

Д.Б. Кадыржанов^{1*}, Ш.Г. Гиниятова¹, М.В. Здоровец^{1,2}, Д.И. Шлимас^{1,2}

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва, Казахстан, г. Астана

²Институт ядерной физики, Казахстан, г. Алматы

*e-mail: kadyrzhanov.d@gmail.com

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЗОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАДИАЦИОННЫХ ПОВРЕЖДЕНИЙ НА ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДНЫХ КЕРАМИК – МАТЕРИАЛОВ ИНЕРТНЫХ МАТРИЦ ДИСПЕРСНОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Интерес к направлению исследований, связанному с изучением механизмов радиационных повреждений обусловлен в первую очередь возможностями получения новых данных о влиянии облучения тяжелых ионов на сохранение устойчивости керамик к повреждениям и ухудшению теплофизических свойств, а также установлению наиболее перспективных материалов для инертных матриц, являющихся одними из вариантов перехода к новым типам ядерного топлива, использование которого позволит повысить эффективность эксплуатации ядерных реакторов нового поколения. В качестве объектов для исследований были использованы три типа тугоплавких керамик на основе оксида магния, вольфрама и циркония. В ходе проведенных исследований было установлено, что на снижение теплофизических параметров исследуемых оксидных керамик оказывает влияние величина накопленных структурных искажений, связанных с образованием локально – изолированных дефектных включений в поврежденном слое, накопление которых при увеличении флюенса облучения приводит к частичной аморфизации и разупорядочению поврежденного слоя. При этом для ZrO_2 , накопление структурных искажений, приводящее к полиморфным трансформациям, приводит к изменению скорости снижения теплофизических параметров, связанных с фазовыми изменениями (полиморфными превращениями типа $m - ZrO_2 \rightarrow c - ZrO_2$). В случае изменения типа ионов при облучении (при переходе от ионов Kr^{15+} к ионам Xe^{23+}) наблюдается увеличение снижения теплофизических параметров при высокодозном облучении, которое в свою очередь обусловлено эффектами более выраженных структурных деформаций, за счет увеличения ионизационных потерь в материале.

Ключевые слова: теплопроводность, радиационные повреждения, дисперсное ядерное топливо, альтернативные источники энергии, ядерная энергетика, структурное разупорядочение.

Д.Б. Кадыржанов^{1*}, Ш.Г. Гиниятова¹, М.В. Здоровец^{1,2}, Д.И. Шлимас^{1,2}

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

²Ядролық физика институты, Қазақстан, Алматы қ.

*e-mail: kadyrzhanov.d@gmail.com

Дисперсті ядролық отынның инертті матрицаларының материалдары – оксидті керамиканың термофизикалық параметрлерінің өзгеруіне радиациялық зақымдануының дозаға тәуелділігінің әсерін анықтау

Радиациялық зақымдану механизмдерін зерттеуге байланысты зерттеу бағытына деген қызығушылық, ең алдымен, ауыр иондардың сәулеленуінің керамиканың зақымдануға төзімділігін сақтауға және жылу-физикалық қасиеттерінің нашарлауына әсері туралы жаңа мәліметтер алу мүмкіндігімен, сондай-ақ ядролық отынның жаңа түрлеріне көшудің кейбір нұсқалары болып табылатын инертті матрицалар үшін анағұрлым перспективалы материалдарды белгілеумен байланысты. Оны пайдалану жаңа буын ядролық реакторларын пайдалану тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Зерттеу нысаны ретінде магний, вольфрам және цирконий тотығы негізіндегі отқа төзімді керамиканың үш түрі пайдаланылды. Зерттеулер барысында зерттелетін оксидті керамиканың термофизикалық көрсеткіштерінің төмендеуіне зақымдалған қабатта жергілікті оқшауланған ақаулы қосындылардың түзілуімен байланысты жинақталған құрылымдық бұрмаланулардың мөлшері әсер ететіні анықталды, олардың жинақталуы, сәулелену флюенсінің жоғарылауымен зақымдалған қабаттың

ішінара аморфизациясы мен ретсіздендіруіне әкеледі. Сонымен қатар ZrO_2 үшін полиморфты түрлендіруге әкелетін құрылымдық бұрмалаулардың жинақталуы фазалық өзгерістерге байланысты термофизикалық параметрлердің төмендеу жылдамдығының өзгеруіне әкеледі ($m - ZrO_2 \rightarrow c - ZrO_2$ түрдегі полиморфты түрлендірулер). Сәулелену кезінде иондардың түрі өзгерген жағдайда (Kr^{15+} иондарынан Xe^{23+} иондарына ауысқанда) жоғары дозада сәулелендіру кезінде термофизикалық көрсеткіштердің төмендеуінің жоғарылауы байқалады, бұл өз кезегінде материалдағы иондану шығындарының артуына байланысты неғұрлым айқын құрылымдық деформациялардың әсерінен болады.

Түйін сөздер: жылу өткізгіштік, радиациялық зақым, дисперсті ядролық отын, баламалы энергия көздері, ядролық энергия, құрылымдық ретсіздендіру.

D.B. Kadyrzhanov^{1*}, Sh.G. Giniyatova¹, M.V. Zdorovets^{1,2}, D.I. Shlimas^{1,2}

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

²Institute of Nuclear Physics, Kazakhstan, Almaty

*e-mail: kadyrzhanov.d@gmail.com

Determination of the influence of the dose dependence of radiation damage on changes in the thermophysical parameters of oxide ceramics - materials of inert matrices of dispersed nuclear fuel

Interest in the direction of research related to the study of the mechanisms of radiation damage is primarily due to the possibility of obtaining new data on the effect of irradiation of heavy ions on maintaining the resistance of ceramics to damage and deterioration of thermophysical properties, as well as the establishment of the most promising materials for inert matrices, which are one of the options for transition to new types of nuclear fuel, the use of which will improve the operating efficiency of new generation nuclear reactors. Three types of refractory ceramics based on magnesium, tungsten and zirconium oxide were used as objects for research. During the studies, it was found that the reduction in the thermophysical parameters of the studied oxide ceramics is influenced by the amount of accumulated structural distortions associated with the formation of locally isolated defective inclusions in the damaged layer, the accumulation of which, with increasing irradiation fluence, leads to partial amorphization and disordering of the damaged layer. At the same time, for ZrO_2 , the accumulation of structural distortions, leading to polymorphic transformations, leads to a change in the rate of decrease in thermophysical parameters associated with phase changes (polymorphic transformations of the $m - ZrO_2 \rightarrow c - ZrO_2$ type). In the case of a change in the type of ions during irradiation (during the transition from Kr^{15+} ions to Xe^{23+} ions), an increase in the decrease in thermophysical parameters is observed during high-dose irradiation, which in turn is due to the effects of more pronounced structural deformations due to an increase in ionization losses in the material.

Key words: thermal conductivity, radiation damage, dispersed nuclear fuel, alternative energy sources, nuclear power, structural disorder.

Введение

Интерес к изучению теплофизических параметров оксидных керамик, рассматривающихся в качестве кандидатных материалов при разработке инертных матриц дисперсного ядерного топлива, обусловлен в первую очередь необходимостью контроля изменений механизмов теплопереноса и теплообмена, связанных с внешними воздействиями, включая радиационное воздействие [1,2]. При этом, в отличие от классических конструкционных материалов, в частности, сталей и сплавов, обладающих

достаточно высокими показателями теплофизических параметров, для оксидных тугоплавких керамик данные параметры на несколько порядков ниже, что в свою очередь накладывает определенные ограничения на повсеместное использование данных керамик, а также требует детального изучения влияния внешних факторов на их изменение [3,4]. При начальных низких значениях теплопроводности, любое уменьшение, связанное с возникновением структурных искажений или деформационных напряжений, может негативно сказаться на скорости фоновой передачи тепла, за счет возникновения дополнительных рассеивающих

центров, что в свою очередь приведет к снижению общей теплопроводности керамики [5]. В этом случае, уменьшение скорости теплопередачи может привести к возникновению локальных областей перегрева, которые в совокупности с эффектами радиационных повреждений могут спровоцировать ускорение процессов деструкции поврежденных слоев, следствием чему может быть охрупчивание, снижение прочностных параметров, возникновение микротрещин и т.д. Также в силу диэлектрической природы большинства тугоплавких оксидных керамик, рассматриваемых в качестве перспективных материалов для инертных матриц дисперсного ядерного топлива, ионизационные потери налетающих осколков деления способны привести к инициализации процессов анизотропного изменения электронной плотности, изменение которой в совокупности с атермическими эффектами, вызванными ионизацией может способствовать ускорению деструктивного разрушения поврежденного слоя в керамиках [6,7].

Среди многообразия оксидных керамик можно выделить три типа: оксид магния (MgO), оксид вольфрама (WO_3), оксид циркония (ZrO_2), обладающих наиболее большими перспективами при использовании их в качестве материалов инертных матриц дисперсного ядерного топлива [8-10]. Выбор данных типов керамик в качестве материалов инертных матриц обусловлен в первую очередь их высокими показателями температуры плавления (для MgO температура плавления ($T_{melting}$) составляет порядка $2800\text{ }^\circ\text{C}$, для ZrO_2 $T_{melting} \sim 2700\text{ }^\circ\text{C}$, для WO_3 $T_{melting} \sim 1470\text{ }^\circ\text{C}$), что позволяет существенно повысить температуру активной зоны без риска термического расширения инертных матриц и их последующей деструкции. При этом среди трех рассматриваемых типов керамик оксид магния обладает наибольшими показателями теплопроводности (порядка $25 - 30\text{ W/m}\cdot\text{K}$), в то время как для ZrO_2 и WO_3 данная величина составляет не более $1.5 - 2.5\text{ W/m}\cdot\text{K}$, что на порядок ниже. Также выбор данных керамик, помимо их теплофизических параметров, обусловлен их высокими показателями устойчивости прочностных характеристик, что делает их одними из перспективных материалов в области создания огнеупорных материалов, а также в качестве конструкционным материалов, эксплуатирующихся в условиях повышенных механических нагрузок. Также, согласно ряду исследований, данные материалы обладают достаточно высокими показателями устойчивости к радиационному воздействию,

однако в случае ZrO_2 керамик облучение тяжелыми ионами может привести к инициализации процессов полиморфных трансформаций, которые в свою очередь оказывают влияние на снижение степени радиационных повреждений и деградации при увеличении флюенса облучения [11-14]. При этом не смотря на достаточно большое внимание различных научных групп к исследованию данных типов материалов, в большинстве случаев изучению теплофизических параметров уделяется мало внимания, несмотря на то, что данные параметры являются одними из ключевых в определении типа материалов для инертных матриц.

Целью данного исследования является изучение влияния накопления радиационных повреждений на изменение теплофизических параметров в поврежденном слое оксидных тугоплавких керамик на основе MgO , WO_3 , ZrO_2 , рассматриваемых в качестве перспективных материалов для создания инертных матриц дисперсного ядерного топлива. При этом выбор ионов Kr^{15+} и Xe^{23+} для облучения обусловлен возможностями моделирования процессов радиационных повреждений, сравнимых в воздействии продуктов деления ядерного топлива, что в свою очередь позволит установить не только механизмы структурных изменений, вызванных облучением, но и установить наиболее перспективные керамики, обладающие наибольшей устойчивостью к радиационно-индуцированному снижению теплофизических параметров, изменение которых играет весьма важную роль в определении условий эксплуатации керамик в качестве инертных матриц дисперсного ядерного топлива. В данном случае, снижение теплопроводности керамик при накоплении в них радиационных повреждений в области соприкосновения приповерхностного слоя изолирующей инертной матрицы с делящимся ядерным топливом может привести не только к деструктивному изменению материала, но и возникновению эффекта локального теплового перегрева поврежденного материала, за счет увеличения тепловых потерь в поврежденном слое. Подобные эффекты в случае их возникновения в совокупности с деструктивным изменением приповерхностного слоя, связанного с разупрочнением (снижением прочностных параметров) может привести к дестабилизации ядерного топлива за счет перегрева, что в последствие может инициировать неконтролируемые процессы деления.

Материалы и методы исследований

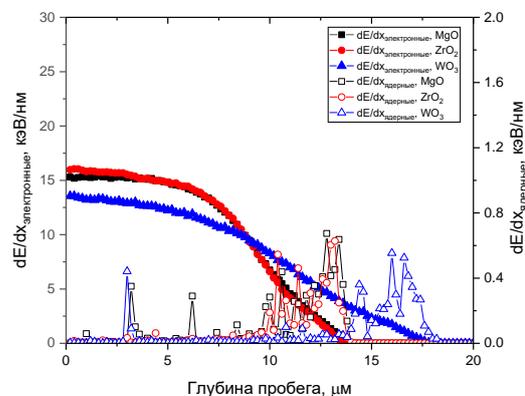
В качестве объектов исследования были выбраны три типа наноструктурированных керамик оксидов магния (MgO), висмута (WO₃) и циркония (ZrO₂), полученные методом механохимического синтеза с целью получения зерен нанометровых размеров (порядка 150 – 200 нм). После механохимического синтеза полученные образцы были подвергнуты термическому отжигу при температуре 1000°C в течение 10 часов с целью снятия механических деформационных напряжений, вызванных механическим помолом а планетарной мельнице.

Для проведения экспериментов по облучению керамик, а также последующей оценке изменений теплофизических параметров образцы керамик были запрессованы в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 20 мкм, после чего образцы подвергались полировке и шлифовке с целью получения керамик с достаточно гладкой поверхностью.

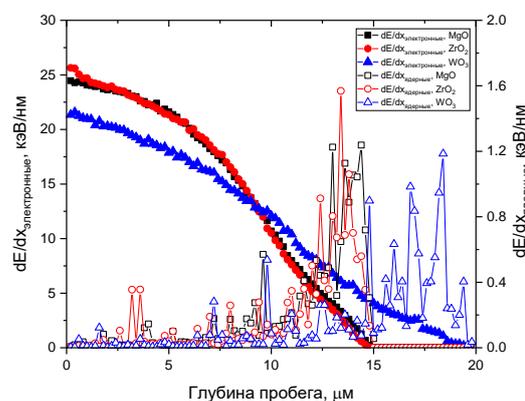
Оценка фазового состава синтезированных наноструктурированных керамик была проведена с применением метода рентгенофазового анализа, реализованного с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance ECO (Bruker, Germany). В ходе проведенных измерений исследуемых образцов керамик оксида магния и висмута было установлено отсутствие каких – либо полиморфных трансформаций или изменений фазового состава в образцах, инициализация которых возможна при накоплении последствий от атермических эффектов, связанных с облучением образцов. В случае образцов ZrO₂ было установлено, что облучение тяжелыми ионами с флюенсами выше 10¹³ ион/см² приводит к возникновению полиморфных трансформаций типа m – ZrO₂ → c – ZrO₂, происходящих при флюенсах облучения 10¹³ -10¹⁴ ион/см², появление которых имеет хорошо объяснение в ряде работ [12,13], а сами данные полиморфные трансформации обусловлены деформационно-индуцированными процессами, вызванными облучением.

Облучение образцов было выполнено на ускорителе ДЦ-60 в Астанинском филиале Института ядерной физики (ИЯФ, Астана, Казахстан). В качестве ионов были выбраны ионы Kr¹⁵⁺ с энергией 150 МэВ и ионы Xe²³⁺ с энергией 230 МэВ и флюенсами облучения 10¹⁰ - 10¹⁶ ион/см². На рисунке 1 представлены расчетные данные величин ионизационных потерь налетающих ионов Kr¹⁵⁺ и Xe²³⁺, выполненные с применением программного кода SRIM Pro 2013 [15]. Согласно представленным расчетам видно,

что максимальная длина пробега ионов, и как следствие толщина поврежденного слоя составляет порядка 12-15 мкм при облучении ионами Kr¹⁵⁺ и 15 – 17 мкм при облучении ионами Xe²³⁺.



а) при облучении тяжелыми ионами Kr¹⁵⁺



б) при облучении тяжелыми ионами Xe²³⁺

Рисунок 1 – Результаты моделирования ионизационных потерь налетающих ионов в керамиках, выполненных в программном коде SRIM Pro 2013

Различие в длинах пробега ионов при облучении керамик обусловлены начальной энергией ионов, увеличение которой приводит не только к возрастанию величин ионизационных потерь, но и в первую очередь увеличению глубины проникновения ионов в материал приповерхностного слоя. При этом следует отметить, что для WO₃ керамик глубина проникновения ионов максимальна, что обусловлено структурными особенностями данного типа керамик. Оценка величин ионизационных потерь при взаимодействии ионов с электронными оболочками (dE/dx_{electron}) и ядрами (dE/dx_{nuclear}) показала, что в случае облучения ионами Kr¹⁵⁺ данные величины составляют порядка 13-15 кэВ/нм и 0.4-0.7 кэВ/нм

соответственно, а для ионов Xe^{23+} величины dE/dx_{electron} и dE/dx_{nuclear} составляют порядка 20 – 25 кэВ/нм и 0.6 – 1.2 кэВ/нм (в максимуме). Из чего следует, что наибольший вклад в изменение свойств керамик оказывают взаимодействия налетающих ионов с электронными оболочками, что в свою очередь приводит к возникновению эффектов ионизации, а также возникновению анизотропного изменения электронной плотности вдоль траектории движения ионов в поврежденном слое.

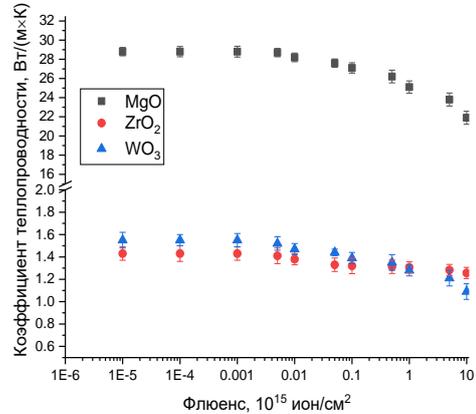
Измерение теплофизических параметров были проведены путем измерения предельного теплового потока с использованием прибора КИТ – 800 (Теплофон, Россия). В основе данного метода лежит измерение изменений значений теплопроводности материала с обеих сторон образца при помощи термопар, позволяющих оценить механизмы теплопередачи, и как следствие определить кинетику изменения теплофизических параметров исследуемых керамик подверженных облучению. При этом полученные зависимости изменения коэффициента теплопроводности были сравнены с результатами накопления дефектной фракции в образцах керамик при их облучении в случае увеличения флюенса облучения.

Результаты и обсуждение

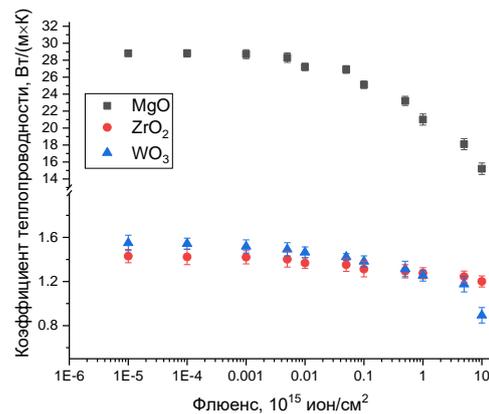
На рисунке 2а представлены результаты исследований изменения величин теплофизических параметров оксидных керамик в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами Kr^{15+} отражающие дозовые зависимости изменения теплофизических параметров керамик, подвергнутых облучению. Общий вид представленных зависимостей характеризует изменение коэффициента теплопроводности керамик при увеличении флюенса облучения, которое связано с эффектами накопления структурных изменений, вызванных облучением.

Как видно из представленных данных изменения теплопроводности, основные изменения имеют ряд характерных участков, связанных с накоплением радиационно-радиационных повреждений, вызванных облучением тяжелыми ионами. Общий вид представленных данных изменения коэффициента теплопроводности свидетельствует о том, что основной вклад в изменение теплопроводящих свойств керамик оказывают структурные изменения, вызванные накоплением радиационных повреждений в случае доминирования эффекта перекрытия дефектных областей. При этом, как известно, на

снижение теплопроводности при накоплении радиационных повреждений могут оказывать влияние такие процессы как образование точечных дефектов, аморфизация или гавое распухание [16,17].



а) при облучении тяжелыми ионами Kr^{15+}



б) при облучении тяжелыми ионами Xe^{23+}

Рисунок 2 – Результаты оценки изменения величины коэффициента теплопроводности исследуемых оксидных керамик в зависимости от флюенса облучения

В случае радиационных повреждений, связанных с образованием точечных дефектов таких как вакансии, междоузельные атомы, дислокации, данные дефекты являются препятствием для передачи фононов – квазичастиц, являющихся основными носителями тепла в твердых веществах. При этом первый этап изменений теплофизических параметров характерен для флюенсов облучения $10^{10} - 10^{12}$ ион/см² и характеризуется отсутствием изменений коэффициента теплопроводности. Отсутствие изменений теплофизических свойств керамик при данных условиях облучения свидетельствует о высокой устойчивости к деструктивному изменению структурных

характеристик в результате накопления радиационных повреждений в приповерхностном слое керамик. При этом стоит отметить, что с учетом расчетных данных размеров диаметров структурно-измененных областей, возникающих вдоль траектории движения ионов в материале, а также их взаимодействии с кристаллической структурой, для флюенсов облучения $10^{10} - 10^{12}$ ион/см², данные области имеют изолированный характер [18,19]. Таким образом, отсутствие эффекта перекрытия дефектных областей приводит к отсутствию влияния радиационных повреждений и изолированных структурно-измененных областей на снижение теплопроводящих свойств. Из чего следует сделать вывод о том, что радиационно-индуцированные повреждения, вызванные ионизационными потерями и связанными с изменением электронной плотности в поврежденном слое, в случае малых флюенсов облучения не оказывают большого влияния на изменение теплофизических свойств. В этом случае следует отметить, что изменение электронной плотности в случае изолированности структурно – измененных областей, возникающих вдоль траектории движения ионов в материале, не оказывают влияние на механизмы фононного теплопереноса в керамиках.

При малых флюенсах облучения $10^{10} - 10^{12}$ ион/см², в силу изолированности структурно-измененных областей, возникающих вдоль траектории движения заряженных частиц в материале, размер которых составляет порядка 3 – 5 нм, время жизни образующихся дефектов составляет менее $10^{-13} - 10^{-11}$ с, причем большая часть образующихся точечных и вакансионных дефектов аннигилирует в результате релаксационных процессов при взаимодействии друг с другом или с дефектами кристаллической структуры. В результате чего структурные изменения, возникающие в данных областях при малых флюенсах, представляют собой малые деформированные включения, не оказывающие существенное влияние на массивный материал при процессах теплообмена.

Как видно из представленных данных, основные изменения коэффициента теплопроводности наблюдаются при достижении величины флюенса 10^{13} ион/см² и выше, а наблюдаемые изменения теплопроводности связаны с ее уменьшением, что как следствие, обусловлено ухудшением процессов теплопереноса в поврежденном слое. В этом случае ухудшение теплопроводящих свойств может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, при увеличении флюенса

облучения до 10^{13} ион/см² и выше, наблюдается образование эффекта перекрытия изолированных структурно-измененных областей (радиус которых составляет 3 – 5 нм), что приводит к образованию не только точечных дефектов, и и комплексных дефектов, способных оказать существенно влияние на изменение устойчивости керамик к накоплению радиационных повреждений. В этом случае накопление точечных дефектов, вакансий или интерстициальных дефектов в структуре поврежденного слоя может привести к нарушению периодичности кристаллической решетки, а также возникновению деформационных включений, снижающих скорость теплообмена. Во-вторых, в случае высокодозного облучения, накопление радиационных повреждений и структурно-измененных областей может привести к формированию в структуре областей разупорядочения или аморфноподобных включений, а высокая концентрация вакансионных дефектов может привести к отклонению от стехиометрии, связанной с перераспределением элементов и изменением электронной плотности [20,21]. В-третьих, при высокодозном облучении накопление остаточных механических напряжений в поврежденном слое может привести к возникновению эффектов микроструктурных эффектов, связанных с процессами рекристаллизации, дроблении зерен, а также изменением их ориентации, что в свою очередь приводит к увеличению количества межзеренных границ, создающих дополнительное сопротивление фононному механизму передачи тепла [22]. В этом случае большая концентрация деформированно-искаженных включений в составе поврежденного слоя создает препятствия, приводящие к увеличению рассеяния фононов при теплопереносе, тем самым увеличивая тепловые потери в материале. Созданные степени свободы при рассеянии фононов на деформированно-искаженных включениях, а также образование фононных локальных мод в случае локализации фононов при взаимодействии с дефектами, приводит к потере эффективности теплообмена, что в свою очередь может привести к образованию в структуре поврежденного слоя областей перегрева. В свою очередь, образование локальных мод, а также изменение спектра фононов может привести к снижению групповой скорости передачи тепла за счет увеличения среднего свободного пробега фононов в поврежденном материале, что увеличивает тепловые потери, а также уменьшает

теплопроводность. При этом анализируя представленные данные на рисунке 2а можно сделать вывод о том, что наиболее подверженным к снижению теплопроводности являются керамики MgO и WO₃, для которых снижение коэффициента теплопроводности при флюенсах выше 10¹³ ион/см² составляет более 25-30 % при максимальном флюенсе облучения, в то время как для образцов ZrO₂ керамик максимальное снижение коэффициента теплопроводности составляет не более 12 % (см. данные на рис. 3).

В случае облучения тяжелыми ионами, как известно, одну из важных ролей играют величины ионизационных потерь налетающих ионов при взаимодействии с электронной и ядерной структурой облучаемых материалов, от которых напрямую зависит степень повреждаемости структуры материала. При увеличении энергии ионов, величины ионизационных потерь возрастают, что приводит к тому, что концентрация дефектов в поврежденном слое становится значительно больше. Результатом таких воздействий является более выраженные изменения прочностных и теплофизических параметров керамик, подверженных облучению, а также проявления снижения характеристик при меньших флюенсах облучения, которое обусловлено в первую очередь, размерами поврежденных областей, а также их перекрытием. На рисунке 2б представлены результаты изменения теплопроводящих свойств исследуемых керамик в зависимости от флюенса облучения тяжелыми ионами Xe²³⁺ с энергией 230 МэВ.

Общий вид представленной зависимости имеет аналогичный тренд снижения теплофизических параметров, что и в случае облучения ионами Kr¹⁵⁺ с энергией 150 МэВ, однако более выраженные изменения проявляются при больших флюенсах облучения (выше 10¹⁴ ион/см²), что свидетельствует о больших изменениях теплофизических параметров керамик. Также для всех трех типов керамик, начало изменений теплофизических параметров наблюдается при флюенсах 10¹² ион/см², в то время как для образцов облученных ионами Kr¹⁵⁺ подобные изменения наблюдались при флюенсах 5×10¹² ион/см² и выше. Такое различие в изменениях может быть объяснено эффектами более выраженных структурных искажений, вызванных облучением ионами Xe²³⁺, а также размерами поврежденных областей (диаметрами, так называемых латентных треков), возникающих вдоль траектории движения ионов в материале [23,24]. При этом следует отметить, что в случае облучения тяжелыми ионами наибольший вклад в

структурные искажения вносят электронные ионизационные потери налетающих ионов при взаимодействии с электронными оболочками структуры керамик, что приводит к возникновению анизотропных искажений в электронной плотности, которое в случае диэлектрических керамик наиболее проявлено при высокодозном облучении. Следует отметить, также что при облучении ионами Xe²³⁺, также как и в случае облучения ионами Kr¹⁵⁺, наибольшие изменения теплофизических параметров наблюдаются для WO₃ керамик, ухудшение которых составляет более 40 %, в то время как для облучения ионами Kr¹⁵⁺ подобное изменение составляло не более 30 %. Такое различие в деградации теплофизических параметров обусловлено в первую очередь более выраженной деструкцией поврежденного слоя керамик при облучении тяжелыми ионами Xe²³⁺, а также возникновением аморфных включений при высокодозном облучении тяжелыми ионами.

На рисунке 3 представлены результаты сравнительного анализа максимальной величины снижения теплофизических параметров керамик при максимальном флюенсе облучения ионами Kr¹⁵⁺ и Xe²³⁺. Результаты сравнительного анализа свидетельствуют об ухудшении теплофизических параметров исследуемых керамик, при этом характер данных изменений имеет явные различия в зависимости от типа исследуемых оксидных керамик.

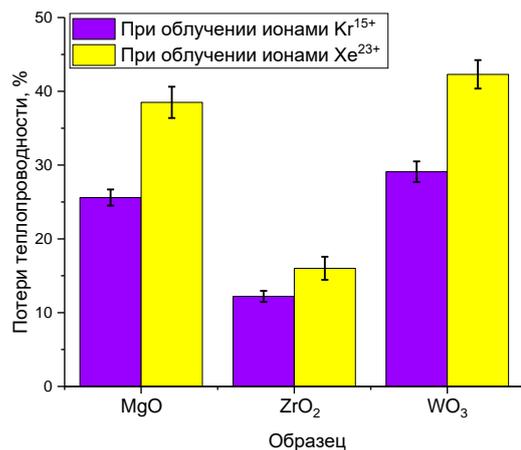


Рисунок 3 – Результаты потерь теплопроводности оксидных керамик при максимальном флюенсе облучения 10¹⁶ ион/см²

Как видно из представленных данных изменений, максимальное снижение теплопроводности (т.е. возникновение тепловых потерь в результате накопления радиационных повреждений) наблюдается для WO₃ керамик, для которых облучение тяжелыми ионами Kr¹⁵⁺ и

Xe^{23+} с максимальным флюенсом облучения приводят к снижению теплопроводности более чем на 30–40 %. Чуть менее выраженные изменения теплопроводности при максимальном флюенсе облучения тяжелыми ионами Xe^{23+} наблюдаются для MgO керамик, изменение которых составляет порядка 24–25% и 37–38 % при облучении ионами Kr^{15+} и Xe^{23+} соответственно. Самыми устойчивыми керамиками к снижению теплопроводности при облучении тяжелыми ионами Xe^{23+} являются ZrO_2 керамики, снижение теплопроводности для которых составило не более 15 % от начального значения. При этом данные изменения теплопроводящих характеристик при облучении тяжелыми ионами Xe^{23+} имеют хорошее согласие с данными изменениями теплопроводности образцов облученных тяжелыми ионами Kr^{15+} , однако изменения при облучении ионами Xe^{23+} приблизительно на 5–10 % выше, что может быть объяснено следующими факторами.

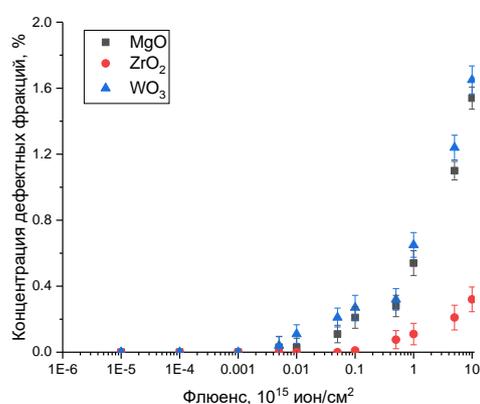
Во-первых, при облучении тяжелыми ионами Xe^{23+} размеры поврежденных областей (структурно-измененных), возникающих вдоль траектории движения ионов в материале несколько больше (по расчетным данным примерно на 20–30 %), чем при облучении тяжелыми ионами Kr^{15+} , что приводит к тому, что плотность дефектных включений, возникающих при высокодозном облучении выше в образцах облученных тяжелыми ионами Xe^{23+} . Об этом также свидетельствует то, что изменения теплопроводности исследуемых керамик при облучении тяжелыми ионами Xe^{23+} проявляются при меньших флюенсах, чем в случае облучения тяжелыми ионами Kr^{15+} .

Во-вторых, более выраженные изменения теплофизических характеристик для облученных образцов керамик при облучении тяжелыми ионами Xe^{23+} свидетельствует о том, что в приповерхностном слое концентрация дефектов значительно выше, что создает дополнительные препятствия при фоновой передаче тепла, за счет увеличения количества рассеивающих центров в виде дефектных или аморфных включений, концентрация которых максимальна при высокодозном облучении.

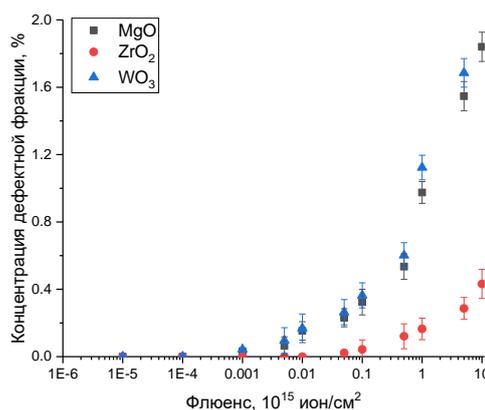
В-третьих, высокая устойчивость ZrO_2 керамик к снижению теплофизических параметров обусловлена процессами полиморфных трансформаций, которые наблюдаются для данного типа керамик при высокодозном облучении тяжелыми ионами (с энергией выше 100 МэВ), инициализация которых приводит к изменению плотности керамик, и как следствие, снижению скорости

накопления структурных повреждений в приповерхностном слое.

Изменение теплопроводности керамик при увеличении флюенса облучения обусловлено в первую очередь формированием дефектной фракции в поврежденном слое и последующем ее накоплении, что приводит к созданию дополнительных препятствий фоновому механизму передачи тепла. В свою очередь высокая устойчивость керамик на основе диоксида циркония к процессам накопления радиационных повреждений обуславливает меньшие тепловые потери и малое ухудшение теплопроводности. На рисунке 4 представлены результаты оценки изменения концентрации дефектной фракции в образцах керамик в зависимости от флюенса облучения и типа ионов.



а) при облучении тяжелыми ионами Kr^{15+}



б) при облучении тяжелыми ионами Xe^{23+}

Рисунок 4 – Результаты оценки концентрации дефектной фракции в составе поврежденного слоя керамик в зависимости от флюенса облучения (пунктирными линиями выделена область, согласно теоретическим расчетам, которая характерна для формирования перекрытия траекторий ионов в материале в случае облучения тяжелыми ионами)

Оценка концентрации дефектной фракции была произведена путем измерений изменения параметров кристаллической решетки, а также ее объема в результате облучения. Следует отметить, что характер изменений концентрации дефектной фракции в зависимости от флюенса облучения для обоих типов ионов имеет одинаковый тренд изменений, имеющий явно выраженный эффект накопления при флюенсах выше 10^{13} ион/см². При этом характер изменений концентрационных зависимостей от флюенса облучения для обоих типов ионов имеет одинаковый тренд, различающийся только изменением величин концентрации при изменении типа ионов (при облучении ионами Хе²³⁺ изменение концентрации дефектной фракции более выражены).

Как видно из представленных данных, в случае облучения флюенсами $10^{10} - 10^{12}$ ион/см², изменений параметров кристаллической структуры, и как следствие накопления дефектной фракции в поврежденном слое не наблюдается. Отсутствие изменений может быть объяснено следующими факторами. Во-первых, при малых флюенсах облучения, структурно-измененные области, возникающие вдоль траектории движения ионов в поврежденном слое остаются изолированными друг от друга, что приводит к тому, что большая часть дефектов образующихся в результате взаимодействия может аннигилировать за весьма короткие промежутки времени. В этом случае, согласно теоретическим оценкам, размеры данных областей составляют не более 5–10 нм в диаметре, основные структурные изменения связаны с деформационными искажениями, возникающими в данных локально – изолированных областях, а в виду их малых размеров и высокой устойчивости керамик, концентрация данных включений не оказывает существенных изменений на свойства керамик. При этом, в силу того, что доминирующую роль в процессах взаимодействия играют процессы взаимодействия налетающих ионов с электронными оболочками, в данных областях формируются изолированные области с измененной плотностью распределения электронов, которые в большинстве своем имеют необратимый характер в силу диэлектрической природы керамик. В данном случае малый вклад от ядерных потерь, приводящий к атомным смещениям в случае изолированности поврежденных областей не способен оказать существенное влияние на структурные изменения в силу малого поврежденного объема относительно общего объема керамик.

Во-вторых, структурные изменения в данных локально – изолированных областях, в основном связаны с эффектами ионизации, обусловленными большими ионизационными потерями налетающих ионов вдоль траектории движения, а также доминированием на большей части длины пробега ионов электронных взаимодействий, что приводит к возникновению анизотропии распределения заряда не только вдоль траектории движения ионов по глубине, но и в радиальном направлении от центра траектории. При этом, согласно ряду работ [25,26], данная зарядовая анизотропия может иметь гораздо большие размеры, чем оценочные величины диаметров структурно – измененных областей, связанных с деформационным искажением кристаллической структуры. Однако в случае малых флюенсов, даже с учетом различий в размерах областей зарядовой анизотропии и структурно-измененных деформированных областей, данные области остаются изолированными и не способными оказать существенного эффекта на изменение концентрации дефектной фракции.

В области флюенсов $10^{12} - 10^{13}$ ион/см² наблюдается формирование малой концентрации дефектной фракции, появление которой обусловлено во – первых, эффектом перекрытия локально – изолированных структурно – измененных дефектных областей, а во – вторых увеличением вклада ионизационных потерь в изменения распределения электронной плотности. При этом для различных типов керамик, изменение концентрации дефектной фракции в данном диапазоне флюенсов облучения различен. Так, наиболее выраженные изменения концентрации дефектной фракции в данном диапазоне наблюдаются для WO₃ керамик, в то время как для керамик ZrO₂ и MgO вклад дефектной фракции в составе керамик минимальный.

При увеличении флюенса облучения выше 10^{13} ион/см² наблюдается экспоненциальное увеличение концентрации дефектных включений, которое характерно для деформационных искажений, связанных с эффектом перекрытия структурно – измененных областей, возникающих вдоль траектории движения ионов в поврежденном слое. При этом в случае облучения тяжелыми ионами Хе²³⁺ данные изменения более выражены, чем в случае облучения ионами Кг¹⁵⁺, что может быть объяснено более выраженными структурными изменениями, связанными с разницей в величинах ионизационных потерь налетающих ионов (в случае ионов Хе²³⁺ величины

ионизационных потерь больше), и как следствие, увеличению размеров поврежденных областей вдоль траектории движения ионов. Одним из объяснений изменения теплофизических параметров керамик в результате накопления радиационных повреждений при высокодозном облучении может являться изменение не только концентрации дефектной фракции, но и степени структурного упорядочения, величина которой характеризует совершенство кристаллической структуры, а также накопление аморфных включений при высокодозном облучении. В этом случае увеличение концентрации дефектных включений в структуре поврежденного слоя, а также изменение их плотности приводит к формированию областей разупорядочения (аморфных включений). В случае дальнейшего увеличения флюенса, наблюдается увеличение концентрации аморфных включений в поврежденном слое, что связано с увеличением концентрации накопленных структурных искажений, а также эффектом глубокого перекрытия дефектных областей, характерного для высокодозного облучения.

Заключение

В заключении можно сделать ряд следующих выводов, подводящих итоги проведенных исследований. Во – первых, было установлено, что при малых флюенсах облучения (порядка 10^{10} – 10^{12} ион/см²) изменения теплопроводности не установлены, из чего следует, что

изолированность структурных изменений, возникающих вдоль траектории движения ионов в поврежденном слое не оказывают существенного влияния на ухудшение теплопередачи. Также на возникающие изменения электронной плотности при облучении при малых флюенсах не оказывают влияние на снижение теплопроводности. Основное влияние на снижение теплофизических параметров оказывает накопительный эффект структурных искажений и деформационных включений, возникающий в результате накопительного эффекта при увеличении флюенса облучения. При этом, начало снижения теплопроводности имеет явно выраженную зависимость от типа ионов при облучении (и как следствие, от энергии ионов), которое выражается в том, что в случае облучения ионами Xe^{23+} снижение теплопроводности начинается при флюенсах порядка 10^{12} ион/см², в то время как для образцов облученных ионами Kr^{15+} подобные изменения наблюдались при флюенсах 5×10^{12} ион/см².

Благодарность

Данная работа выполнена в рамках грантового финансирования АР13068156 «Изучение влияния радиационных повреждений на теплофизические свойства инертных матриц на основе оксидов для тепловыделяющих сборок» при поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования РК.

Литература

- 1 Sadiq Iqra, Syed Asim Ali, and Tokeer Ahmad Advanced Hybrid Ceramics for Nuclear and Hydrogen Energy Applications // Chemistry Selecto – 2023. – Vol.8 (27). – e202300837.
- 2 Castro Landy, et al. Thermal analysis of ceramic nuclear fuels for the HPLWR // Annals of Nuclear Energy. – 2019. – Vol.127. – P.227-236.
- 3 Lee William Edward, 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.
- 4 Lu Cihang, et al. Fully ceramic microencapsulated fuel in prismatic high temperature gas-cooled reactors: analysis of reactor performance and safety characteristics // Annals of Nuclear Energy. – 2018. – Vol.114. – P.277-287.
- 5 Peiman W., et al. Thermal aspects of conventional and alternative fuels. – Handbook of generation IV nuclear reactors. – Woodhead Publishing, 2016. – P.583-635.
- 6 Jiang Wen, Benjamin W. Spencer, and John E. Dolbow. Ceramic nuclear fuel fracture modeling with the extended finite element method // Engineering Fracture Mechanics. – 2020. – Vol.223. – Art.No 106713.
- 7 Lee Y. W., et al. Study on the mechanical properties and thermal conductivity of silicon carbide-, zirconia- and magnesia aluminate-based simulated inert matrix nuclear fuel materials after cyclic thermal shock // Journal of nuclear materials. – 2003. – Vol.319. – P.15-23.
- 8 Lee William E., et al. Nuclear applications for ultra-high temperature ceramics and MAX phases // Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications. – 2014. – P.391-415.
- 9 Zhang Yongfeng, and Xian-Ming Bai. Ceramic materials for nuclear energy applications // JOM. – 2019. – Vol.71 (12). – P.4806-4807.
- 10 Alat Ece, et al. Ceramic coating for corrosion (c3) resistance of nuclear fuel cladding // Surface and coatings technology. – 2015. – Vol.281. – P.133-143.

- 11 Middleburgh Simon C., William E. Lee, and Michael JD Rushton. *Ceramics in the nuclear fuel cycle. //Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage.* – Elsevier, 2020. – P.63-87.
- 12 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. – Art.No 106791.
- 13 Ghyngazov S.A., et al. Swift heavy ion induced phase transformations in partially stabilized ZrO₂ // *Radiation Physics and Chemistry.* – 2022. – Vol.192. – Art.No 109917.
- 14 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. – Art.No 111479.
- 15 Ziegler James F., Matthias D. Ziegler, and Jochen P. Biersack SRIM–The stopping and range of ions in matter // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2010. – Vol.268. – Iss.11-12. – P.1818-1823.
- 16 Snead L.L., Zinkle S.J., and White D.P. Thermal conductivity degradation of ceramic materials due to low temperature, low dose neutron irradiation // *Journal of nuclear materials.* – 2005. – Vol.340, Iss.2-3. – P.187-202.
- 17 Zhu Jiatong, et al. "Dual-phase rare-earth-zirconate high-entropy ceramics with glass-like thermal conductivity // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2021. – Vol.41, Iss.4. – P.2861-2869.
- 18 Van Vuuren Arno Janse, et al. Latent ion tracks in amorphous and radiation amorphized silicon nitride // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2020. – Vol.473. – P.16-23.
- 19 Kluth Patrick, et al. Measurement of latent tracks in amorphous SiO₂ using small angle X-ray scattering // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2008. – Vol.266, Iss. 12-13. – P.2994-2997.
- 20 Van Vuuren, A. Janse, et al. Latent tracks of swift Bi ions in Si₃N₄ // *Materials Research Express.* – 2020. – Vol.7. – Art.No 025512.
- 21 Vlasukova L., et al. Etching of latent tracks in amorphous SiO₂ and Si₃N₄: Simulation and experiment // *Vacuum.* – 2016. – Vol.129. – P.137-141.
- 22 Weber W.J. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* – 2000. – Vol.166. – P.98-106.
- 23 Zinkle S.J., Skuratov V.A., and 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, Iss.1-4. – P.758-766.
- 24 Rymzhanov R.A., et al. Recrystallization as the governing mechanism of ion track formation // *Scientific reports.* – 2019. – Vol.9, Iss.1. – P.3837.
- 25 Tuleushev A.Z., et al. Ion charge influence on the molecular structure of polyethylene terephthalate films after irradiation with swift heavy ions // *Crystals.* – 2020. – Vol.10, Iss.6 – P.479.
- 26 Tuleushev A.Z., et al. Enhancement of Luminescence of PET Films after Swift Heavy Ion Irradiation // *Polymers.* – 2003. – Vol.15, Iss.4. – P.910.

References

- 1 Sadiq, Iqra, Syed Asim Ali, and Tokeer Ahmad, *ChemistrySelect* 8, 27 e202300837 (2023).
- 2 Landy Castro, et al., *Annals of Nuclear Energy* 127, 227-236 (2019).
- 3 William Edward Lee, et al., *Journal of the American Ceramic Society* 96,7, 2005-2030 (2013).
- 4 Cihang Lu, et al., *Annals of Nuclear Energy* 114, 277-287 (2018).
- 5 W. Peiman, et al. Thermal aspects of conventional and alternative fuels, *Handbook of generation IV nuclear reactors*, (Woodhead Publishing, 2016), pp.583-635.
- 6 Wen Jiang, Benjamin W. Spencer, and John E. Dolbow, *Engineering Fracture Mechanics* 223, 106713 (2020).
- 7 Y.W. Lee, et al., *Journal of nuclear materials* 319, 15-23 (2003).
- 8 William E. Lee, et al., *Ultra-High Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications* 391-415 (2014).
- 9 Yongfeng Zhang, and Xian-Ming Bai, *JOM* 71 (12), 4806-4807 (2019).
- 10 Ece Alat, et al., *Surface and coatings technology* 281, 133-143 (2015).
- 11 Simon C. Middleburgh, William E. Lee, and Michael JD Rushton, *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage*, (Elsevier, 2020), pp. 63-87.
- 12 M. Alin, et al., *Solid State Sciences* 123, 106791 (2022).
- 13 S.A. Ghyngazov, et al., *Radiation Physics and Chemistry* 192, 109917 (2022).
- 14 I.A. Ivanov, et al., *Optical Materials* 120, 111479 (2021).
- 15 James F. Ziegler, Matthias D. Ziegler, and Jochen P. Biersack, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (11-12), 1818-1823 (2010).
- 16 L.L. Snead, S.J. Zinkle, and D.P. White, *Journal of nuclear materials* 340 (2-3), 187-202 (2005).
- 17 Jiatong Zhu, et al., *Journal of the European Ceramic Society* 41 (4), 2861-2869 (2021).

- 18 Arno Janse van Vuuren, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 473, 16-23 (2020).
- 19 Patrick Kluth, et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 266 (12-13), 2994-2997 (2008).
- 20 A. Janse van Vuuren, et al., Materials Research Express 7 (2) 025512 (2020).
- 21 L. Vlasukova, et al., Vacuum 129, 137-141 (2016).
- 22 W.J. Weber, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 166, 98-106 (2000).
- 23 S.J. Zinkle, V.A. Skuratov, and D.T. Hoelzer, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research section B: Beam Interactions with Materials and Atoms 191 (1-4), 758-766 (2002).
- 24 R.A. Rymzhanov, et al., Scientific reports 9 (1), 3837 (2019).
- 25 Adil Z. Tuleushev, et al., Crystals 10 (6), 479 (2020).
- 26 Adil Z. Tuleushev, et al., Polymers 15 (4), 910 (2023).

История статьи:

Поступила 11 марта 2024 г.
Принята 14 марта 2024 г.

Article history:

Received 11 March 2024
Accepted 14 March 2024

Информация об авторах:

1. **Даурен Кадыржанов** (автор корреспондент) – PhD, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва (Казахстан, г.Астана, email: kadyrzhano.v.d@gmail.com).

2. **Шолпан Гиниятова** – к.ф.-м.н., доцент, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва (Казахстан, г.Астана, email: giniyatova_shg@enu.kz).

3. **Максим Здоровец** – к.ф.-м.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва, Институт ядерной физики (Казахстан, г.Астана, email: mzdorovets@gmail.com).

4. **Дмитрий Шлимас** – PhD, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилёва (Казахстан, г.Астана, email: shlimas@mail.ru).

Information about authors:

1. **Dauren Kadyrzhano.v** (corresponding author) – PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University (Kazakhstan, Astana, email: kadyrzhano.v.d@gmail.com).

2. **Sholpan Giniyatova** – Cand. of Phys. and Math. Sc., Ass.Prof., L.N. Gumilyov Eurasian National University (Kazakhstan, Astana, email: giniyatova_shg@enu.kz).

3. **Maxim Zdorovets** – Cand. of Phys. and Math. Sc., Prof., L.N. Gumilyov Eurasian National University, Institute of Nuclear Physics (Kazakhstan, Astana, email: mzdorovets@gmail.com).

4. **Dmitrii Shlimas** – PhD, L.N. Gumilyov Eurasian National University (Kazakhstan, Astana, email: shlimas@mail.ru).