

УДК 544.64:544.032.4

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ОКСИДЕ БЕРИЛЛИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ Ni¹²⁺

© 2019 г. А. Л. Козловский^{a, b, *}, А. Рыскулов^b, С. Б. Кислицин^a, В. В. Углов^c, М. В. Здоровец^{a, b, d}

^aИнститут ядерной физики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

^bЕвразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

^cБелорусский государственный университет, Минск, Беларусь

^dУральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*E-mail: artem88sddi@mail.ru

Поступила в редакцию 09.01.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

В работе представлены результаты исследования процессов формирования и эволюции радиационных дефектов при облучении тяжелыми ионами Ni¹²⁺ ядерных материалов на основе оксида бериллия. Облучение ионами Ni¹²⁺ с энергией 100 МэВ проводилось на ускорителе ДЦ-60, флюенс облучения составил 10¹³–10¹⁴ ион/см². Установлено, что при малых флюенсах облучения, характерных для образования одиночных дефектов, изменение величины параметра кристаллической решетки незначительно. Увеличение флюенса облучения приводит к резкому изменению величины параметра и среднеквадратичному смещению атомов из узлов решетки, обусловленному увеличением концентрации искажений в структуре. Установлено, что изменение величины смещений атомов из узлов решетки носит экспоненциальный характер, которое обусловлено возникновением областей перекрытия дефектов при флюенсе (10¹⁴ ион/см²), с последующим образованием в структуре большого количества мигрирующих дефектов, приводящих к искажению и деформации кристаллической структуры, за счет разрыва химических связей.

Ключевые слова: керамики, оксид бериллия, радиационные дефекты, ионизирующее излучение, структурные свойства

DOI: 10.1134/S0023119319040090

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных требований к применению конструкционных материалов в ядерной энергетике является высокая радиационная и химическая стойкость к воздействию различных типов ионизирующего излучения. Наибольшее влияние в изменение структурных, теплопроводящих и прочностных характеристик в процессе эксплуатации оказывают потоки нейтронов, способные привести к катастрофическим изменениям физико-химических свойств материалов [1–5]. Накопление дозы выше 10¹¹–10¹⁴ нейтрон/см² в ядерном реакторе занимает достаточно длительное время, при этом материалы после взаимодействия с нейтронами являются радиоактивными и требуют большого времени выдержки для снижения радиоактивности, что значительно затрудняет изучение радиационных дефектов, возникающих при облучении и их дальнейшую эволюцию [6, 7]. Из-за малой доступности исследовательских реакторов и высокой остаточной радиоактивности, для моделирования эффектов облучения нейтронами и от-

слеживания динамики изменения физико-химических свойств используют ускорители тяжелых ионов. В свою очередь облучение тяжелыми ионами инициирует изменение свойств материала за счет образования каскадных дефектов и последующей быстрой диссипации энергии в приповерхностных областях материала, что приводит к структурным изменениям [8–11].

За счет малого значения сечения поглощения тепловых нейтронов и высокой химической и коррозионной стойкости, а также теплопроводности, керамики на основе оксида бериллия (BeO) обладают большим потенциалом применения в качестве конструкционных материалов для ядерной и атомной промышленности. Также керамики BeO применяют в качестве замедлителей и отражателей в высокотемпературных ядерных реакторах [12–15].

В работе представлены результаты изучения влияния облучения ионами Ni¹²⁺ с энергией 100 МэВ на свойства керамик BeO. Данное исследование является продолжением цикла работ

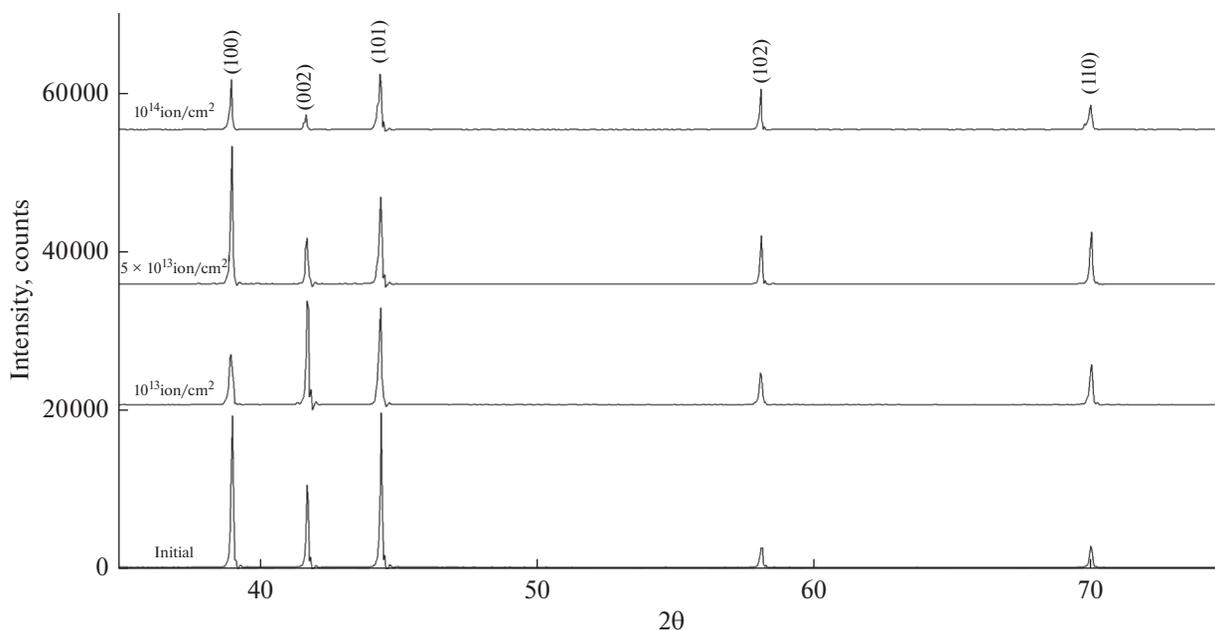


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов BeO до и после облучения.

посвященных исследованию влияния ионизирующего излучения на структурные свойства конструкционных материалов, выполняющихся на базе ускорителя тяжелых ионов “ДЦ-60” Астанинского филиала Института Ядерной Физики [16–18].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы представляли собой поликристаллические структуры на основе BeO, толщиной 15 мкм. Облучение проводилось на ускорителе тяжелых ионов ДЦ-60 (Институт ядерной физики МЭРК), ионами Ni^{12+} с энергией 100 МэВ, флюенс облучения составил 10^{13} – 10^{14} ион/см², что соответствует образованию областей перекрытия дефектов при взаимодействии ионов с кристаллической структурой. Максимальная длина пробега ионов Ni^{12+} составляет 12.7 ± 0.5 мкм.

Исследование динамики изменения структурных свойств и основных кристаллографических характеристик до и после облучения проводилось методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения $\text{CuK}\alpha$. Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате упругих и неупругих столкновений налетающих ионов с атомами кристалличе-

ской решетки, в структуре возникает большая концентрация первичных дефектов, которые мигрируя по структуре могут привести к образованию локальных областей неравновесных дефектов и аморфноподобных включений. Одним из методов оценки изменения кристаллической структуры в результате внешних воздействий, является метод рентгеноструктурного анализа, который позволяет с высокой точностью оценить изменения структурных характеристик, а также динамику изменения искажений и деформации кристаллической решетки при облучении. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых керамик до и после облучения.

Согласно полученным данным, исходный образец представляет собой поликристаллическую структуру с гексагонального типа решеткой с параметрами решетки $a = 2.671 \text{ \AA}$, $c = 4.332 \text{ \AA}$. На рентгеновской дифрактограмме исходного образца наблюдаются три наиболее интенсивных дифракционных максимума с индексами Миллера (100), (002) и (101), что свидетельствует о наличии трех выделенных направлений формирования текстуры, вдоль которых формируются кристаллиты.

Для облученных образцов наблюдается резкое изменение формы и интенсивности дифракционных максимумов, что свидетельствует о возникновении дополнительных микронапряжений и дефектов в структуре в результате облучения. Увеличение флюенса облучения приводит к формированию асимметрии дифракционных пиков, которая может быть обусловлена образованием областей разупорядоченности в структуре, а также

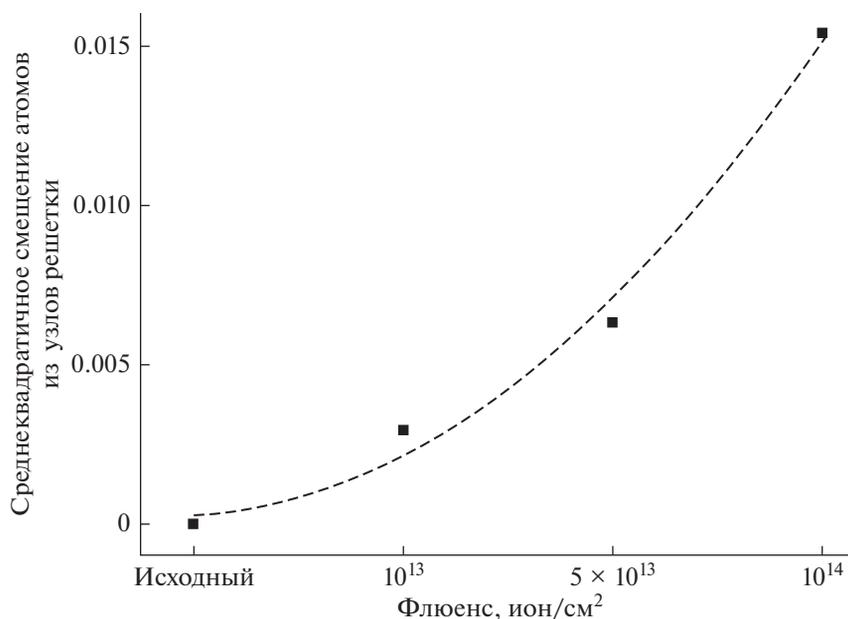


Рис. 2. Динамика изменения величины среднеквадратичных смещений атомов в результате облучения.

увеличением вклада от искажений и напряжений кристаллической решетки. Резкое увеличение микроискажений в кристаллической структуре при больших флюенсах облучения, обусловлено изменением межплоскостных расстояний, смещением атомов из узлов решетки и увеличением концентрации дефектов в структуре в результате возникновения перекрывающихся областей каскадных дефектов. При облучении тяжелыми ионами с энергией 100 МэВ и выше, в кристаллическую структуру передается колоссальное количество энергии. При этом только часть кинетической энергии налетающих частиц и первично выбитых атомов рассеивается в виде потенциальной энергии смещенных атомов. Большая часть энергии сохраняется в виде энергии возбуждения и трансформируется в тепловую энергию. В результате чего в структуре возникает ударная волна, которая выносит часть междоузельных атомов из области каскада, образуя области с пониженной атомной плотностью с образованием областей разупорядоченности или аморфных включений [19–21]. Смещение максимума дифракционной линии в область малых углов свидетельствует об увеличении межплоскостных расстояний, которое обусловлено миграцией и внедрением выбитых атомов из узлов решетки в междоузлие, а также увеличением концентрации дефектов и локальных областей разупорядоченности в структуре. Изменение формы дифракционной линии может быть обусловлено двумя факторами: размерным эффектом и искажениями или деформациями кристаллической структуры [22, 23]. Согласно анализу формы и ширины дифракционных линий с приме-

нением метода Вильямсона–Холла, для облученных образцов оба фактора имеют равновероятный характер влияния на изменение структурных свойств.

Одним из методов оценки искажений и деформаций кристаллической структуры в результате внешних воздействий является метод измерения изменения параметра кристаллической решетки и величины среднеквадратичных смещений атомов из узлов решетки. Оценка величины смещений проводится путем измерения отношений двух наиболее интенсивных линий одного и того же образца до и после облучения и рассчитывается по формуле (1):

$$U^2 = 3a^2 \ln \left[\frac{(I_1/I_2)_{\text{irradiated}}}{(I_1/I_2)_{\text{initial}}} \right] / 4\pi^2 \times \left[(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2) \right], \quad (1)$$

где a — параметр кристаллической решетки, $(I_1/I_2)_{\text{initial}}$, $(I_1/I_2)_{\text{irradiated}}$ — отношение интенсивностей дифракционных линий до и после облучения соответственно. На рис. 2 представлены графики зависимости изменения среднеквадратичной величины смещений атомов в кристаллической решетке.

Увеличение флюенса облучения приводит к резкому изменению величин параметра и среднеквадратичного смещения атомов из узлов решетки, обусловленного увеличением концентрации искажений в структуре. После 10^{-13} с смещение атомов в структуре останавливается и начинается атермическая перестройка или спонтанная рекомбинация, которая не связана с тепловыми возбуждениями атомов. Время жизни спонтан-

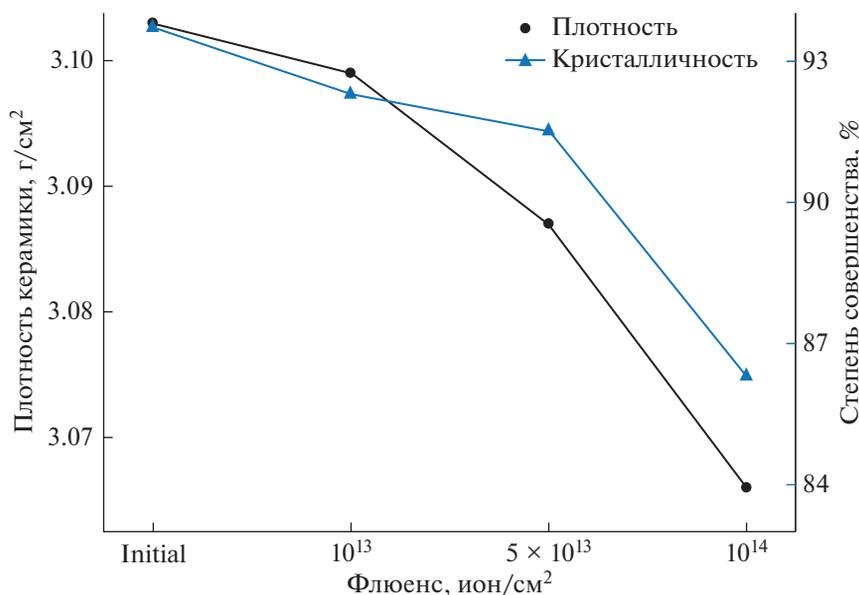


Рис. 3. График зависимости изменения плотности и степени совершенства кристаллической структуры от флюенса облучения.

ной рекомбинации составляет 10^{-11} с, в результате которой происходит аннигиляция близлежащих дефектов или рекомбинация дефектов одного типа с последующим образованием комплексов вакансионного или междоузельного типов. В случае образования в структуре областей перекрытия дефектов характерных для флюенсов облучения $5 \times 10^{13} - 10^{14}$ ион/см², процессы образования и накопления дефектов преобладают над процессами спонтанной рекомбинации и аннигиляции, что приводит к изменению плотности и степени совершенства керамики [22, 23]. Плотность керамики рассчитывалась с помощью формулы (2):

$$\rho = \frac{1.6602 \sum AZ}{V_0}, \quad (2)$$

где V_0 — объем элементарной ячейки, Z — число атомов в кристаллической ячейке, A — атомный вес. Изменение параметров кристаллической решетки под действием облучения приводит к изменению объема элементарной ячейки. На рис. 3 представлена динамика изменения плотности и степени совершенства кристаллической структуры керамик ВеО в процессе облучения.

Снижение плотности и образование большого количества областей разупорядоченности в структуре приводит к снижению радиационной стойкости, твердости и стрессоустойчивости исследуемых образцов. Резкое снижение плотности керамик обусловлено возникновением в структуре большой концентрации точечных дефектов, которые мигрируя по структуре, приводят к разрушению хи-

мических связей и последующему выбиванию атомов из узлов решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты исследования изменений структурных и оптических свойств керамик ВеО при облучении тяжелыми ионами Ni¹²⁺. Выбор ионов никеля с энергией 100 МэВ обусловлен возможностью моделирования воздействия излучения на глубину приповерхностного слоя более 10–12 мкм и создания радиационных дефектов, которое сравнимо с нейтронным воздействием на материал. Согласно данным рентгеноструктурного анализа определено, что изменение величины смещений атомов из узлов решетки носит экспоненциальный характер, которое оказывает большое влияние на искажение и деформацию кристаллической структуры в случае образования областей перекрытия дефектов при больших флюенсах облучения.

Полученные результаты хорошо согласуются с ранее проделанными исследованиями в данной области, и могут внести существенный вклад в понимание процессов дефектообразования и радиационной устойчивости в конструкционных материалах для современных ядерных реакторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Garcia Chad B. et al. // Metallurgical and Materials Transactions E. 2017. V. 4.2-4. P. 70.
2. Weber W.J. et al. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2015. V. 19.1 P. 1.

3. *Zinkle S.J. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. V. 191(1–4). P. 758.
4. *Humphrey Uguru Edwin, Mayeen Uddin Khandaker.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. V. 97. P. 259.
5. *Dienst W.* // J. Nuclear Materials. 1992. V. 191. P. 555.
6. *Lu Chengjie et al.* // J. European Ceramic Society. 2016. V. 36.14. P. 3319.
7. *Gladkikh T. et al.* // Vacuum. 2019. V. 161. P. 103.
8. *Tishkevich D.I. et al.* // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 771. P. 238.
9. *Jin K. et al.* // J. Applied Physics. 2014. V. 115(4). P. 044903.
10. *Zhang Y. et al.* // J. Applied physics. 2004. V. 95(5). P. 2866.
11. *Aidhy D.S., Zhang Y. Weber W.J.* // Scripta Materialia. 2014. V. 83. P. 9.
12. *Sina Y. et al.* // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2014. V. 321. P. 8.
13. *Jain I. P., Agarwal G.* // Surface Science Reports. 2011. V. 66.3–4. P. 77.
14. *Jamison L. et al.* // J. Nuclear Materials. 2–14. V. 445(1–3). P. 181.
15. *Ferré F. G. et al.* // Corrosion Science. 2017. V. 124. P. 80.
16. *Yano T. et al.* // J. Nuclear Materials. 2000. V. 283. P. 947.
17. *Obradović M. et al.* // Thin Solid Films. 2015. V. 591. P. 164.
18. *Cao C. et al.* // Ceramics International. 2017. V. 43.12. P. 9334.
19. *Zhang Y. et al.* // Physical Chemistry Chemical Physics. 2012. V. 14(38). P. 1342.
20. *Trinkler L. et al.* // Radiation Measurements. 2001. V. 33(5). P. 731.
21. *Kozlovskiy A. L. et al.* // Materials Research Express. 2018. V. 5. P. 065502.
22. *Kozlovskiy A. et al.* // Vacuum. 2018. V. 155. P. 412.
23. *Jayangani I. et al.* // J. Nuclear Engineering and Radiation Science. 2018. V. 4.3. P. 031020.