НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 2, с. 209–214

УДК 546.786

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТОЙКОСТИ К ТЕРМОУДАРУ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ КЕРАМИКИ YAG:Nd/SiC

© 2022 г. Л. С. Алексеева[1, *], А. В. Нохрин[1], К. О. Каразанов[1], А. И. Орлова[1], М. С. Болдин[1], Е. А. Ланцев[1], А. А. Мурашов[1], В. Н. Чувильдеев[1]

[1]Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Поступила в редакцию 09.09.2021 г.
После доработки 16.11.2021 г.
Принята к публикации 17.11.2021 г.

Исследована стойкость к термоударам мелкозернистых композиционных керамик на основе иттрий-алюминиевого граната $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ (YAG:Nd), упрочненных частицами (10–40 об. %) α-SiC, рассматриваемых в качестве перспективных материалов для инертных топливных матриц в ядерной энергетике. Керамики с добавкой 10, 20, 30% SiC обладают высокой стойкостью к термоударам за счет сформированных при спекании сжимающих внутренних полей напряжений. В композиционной керамике YAG:Nd/40% SiC наблюдается устойчивый рост трещин при увеличении температуры термоудара, обусловленный преимущественным распространением трещин вдоль границ между частицами карбида кремния, имеющих более низкую прочность по сравнению с границами YAG:Nd/YAG:Nd и YAG:Nd/SiC.

Ключевые слова: керамические композиты, гранат, внутренние напряжения, микротвердость, термоудар

DOI: 10.31857/S0002337X22020014

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из основных проблем ядерной энергетики является переработка накопленных запасов плутония и малоактивных актиноидов. Решением этой задачи является создание инертных топливных матриц (**ИТМ**) на основе кристаллических соединений, сходных с природными минералами, обладающих высокой термической, химической и радиационной стойкостью [1–5]. Структура иттрий-алюминиевого граната (YAG) способна вмещать малоактивные актиноиды в свою кристаллическую решетку благодаря широкому изоморфизму [6, 7], а керамика на его основе обладает высокой гидролитической и радиационной устойчивостью [6–10]. Это обуславливает интерес исследователей к возможностям применения YAG в качестве материала ИТМ.

Стойкость к тепловому удару (термоудару) является мерой способности керамических материалов выдерживать термические нагрузки и сопротивляться разрушению при резком изменении температуры [11, 12]. Для керамик сопротивление тепловому удару является одним из важных факторов, определяющих долговечность ИТМ. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется обеспечению стойкости керамик к термоударам для их эффективного применения при повышенных температурах [13, 14]. Отметим, что отсутствие возможности для релаксации возникающих при термоударе внутренних напряжений за счет пластической деформации, а также неблагоприятное сочетание низкой теплопроводности и высокого модуля Юнга делают термоудар наиболее опасным для керамик [15, 16].

По нашему мнению, одним из возможных путей повышения стойкости керамик к термоудару является формирование в них композиционной структуры и сжимающих внутренних полей напряжений. Добиться этого можно, вводя в состав керамики частиц с меньшим коэффициентом теплового расширения (**КТР**), чем у керамической матрицы. Очевидно, что в этом случае при охлаждении после спекания частицы второй фазы будут сжиматься меньше, чем керамическая матрица. Это приведет к формированию сжимающих полей внутренних напряжений вблизи частиц второй фазы. Возможность реализации на практике данного подхода была продемонстрирована нами с использованием керамик CeO_2–SiC [17] и YAG:Nd–SiC [18] с содержанием частиц α-SiC до 20%.

Таблица 1. Параметры спекания и механические свойства керамических образцов

SiC, %	v_h, °C/мин	P, МПа	t_s, °C	τ_s, мин	ρ, г/см^3	ρ/ρ_{th}, %	HV, ГПа	K_{Ic}, МПа м$^{1/2}$	$2\theta_{max}$, град	β, град
	параметры спекания				характеристики керамики					
0 [18]	100	80	1390	8	4.67	98.6	12.5	1.5	33.068	0.140
10			1320	0	4.53	99.1	15.7	2.2	33.230	0.142
20			1350		4.49	99.0	15.8	1.8	33.241	0.138
30			1390		4.35	99.0	15.9	1.8	33.222	0.147
40			1380		4.25	99.2	16.7	1.8	33.215	0.152

В настоящей работе объектами исследования выступают образцы композитной керамики на основе оксида $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ (YAG:Nd) и α-SiC. Отличие данного исследования от работы [18] состоит в расширении объемной доли вводимых частиц α-SiC до 40%, а также в акценте на изучении стойкости получаемых керамик к термоудару.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок граната состава YAG:Nd получали методом соосаждения. Водный раствор, содержащий $Y(NO_3)_3$, $Nd(NO_3)_3$ и $Al(NO_3)_3$, смешивали с 5%-ным раствором аммиака. Полученную смесь нагревали для дегидратации при 90°C. Сухой остаток выдерживали при 300, 500, 800 и 1000°C в течение 10 ч на каждой стадии, диспергируя после каждого этапа термостатирования. Полученную порошковую смесь YAG:Nd и частицы α-SiC размером 0.8–1 мкм смешивали друг с другом в планетарной мельнице Pulverisette 6 в течение 2 ч со скоростью 300 об./мин.

Керамику получали методом электроимпульсного (искрового) плазменного спекания (**ЭИПС**) [19] на установке Dr. Sinter model-625. Порошки помещали в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 12 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов электрического тока большой мощности (до 3 кА). Спекание проводили до окончания процесса усадки. Условия спекания (скорость нагрева v_h, величина приложенного одноосного давления P, температура спекания t_s и время изотермической выдержки τ_s при t_s) представлены в табл. 1. Охлаждение образцов проводилось вместе с установкой.

Фазовый состав порошков и керамик изучали методом рентгенофазового анализа (**РФА**) на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-6000. Плотность полученных образцов (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. При расчете относительной плотности (ρ/ρ_{th}) теоретическая плотность (ρ_{th}) граната YAG:Nd принималась равной 4.76 г/см^3, карбида кремния α-SiC – 3.21 г/см^3.

Микроструктуру образцов изучали с использованием растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) JEOL JSM-6495 с энергодисперсионным микроанализатором Oxford Instruments INCA 350. Микротвердость HV измерялась с использованием твердомера Duramin Struers-5. Минимальный коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) рассчитывался по методу Палмквиста по длине максимальной радиальной трещины.

Для изучения стойкости к термоудару на шлифованную поверхность образцов предварительно наносили трещину с помощью пирамиды Виккерса на твердомере HVS-1000 при нагрузке 5 Н. Образцы с трещиной нагревали в воздушной муфельной печи ЭКПС-10 в интервале температур от 200 до 800°C с шагом в 50–100°C, выдерживали в течение 20 мин на каждой стадии и охлаждали на воздухе. Максимальная температура испытаний на термоудар (800°C) была выбрана исходя из условий применения данной керамики в качестве топливных материалов, а также с учетом интенсивного окисления карбида кремния при более высоких температурах нагрева. Изменение длины трещины фиксировали с использованием металлографического микроскопа Leica DR IRM и с помощью программного комплекса GoodGrains.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные поликристаллические порошки YAG:Nd имеют бледно-фиолетовый цвет; средний размер частиц составляет 0.1–0.2 мкм. Субмикронные частицы YAG:Nd после перемешивания с частицами SiC образуют агломераты размером 30–50 мкм. Анализ результатов РФА показывает, что синтезированный порошок $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ (ICDD № 79-1891, пр. гр. *Ia3d*) является однофазным (дифрактограмма 0 на рис. 1).

Зависимости усадки (L) и скорости усадки (S) от температуры нагрева (t) порошков показывают, что интенсивная усадка начинается при 1000°C, практически полностью завершается при температуре

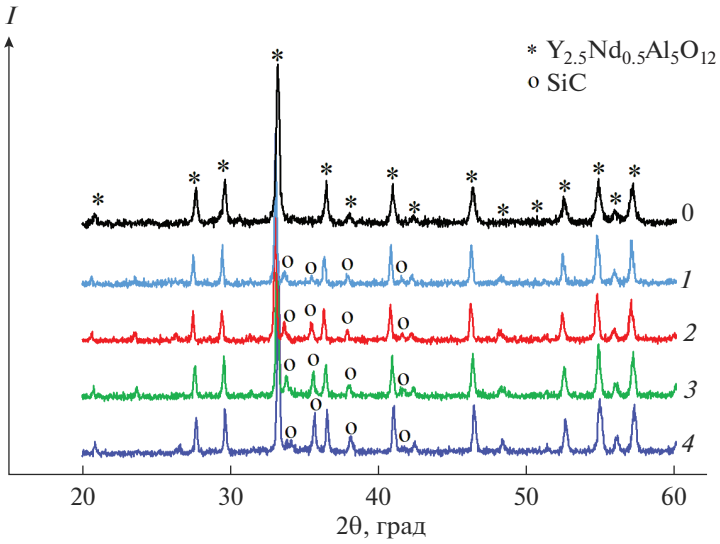

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков YAG:Nd (0) и керамических образцов с добавкой 10 (*1*), 20 (*2*), 30 (*3*) и 40% SiC (*4*).

1350°C и почти не зависит от содержания SiC (рис. 2а). Зависимости $S(t)$ имеют традиционный двухступенчатый характер (рис. 2б). Температура нагрева t_1, при которой наблюдаются максимальные значения скорости усадки S_{max}, для керамики YAG:Nd + 10% SiC составляет 1250–1280°C, а для образцов с 20, 30 и 40% SiC t_1 = 1280–1310°C. Максимальная скорость усадки в пределах точности измерения не зависит от содержания карбида кремния. Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение объемной доли частиц SiC не оказывает влияния на кинетику спекания керамики YAG:Nd/SiC.

Результаты РФА показывают, что полученные образцы являются двухфазными: на рентгенограммах присутствуют пики, соответствующие фазе граната (ICDD, № 79-1891, пр.гр. *Ia*3*d*) и гексагональной фазе α-SiC (ICDD, № 74-1302, пр. гр. *P*63*mc*) (рис. 1). Другие фазы на рентгенограммах отсутствуют.

Относительная плотность композитов YAG/SiC составила ~99% от теоретической (табл. 1). Заметного влияния объемной доли частиц SiC на плотность керамики не выявлено.

Представленные на рис. 3 результаты РЭМ показывают, что микроструктура спеченных образцов состоит из светло-серых зерен граната размером 1–3 мкм, образующих области размером до ~10 мкм. Между областями граната располагаются темные частицы карбида кремния размером ~0.5–1 мкм. В структуре спеченных композитов наблюдается остаточная нано- и микропористость. Средний размер пор не превышает 0.1 мкм. В качестве примера на рис. 3г единичные крупные поры указаны желтыми стрелочками, а их скопления выделены желтой пунктирной линией.

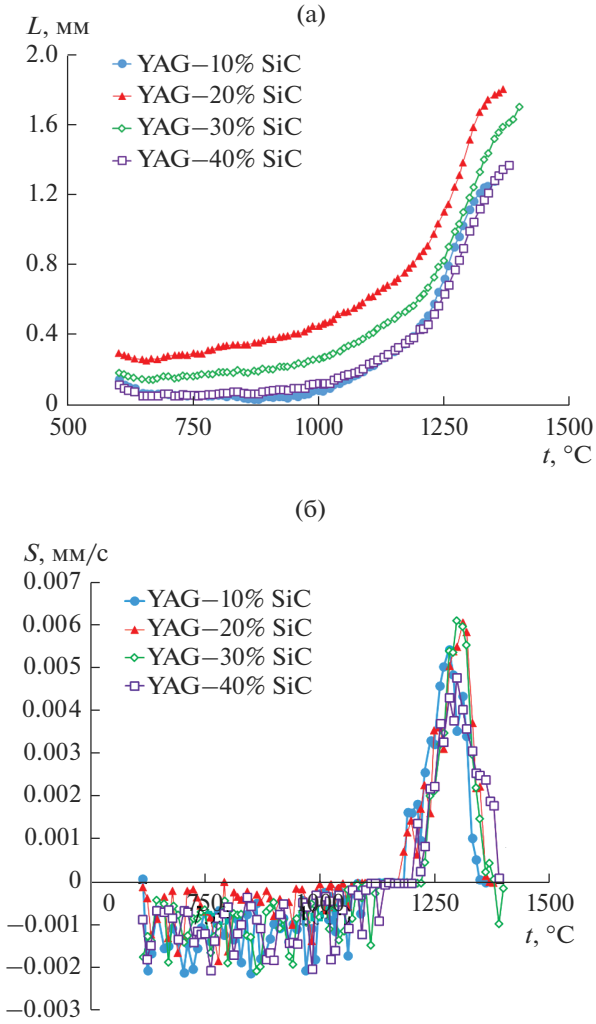

Рис. 2. Зависимости усадки (а) и скорости усадки (б) от температуры нагрева порошков YAG:Nd/SiC.

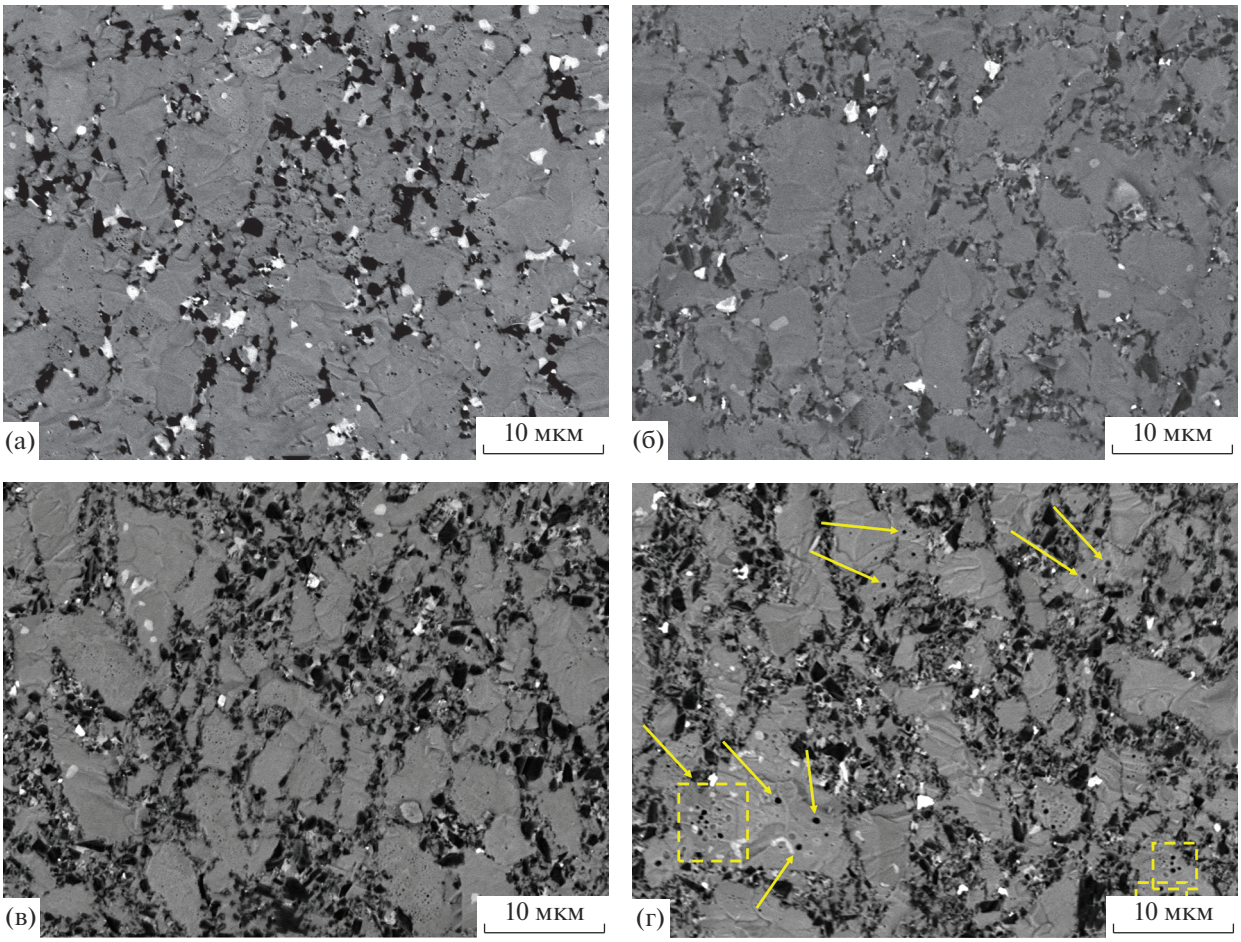

Рис. 3. РЭМ-изображения образцов с добавкой 10 (а), 20 (б), 30 (в) и 40% SiC (г).

Результаты механических испытаний, представленные в табл. 1, показывают, что введение частиц α-SiC в гранат приводит к повышению микротвердости *HV* и коэффициента трещиностойкости K_{Ic} по сравнению с чистым гранатом YAG:Nd, полученным в аналогичных условиях (*HV* = 12.5 ГПа, K_{Ic} = 1.5 МПа м$^{1/2}$ [18]).

По данным РФА, в спеченных образцах наблюдаются увеличение ширины максимума 420 на полувысоте (β) и его смещение ($2\theta_{max}$) в сторону больших углов (табл. 1). Это, в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга, свидетельствует об уменьшении межплоскостного расстояния и формировании сжимающих полей внутренних напряжений. Как видно из табл. 1, с увеличением содержания SiC происходит повышение сжимающих внутренних напряжений в керамике.

Причиной возникновения внутренних напряжений в композитах YAG/SiC является, очевидно, различие в КТР граната YAG ((7.8–8.2) × 10^{-6}°C^{-1}) и α-SiC (4.7 × 10^{-6}°C^{-1}). При охлаждении спеченной керамики YAG/SiC линейные размеры частиц α-SiC сокращаются в ~2 раза меньше, чем средний размер зерен граната, что приводит к формированию сжимающих полей внутренних напряжений вокруг частиц α-SiC.

Схема испытаний керамических образцов на термоудар представлена на рис. 4а, а зависимость максимальной длины трещины от температуры – на рис. 4б.

Образцы чистого граната YAG:Nd, имеющие низкие твердость и трещиностойкость, разрушились после второго цикла термоудара. Образцы YAG:Nd/SiC выдержали полный цикл испытаний (11 циклов нагрев–охлаждение) без разрушения. Исследования поверхности керамики показали, что в образцах YAG:Nd + 10(20, 30)% SiC с увеличением температуры нагрева (термоудара) средний размер трещин не изменился и составил l_{max} ~ ~ 52–54 мкм (рис. 4б). Начальный размер трещины в образце YAG:Nd + 40% SiC оказывается на 10% меньше (l_{max} ~ 39 мкм), чем в образцах с 10–30% SiC, но при увеличении температуры нагрева наблюдается рост трещины и после 11 циклов нагрева–охлаждения l_{max} достигает ~43–44 мкм (рис. 4б).

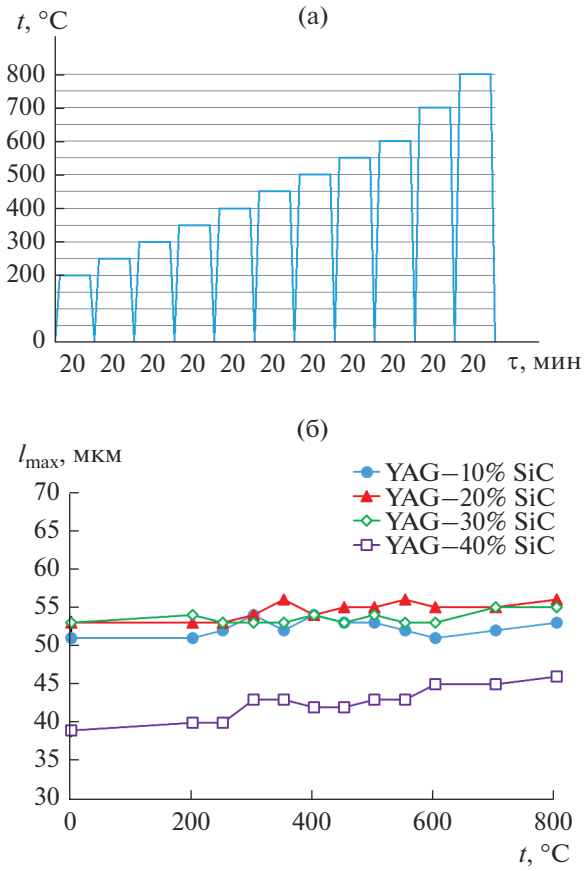

Рис. 4. Схема испытаний керамик на термоудар (а) и зависимость максимальной длины трещины l_{max} от температуры нагрева (б).

Рост трещины в керамике YAG:Nd + 40% SiC с повышенным уровнем сжимающих внутренних напряжений является неожиданным результатом. По нашему мнению, это связано с тем, что объемная доля частиц α-SiC в данной керамике уже достаточно велика для того, чтобы образовать непрерывную систему “границ” из карбида кремния вокруг крупных (~10 мкм) областей YAG:Nd (рис. 3г). Отметим, что карбид кремния методом ЭИПС спекается при существенно более высоких температурах: например, для β-SiC оптимальная температура ЭИПС составляет t_s = 2000°C [19]. Это означает, что после спекания керамики YAG:Nd–40% SiC при t_s = 1380°C прочность границ между частицами карбида кремния (SiC/SiC) оказывается меньше, чем прочность границ YAG:Nd/YAG:Nd и YAG:Nd/SiC. Это облегчает распространение трещин по границам SiC/SiC и, как следствие, снижает стойкость керамики к термоударам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокоскоростного (100°C/мин) ЭИПС получены керамические образцы на основе YAG:Nd, упрочненные частицами α-SiC. Образцы имеют высокую относительную плотность (~99%), твердость (15.8–16.8 ГПа) и удовлетворительную трещиностойкость (1.8–2.2 МПа м$^{1/2}$).

Образцы с добавкой 10, 20 и 30% частиц SiC обладают высокой стойкостью к термоударам, моделируемым путем циклического нагрева и охлаждения на воздухе. В керамике YAG:Nd–40% SiC наблюдается устойчивый рост трещин при увеличении температуры нагрева. Это обусловлено более низкой прочностью границ между частицами карбида кремния по сравнению с границами YAG:Nd/YAG:Nd и YAG:Nd/SiC.

Для дальнейшего обеспечения более высокой стойкости керамики YAG:Nd/SiC к термоударам необходимо добиться более равномерного распределения частиц карбида кремния в объеме керамики и, тем самым, минимизировать число “хрупких” границ SiC/SiC.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 21-13-00308.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* Ceramic Mineral Waste-Forms for Nuclear Waste Immobilization // Materials. 2019. V. 12. № 16. 2638.
2. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilisation. L.: Imperial College Press, 2010. 198 p.
3. *Chauvin N., Konings R.J., Matzke H.* Optimization of Inert Matrix Fuel Concepts for Americium Transmutation // J. Nucl. Mater. 1999. V. 274. P. 105–111.
4. *Neeft E.A.C., Konings R.J.M., Bakkera K. et al.* Neutron Irradiation of Pollycristalline Yttrium Aluminate Garnet, Magnesium Aluminate Spinel and α-Alumina // J. Nucl. Mater. 1999. V. 274. P. 78–83.
5. *Neeft E.A.C., Bakker K., Schram R.P.C. et al.* The EFTTRA-T3 Irradiation Experiment on Inert Matrix Fuels // J. Nucl. Mater. 2003. V. 320. P. 106–116.
6. *Лившиц Т.С.* Изоморфизм актиноидов и РЗЭ в синтетических ферритных гранатах // Геология рудных месторождений. 2010. Т. 52. № 1. С. 54–64.
7. *Potanina E., Golovkina L., Orlova A. et al.* Lanthanide (Nd, Gd) Compounds with Garnet and Monazite Structures. Powders Synthesis by “wet” Chemistry to Sintering Ceramics by Spark Plasma Sintering // J. Nucl. Mater. 2016. V. 473. P. 93–98.
8. *Томилин С.В., Лизин А.А., Лукиных А.Н., Лившиц Т.С.* Радиационная и химическая устойчивость алюмитриевого граната // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 2. С. 162–165.
9. *Лившиц Т.С.* Устойчивость искусственных ферритовых гранатов с актиноидами и лантаноидами в водных растворах // Геология рудных месторождений. 2008. Т. 50. № 6. С. 535–547.

10. *Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Болдин М.С. и др.* Гидролитическая устойчивость керамики на основе $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ со структурой граната в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2021. Т. 58. № 8. С. 918–922.

11. *Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R.* Introduction to Ceramics, 2nd ed. N.Y.: Wiley, 1976. P. 817–830.

12. *Tite M.S., Kilikoglou V., Vekinis G.* Strength, Toughness and Thermal Shock Resistance of Ancient Ceramics, and Their Influence of Technological Choice // Archaeometry. 2001. V. 43. P. 301–324.

13. *Schneider G.A.* Thermal Shock Criteria for Ceramics // Ceram. Int. 1991. V. 17. P. 325–333.

14. *Bao Y.W., Wang X.H., Zhang H.B. et al.* Thermal Shock Behavior of Ti_3AlC_2 between 200°C and 1300°C // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. P. 3367–3374.

15. *Gupta T.K.* Strength Degradation and Crack Propagation in Thermal Shocked Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. P. 249–253.

16. *Hasselman D.P.H.* Strength Behavior of Polycrystalline Alumina Subjected to Thermal Shock // J. Am. Ceram. Soc. 1970. V. 53. P. 490–495.

17. *Алексеева Л.С., Нохрин А.В., Болдин М.С. и др.* Получение мелкозернистых керамик CeO_2–SiC для инертных топливных матриц методом электроимпульсного плазменного спекания // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 12. С. 1380–1387.

18. *Golovkina L.S., Orlova A.I., Chuvil'deev V.N. et al.* Spark Plasma Sintering of High-Density Fine-Grained $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ + SiC Composite Ceramics // Mater. Res. Bull. 2018. V. 103. P. 211–215.

19. *Chuvil'deev V.N., Boldin M.S., Nokhrin A.V., Popov A.A.* Advanced Materials Obtained by Spark Plasma Sintering // Acta Astronaut. 2016. V. 135. P. 192–197.