

На правах рукописи

Никулина Ольга Владимировна

**Радиационное упрочнение и оптические свойства материалов
на основе SiO₂**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Москва – 2022

Работа выполнена в Обнинском институте атомной энергетики – филиале федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ИАТЭ НИЯУ МИФИ)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук
Степанов Владимир Александрович

Официальные
оппоненты:

Рогожкин Сергей Васильевич
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение «Национальный исследовательский
центр «Курчатовский институт», начальник
отдела

Хрячков Виталий Алексеевич
доктор физико-математических наук,
АО «ГНЦ РФ – Физико-энергетический институт
имени А.И. Лейпунского», начальник управления
перспективных исследований

Ведущая организация: АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара»

Защита диссертации состоится «27» апреля 2022 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.331.06, созданного на базе ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)» по адресу: 248000, г. Калуга, ул. Баженова, д. 2, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Калужский филиал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГТУ им. Н.Э. Баумана и на сайтах www.bmstu.ru, www.bmstu-kaluga.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:
кандидат технических наук,
доцент



Лоскутов Сергей Александрович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кварцевое стекло относится к числу наиболее широко применяемых на практике оптических материалов. Оно характеризуется высоким коэффициентом оптического пропускания в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра. Кварцевое стекло является основой для получения оптических волокон, которые применяются в системах связи и в измерительных приборах.

Высокие механическая прочность и термостойкость, устойчивость к действию многих кислот и воды позволяют применять кварцевые стекла в качестве элементов конструкционных материалов. В виде волокон или стеклотканей оно входит в состав различных композиционных материалов, из которых создаются элементы конструкций в авиационной отрасли, в транспорте и строительстве.

Кварцевое стекло относится к числу диэлектрических материалов с повышенной радиационной стойкостью [1 – 3], поэтому, как в качестве оптических элементов, так и в качестве компонент конструкционных композитов, оно применяется и в атомной технике, и в авиакосмических системах. Однако, с дозой облучения свойства кварцевых стекол и материалов на их основе меняются. Происходит ухудшение оптических свойств и, как правило, возрастает механическая хрупкость. При этом понимания механизмов радиационно-индуцированных процессов в кварцевых стеклах к настоящему времени недостаточно для направленного в связи с условиями эксплуатации выбора типов стекол, выбора условий их получения, примесного состава. На практике такой выбор осуществляется в результате экспериментального перебора или интуитивно.

Трудность развития радиационного материаловедения кварцевых стекол и стекол, вообще, связана с тем, что развитые и используемые для кристаллических материалов подходы, основанные на изучении механизма влияния образующихся при облучении точечных, линейных и других дефектов периодической структуры, для стекол не применимы. Такого типа дефектов, если их пытаться определить в неупорядоченной структуре, в исходном стекле больше, чем может образоваться в условиях радиации.

Степень разработанности темы диссертации. Известен иной подход в исследованиях радиационно-индуцированных процессов, учитывающий реальную нано-неоднородную структуру стекла. Результаты, согласно которым изменения оптических свойств можно связывать с радиационно-индуцированным разделением электрического заряда в нано-областях, были получены на примере фторидных стекол [4]. Такой подход

представляется универсальным в радиационном материаловедении диэлектрических стекол, и его можно было бы применять для разных типов стекол, в том числе, и для кварцевых [5]. Для проверки общности такого подхода он должен быть исследован при описании радиационных изменений не только оптических, но и других свойств стекол.

Актуальными являются исследования радиационных изменений как оптических, так и механических свойств кварцевых стекол с учетом их реальной нано-структуры.

Целью диссертационной работы было установление взаимосвязи между радиационно-индуцированными изменениями оптических и механических свойств кварцевых стекол и материалов на их основе.

Для достижения данной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Выявить радиационно-индуцированные изменения оптических свойств кварцевых стекол с различным примесным составом, с Al_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 .

2. Определить нано-неоднородную структуру кварцевых стекол с помощью рентгеноструктурного анализа.

3. Установить влияние нано-неоднородной структуры силикатных стекол на радиационно-наведенное оптическое поглощение в области фундаментального края после гамма-облучения.

4. Выявить изменение механических свойств стекол, упругость и микропластичность, при ионизирующем облучении протонами.

5. Разработать и изготовить композиционный материал на основе кварцевого стекла и определить изменение его механических свойств после гамма-облучения.

Научная новизна работы состоит в том, что в ней впервые:

1. Обнаружено соответствие между размерами доменов d в нано-неоднородной структуре кварцевых стекол и размерами областей когерентного рассеяния света в облученных кварцевых стеклах. Оптические потери в гамма-облученных кварцевых легированных стеклах пропорциональны d^4 .

2. Предложен механизм радиационного упрочнения кварцевых стекол за счет кулоновских напряжений, возникающих в результате радиационно-индуцированного разделения электрического заряда на структурных нано-неоднородностях. Величина механических напряжений в результате радиационно-индуцированного кулоновского упрочнения может достигать значений до 400 МПа.

3. С помощью акустомеханических измерений в условиях интенсивного облучения протонами в кварцевом стекле обнаружена доза достижения максимального радиационного упрочнения 10^6 Гр. До этой дозы при постоянном модуле Юнга происходит уменьшение декремента акустических колебаний.

4. Экспериментально показано увеличение предела прочности композиционного материала на основе наполнителя из кварцевого волокна и неорганического связующего после гамма-облучения. Значения максимального упрочнения находятся в пределах расчетов кулоновского упрочнения силикатного стекла.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется в следующем:

- показано, как использовать результаты рентгеноструктурного анализа кварцевых стекол для предсказания радиационных изменений их свойств,

- причиной радиационного упрочнения кварцевых стекол являются индуцированные кулоновские напряжения, способ оценки которых предложен в работе,

- разработан высокотемпературный, радиационно-стойкий композиционный материал на основе наполнителя из кварцевого волокна и неорганического связующего.

Методология и методы исследования. Работа выполнена с использованием современных физических методов исследования, что наряду с подробным теоретическим обоснованием наблюдаемых закономерностей свидетельствует о высокой степени достоверности полученных результатов. Основные результаты диссертации были изложены в статьях, опубликованных в рецензируемых научных журналах, патентах, а также доложены и обсуждены на научно-технических конференциях.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Соответствие между собой размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения, определяющие величину нанонеоднородностей структуры, и областей когерентного рассеяния света, определяющие оптические потери, в облученных легированных кварцевых стеклах.

2. Механизм радиационного упрочнения в результате разделения электрического заряда и наведения кулоновских напряжений в нанонеоднородной структуре кварцевых стёкол.

3. Расчётное и экспериментальное определение предельной дозы и величины радиационного упрочнения кварцевого стекла и материала на его основе.

4. Способ получения высокотемпературного, радиационно-стойкого композиционного материала на основе наполнителя из кварцевого волокна и неорганического связующего.

5. Результаты определения радиационного упрочнения композиционного материала на основе стекло-кварцевого наполнителя.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса различных экспериментальных методов исследований (рентгенография, оптическая спектроскопия, физико-механические измерения, в том числе непосредственно в условиях ионного облучения), теоретического обоснования, а также тем, что основные закономерности радиационно-индуцированных изменений свойств материалов были установлены как в процессе непосредственного радиационного воздействия, так и в результате пострadiационных исследований. В диссертационной работе соблюдается системность исследований.

Личный вклад автора. Автор лично участвовал в постановке задач, провел эксперименты, расчеты и обработку полученных результатов, а также принимал участие в их анализе. Постановка задачи о влиянии нанонеоднородной структуры силикатных стекол на радиационно-наведенное оптическое поглощение в области фундаментального края после гамма-облучения обсуждалась с В.А. Степановым, а изменение механических свойств стекол, упругость и микропластичность, при ионизирующем облучении протонами – с П.В. Деменковым, разработка и изготовление композиционного материала на основе кварцевого стекла – с П.А. Степановым, что отражено в совместных публикациях.

Научно-исследовательская работа производилась на базе отделения лазерных и плазменных технологий Обнинского института атомной энергетики – филиала федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ИАТЭ НИЯУ МИФИ).

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: XI-XVI международных семинарах «Структурные основы модифицирования материалов» (Обнинск, 2013 – 2021 гг.), XX и XXI международных конференциях «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (Обнинск, 2014 и 2016 гг.), XV

международной конференции «Безопасность АЭС и подготовка кадров» (Обнинск, 2018 г.), на международном форуме «Ключевые тренды в композитах: наука и технологии» (Москва, 2019 г.), отраслевом научном семинаре Госкорпорации «Росатом» «Физика радиационных повреждений материалов атомной техники», (Обнинск, 2021 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 3 статьи в ведущих рецензируемых журналах из Перечня ВАК РФ, 2 патента, 5 работ в иностранных журналах и тезисах докладов на международных научно-технических конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 102 страницы, включая 61 рисунок и 3 таблицы, список сокращений. Список литературы содержит 81 источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертации, формулируются цели, задачи, научная новизна и практическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены имеющиеся к настоящему времени результаты экспериментальных и теоретических исследований структуры неорганических стекол на атомном и нано- уровнях, ее влияния на оптические свойства в области края фундаментального оптического поглощения.

Современные исследования структуры стекла показывают, что стекла вне зависимости от их состава имеют неоднородную нано-кластерную структуру, элементом которой являются домены/кластеры от 1 до 10 нм с упорядоченным атомным расположением. Это является причиной того, что для стеклообразных материалов край фундаментального оптического поглощения испытывает длинноволновый сдвиг и размывается вследствие наличия локализованных состояний в запрещенной зоне. Анализ известных микроскопических моделей поглощения света показывает, что край поглощения или спектральный ход коэффициента поглощения часто можно аппроксимировать экспонентой, что связано со статистическими флуктуациями плотности электронных состояний.

Приведены известные экспериментальные результаты влияния гамма-облучения на оптические свойства стекол различного состава и рассмотрены механизмы радиационно-индуцированных оптических потерь в стеклах. Сдвиг края поглощения наблюдается абсолютно у всех

облученных стекол и имеет одинаковый характер вне зависимости от состава. Наиболее удачным объяснением таких изменений оптических свойств является механизм возникновения радиационно-индуцированных оптических потерь за счет наведенного релеевского рассеяния из-за разделения электрического заряда в нано-областях стекол. Размер рассеивающих свет доменов в соответствии с таким механизмом определяется корреляционным радиусом ближнего порядка, который соответствует размеру мельчайших элементов структуры и размеру областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Оценки ионизирующей дозы насыщения, при которой весь объем стекла разбивается на области оптического рассеяния дают значения $(0,7 \pm 2) \cdot 10^6$ Гр, которые вполне согласуются с экспериментальными значениями доз насыщения радиационной окраски кварцевых стекол.

Во второй главе приведены результаты исследований радиационных изменений оптических свойств силикатных стекол, у которых различалась исходная наноструктура из-за легирования примесями Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 . Образцы стекол представляли собой преформы, которые предназначены для изготовления оптических световодов. Стекла облучали до дозы $1,3 \cdot 10^5$ Гр на гамма-источнике ^{137}Cs . На Рисунке 1 показаны изменения оптических спектров пропускания образцов № 1 (примесь 1% Al_2O_3) и № 3 (примеси 6% Al_2O_3 , 1% Ga_2O_3 , 0,2% Nd_2O_3), где T – коэффициент пропускания, λ – длина волны. После гамма-облучения кварцевых стекол наблюдается размытие и сдвиг фундаментального края поглощения в область больших длин волн. При этом максимальный сдвиг наблюдается у стекла с примесью Nd_2O_3 , а минимальный – с наибольшим количеством стабилизирующей однородную структуру стекла примеси Al_2O_3 .

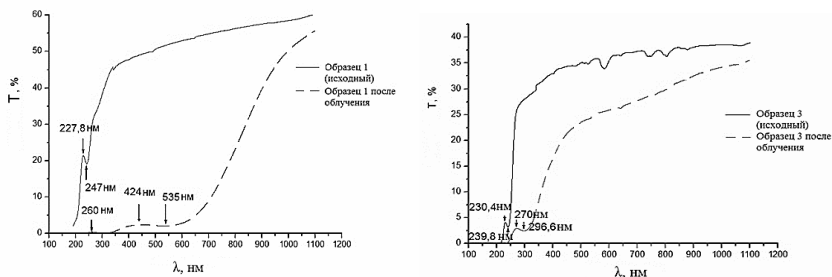


Рисунок 1. Спектры оптического пропускания образца №1 (слева) и образца №3 (справа) до и после облучения

При гамма-облучении происходит радиационно-индуцированное разделение электрического заряда на структурных нано-неоднородностях

стекло. Изменение оптических свойств происходят в результате потерь на рассеяние в индуцируемой облучением оптически неоднородной среде – объеме стекла. С помощью теории рассеяния Релея оценивали размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) света d , при которых совпадают экспериментально полученные спектры поглощения и рассчитанные спектры потерь на рассеяние:

$$\alpha = \frac{2\pi r_e^2}{9} \cdot \frac{D\rho}{E_g} \cdot (n_e)^4 \cdot \frac{1}{\left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 - 1\right)^2} \cdot d^4, \quad (1)$$

где α – коэффициент поглощения, r_e – классический радиус электрона, n_e – концентрация электронов, ρ – плотность стекла, E_g – ширина запрещенной зоны, λ_0 – длина волны, соответствующая ширине запрещенной зоны, D – поглощенная доза.

Совмещение экспериментальных и рассчитанных спектров для образцов № 1 и 3 показаны на Рисунке 2.

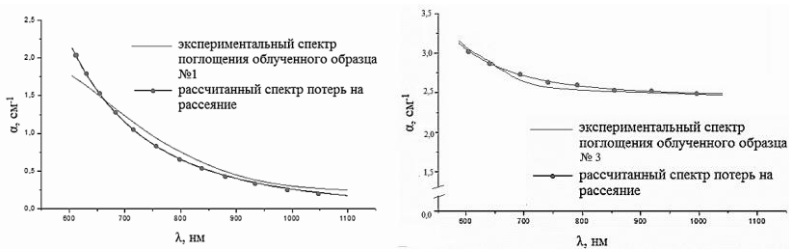


Рисунок 2. Совмещение экспериментальных спектров поглощения и рассчитанных спектров потерь на рассеяние облученных образцов № 1 (слева) и № 3 (справа)

Размеры d ОКР света с наилучшим совпадением экспериментальных и рассчитанных спектров приведены в Таблице 1. Минимальный размер $d=1,6 \text{ нм}$ соответствует стеклу № 3 с наибольшим количеством стабилизирующих структуру стекла примесей Al_2O_3 и Gd_2O_3 , а максимальный $d=3,5 \text{ нм}$ – стеклу № 4 с наибольшей концентрацией оптически активной примеси Nd_2O_3 .

Связь радиационных изменений оптических свойств кварцевых стекол с их наноструктурой показана с помощью рентгеноструктурных исследований с определением размеров ОКР рентгеновского излучения. ОКР рентгеновского излучения в стеклах является нано-доменом с упорядоченной атомной структурой.

На Рисунке 3 представлены фрагменты рентгенограмм образцов № 1 и № 3. Диффузное гало или полоса, на рентгеновских дифрактограммах, которую аппроксимировали функцией Гаусса, имела интегральную ширину 10-15° в 2 θ . Для расчетов ОКР рентгенограмма кристаллического α -SiO₂ совмещалась с аппроксимированной экспериментальной полосой, а размер ОКР рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера. Результаты расчетов для всех образцов приведены в Таблице 1.

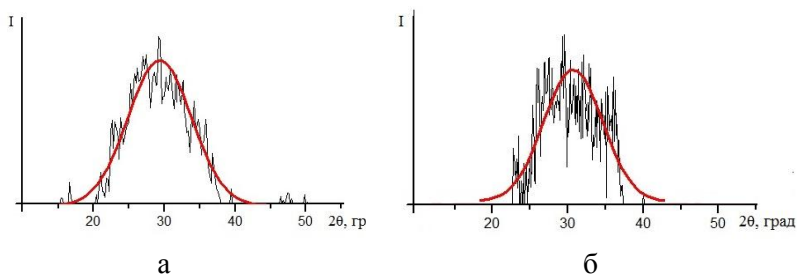


Рисунок 3. Рентгенограммы образцов: а – № 1, б – № 3

Таблица 1.

Значения характерных размеров нано-доменов в структуре образцов кварцевых стекол

| Образец | Состав | d (свет), нм | d (рентген), нм |
|---------|--|--------------|-----------------|
| № 1 | 1% Al ₂ O ₃ | 2,8 | 2,2 |
| № 2 | 3,3% Al ₂ O ₃ | 2,4 | 1,9 |
| № 3 | 6% Al ₂ O ₃ , 1% Ga ₂ O ₃ , 0,2% Nd ₂ O ₃ | 1,6 | 1,3 |
| № 4 | 2% Al ₂ O ₃ , 0,5% Nd ₂ O ₃ | 3,5 | 3,0 |

Полученные из рентгенограмм размеры d ОКР на 20-25% меньше, но хорошо коррелируют со значениями d ОКР света. Это является экспериментальным подтверждением того, что радиационная окраска стекол вызвана рассеянием в индуцируемой оптически неоднородной среде. Превышение размеров d ОКР света над размерами d ОКР рентгеновского излучения объясняется тем, что когерентное рассеяние рентгеновского излучения связано с минимальным объемом в стеклах со строгим атомным порядком. Такой объем не может быть больше масштаба оптических неоднородностей.

В третьей главе предложен механизм возникновения индуцированных облучением внутренних механических напряжений в

стекле (радиационно-индуцированное кулоновское упрочнение), приведены оценки и результаты измерений механических свойств кварцевого стекла непосредственно под действием мощного протонного облучения.

Локальное разделение электрических зарядов приводит к образованию механически напряженных микрообластей в объеме диэлектриков. Элементы нано-структуры в объеме облученного стекла с неоднородным распределением заряда можно представить в виде заряженных конденсаторов размером d с плотностью заряда на обкладках p_s , которая пропорциональна плотности заряженных ловушек для электронов или дырок на границах доменов. Между обкладками заряженного конденсатора возникает давление из-за кулоновского притяжения

$$\sigma = -\frac{p_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость кварцевого стекла, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная.

Стекла будут упрочняться вплоть до дозы $\sim 10^6$ Гр. При такой поглощенной дозе весь объем стекла разбивается на заряженные области, которые также являются областями оптического рассеяния. Оцененные по (2) значения напряжений в кварцевом стекле находятся в интервале 40-400 МПа.

Для экспериментальной проверки наличия предельной дозы были проведены измерения механических свойств стекол непосредственно в процессе мощного ионизирующего протонного облучения. Для измерения акустомеханических свойств материалов (модуля упругости и декремента затухания акустических колебаний) непосредственно в процессе радиационного воздействия использовалась установка по измерению упругих свойств твердых тел на основе резонансного метода составного пьезоэлектрического вибратора [6]. Метод основан на анализе установившихся вынужденных звуковых колебаний образца. В основе метода составного пьезоэлектрического вибратора лежат прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты.

Для исследований изменений акустомеханических свойств кварцевых стекол в условиях мощного радиационного воздействия составной пьезоэлектрический вибратор располагается на выходе ионопровода ускорителя тяжелых и легких ионов ЭПП-15 (ГНЦ РФ-ФЭИ) так, что пучок ионов (протонов) попадал в центр образца, где находятся пучность стоячей ультразвуковой волны и максимум ее амплитуды (максимум деформации). Общая схема установки изображена на Рисунке 4. Установка позволяла проводить измерения резонансной частоты вибратора (модуля Юнга) с

погрешностью 0,002%, декремента акустических колебаний на частоте ~ 100 кГц с погрешностью 6% в условиях протонного облучения с мощностью дозы $5 \cdot 10^3$ Гр/с (энергия 8 МэВ). Проективный пробег протонов превышал толщину стекла, так что облучение оказывало только ионизирующее действие.

Декремент акустических колебаний зависит от микропластичности материала. Его изменение определяется образованием и трансформацией напряженно-деформированных областей в объеме стекла.



Рисунок 4. Схема измерений акустомеханических свойств образцов в процессе облучения протонами

Модуль Юнга в измерениях не изменялся, что свидетельствовало о целостности вибратора под облучением. Изменения модуля Юнга и декремента затухания в первые 100 с после начала облучения связаны с повышением температуры образца. Падение декремента на начальном этапе (Рисунок 5) указывает на уменьшение микропластичности за счет упрочнения. Возникающие в процессе ионизирующего излучения области с кулоновским упрочнением блокируют движение дефектов – носителей пластичности. При дозе облучения $\sim 10^6$ Гр, как видно из Рисунка 5, упрочнение стекла завершается.

Радиационно-индуцированные изменения акустических свойств кварцевых стекол, также, как и изменения оптических свойств, характеризуются предельной дозой порядка 10^6 Гр. Полученные экспериментальные результаты подтверждают один и тот же механизм радиационно-индуцированных изменений оптических и механических свойств кварцевого стекла.

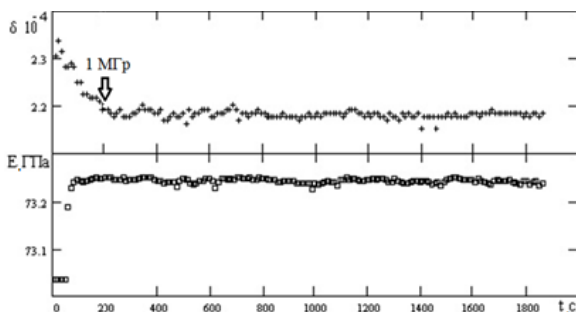


Рисунок 5. Зависимости декремента акустических колебаний δ составного вибратора и модуля Юнга E стекла КУ-1 в процессе облучения протонами (энергия 8 МэВ, мощность дозы $5 \cdot 10^3$ Гр/с) при амплитуде относительной деформации 10^{-6}

В четвертой главе приведено описание разработки высокотемпературного радиационно-стойкого композиционного материала (КМ), а также результаты исследований изменений его механических свойств после облучения на гамма-источнике ^{137}Cs .

Механические свойства КМ с наполнителем из стекловолокна зависят от механических свойств кварцевого стекла. Радиационная стойкость КМ может быть достигнута заменой обычно используемых органических связующих на неорганические, в которых не происходит быстрых радиохимических изменений. Основные задачи разработки радиационно-стойкого КМ связаны с разработкой неорганического связующего. В настоящей работе в качестве термостойкой неорганической системы обосновано алюмохромфосфатное связующее (АХФС). С таким связующим в качестве наполнителя КМ применили ткань из аморфного кварцевого волокна (марка ТС-8/3-К-ТО). В результате был получен КМ, который в настоящее время производится в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина» методами вакуумного или вакуум-автоклавного формования с последующей термообработкой (Рисунок 6). Было показано, что механическая прочность КМ определяется прочностью кварцевого волокна. Материал не подвержен радиолитизу, может применяться до 1500°C в изделиях аэрокосмического назначения.

Для исследования влияния радиационного воздействия на прочностные свойства КМ были изготовлены 30 образцов в виде балок размерами (20x10x2) мм. 15 образцов облучили на γ -источнике ^{137}Cs с дозой $1,3 \cdot 10^5$ Гр.

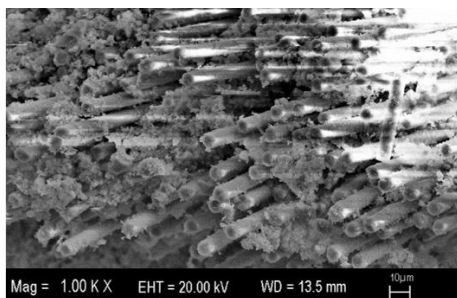


Рисунок 6. Микроструктура композиционного материала на основе неорганического связующего

Прочность при максимальном изгибающем напряжении исходных и облученных образцов исследовалась на универсальной электромеханической испытательной машине LFM-50 по ГОСТ 4651-82. Модуль упругости при статическом изгибе рассчитывался по ГОСТ 9550-81. На Рисунках 7 и 8 представлены значения модуля упругости при статическом изгибе и предела прочности при максимальном изгибающем напряжении образцов до и после облучения.

Также, как в условиях протонного облучения кварцевого стекла, после гамма-облучения КМ не наблюдается изменений модуля упругости (Рисунок 7) в пределах ошибок измерений. Разброс рассчитанных данных модуля находится в пределах 2 ГПа, как в большую, так и в меньшую стороны.

После гамма-облучения предел прочности КМ при изгибе увеличивается (Рисунок 8). При этом максимальное наблюдаемое упрочнение составляет порядка 20 МПа и находится в диапазоне оценок кулоновского упрочнения кварцевого стекла.

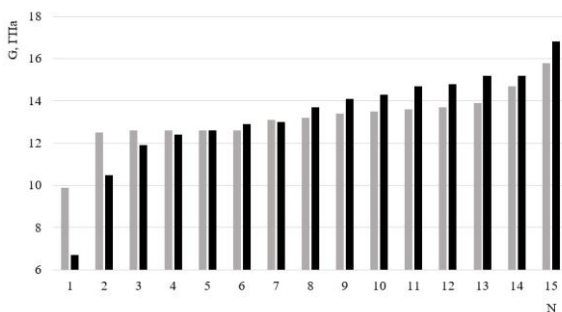


Рисунок 7. Значения модуля упругости G КМ (N) до (серые линии) и после (чёрные линии) гамма-облучения

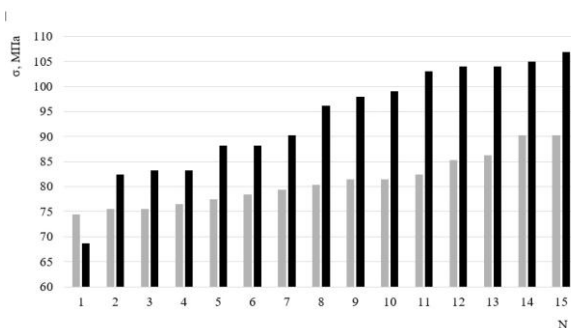


Рисунок 8. Значения предела прочности при максимальном изгибающем напряжении КМ (N) до (серые линии) и после (чёрные линии) гамма-облучения

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы, состоящие в следующем:

В объеме диэлектрических материалов под действием ионизирующего облучения происходит разделение индуцированного электрического заряда на структурных микро- и нано-неоднородностях. Известные исследования указывают на то, что вследствие схожей неоднородной нано-доменной структуры оптические свойства облученных диэлектрических стекол вне зависимости от химического состава характеризуются одинаковыми особенностями: длинноволновым сдвигом и размытием края фундаментального оптического поглощения, увеличением интенсивности линий примесного оптического поглощения. Это происходит в результате разделения электрического заряда в нано-областях, увеличения поляризуемости таких областей и наведенного релеевского рассеяния в индуцируемой оптически неоднородной среде. Для фторидных стекол была установлена корреляция размеров доменов нано-структуры и размеров областей релеевского рассеяния, которыми определяется спектр оптических потерь при радиационной окраске.

В настоящей работе такой подход применен к кварцевым стеклам различного примесного состава. Также показано влияние индуцированных облучением электрических процессов в нано-областях на механические свойства кварцевых стекол. В результате работы сделаны следующие выводы.

1. После гамма-облучения (^{137}Cs -источник) до дозы $1,3 \cdot 10^5$ Гр кварцевых стекол с примесями Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 происходит размытие и сдвиг

фундаментального края поглощения в область больших длин волн в интервале 200-700 нм. Максимальный сдвиг наблюдается у стекла с примесью Nd_2O_3 , минимальный – с наибольшим количеством стабилизирующей однородную структуру стекла примеси Al_2O_3 .

2. Спектры оптических потерь радиационно-окрашенных кварцевых стекол соответствуют спектрам релеевского рассеяния в оптически неоднородной среде. Показано, что для стекол с различным содержанием примесей Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Nd_2O_3 размеры доменов нано-структуры 1,3, 1,9, 2,2, и 3,0 нм, определяемые как размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения, и размеры областей релеевского рассеяния 1,6, 2,4, 2,8 и 3,5 нм, рассчитанные из оптических спектров облученных стекол, коррелируют между собой.

3. Соответствие размеров ОКР света и рентгеновского излучения позволяет использовать рентгеноструктурный анализ для предсказаний радиационных изменений оптических свойств стекол. Радиационная окраска или оптические потери облученных стекол пропорциональны четвертой степени размеров ОКР.

4. Предложен механизм радиационного механического упрочнения кварцевых стекол за счет возникающих кулоновских напряжений в результате разделения электрического заряда в областях доменов нано-структуры. Величины радиационно-индуцированных кулоновских напряжений достигают значения от 40 МПа до 400 МПа.

5. При облучении протонами с энергией 8 МэВ и мощностью дозы $5 \cdot 10^3$ Гр/с в кварцевом стекле марки КУ-1 при постоянном модуле Юнга происходит механическое упрочнение с уменьшением декремента акустических колебаний на частоте 10^5 Гц до поглощенной дозы 1 МГр. Доза 1 МГр соответствует максимальному кулоновскому упрочнению и насыщению радиационной оптической окраски.

6. Разработан композиционный материал на основе неорганического алюмохромфосфатного связующего и наполнителя из кварцевого волокна (производится в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»), механическая прочность которого определяется прочностью кварцевого волокна. Композиционный материал не подвержен радиолизу, может применяться до 1500°C , гамма-облучение до дозы $1,3 \cdot 10^5$ Гр не оказывает влияния на его модуль упругости.

7. Показано, что после гамма-облучения с дозой $1,3 \cdot 10^5$ Гр (^{137}Cs -источник) происходит увеличение предела прочности композиционного материала на основе наполнителя из кварцевого волокна на величину до 20 МПа.

Величина увеличения прочности находится в интервале оценок кулоновского упрочнения кварцевого стекла.

Литература

1. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон : учебное пособие / Г.А. Иванов [и др.]. – Пермь : Изд-во Пермского нац. исслед. политехнического ун-та. 2011. 170 с.
2. Таганцев Д.К. Стеклообразные материалы: учебное пособие. – СПб. : Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 204 с.
3. Гуртов В.А. Оптоэлектроника и волоконная оптика : учебное пособие. Изд-во ПетрГУ, 2007. 243 с.
4. Fluoride glasses as materials for radiation optics / V.A. Stepanov [et al] // Proc. of XIIIth Int. Symposium on Non-Oxide Glasses and New Optical Glasses, Pardubice, Czech Republic. 2002. Part II. pp. 674-677.
5. Степанов В.А. Радиационно-индуцированные изменения оптических свойств стекол // Инженерные проблемы термоядерных реакторов: Тез. докл. 7 Межд. Конф. С. Петербург. 2002. С. 195.
6. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М. : Наука, 1985. 256 с.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:

1. Разработка высокотемпературных композиционных материалов теплозащитного и радиотехнического назначения / О.В. Шуткина (О.В. Никулина) [и др.]// Перспективные материалы. 2014. № 10. С.17 – 21 (0,58 п.л. / 0,19 п.л.).

2. Никулина О.В., Степанов В.А., Деменков П.В. Радиационное упрочнение и оптические свойства материалов на основе SiO_2 // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. 2021. № 1. С. 143-153 (1,28 п.л. / 0,43 п.л.).

3. Никулина О.В., Степанов В.А. Радиационные изменения оптических и механических свойств материалов на основе SiO_2 // Российский химический журнал. 2021. Т. 65. № 3. С.51-56 (0,7 п.л. / 0,3 п.л.).

4. Способ получения радиотехнического материала: патент № 2544356 РФ / О.В. Шуткина (О.В. Никулина) [и др.]. Заявл. 05.03.2014; опубл. 20.03.2015. Бюл. № 8 (0,21 п.л. / 0,08 п.л.).

5. Способ получения высокотермостойкого радиопрозрачного материала (изделия) на основе фосфатного связующего и кварцевой ткани: патент № 2596619 РФ / О.В. Никулина [и др.]. Заявл. 03.08.2015; опубл. 10.09.2016. Бюл. № 25 (0,23 п.л. / 0,08 п.л.).

6. Разработка термостойких композиционных материалов и покрытий / О.В. Шуткина (О.В. Никулина) [и др.] // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: Тезисы докладов XX Межд. научно-технической конф., Обнинск. 2013. С.282-283 (0,23 п.л. / 0,07 п.л.).

7. Разработка новых термостойких композиционных материалов для радиопрозрачных конструкций летательных аппаратов / О.В. Никулина [и др.] // Тезисы докладов XXI Международной научно-технической конференции. Обнинск. 2017. С. 272-274 (0,35 п.л. / 0,09 п.л.).

8. Nikulina O.V., Stepanov P.A., Atroshchenko I.G. Ceramic matrix composite materials for structural elements of aviation and rocket-space equipment // Электронный журнал: IOP Conference series: Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 934. URL. <https://iopscience.iop.org/issue/1757-899X/934/1> (дата обращения 08.10.2020) (0,81 п.л. / 0,43 п.л.).

9. Nikulina O.V., Stepanov V.A., Demenkov P.V. Radiation hardening and optical properties of materials based on SiO₂ // Nuclear Energy and Technology. 2021. No 7 (2). P. 145-150 (0,70 п.л. / 0,23 п.л.).

10. Разработка и оптимизация термических характеристик термостойкого многослойного композиционного материала для применения в конструкциях элементов летательных аппаратов / О.В. Никулина [и др.] // Материалы VI Всероссийской научно-практической молодежной конференции с международным участием. Уфа. 2021. С.29-34 (0,35 п.л. / 0,12 п.л.).

Никулина Ольга Владимировна

РАДИАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiO_2

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 31.01.2022 г. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Печать офсетная. Печ. л. 1.0.

Усл. печ. л. 0,93. Тираж 100 экз. Заказ № _____

Отпечатано ООО «Бизнесгрупп»

г. Обнинск, ул. Калужская, 4, ИНН 4025077637