

УДК 539.216.2:620.198

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТИПА  $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow c\text{-ZrO}_2$  ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ**

**Сайлауханов Нуржан**

*nsailaukhanov@gmail.com*

Докторант 1-го курса специальности "Ядерная физика"

физико-технического факультета ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Гиниятова Ш.Г.

Для инертных матриц дисперсного ядерного топлива, в частности, керамик, выдвигаются следующие требования, которым они должны соответствовать [1-5]. Во-первых, материал инертной матрицы должен обладать высокими показателями механических свойств, таких как твердость, трещиностойкость, прочность. При этом, данные материалы должны выдерживать не только кратковременные воздействия, но и сохранять устойчивость в течение длительного времени эксплуатации и, как результат, выдерживать механическое воздействие давления газообразных продуктов деления, а также последствий трансмутационных воздействий. Во-вторых, материал должен быть стабильным к фазовым превращениям, способным происходить в результате длительного радиационного воздействия или температурного нагрева. Также

материал должен быть хорошо совместим с топливной композицией, теплоносителем и материалом оболочки. В-третьих, материал должен обладать высокими показателями теплопроводности и низких величин коэффициентов термического расширения, что должно обеспечивать хорошую передачу тепловой энергии от топлива в теплоноситель.

Одними из перспективных материалов – кандидатов для инертных матриц дисперсного ядерного топлива рассматриваются оксидные керамики типа  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  а также различные более сложные оксидные системы [6,7]. Интерес к ним обусловлен тем, что наиболее изученным ядерным топливом является оксидное топливо  $UO_2$ ,  $PuO_2$ , а также их физико-химическими, структурными и механическими свойствами и малыми сечениями захвата тепловых нейтронов. Среди многообразия оксидных керамик, большой интерес проявлен к диоксиду циркония ( $ZrO_2$ ), отличительными особенностями которого является высокая химическая стабильность, механические и прочностные свойства, а также высокая совместимость, как с теплоносителями, так и с материалами оболочек ТВЭЛов [8].

#### **Экспериментальная часть**

Синтез  $ZrO_2$ - $CeO_2$  керамик проводился с применением твердофазного механохимического синтеза с последующим термическим спеканием полученных смесей. В качестве исходных компонент для синтеза были выбраны порошки  $ZrO_2$  и  $CeO_2$  в равных мольных долях (0.5:0.5). Допирование проводилось путем добавления  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в концентрации 0.10, 0.15, 0.20 и 0.25 mol. Все используемые порошки были закуплены у компании Sigma Aldrich (USA), химическая чистота составляла 99.95 %. Термическое спекание проводилось в муфельной печи SNOL при температуре 1100°C в течение 5 часов, при скорости нагрева печи 20°C/мин, с последующим остыванием в течение 24 часов вместе с печью.

Определение фазового состава синтезированных керамик, а также структурных параметров для каждой фазы было осуществлено путем полнопрофильного анализа с применением метода Ритвельда рентгеновских дифрактограмм полученных с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance ECO (Bruker, Germany). Съемка рентгеновских дифрактограмм проводилась в геометрии Брегг-Брентано, в угловом диапазоне  $2\theta=20-90^\circ$ , с шагом  $0.03^\circ$ . Уточнение фаз проводилось в программном коде TOPAS, с использованием базы данных PDF-2(2016).

#### **Результаты и обсуждение**

На рисунке 1 представлены рентгеновские дифрактограммы, полученные для серии образцов с различной концентрацией допанта иттрия. Общим наблюдением для всех полученных дифрактограмм является то, что форма и интенсивность рефлексов, а также соотношение площадей рефлексов к площади фона, позволяет сделать заключение о высокой степени структурного упорядочения синтезированных керамик, полученных методом термического спекания. При этом основные изменения рентгеновских дифрактограмм в зависимости от концентрации допанта заключаются в смещении рефлексов относительно эталонных линий соответствующих фаз, определенных с применением метода полнопрофильного анализа. Такие изменения в силу эффекта замещения при увеличении концентрации опанта могут быть обусловлены как структурными искажениями, так и формированием фаз внедрения или замещения. Эти два фактора учитывались при анализе и определении фазового состава синтезированных керамик.

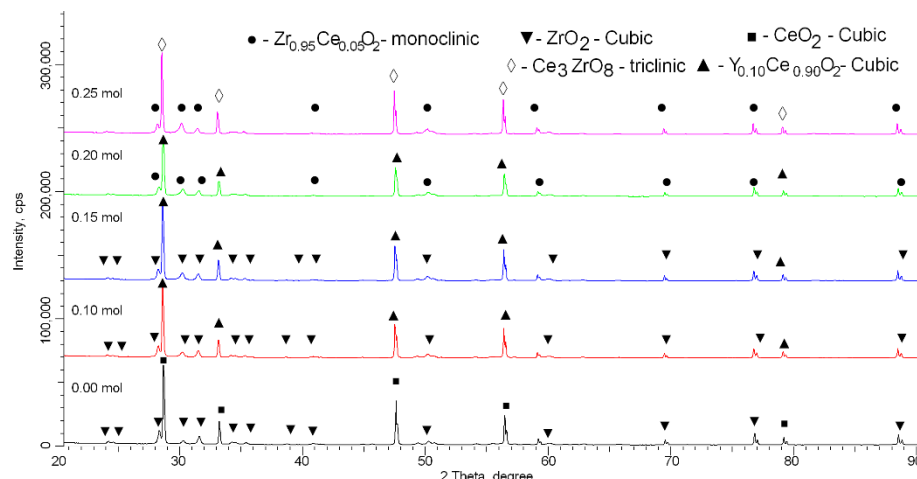


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов в зависимости от концентрации допанта

В исходном состоянии (без добавления допанта) керамики представляют собой смесь двух фаз:  $ZrO_2$  – monoclinic, P21a/(14) (PDF-00-065-0728) и  $CeO_2$  – Cubic, Fm-3m(225) (PDF-01-075-0174). Соотношение вкладов данных фаз составило  $ZrO_2:CeO_2 \rightarrow 49/51$ , что близко к равновесной стехиометрии состава. Смесь двух фаз характерна для формирования твердого раствора замещения.

Для образцов с концентрацией допанта 0.10 мол смещение основных рефлексов для ранее наблюдаемой фазы  $CeO_2$  (исходный образец) соответствовало положению рефлексов характерных для кубической фазы  $Y_{0.1}Ce_{0.9}O_2$  - Cubic, Fm-3m(225), что свидетельствует о том, что при добавлении допанта происходит формирование фазы частичного замещения атомами допанта иттрия атомов церия в узлах кристаллической решетки. При этом анализ изменений параметров кристаллической решетки для фазы  $ZrO_2$  свидетельствует о том, что их увеличение может быть также обусловлено частичным замещением атомами иттрия атомов циркония, но без формирования полновесной фазы замещения, как в случае фазы  $CeO_2$ . Данное предположение основано на разнице в атомных радиусах циркония (0.140-0.160 нм) и иттрия (0.180 нм). При этом анализ вкладов различных фаз свидетельствует о доминировании фазы  $Y_{0.1}Ce_{0.9}O_2$  в структуре керамик.

Аналогичная ситуация наблюдается для образцов с концентрацией допанта 0.15 мол, для которых основные структурные изменения связаны с изменением параметров кристаллической решетки, а также незначительным увеличением вклада фазы  $Y_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ .

Новый тип структурных и фазовых изменений наблюдался при увеличении концентрации допанта с 0.15 до 0.20, который связан с вытеснением фазы  $ZrO_2$  из состава керамик и образованием новой фазы замещения  $Zr_{0.95}Ce_{0.05}O_2$  - monoclinic, P21(a)/14. Формирование данной фазы может быть обусловлено процессами перекристаллизации, вызванных большим содержанием допанта, а также частичным замещением атомов циркония атомами церия, которые были вытеснены из фазы  $Y_{0.1}Ce_{0.9}O_2$  в результате замещения иттрием церия.

Дальнейшее увеличение концентрации допанта до 0.25 мол привело к формированию фазы  $Ce_3ZrO_8$  – triclinic P1(1), с параметрами, характерными для фазы замещения, увеличение которых может быть обусловлено частичным замещением атомов церия или циркония атомами иттрия.

### Заключение

Работа посвящена изучению структурных, прочностных и теплопроводящих свойств  $ZrO_2$ - $CeO_2$  керамик допированных иттрием, полученных методом механохимического твердофазного синтеза. В ходе анализа полученных рентгеновских дифрактограмм было установлено, что применяя данный метод синтеза при заданных условиях и определенных концентрациях допанта, можно получать керамики со сложным двухфазным составом по типу фаз замещения.

### Список литературы

- 1 Zhang S. et al. Study of phase transformation and surface microstructure of alumina ceramic under irradiation of intense pulsed ion beam //Vacuum. – 2021. – Vol. 187. – P. 110154.
- 2 Golosov O. A. et al. Corrosive and mechanical resistance of MgO ceramics under metallizing and mild chlorination of spent nuclear fuel in molten salts //Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, №. 3. – P. 3306-3311.
- 3 Akiyoshi M. et al. Thermal diffusivity of irradiated tungsten and tungsten-rhenium alloys //Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 543. – P. 152594.
- 4 Was G. S., Allen T. R. Corrosion in Advanced Nuclear Reactors //The Electrochemical Society Interface. – 2021. – Vol. 30, №. 2. – P. 57.
- 5 Thomas J. B. V. E., Anzieu P., Lenain R. Heavy water moderated nuclear reactors //Nuclear Reactor Systems. – EDP Sciences, 2021. – P. 61-92.
- 6 Lu G. H., Gao F. Preface to the special issue on advanced materials for nuclear energy applications //Tungsten. – 2021. – Vol. 3, №. 1. – P. 1-2.
- 7 Allen T. et al. Materials challenges for nuclear systems //Materials today. – 2010. – Vol. 13, №. 12. – P. 14-23.
- 8 Arostegui D. A., Holt M. Advanced nuclear reactors: technology overview and current issues //Congressional Research Service Report for Congress, Washington, DC, Report. – 2019. – №. R45706.