 19-28.

50. Devanathan R., Weber W. J., Gale J. D. Radiation tolerance of ceramics—insights from atomistic simulation of damage accumulation in pyrochlores //Energy & Environmental Science. – 2010. – Vol. 3, №. 10. – P. 1551-1559.

51. Devanathan R., Weber W. J. Insights into the radiation response of pyrochlores from calculations of threshold displacement events //Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 98, №. 8. – P.1-10.

52. Chung C. K. et al. Thermodynamics of radiation induced amorphization and thermal annealing of Dy2Sn2O7 pyrochlore //Acta Materialia. – 2018. – Vol. 155. – P. 386-392.

53. Crocombette J. P., Chartier A., Weber W. J. Atomistic simulation of amorphization thermokinetics in lanthanum pyrozirconate //Applied physics letters. – 2006. – Vol. 88, №. 5. – P.1-10.

54. Lian J. et al. In situ TEM of radiation effects in complex ceramics //Microscopy research and technique. – 2009. – Vol. 72, №. 3. – P. 165-181.

55. Dey S. et al. Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from yttria stabilized zirconia //Scientific reports. – 2015. – Vol. 5, №. 1. – P. 7746.

56. Qing Q. et al. Irradiation response of Nd2Zr2O7 under heavy ions irradiation //Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38, №. 4. – P. 2068-2073.

57. Singh Y. et al. Investigation of local structure and phase recovery in an irradiated Nd 2 Zr 2 O 7 pyrochlore //Journal of Materials Chemistry C. – 2024. – Vol. 12, №. 34. – P. 13525-13536.

58. Singh Y. et al. Thermally activated damage recovery in ion‐irradiated Gd2Ti2‐yZryO7 pyrochlore //Journal of the American Ceramic Society. – 2024. – P. 1-10.

59. Xie H. et al. Preparation and chemical stability evaluation of Ln2Zr2O7‐SrZrO3 novel composite ceramics cured simultaneously with An and 90Sr //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2024. – Vol. 21, №. 3. – P. 2429-2437.

60. Ado M. et al. Effect of radiation and substitution of Ce4+ at Zr site in Y4Zr3O12 using collision cascades: a molecular dynamics simulation study //Journal of Nuclear Science and Technology. – 2023. – Vol. 60, №. 4. – P. 415-424.

61. Cheng W. et al. A phase transformation–phosphorescence model of europium-doped yttria-stabilized zirconia and its application in two-dimensional thermal history measurement //Journal of Luminescence. – 2024. – Vol. 266. – P. 120281.

62. Lian J. et al. Heavy ion irradiation of zirconate pyrochlores //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2002. – Vol. 713. – P. JJ11. 35.

63. Begg B. D. et al. Heavy-ion irradiation effects in Gd2 (Ti2− xZrx) O7 pyrochlores //Journal of Nuclear Materials. – 2001. – Vol. 289, №. 1-2. – P. 188-193.

64. Vijayan D. et al. Development, characterization, and properties of LnSmZr2O7 (Ln= Dy, Ho, Yb) defect fluorite functional ceramics //Materials Chemistry and Physics. – 2023. – Vol. 307. – P. 128085.

65. Stewart M. W. A. et al. Ion irradiation damage in zirconate and titanate ceramics for Pu disposition //International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. – 2003. –Vol . 37327. – P. 1249-1255.

66. Lu X. et al. Radiation stability of Gd2Zr2O7 and Nd2Ce2O7 ceramics as nuclear waste forms //Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, №. 1. – P. 760-765.

67. Zhang W. et al. Temperature-Dependent Swelling in Helium Ion Irradiated Vanadium //Nuclear Technology. – 2024. – P. 1-7.

68. Jin H. et al. Machine Learning–Based Prediction of Irradiation-Induced Swelling from Synergistic Effects of Helium and Hydrogen //Fusion Science and Technology. – 2024. – Vol. 80, №. 5. – P. 682-694.

69. Cao Z. et al. Helium bubble evolution in Zr alloys: Effects of sinks and temperature //Journal of Nuclear Materials. – 2024. – Vol. 600. – P. 155270.

70. Morishita K., Sugano R. Mechanism map for nucleation and growth of helium bubbles in metals //Journal of nuclear materials. – 2006. – Vol. 353, №. 1-2. – P. 52-65.

71. Tynyshbayeva K. M. et al. Study of helium swelling and embrittlement mechanisms in SiC ceramics //Crystals. – 2022. – Vol. 12, №. 2. – P. 239.

72. Zhang F. et al. Swelling and helium bubble morphology in a cryogenically treated FeCrNi alloy with martensitic transformation and reversion after helium implantation //Materials. – 2019. – Vol. 12, №. 17. – P. 2821.

73. Kozlovskiy A. L. et al. Study of the effect of nanostructured grains on the radiation resistance of zirconium dioxide ceramics during gas swelling under high-dose irradiation with helium ions //ES Materials & Manufacturing. – 2024. – Vol. 24. – P. 1165.

74. Kumar L. et al. Limits of critical grain size for the tetragonal phase stabilization in CaO‐doped ZrO2 ceramic and associated benefits //Journal of the American Ceramic Society. – 2024. – Vol. 107, №. 5. – P. 2986-2997.

75. Cai Y., Chen Z., Luo Y. Confining Nano-ZrO2 in Nanodomains Leads to Electroactive Artificial Muscle with Large Deformation //Biomacromolecules. – 2024. – Vol. 25, №. 8. – P. 5019-5027.

76. Akhlaghi O. et al. Conventional sintering of nano-crystalline Yttria-Stabilized Zirconia enables high-strength, highly translucent and opalescent dental ceramics //Dental Materials. – 2024. – Vol. 40, №. 7. – P. 1031-1040.

77. Zhang J. et al. C60 and U ion irradiation of Gd2TixZr2− xO7 pyrochlore //Journal of Materials Research. – 2015. – Vol. 30, №. 16. – P. 2456-2466.

78. Xuechao T. I., Weimin L. I. Study on the phase evolution of Nd 3+-doped zirconolite ceramics (Ca 1-x Nd x ZrTi 2 O 7+ x/2) //Nonferrous Metals Science and Engineering. – 2024. – Vol. 15, №. 2. – P. 302-310.

79. Shvydyuk K. O. et al. Holistic Characterization of MgO-Al2O3, MgO-CaZrO3, and Y2O3-ZrO2 Ceramic Composites for Aerospace Propulsion Systems //Ceramics. – 2024. – Vol. 7, №. 1. – P. 364-384.

80. Aflaki M., Davar F. CMAS corrosion resistance of scandia, ceria, yttria‐stabilized zirconia ceramic //International Journal of Applied Ceramic Technology. – 2024. – P.1-10.

81. Bach C., Wehner F., Sieder-Katzmann J. Investigations on an all-oxide ceramic composites based on Al2O3 fibres and alumina–zirconia matrix for application in liquid rocket engines //Aerospace. – 2022. – Vol. 9, №. 11. – P. 684.

82. Giniyatova S. G. et al. Investigation of the Phase Composition, Structural, Mechanical, and Dielectric Properties of (1− x)∙ ZrO2-x∙ CeO2 Ceramics Synthesized by the Solid-State Method //Applied Sciences. – 2024. – Vol. 14, №. 6. – P. 2663.

83. Ghosh B. et al. Defect Engineering in Composition and Valence Band Center of Y2 (Y x Ru1–x) 2O7− δ Pyrochlore Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction //Journal of the American Chemical Society. – 2024. – P. 1-10.

84. Sharma S. K. et al. Response of nonstoichiometric pyrochlore composition Nd1. 8Zr2. 2O7. 1 to electronic excitations //Journal of the American Ceramic Society. – 2024. – Vol. 107, №. 1. – P. 561-575.

85. Tang Y. et al. He2+ irradiation response of structural evolution at different depths of MgO-Nd2 (Zr1-xCex) 2O7 composite ceramics used for inert matrix fuel //Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, №. 5. – P. 8238-8248.

86. Wang Y. et al. Micro and macro damage defects in heavy-ion irradiated MgO-Nd2Zr2O7 composite ceramics used for inert matrix fuel //Journal of the European Ceramic Society. – 2024. – Т. 44, №. 7. – P. 4804-4815.

87. Li X. et al. Preparation and thermal physical properties of MgO-(Nd1-xYx) 2 (Zr1-xCex) 2O7 composite ceramics as a candidate for inert matrix fuel //Ceramics International. – 2023. – Vol. 49, №. 22. – P. 35730-35739.

88. Kozlovskiy A. L. et al. Study of the Influence of Doping Efficiency of CeO2 Ceramics with a Stabilizing Additive Y2O3 on Changes in the Strength and Thermophysical Parameters of Ceramics under High-Temperature Irradiation with Heavy Ions //Crystals. – 2024. – Vol. 14, №. 4. – P. 320.

89. Nandi C. et al. Zr0. 70 [Y1-xNdx] 0.30 O1. 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.

90. Nelson A. T. et al. Effect of composition on thermal conductivity of MgO–Nd2Zr2O7 composites for inert matrix materials //Journal of nuclear materials. – 2014. – Vol. 444, №. 1-3. – P. 385-392.

91. Lu X. et al. Heavy-ion irradiation effects on Gd2Zr2O7 ceramics bearing complex nuclear waste //Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 771. – P. 973-979.

92. Lu X. et al. Phase evolution and chemical durability of co-doped Gd2Zr2O7 ceramics for nuclear waste forms //Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, №. 5. – P. 6344-6349.

93. Malachevsky M. T. et al. Cubic phases in the Gd2O3‐ZrO2 and Dy2O3‐TiO2 systems for nuclear industry applications //Journal of Ceramics. – 2015. – Vol. 2015, №. 1. – P. 298690.

94. Wang Y. et al. Preparation of MgO-Nd2Zr2O7 composite ceramics used for inert matrix fuel by one-step sintering method //Ceramics International. – 2022. – Vol. 48, №. 18. – P. 27213-27216.

95. Colledge H. et al. A review of alternative finishing options for uranium/plutonium and minor actinide nitrate products from thermal and fast reactor fuels reprocessing //Progress in Nuclear Energy. – 2023. – Vol. 165. – P. 104903.

96. Wulandari C. et al. Neutronic design performance of 100 MWe MSR with thorium-enriched uranium and thorium-plutonium-minor actinide fuel //Nuclear Engineering and Design. – 2023. – Vol. 414. – P. 112646.

97. He L. et al. Phase and defect evolution in uranium-nitrogen-oxygen system under irradiation //Acta Materialia. – 2021. – Vol. 208. – P. 116778.

98. Chawla K. K., Chawla K. K. Ceramic matrix composites //Composite Materials: Science and Engineering. – 2012. – P. 249-292.

99. Lee W. E. et al. Opportunities for advanced ceramics and composites in the nuclear sector //Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96, №. 7. – P. 2005-2030.

100. Hung C. Y. et al. Evolution of extended defects in UO2 during high temperature annealing //Journal of Nuclear Materials. – 2024. – Vol. 593. – P. 154997.

101. Zhumazhanova A. et al. Raman study of polycrystalline Si3N4 irradiated with swift heavy ions //Crystals. – 2021. – Vol. 11, №. 11. – P. 1313.

102. Zhumazhanova A. et al. Piezospectroscopic analysis of mechanical stresses in Si3N4 and AlN irradiated with high-energy bismuth ions //Вестник. Серия Физическая (ВКФ). – 2022. – Т. 81, №. 2. – С. 53-59.

103. Kalita P. et al. Role of temperature in the radiation stability of yttria stabilized zirconia under swift heavy ion irradiation: A study from the perspective of nuclear reactor applications //Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 122, №. 2. – P.1-10.

104. Ivanov I. A. et al. Effect of irradiation with heavy Xe22+ ions with energies of 165–230 MeV on change in optical characteristics of ZrO2 ceramic //Optical Materials. – 2021. – Vol. 120. – P. 111479.

105. Kozlovskiy A.L., Kabiyev M.B., Shlimas D.I., Uglov V.V. Study of the effect of the formation of two-phase ceramics based on neodymium zirconate due to doping with MgO and Y2O5 on the stability of strength and thermophysical parameters under irradiation //Eurasian Physical Technical Journal. – 2024. – Vol. 21, №. 2 (48). – P. 5-13.

106. Weber W. J. et al. The role of electronic energy loss in ion beam modification of materials //Current Opinion in Solid State and Materials Science. – 2015. – Vol. 19, №. 1. – P. 1-11.

107. Zhang Y., Egami T., Weber W. J. Dissipation of radiation energy in concentrated solid-solution alloys: Unique defect properties and microstructural evolution //Mrs Bulletin. – 2019. – Vol. 44, №. 10. – P. 798-811.

108. 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, №. 1-3. – P. 77-87.

109. Berar A. et al. High-temperature solid-state synthesis of Mg-doped ZrO 2: Structural, optical and morphological characterization //Stud. UBB Chem. – 2020. – Vol. 2. – P. 221-232.

110. Zhao X., Vanderbilt D. Phonons and lattice dielectric properties of zirconia //Physical Review B. – 2002. – Vol. 65, №. 7. – P. 075105.

111. Wang Y. et al. A 2 Zr 2 O 7 (A= Nd, Sm, Gd, Yb) zirconate ceramics with pyrochlore-type structure for high-temperature negative temperature coefficient thermistor //Journal of Materials Science. – 2020. – Vol. 55. – P. 15405-15414.

112. Anithakumari P. et al. Utilizing non-stoichiometry in Nd 2 Zr 2 O 7 pyrochlore: exploring superior ionic conductors //RSC advances. – 2016. – Vol. 6, №. 100. – P. 97566-97579.

113. Kumar, A., Kumar, P., & Dhaliwal, A. S. Phase transformation behavior of Ca-doped zirconia sintered at different temperatures. // Journal of the Korean Ceramic Society. – 2022. – Vol. 59(3). – P. 370-382.

114. Fedorov P. P., Yarotskaya E. G. Zirconium dioxide. Review //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2021. – Т. 23. – №. 2 (eng). – С. 170-188.

115. Ghazanfari A. et al. Additive manufacturing and mechanical characterization of high density fully stabilized zirconia //Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, №. 8. – P. 6082-6088.

116. Sktani Z. D. I. et al. Effects of additives additions and sintering techniques on the microstructure and mechanical properties of Zirconia Toughened Alumina (ZTA): A review //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2022. – Vol. 106. – P. 105870.

117. Hevorkian E. et al. Effect of the sintering parameters on the structure and mechanical properties of zirconia-based ceramics //Ceramics International. – 2024. – Vol. 50, №. 19. – P. 35226-35235.

118. Jang K. J. et al. Effect of the volume fraction of zirconia suspensions on the microstructure and physical properties of products produced by additive manufacturing //Dental Materials. – 2019. – Vol. 35, №. 5. – P. e97-e106.

119. Yu T. et al. Extrusion-based additive manufacturing of yttria-partially-stabilized zirconia ceramics //Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, №. 4. – P. 5020-5027.

120. Li X. et al. Preparation and thermal physical properties of MgO-(Nd1-xYx) 2 (Zr1-xCex) 2O7 composite ceramics as a candidate for inert matrix fuel //Ceramics International. – 2023. – Vol. 49, №. 22. – P. 35730-35739.

121. Heuer C. et al. Electrospinning of Y2O3-and MgO-stabilized zirconia nanofibers and characterization of the evolving phase composition and morphology during thermal treatment //Ceramics International. – 2020. – Vol. 46, №. 8. – P. 12001-12008.

122. A.L. Kozlovskiy, M. Kabiyev Study of the effect of variations in the MgO dopant on changes in the structural, strength and thermophysical parameters of Nd2Zr2O7 ceramics// ES Materials & Manufacturing (2024). – P.1-10.

123. Ferrigno J., Adnan S., Khafizov M. Influence of point defect accumulation on in-pile thermal conductivity degradation: Fuel rod defect distribution and deviation between in-pile and post irradiation thermal conductivity //Journal of Nuclear Materials. – 2023. – Vol. 573. – P. 154108.

124. Wei H. et al. Effects of the mesostructures and irradiation conditions on the thermo-mechanical coupling behaviors in LWR-used fully ceramic-microencapsulated fuel pellets //Nuclear Materials and Energy. – 2023. – Vol. 34. – P. 101387.

125. Ghyngazov S. А. et al. Swift heavy ion induced phase transformations in partially stabilized ZrO2 //Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 192. – P. 109917.

126. Alin M. et al. Study of the mechanisms of the t-ZrO2→ c-ZrO2 type polymorphic transformations in ceramics as a result of irradiation with heavy Xe22+ ions //Solid State Sciences. – 2022. – Vol. 123. – P. 106791.

127. Schuster B. et al. Response behavior of ZrO2 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.

128. Kanjilal D. Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials //Current Science. – 2001. – P. 1560-1566.

129. 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, №. 18. – P. 184107.

130. Khafizov M. et al. Combining mesoscale thermal transport and x-ray diffraction measurements to characterize early-stage evolution of irradiation-induced defects in ceramics //Acta Materialia. – 2020. – Vol. 193. – P. 61-70.

131. Bonny G. et al. Trends in vacancy distribution and hardness of high temperature neutron irradiated single crystal tungsten //Acta Materialia. – 2020. – Vol. 198. – P. 1-9.

132. Canut B. et al. Ion-induced tracks in amorphous Si3N4 films //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2008. – Vol. 266, №. 12-13. – P. 2819-2823.

133. Zinkle S. J., Jones J. W., Skuratov V. A. Microstructure of swift heavy ion irradiated SiC, Si3N4 and AlN //MRS Online Proceedings Library (OPL). – 2000. – Vol. 650. – P. R3. 19.

134. Bikhert Y. V. et al. Study of the Relationship between Changes in the Structural, Optical, and Strength Properties of AlN Ceramics Subjected to Irradiation with Heavy Xe23+ Ions //Materials. – 2023. – Vol. 16, №. 19. – P. 6362.

135. Kozlovskiy A. et al. Dynamics of changes in structural properties of AlN ceramics after Xe+ 22 ion irradiation //Vacuum. – 2018. – Vol. 155. – P. 412-422.