

ОБНИНСКИЙ ИНСТИТУТ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО АВТОНОМНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЯДЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
«МИФИ» (ИАТЭ НИЯУ МИФИ)

На правах рукописи

Никулина Ольга Владимировна

**РАДИАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiO₂**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук



Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук
Степанов Владимир Александрович

Обнинск – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ).....	10
1.1 Представления об атомной структуре кварцевого стекла.....	10
1.2 Бозонный пик в спектрах комбинационного рассеяния света стекол....	14
1.3 Край фундаментального оптического поглощения силикатных стекол.....	20
1.4 Радиационно-индуцированные изменения оптических свойств неорганических стекол.....	24
1.5 Механизм радиационно-индуцированных оптических потерь в стеклах.....	33
1.6 Выводы по Главе 1.....	39
ГЛАВА 2. РАДИАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ.....	41
2.1 Исследования оптических свойств в области края фундаментального поглощения	41
2.2 Рентгеноструктурные исследования нано-структуры легированных стекол	53
2.3 Выводы по Главе 2.....	62
ГЛАВА 3. РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ.....	64

	Стр.
3.1 Радиационно-индуцированное разделение электрического заряда в объеме диэлектриков.....	64
3.2 Оценка кулоновского упрочнения стекла.....	66
3.3 Методика исследования радиационно-индуцированных изменений механических свойств.....	68
3.4 Акустические исследования стекла КУ-1 при протонном облучении.....	73
3.5 Выводы по Главе 3.....	78
ГЛАВА 4. РАДИАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	79
4.1 Механизмы взаимодействия наполнителя и связующего в композиционных материалах.....	79
4.2 Получение композиционного материала на основе стекловолокна и неорганического связующего.....	82
4.3 Механические свойства гамма-облученных композиционных материалов с наполнителем из кварцевого стекла.....	88
4.4 Выводы по Главе 4.....	91
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	92
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	95

ВВЕДЕНИЕ

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 [1]. 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 [2, 3].

Кварцевое стекло относится к числу диэлектрических материалов с повышенной радиационной стойкостью, 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 [4, 5]. Результаты, согласно которым изменения оптических свойств можно связывать с радиационно-индуцированным разделением электрического заряда в нано-областях, были получены на примере фторидных стекол. 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. Для проверки общности такого подхода он должен быть исследован при описании радиационных изменений не только оптических, но и других свойств стекол. Поэтому 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 поставленной 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-облучённых 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 закономерностям 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 нано-неоднородностей 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 нано-неоднородной 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 пострадиационных 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 нано-неоднородной 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 семинаров «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, 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. В первой главе рассмотрены известные результаты экспериментальных и теоретических исследований структуры

неорганических стекол на атомном и нано- уровнях, ее влиянии на оптические свойства в области края фундаментального оптического поглощения, в том числе после ионизирующего действия радиационного облучения. 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 . 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. В четвертой главе описана разработка высокотемпературного радиационно-стойкого композиционного материала ХАФСкв, а также результаты исследований изменений его механических свойств после облучения на гамма-источнике ^{137}Cs .

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.

ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

В Главе 1 рассмотрены имеющиеся к настоящему времени результаты экспериментальных и теоретических исследований структуры неорганических стекол на атомном и нано- уровнях, ее влиянии на оптические свойства в области края фундаментального оптического поглощения.

Приведены известные экспериментальные результаты влияния гамма-облучения на оптические свойства стекол различного состава и рассмотрены различные представления о механизмах возникновения радиационно-индуцированных оптических потерь в стеклах.

В рамках механизма радиационно-индуцированных оптических потерь за счет разделения заряда в нано-областях и наведенного релеевского рассеяния дано объяснение пострадиационным оптическим явлениям в стеклах.

1.1 Представления об атомной структуре кварцевого стекла

Стекло – материал, получаемый путем переохлаждения расплава определенного химического состава, который приобретает в результате увеличения вязкости свойства твердого тела, причем процесс перехода из жидкого состояния в стеклообразное обратим.

Вещества в стеклообразном состоянии изотропны, то есть характеризуются одинаковыми значениями свойств вещества при измерении их в любом направлении; избыточным запасом внутренней энергии по сравнению с внутренней энергией того же вещества в кристаллическом состоянии; способностью к постепенному, и при том обратимому, твердению при переходе из расплавленного в механически твердое состояние [6].

Процесс превращения стеклообразующего расплава в твердое стекло при охлаждении происходит постепенно, путем повышения вязкости в широком интервале температур от t_f до t_g , минуя образование кристаллической фазы (Рисунок 1.1). При температурах выше t_f стекломасса приобретает текучесть, при температурах от t_g возникает сверхпластичное состояние стекла. Образование кристаллов в стекле приводит к потере прозрачности и рассеянию света в объеме материала. Стекло в нормальных условиях изотропно также по своим оптическим и механическим свойствам [7, 8].

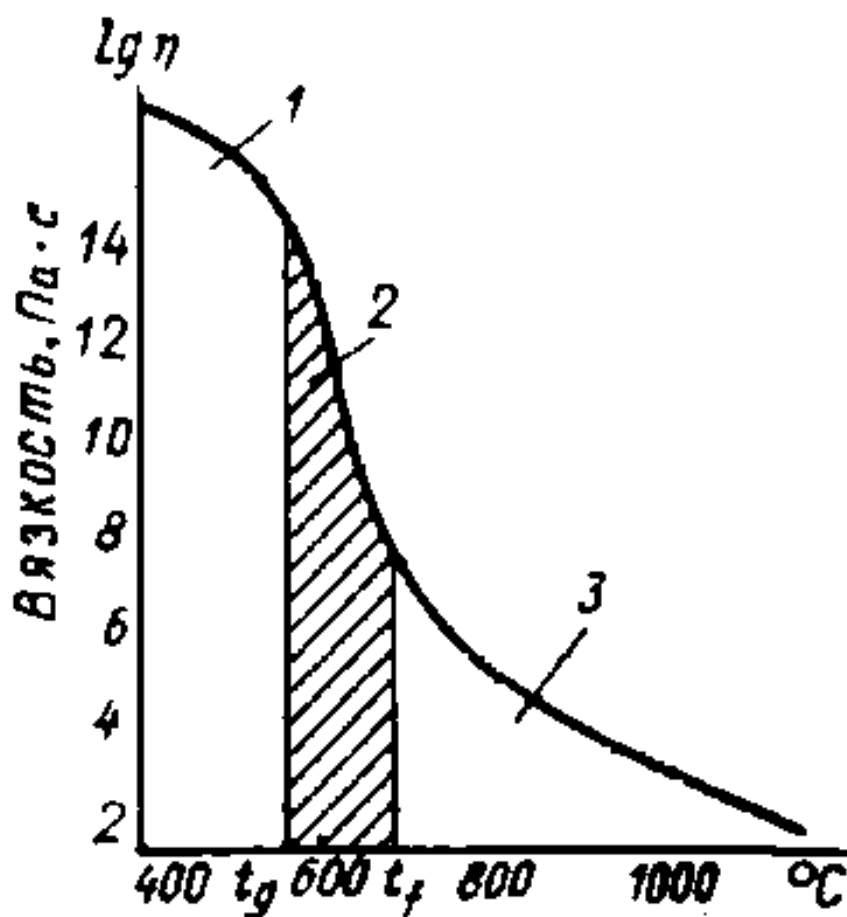


Рисунок 1.1.

Изменение агрегатного состояния стекла при нагревании: 1 – твердое стеклообразное вещество; 2 – размягченная стекломасса; 3 – жидкая стекломасса [7]

Исторически можно выделить появление несколько гипотез строения стекла, которые дали толчок к существующим представлениям о строении стекла – кристаллохимическому и валентно-химическому. Одна из гипотез, описывающая структурную модель стеклообразного оксида кремния, была сформулирована М.Л.Франкенгеймом, а позже Лебедевым, гласит, что стекло состоит из чрезвычайно мелких кристаллитов, которые при высоких температурах соединяются вместе и приводят к кристаллизации [7-10].

Координационные группировки $[\text{SiO}]^{4-}$ сохраняются в расплавленном, кристаллическом или стеклообразном состояниях диоксида кремния (Рисунок 1.2). Это означает, что в структуре стекла сохраняется ближний порядок в расположении анионов относительно катионов кремния, характерный также для структуры кристаллов. Эти тетраэдры имеют высокую степень внутреннего порядка, что обеспечивает ближний порядок стекла. Тетраэдры объединяются через все четыре вершины, образуя трехмерную сетку. Протяженность сетки определяется содержанием в составе стекла упорядоченного диоксида кремния.

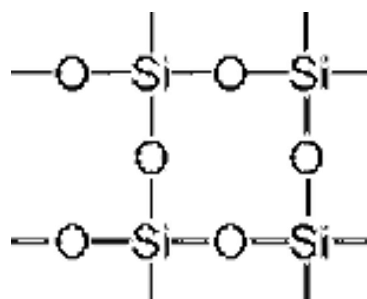


Рисунок 1.2.

Строение диоксида кремния [11]

Другой, но близкой по сути, гипотезой, является подход Захариасена (Рисунок 1.3). Основной структурной единицей, образующей неупорядоченную сетку, также является кремниевокислородный тетраэдр. Для оксидных стекол ближний порядок характеризует расположение атомов кислорода относительно катионов. Например, атомы кремния всегда окружены четырьмя атомами кислорода.

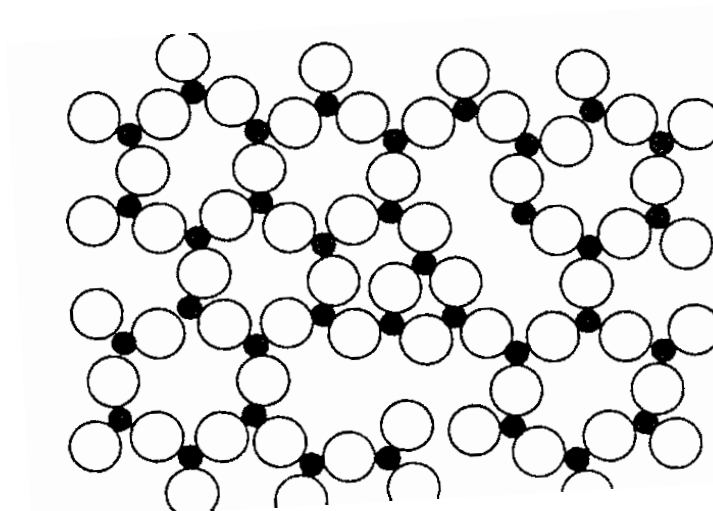


Рисунок 1.3.

Схематическое изображение двумерной структуры стекла [12]

В структуре стекла различают два возможных состояния атомов кислорода: атомы, соединяющие соседние полиэдры, называются мостиковыми, а соединяющие катионы модификаторов со сложным анионом называются немостиковыми. Структурная сетка стекла выглядит как искаженная кристаллическая решетка. Искажение проявляется в произвольном варьировании значений угла связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ между соседними тетраэдрами в структуре стекла. В результате образуется непрерывный каркас, отличающийся от геометрически правильных решеток кристаллических модификаций кварца отсутствием дальнего порядка в расположении и ориентации тетраэдров. Тетраэдры SiO_4 не образуют в пространстве геометрически правильных сочленений (Рисунок 1.4) в виде шестичленных колец, характерных, например, для структуры высокотемпературного кристобалита [13, 14].

Группировка $[\text{SiO}]^{4-}$ имеет избыточный отрицательный заряд (-4), но каркасная сетка из тетраэдров SiO_4 в целом электронейтральна, так как каждый атом кислорода связан с двумя атомами кремния. В структуре кварцевого стекла все атомы кислорода мостиковые [14].

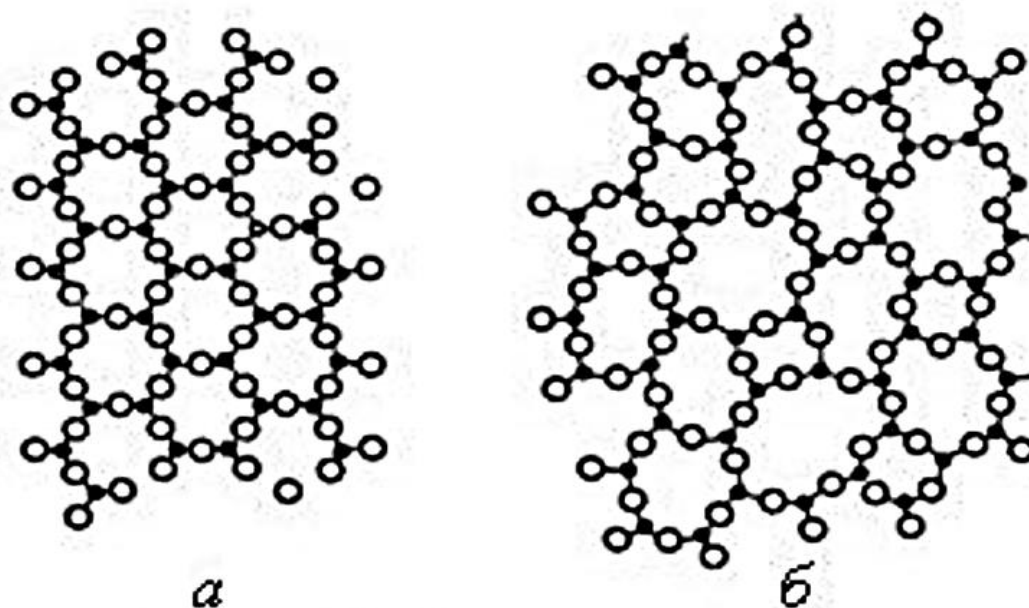


Рисунок 1.4.

Схематическое изображение сочленения тетраэдров в структуре кристаллического (а) и стеклообразного (б) SiO_2 [14]

Структуры кристаллических и стеклообразной форм диоксида кремния не являются плотно упакованными, так как тетраэдры соединяются вершинами, а не ребрами или гранями. В кварцевом стекле имеются свободные структурные полости, ограниченные в пространстве мостиковыми атомами кислорода [2].

1.2 Бозонный пик в спектрах комбинационного рассеяния света стекол

Одним из методов, позволяющий определить порядок в расположении атомов, строение аморфных материалов и выбрать наиболее близкую к действительности структурную модель стекла, является колебательная спектроскопия, в частности, метод комбинационного рассеяния света (КРС) [15]. Метод позволяет с помощью анализа оптических спектров валентных и деформационных колебаний кристаллов определять особенности атомного строения упорядоченных и неупорядоченных конденсированных сред.

Колебательные спектры неупорядоченных тел имеют особенности, отличающие их от спектров кристаллов. У последних плотность колебательных состояний в низкоэнергетической области спектра хорошо описывается дебаевским законом $g \sim \omega^2$ (ω – частота фонона). У аморфных материалов ситуация другая. При энергиях ниже 20 мэВ имеется избыточная по сравнению с дебаевской плотность состояний. Это проявляется в спектрах как явно выраженный пик, называемый «бозонным» [16].

Избыточная плотность состояний превышает дебаевскую в 2-6 раз и характерна для всех неупорядоченных материалов. Она проявляется в низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, низкочастотных спектрах КРС, дальнего ИК поглощения, в низкотемпературной теплоемкости и теплопроводности.

В работе [16] авторы связывают колебательные возбуждения, ответственные за появление пика, с наличием локализованных областей, содержащих более нескольких десятков атомов, которые несут информацию о материале в масштабах среднего порядка – 1-2 нм. Авторы исследовали плотность колебательных состояний методами КРС и неупругого некогерентного рассеяния. На Рисунке 1.5 приведены спектры КРС стекол As_2S_3 при различных температурах. На рисунке отмечается наличие широкого бесструктурного пика в низкочастотной области спектра. Анализ спектров показал, что пик связан с рассеянием света первого порядка на колебательных возбуждениях, описываемых статистикой Бозе. Причем для стекол различного состава спектральная форма бозонного пика идентична.

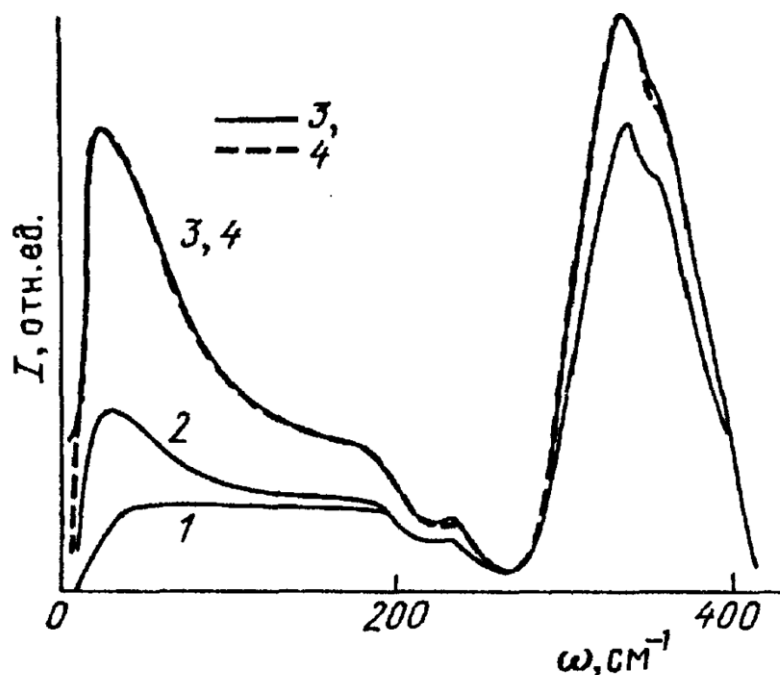


Рисунок 1.5.

Спектры КРС в стеклообразном As_2S_3 при различных температурах. 1 – 10 К, 2 – 100 К, 3 – 300 К, 4 – 100 К [16]

В экспериментально полученных спектрах бозонный пик хорошо описывается логнормальной функцией распределения (1.1).

$$\Delta g' = \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{\omega}{\omega_{max}}\right)}{2\sigma^2}\right), \quad (1.1)$$

где $\sigma=0,48\pm 0,05$, что близко к значению в распределении размеров областей пространства, разбитого построениями Вороного.

В моделях, где бозонный пик связан с доменной структурой порядка нанометров, частоту квазилокальных состояний ω можно связать с размером домена L соотношением $\omega\sim v/L$, где v – скорость звука. Из этого следует, что и распределение упорядоченных нано-областей по размеру может также быть описано логнормальным распределением (1.2).

$$F(L) \sim \exp\left(-\frac{\ln^2\left(\frac{L}{L_0}\right)}{4\sigma^2}\right), \quad (1.2)$$

где L_0 – наиболее вероятный размер домена.

В геометрической модели разбиения на кластеры по схеме Вороного функциональный вид зависимости $F(L)$ получается при случайном (Пуассоновский процесс) распределении в объеме центров кластеров. Результаты компьютерного моделирования показали хорошую сопоставимость с экспериментальными результатами, подтверждающими нанодоменную структуру стеклообразных материалов. Таким образом, появляется параметр L_0 , характеризующий наноструктуру стекол.

В работе [17] показано, что в аморфном пористом кремнии «бозонный» пик чувствителен к структурному порядку, и с его помощью можно оценить отношение объемов аморфной и кристаллической фаз в твердых телах.

В работе [18] проведено исследование спектров КРС SiO_2 в стеклообразном и метамиктном, полученным радиационным воздействием на кристаллическую фазу, состояниях. На Рисунке 1.6 показано, что метамиктная фаза SiO_2 демонстрирует «стеклоподобное» поведение в низкочастотной части спектра. Оба спектра имеют «бозонный» пик. Это позволяет сделать вывод о том, что нанодоменные структуры обеих фаз подобны, структуры содержат кластерные области, в которых сохраняется атомный порядок. Показано, что реальная структура силикатного стекла построена из доменов с упорядоченной структурой, вероятно, близкой к кристобалиту и расположенной между кластерами (доменами) разупорядоченными областями.

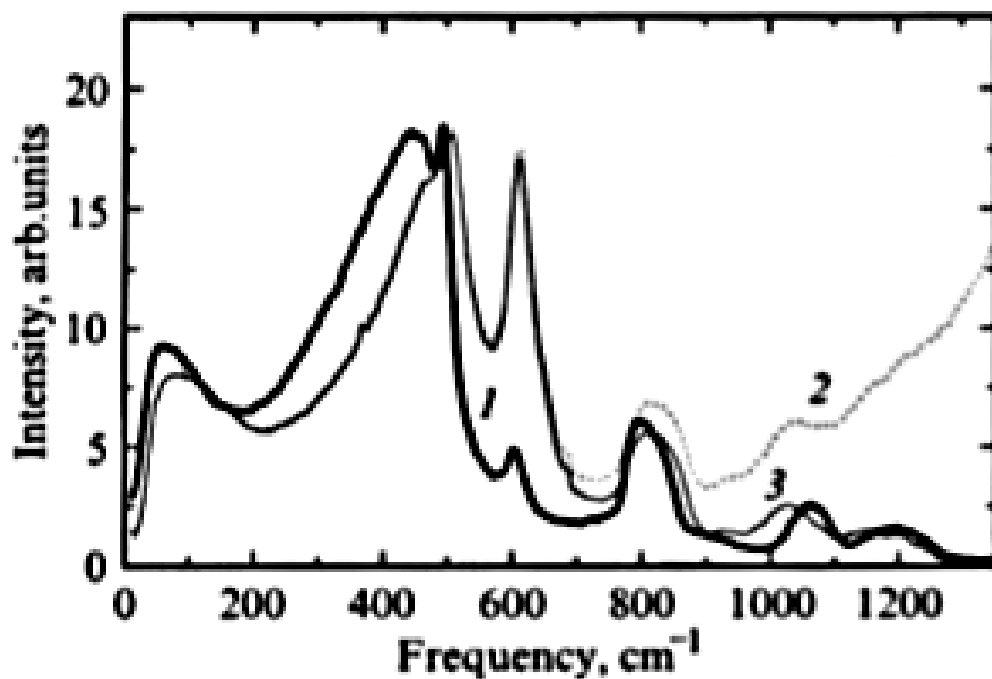


Рисунок 1.6.

Поляризованные спектры стеклообразного (1) и метамиктного (2) диоксида кремния, (3) за вычетом вклада люминесценции [18]

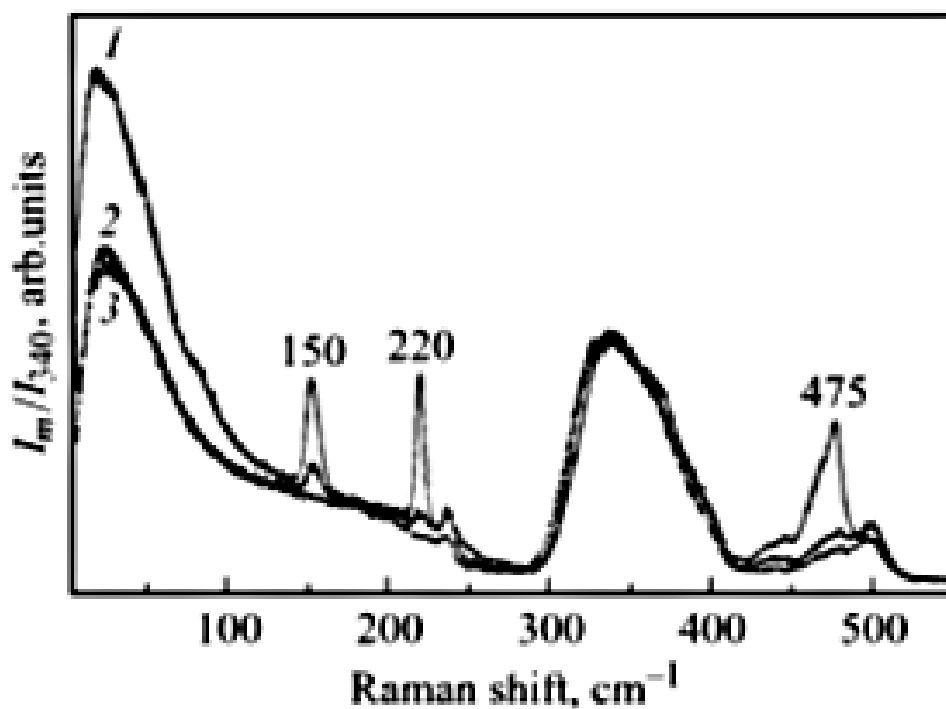


Рисунок 1.7.

Спектры КРС халькогенидных стекол As_xS_{1-x}, где x: 1 – 0,2, 2 – 0,29, 3 – 0,31 [19]

Исследования халькогенидных стекол As_xS_{1-x} [19], полученных методом закалки расплава, с помощью КРС также показали наличие бозонного пика. При увеличении координационного числа появляется избыток серы в структуре стекол, что увеличивает неупорядоченность структуры. С повышением содержания серы увеличивается интенсивность бозонного пика, и его положение смещается в сторону более высоких частот (Рисунок 1.7).

В работе [20] изучался низкочастотный спектр КРС полиметилметакрилата (органического стекла ПММА) двух видов – с неупорядоченной структурой с наличием гибких молекул, имеющих свою ориентационную и трансляционную неупорядоченность, и упорядоченного кристалла с жесткими молекулами.

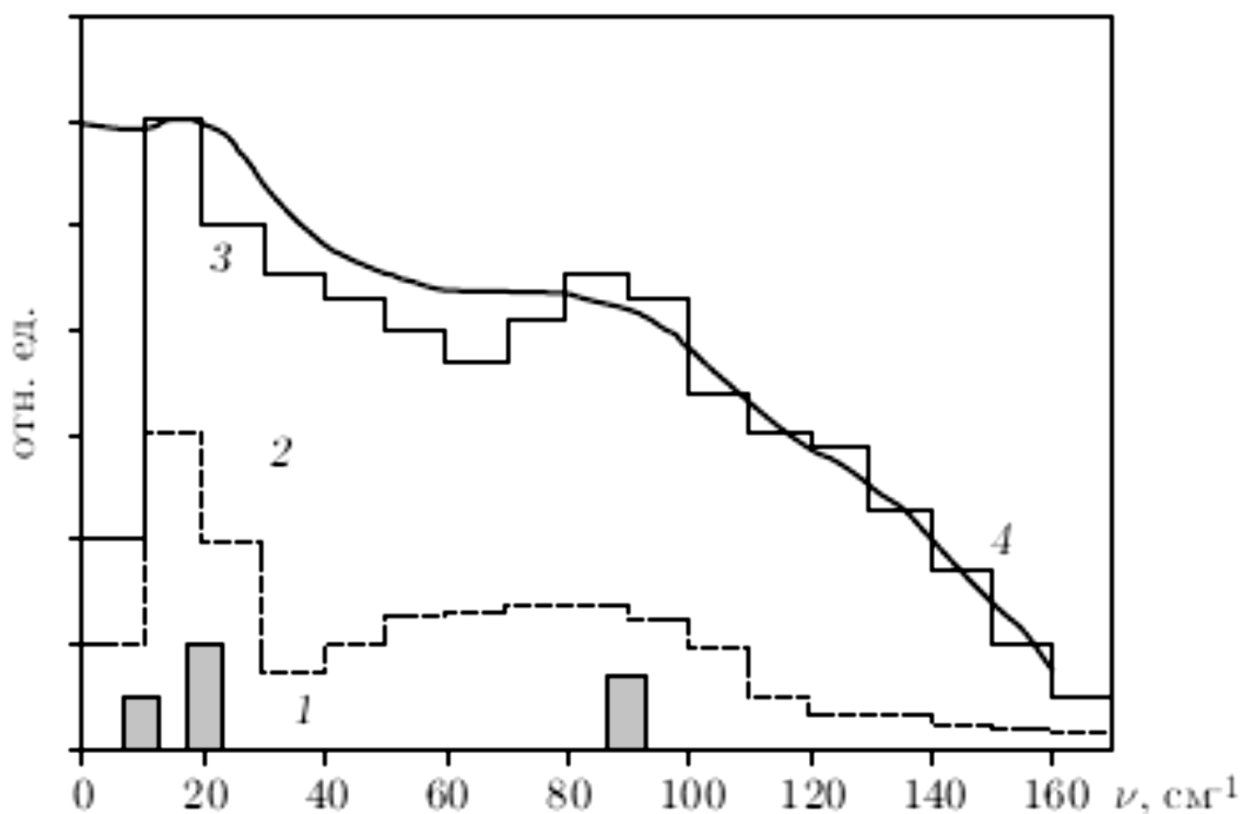


Рисунок 1.8.

Спектры КРС ПММА, 1 – расчетный спектр упорядоченного кристалла ПММА, 2 – расчетная гистограмма плотности колебательных состояний разупорядоченного ПММА, 3 – результат расчета интенсивности низкочастотного спектра разупорядоченного ПММА, 4 – экспериментально полученная кривая [20]

Расчетный спектр полиметилметакрилата с учетом неупорядоченности в расположении гибких молекул, ангармонизма и локальных полей при расчете интенсивности линий показан на Рисунке 1.8, кривая 3. Как видно, он согласуется с экспериментальным спектром бозонного пика ПММА (кривая 4). Здесь бозонный пик связан с избыточной плотностью колебательных состояний кластеров в органическом стекле.

Экспериментальные и теоретические исследования указывают на то, что стекла вне зависимости от их состава имеют неоднородную нано-кластерную структуру, элементом которой являются домены с упорядоченным атомным расположением.

1.3 Край фундаментального оптического поглощения силикатных стекол

В кристаллах плотность электронных состояний почти скачкообразно изменяется при переходе от валентной зоны или зоны проводимости к запрещенной зоне. В случае стекол этот переход размытый. В запрещенной зоне стекла появляются так называемые локализованные состояния (Рисунок 1.9), которые являются ловушками носителей заряда в стеклах [21]. В кристаллах же ловушками являются дефекты структуры, с которыми создают отдельные уровни энергии в запрещенной зоне.

Энергетический спектр электронов некристаллических твердых тел разбит на области с локализованными и делокализованными волновыми функциями, причем положение их границ зависит от степени разупорядоченности структуры.

В кристаллах наличие дефектов строения, тепловые колебания атомов, а также воздействие облучения приводят к тому, что край фундаментального оптического поглощения размывается [22 – 24]. Для стеклообразных материалов уширение в спектрах поглощения вследствие наличия локализованных состояний значительно больше. Оно проявляется в значительном сдвиге края поглощения и определяется составом, компонентами, примесями.



Рисунок 1.9.

Зонная схема стекла [21]

Спектры фундаментального поглощения кристаллического и плавленого SiO_2 , а также кварцевого стекла с добавками R_2O ($\text{R} = \text{Na}, \text{K}$) или R_2O и Al_2O_3 одновременно изучались в [21]. Как видно из Рисунка 1.10, край фундаментального поглощения плавленого кварца в сравнении с кристаллическим характеризуется меньшей крутизной и более длинноволновым положением. Для натриевосиликатного стекла край фундаментального поглощения сдвинут в длинноволновую область примерно на 45 – 50 нм по сравнению со спектром плавленого кварца.

Спектры отражения кристаллического и плавленого кварца, как оказалось, подобны друг другу (Рисунок 1.11). Это говорит о том, что связанный с валентными уровнями спектр не сильно зависит от степени упорядоченности структуры. Пик при 11,5 эВ относят к переходам "зона - зона", а по поводу природы пика при 10,2 эВ единого мнения в литературе нет. При введении в SiO_2 оксида натрия коэффициент поглощения линейно растет с концентрацией Na_2O . Такая зависимость наблюдается и для оксидов других щелочных металлов. При одной и

той же концентрации R_2O поглощение на выбранной длине волны нарастает при переходе от Li к Na и K.

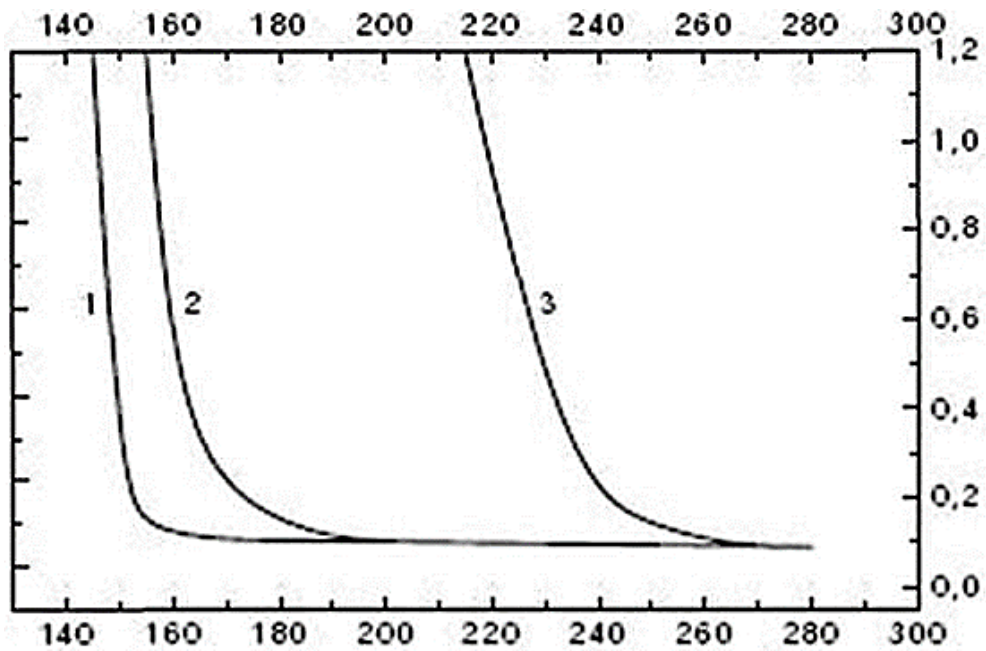


Рисунок 1.10.

Спектры фундаментального поглощения кристаллического (1) и плавленого (2) кварца и стеклообразного дисиликата натрия $Na_2O \cdot 2SiO_2$ (3) [21]

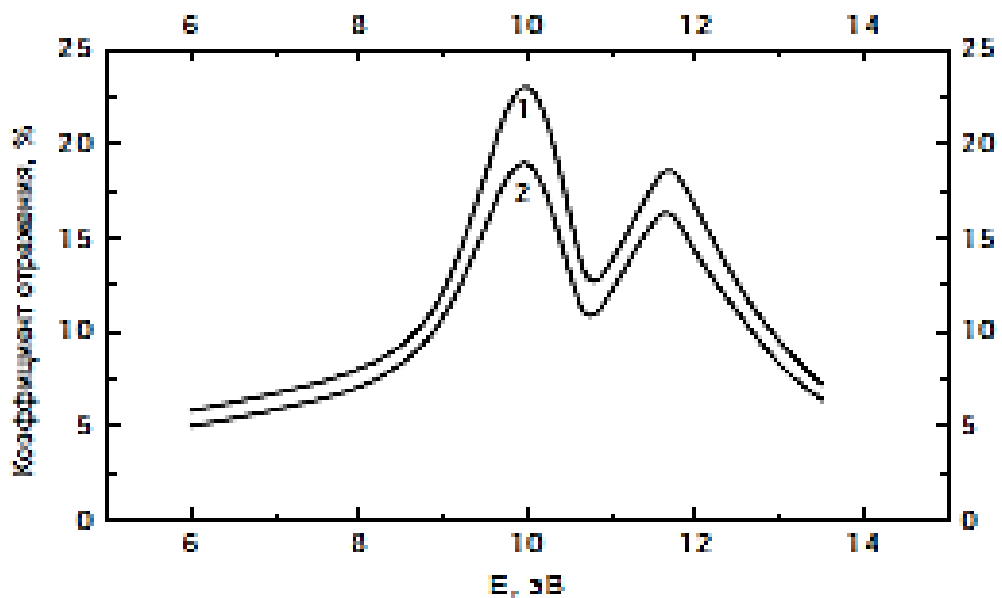


Рисунок 1.11.

Спектры отражения кристаллического (1) и плавленого (Corning 7940) (2) кварца [21]

Для структур на основе SiO_2 максимум при 8,5 эВ отвечает переходам из валентной в зону проводимости. Как оказалось, спектральная зависимость показателя поглощения на низкоэнергетическом крыле этого поглощения для всех щелочносиликатных стекол хорошо описывается экспоненциальной зависимостью от энергии квантов света, подобно правилу Урбаха (1.3).

$$\alpha(E) \sim \exp\left(\frac{g(T)(E - E_g)}{kT}\right). \quad (1.3)$$

Здесь $g(T)$ – некоторая функция от температуры, E_g – ширина запрещенной зоны, E – энергия квантов света. Урбаховский ход спектра края фундаментального поглощения обязан своим происхождением атомным смещениям, в случае кристаллов динамическим, обусловленным фононами, а в случае аморфных веществ – статическим, связанным с вариациями длин и углов связей и с вызванными ими флуктуациями потенциала поля матрицы и локализованными состояниями. Существует теоретический критерий экспоненциальности спектра края фундаментального поглощения $W/B \leq 0,7$, где W – среднее значение флуктуаций потенциала поля, а B – полуширина валентной зоны или зоны проводимости. Когда $W/B \geq 1$, характер спектрального хода коэффициента поглощения больше отвечает гауссовой кривой. Как правило, в веществах с неупорядоченной структурой флуктуации потенциала поля W по порядку величины составляют доли от энергии связи, которая в свою очередь порядка B . По этой причине критерий $W/B \leq 0,7$ в таких веществах хорошо соблюдается, и край фундаментального поглощения можно описывать экспоненциальной зависимостью [22].

Как правило, в случае размытия фундаментального края поглощения, его часто можно аппроксимировать экспонентой. В работе [25] показано, что различной сложности микроскопические модели поглощения света приводят к одному и тому же экспоненциальному виду, и поэтому для описания спектрального хода коэффициента поглощения можно привлекать простые статистические

представления о флуктуациях плотности состояний. Получена зависимость гауссова вида (1.4).

$$\alpha(E) \sim \exp\left(-\frac{(E - E_g)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1.4)$$

в которой σ зависит от температурных и структурных флуктуаций. В кристаллах $\sigma^2 \sim kT$, и зависимость похожа на правило Урбаха. В стеклах $\sigma^2 \sim \langle \delta E_g^2 \rangle$ определяется структурными флуктуациями ширины запрещенной зоны, локализованными состояниями около дна зоны проводимости и потолка валентной зоны (Рисунок 1.9).

1.4 Радиационно-индуцированные изменения оптических свойств неорганических стекол

В [21] показано, что после γ -облучения у стекол различного состава понижается оптическое пропускание в УФ и в фиолетово-синей областях спектра. Общим является то, что с ростом дозы облучения происходит смещение края поглощения/пропускания стекол в длинноволновую область. Ниже рассмотрим особенности изменений спектров пропускания стекол после облучения (Рисунки 1.12 – 1.24). Гамма-облучение стекол проводилось на источнике ^{60}Co при мощности дозы от 0,3 до 10^2 Гр/час при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$. Толщина образцов составляла 10 мм.

При сопоставлении спектров пропускания силикатного и фосфатного стекол ЛК6 и ФК14 (Рисунки 1.12 и 1.13, соответственно), видно, что у облученного стекла ЛК6 спектр пропускания от 300 нм меняется монотонно, а у стекла ФК14 появляется широкая полоса поглощения с максимумом примерно при 520 нм. Но, в целом, после облучения с дозой 1 кГр обоих стекол оптические потери имеют место при длинах волн меньших 800 нм по сравнению с исходным состоянием, которое характеризуется краем поглощения при длинах волн меньших 400 нм.

Спектры силикатных стекол различных 11-ти составов приведены на Рисунках 1.14-1.24. Также видно, что с ростом дозы облучения происходит смещение края поглощения/пропускания стекол в длинноволновую область. Но в некоторых стеклах появляются бесструктурные широкие полосы поглощения, увеличивающиеся по интенсивности с ростом дозы облучения. Так, например, в спектрах пропускания стекол К8 (Рисунок 1.14) и БК6 (Рисунок 1.15), особенно после облучения дозой до 1 кГр, угадываются особенности при 300, 440 и 620 – 670 нм, тогда как у стекла ТК20 (Рисунок 1.16) эти особенности располагаются при 300 и 620 нм, а у стекла СТК19 (Рисунок 1.19) полоса поглощения практически бесструктурная.

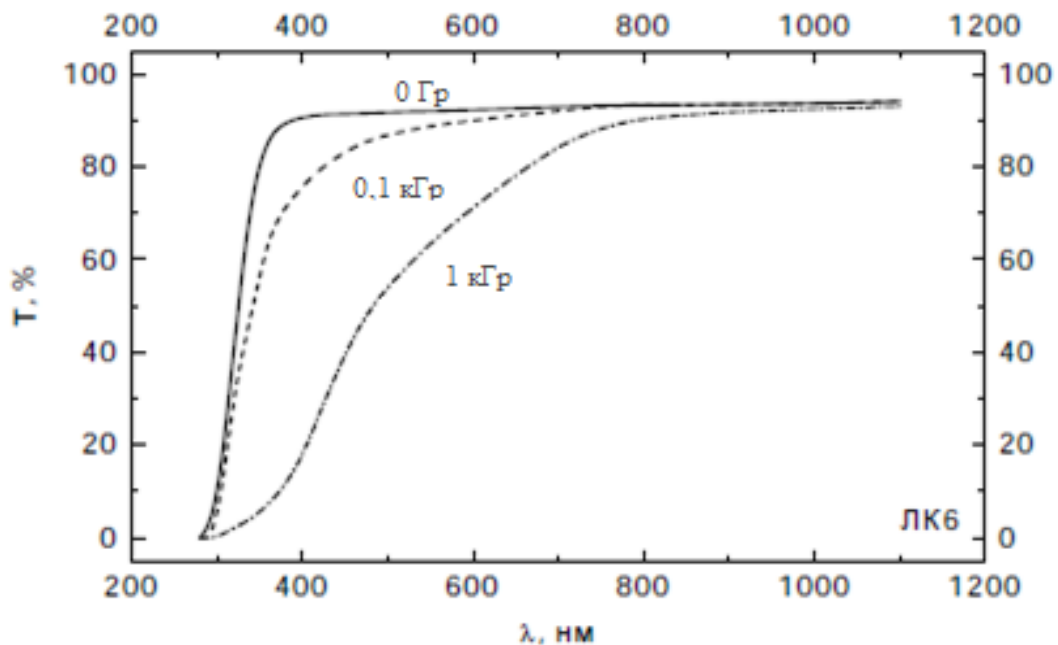


Рисунок 1.12.

Спектр пропускания силикатного стекла марки ЛК6 (состав: SiO_2 – 65 %, V_2O_5 – 12,8 %, Al_2O_3 – 0,1 %, K_2O – 3 %) до и после облучения разными дозами [21]

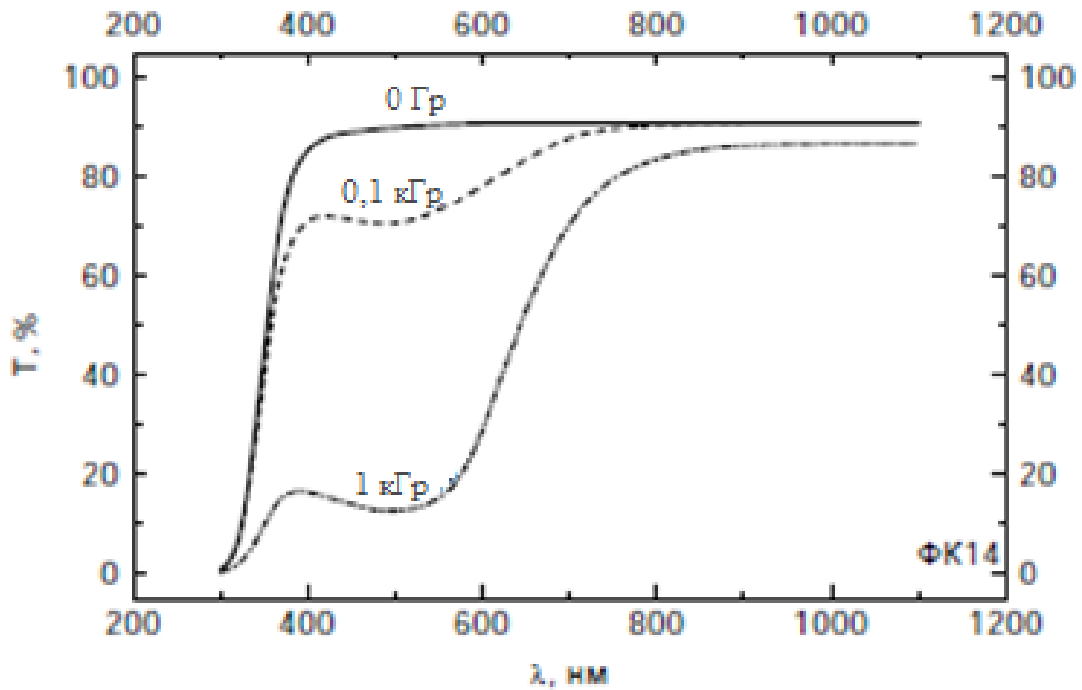


Рисунок 1.13.

Спектры пропускания фосфатного стекла марки ΦK14 (состав: P_2O_5 – 70,5 %, B_2O_3 – Al_2O_3 – 10 %, As_2O_3 – 0,5 %, MgO – 4 %, K_2O_3 – 12 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

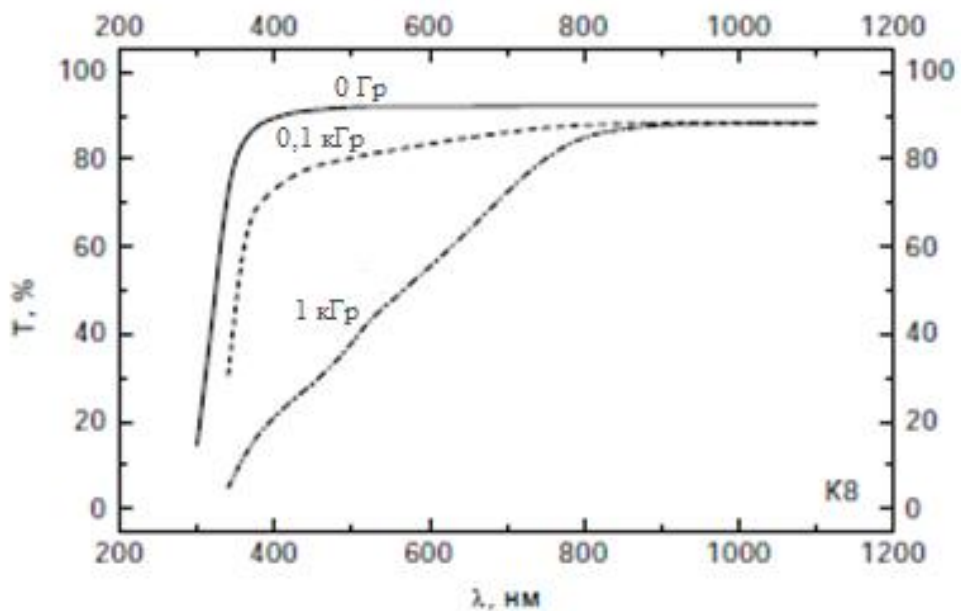


Рисунок 1.14.

Спектры пропускания силикатного стекла K8 (состав: SiO_2 – 72 %, B_2O_3 – 8,1 %, As_2O_3 – 0,2 %, CaO – 1,5 %, MgO – 0,5 %, K_2O – 10,5 %, Na_2O – 7,2 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

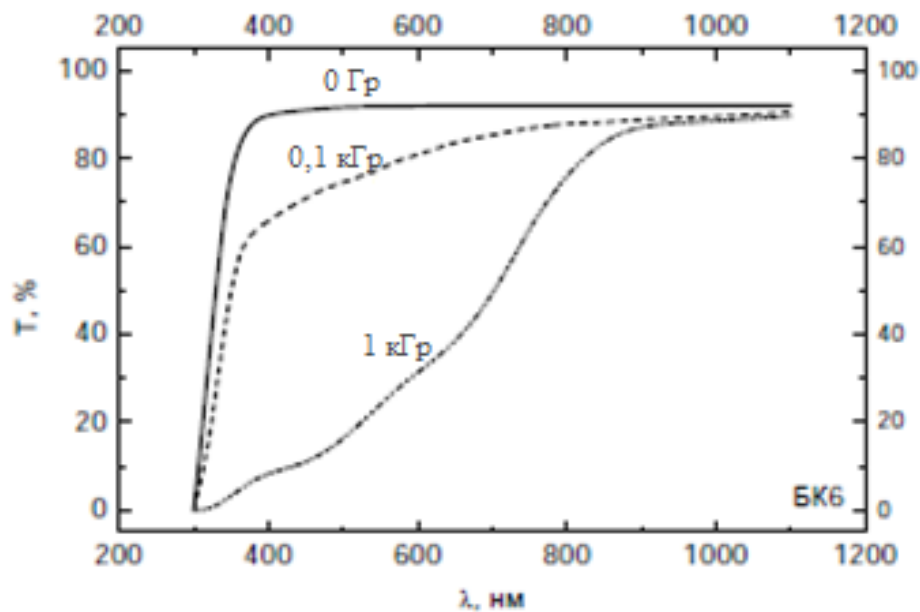


Рисунок 1.15.

Спектры пропускания боросиликатного стекла марки БК6 (состав: SiO_2 – 49,5 %, B_2O_3 – 4,8 %, As_2O_3 – 0,2 %, PbO – 2,6 %, BaO – 21,6 %, ZnO – 12,5 %, K_2O – 7,6 %, Na_2O – 1,2 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

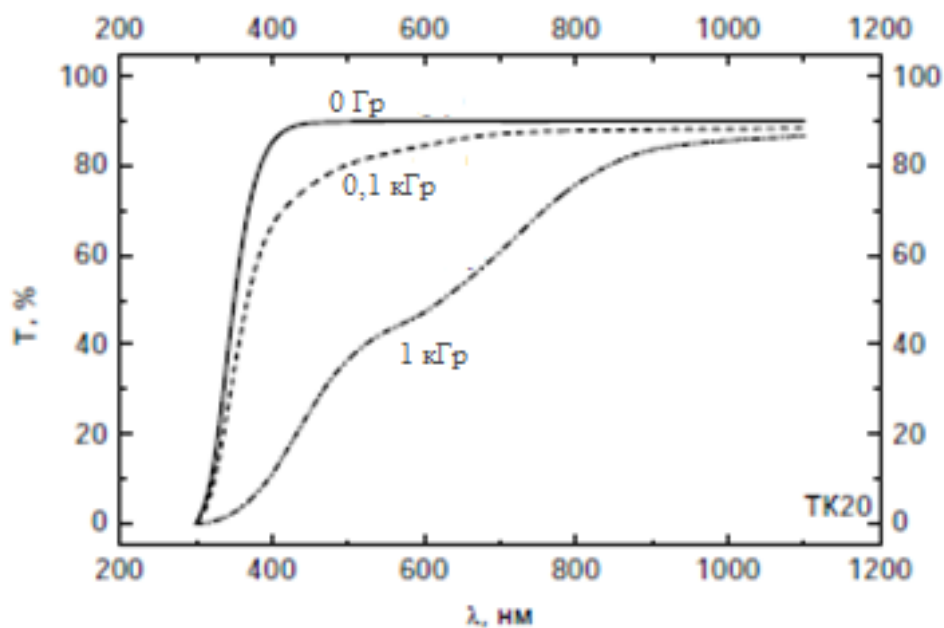


Рисунок 1.16.

Спектры пропускания боросиликатного стекла марки ТК20 (состав: SiO_2 – 32,7 %, B_2O_3 – 13,2 %, Al_2O_3 – 3,1 %, As_2O_3 – 1,6 %, BaO – 25,9 %, ZnO – 3,5 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

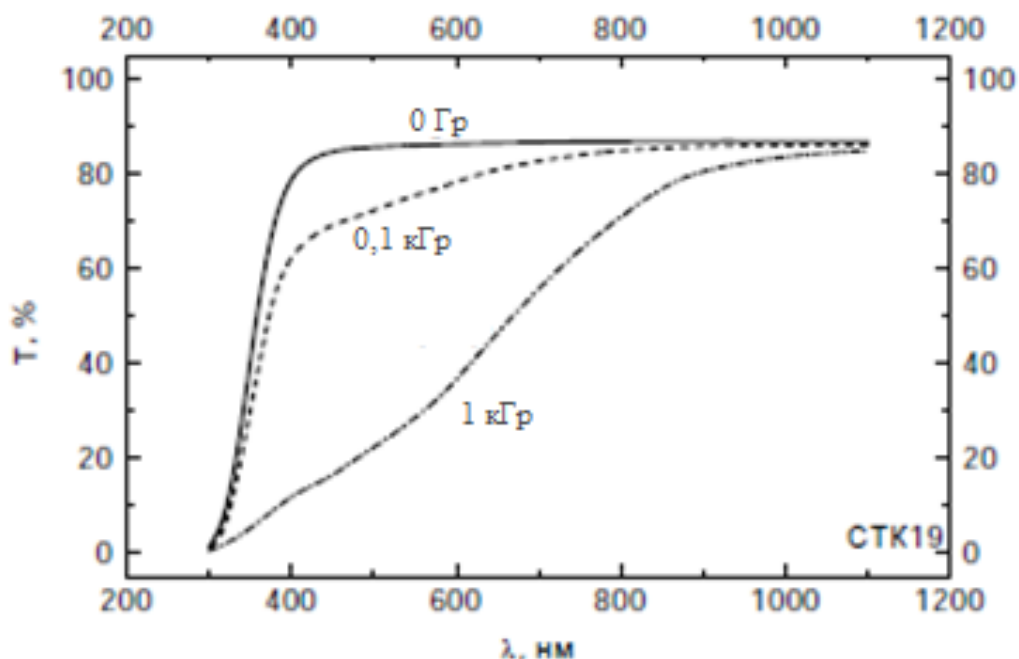


Рисунок 1.17.

Спектры пропускания лантансодержащего стекла марки СТК19 (состав: SiO_2 – 6,5 %, V_2O_5 – 46 %, La_2O_3 – 14,4 %, ZrO_2 – 5,4 %, ZnO – 26 %, CdO – 6 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

Спектры пропускания стекла КФ6 (Рисунок 1.18) почти не имеет структуры при дозе в 0,1 кГр, тогда как при дозе в 1 кГр в них проявляются особенности поглощения приблизительно при 400 и 720 нм.

В спектрах пропускания облученных стекол ФБ21 (Рисунок 1.19), ЛФ5 (Рисунок 1.21) и Ф4 (Рисунок 1.22) на фоне размытого края возникают отдельные полосы поглощения с максимумами примерно при 440 и 750 нм. В спектрах стекла ТБФ4 (Рисунок 1.20) отдельных полос не видно, но дополнительное поглощение все же имеется.

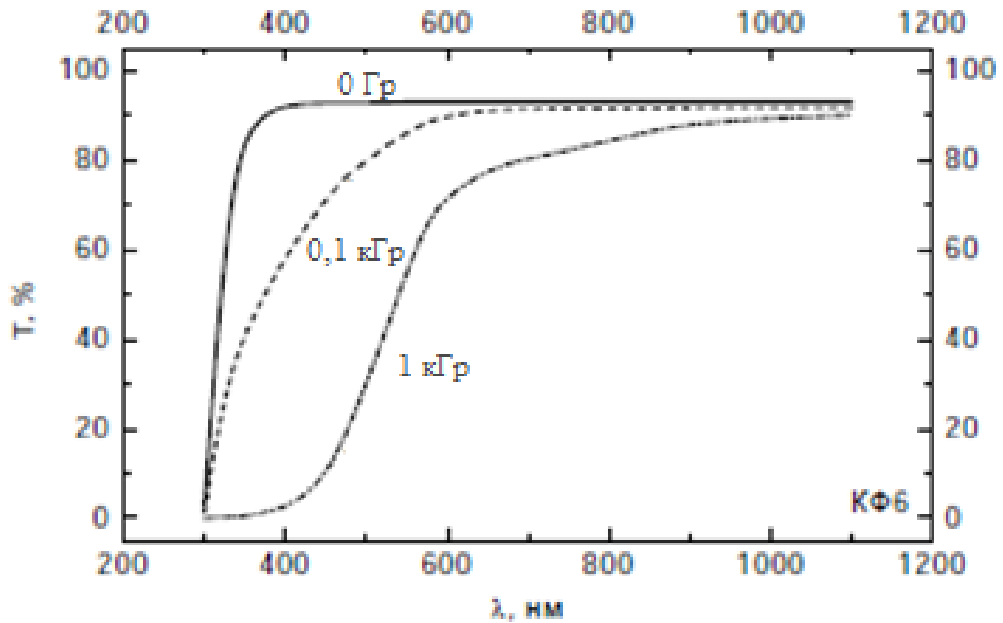


Рисунок 1.18.

Спектры пропускания боросиликатного стекла марки КФ6 (состав: SiO_2 – 63 %, B_2O_3 – 1,8 %, As_2O_3 – 0,2 %, PbO – 16 %, CaO – 2 %, K_2O – 11 %, Na_2O – 6 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

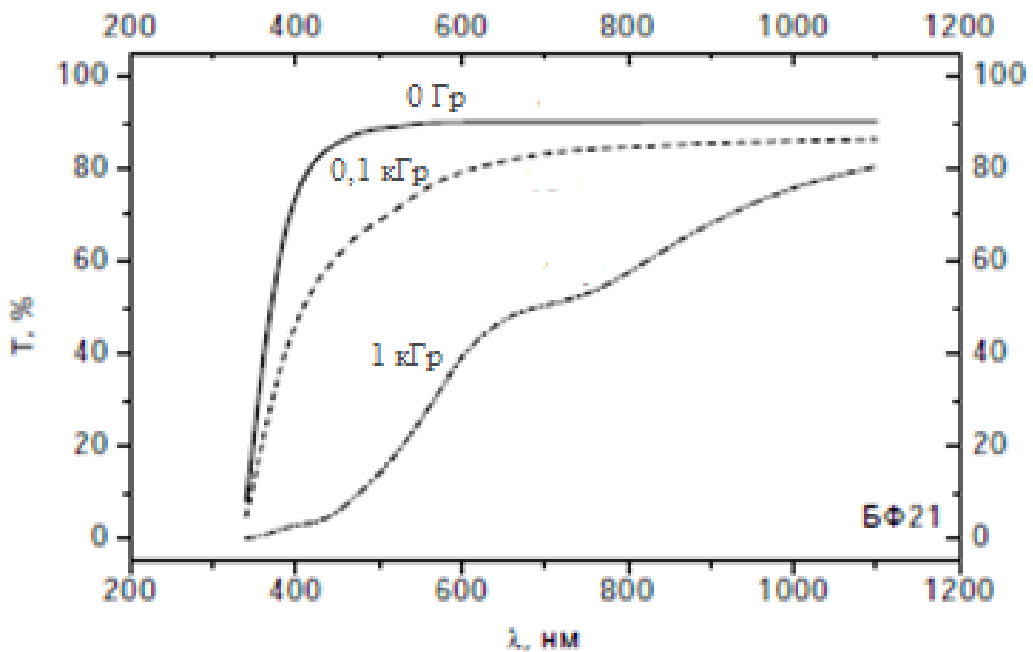


Рисунок 1.19.

Спектры пропускания силикатного стекла марки ФБ21 (состав: SiO_2 – 41,8 %, As_2O_3 – 0,2 %, PbO – 33,2 %, BaO – 11,4 %, ZnO – 5,2 %, K_2O – 11 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

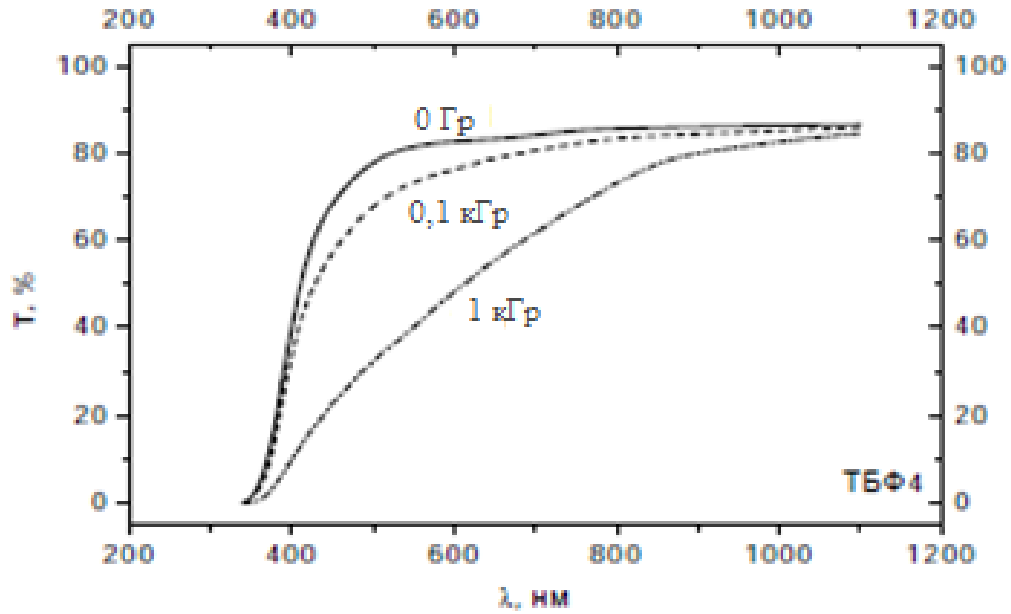


Рисунок 1.20.

Спектры пропускания лантан-содержащего стекла ТБФ4 (состав: SiO_2 – 23 %, B_2O_3 – 20 %, La_2O_3 – 4,08 %, BaO – 14,1 %, ZnO – 12,5 %, CdO – 16,5 %, TiO_2 – 8,36 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

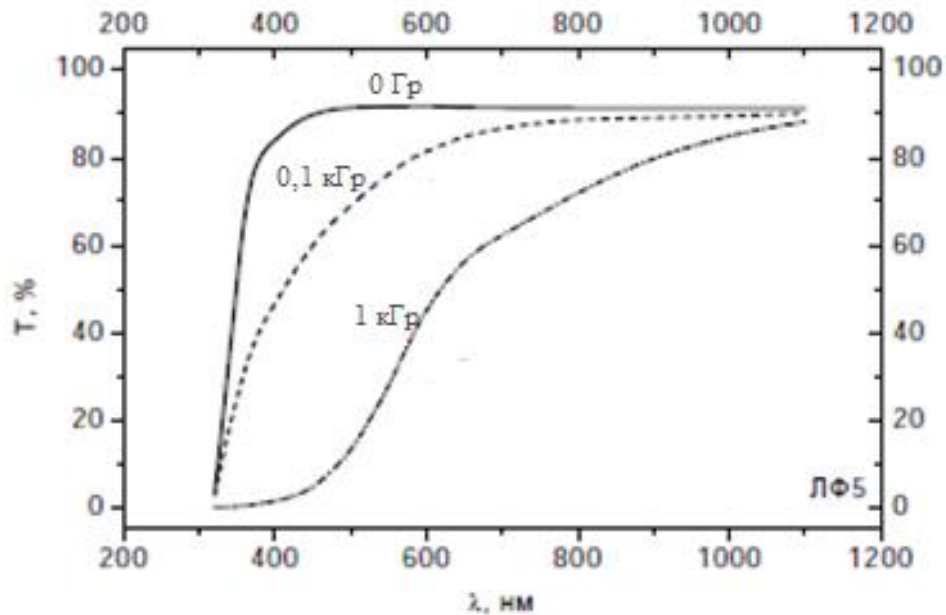


Рисунок 1.21.

Спектры пропускания силикатного стекла марки ЛФ5 (состав: SiO_2 – 61 %, As_2O_3 – 0,2 %, PbO – 26,3 %, K_2O – 8 %, Na_2O – 4,5 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

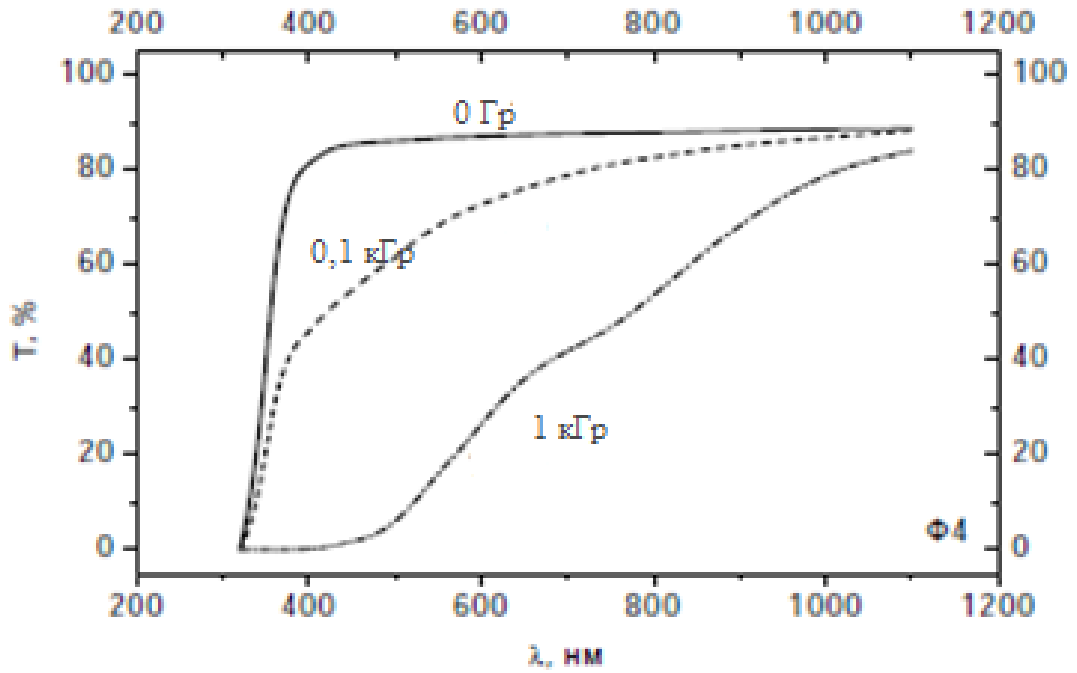


Рисунок 1.22.

Спектры пропускания силикатного стекла марки Φ4 (состав: SiO_2 – 47 %, As_2O_3 – 0,2 %, PbO – 46,4 %, K_2O – 6,4 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

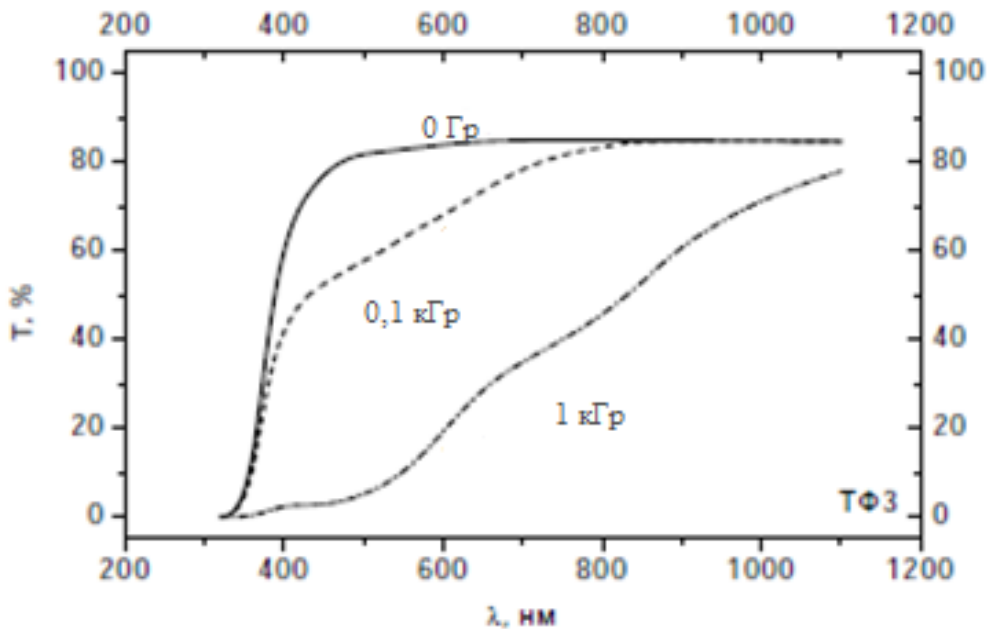


Рисунок 1.23.

Спектры пропускания силикатного стекла марки ТФ3 (состав: SiO_2 – 31,6 %, As_2O_3 – 0,2 %, PbO – 65,4%, K_2O – 2,8 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

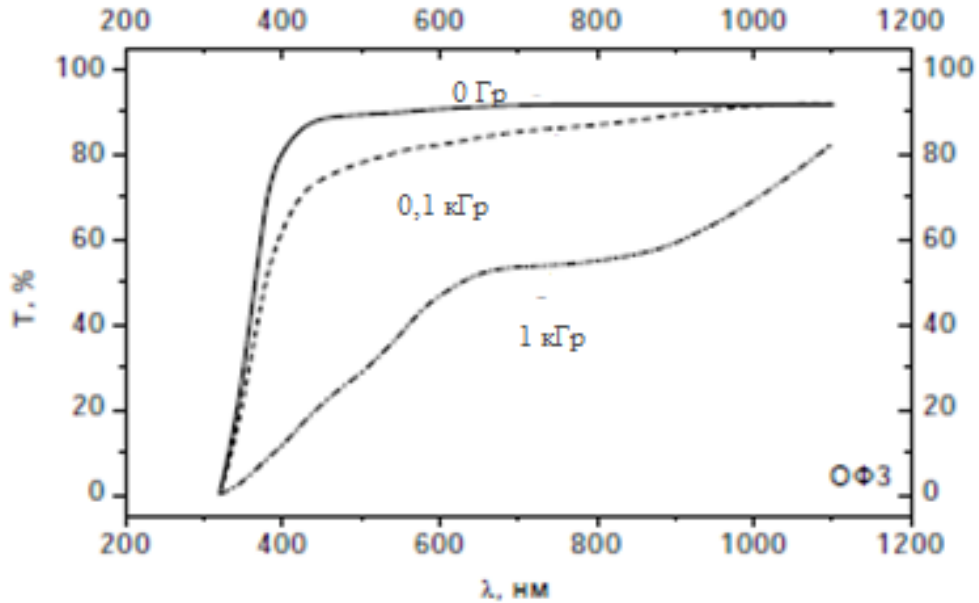


Рисунок 1.24.

Спектры пропускания силикатного стекла марки ОФ3 (состав: SiO_2 – 53,1 %, B_2O_3 – 17,5 %, Al_2O_3 – 1,1 %, Sb_2O_3 – 21,3 %, As_2O_3 – 0,5 %, K_2O – 6,5 %) до и после γ -облучения разными дозами [21]

На спектрах стекол ТФ3 (Рисунок 1.23) и ОФ3 (Рисунок 1.24) присутствуют полосы поглощения с максимумами 450, 800 и 460, 900 нм соответственно.

В работе [26] показано изменение приведенной оптической плотности кварцевых стекол КСП (плазменное стекло) и КВ (чистое кварцевое стекло с примесями ОН-групп) после облучения. Образцы стекол подвергались воздействию γ -излучению на источнике ^{60}Co различных доз (от 1 до 10^8 Гр). До и после регистрировались спектры поглощения в видимой области спектра (450÷700 нм). Дозовая зависимость поглощения стекол КВ и КСП характеризуется пропорциональным ростом до дозы 10^6 Гр. Далее кривая выходит на так называемое «насыщение» (Рисунок 1.25), что автор связывает с генерацией дополнительных дефектов структуры стекла. Также был проведен эксперимент по влиянию дневного света на образцы после облучения. Установлено, что образцы полностью обесцвечивались, что, однако, противоречит выводу о генерации в процессе гамма-облучения дефектов. Вряд ли дефекты атомной структуры могут

как-то исчезать под действием низкоинтенсивного дневного света, энергия квантов которого около 2 эВ.

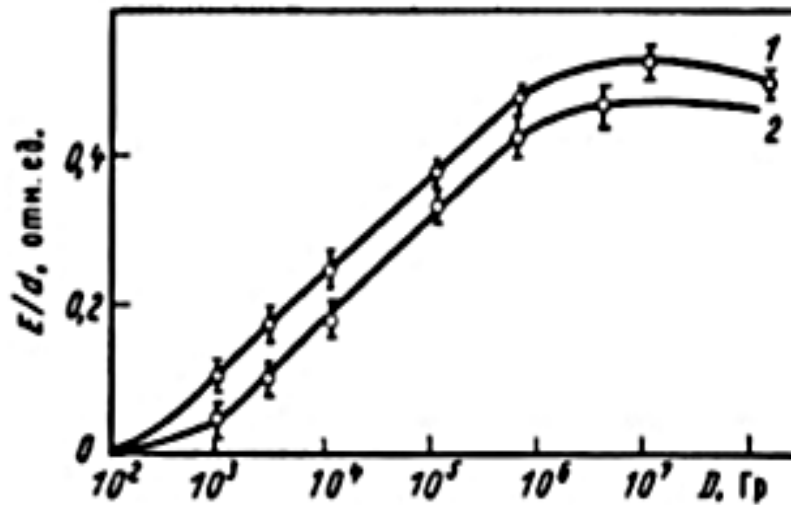


Рисунок 1.25.

Дозовая зависимость приведенной оптической плотности в максимуме полосы поглощения 540 нм для кварцевых стекло КСП (1) и KB (2) [26]

1.5 Механизм радиационно-индуцированных оптических потерь в стеклах

В работах [4, 5] авторы исследовали спектры оптического поглощения кварцевых и фторидных стекол до и после облучения на гамма-источнике Co^{60} (Рисунок 1.26). Фторидные стекла многокомпонентные, они состоят из различных фторидных соединений: фторцирконатное стекло (ZBLAN) – 52% ZrF_4 20% BaF_2 4% LaF_3 4% AlF_3 20% NaF и фторалюминатное стекло (AFG) – 36% AlF_3 12.3% BaF_2 12.3% SrF_2 12.3% CaF_2 12.3% MgF_2 12.3% YF_3 2.5% LaF_3 .

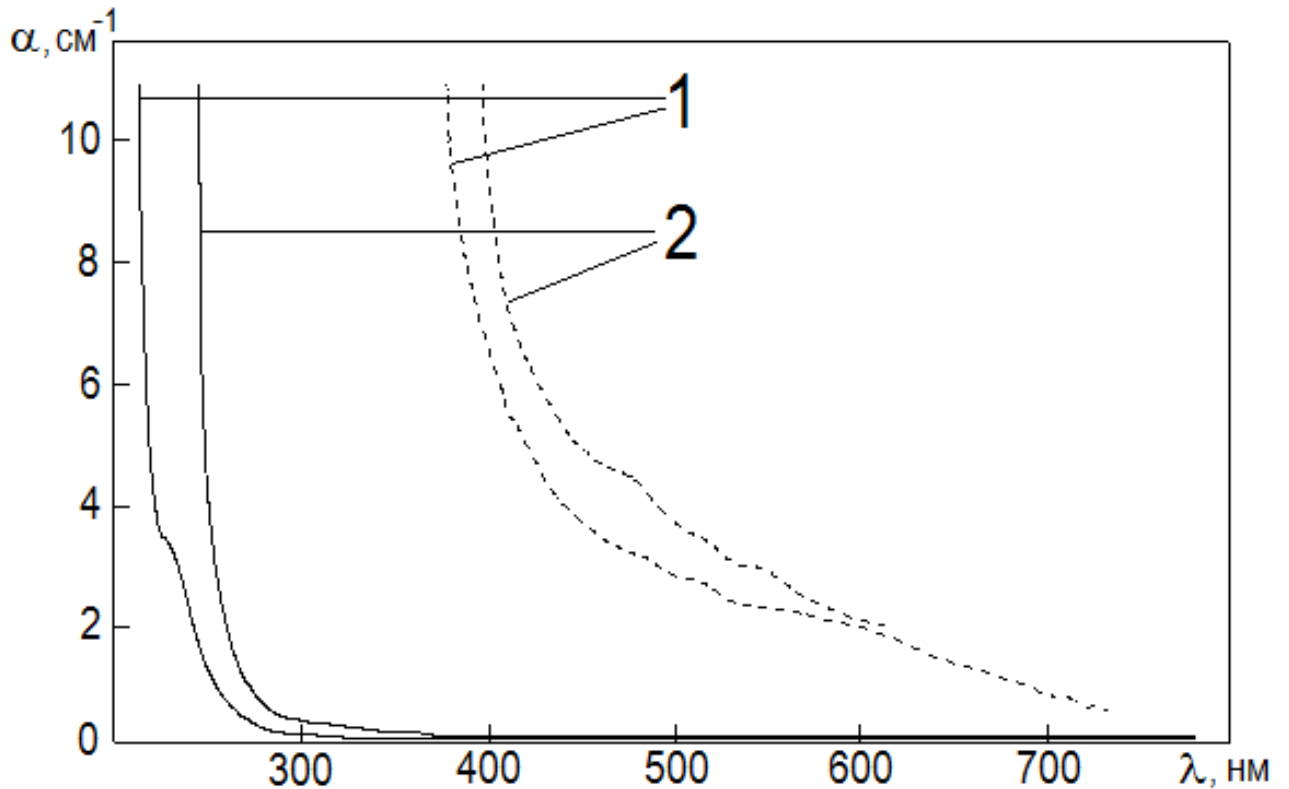


Рисунок 1.26.

Спектры оптического поглощения фторидных стекол до (сплошная линия) и после гамма облучения (пунктирная линия): 1- ZBLAN (доза $1.2 \cdot 10^6$ Гр) 2 –AFG (доза $5 \cdot 10^4$ - 10^5 Гр) [5]

Также, как и для других типов стекол, после облучения происходят размытие и сдвиг фундаментального края поглощения в область больших длин волн. Авторы отмечают, что такие изменения в спектрах оптического поглощения стекол невозможно объяснить появлением при облучении дефектов структуры – центров оптических переходов. В этом случае приходится полагать, что при облучении вне зависимости от типа стекла образуется непрерывный ряд центров окраски со сплошным спектром энергетических уровней, при котором оптические переходы становятся возможными во всем видимом и УФ диапазонах. Одинаковый характер радиационных изменений оптических свойств стекол различного состава следует связывать с общим, присущим для всех стекол, характером их наноструктуры.

Как показано в параграфах 1.1-1.2, стекла представляют собой особое неупорядоченное состояние твердого тела, в котором, однако, в нано-областях до $d=10$ нм сохраняется порядок в положении атомов. Между упорядоченными доменами могут располагаться области такого же размера с разупорядоченной структурой.

Ионизирующее облучение приводит к разделению электрического заряда вследствие перезарядки электрон-дырочных ловушек и к возникновению оптических неоднородностей в объеме стекла из-за поляризации объема вблизи заряженных центров [5]. Радиационные носители тока (электроны и дырки) мигрируют к структурным неоднородностям, к границам доменов. Это приводит к возникновению разделенных областей когерентного рассеяния света размером d . Анализ спектров поглощения позволил заключить, что спектральный ход оптических потерь в радиационно-окрашенных стеклах наиболее хорошо соответствует спектральному ходу потерь на рассеяние в оптически неоднородной среде.

Поскольку в видимом диапазоне длина волны света $\lambda > 30d$, то оптические потери за счет рассеяния и спектральный ход коэффициента поглощения (потерь) можно описывать с помощью теории рассеяния Релея [24]. При релеевском рассеянии какой-либо области все элементарные диполи этой области переизлучают свет когерентно. Поле электромагнитного излучения $E(t)$ индуцирует дипольные моменты $\mu = \alpha E$ в рассеивающих областях. В переменном поле диполь колеблется с частотой падающего света и, следовательно, является источником вторичного излучения, распространяющегося во всех направлениях, кроме своей оси, с той же длиной волны, что и падающий свет (Рисунок 1.27) [27]

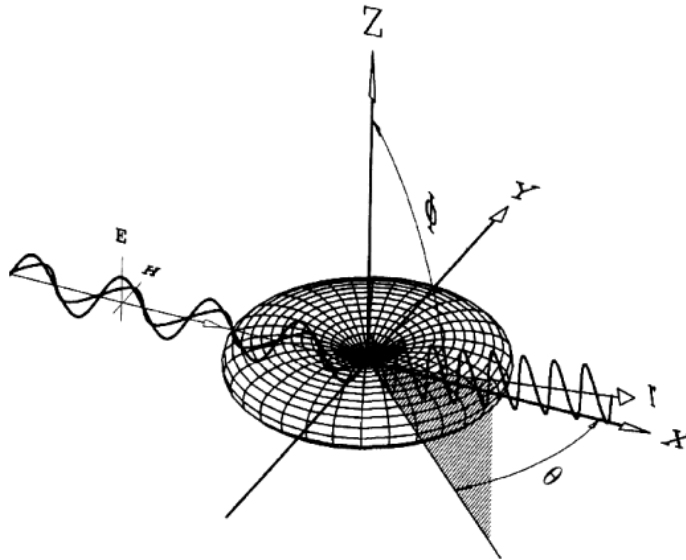


Рисунок 1.27.

Схема рассеяния вертикально поляризованного света малой частицей. Распределение интенсивности не зависит от азимутального угла θ и зависит от полярного угла Φ . Указаны электрическая E и магнитная H составляющие электромагнитного поля волны [27]

Рассмотрим рассеяние линейно поляризованного света (E направлен вдоль оси Z). Элементарные диполи, принадлежащие различным областям, излучают не когерентно из-за того, что расстояния между ними большие (в сравнении с длиной волны падающего излучения) и случайно меняются со временем. Интенсивность излучения, рассеянного ансамблем N невзаимодействующих областей, является суммой интенсивностей от каждой области в отдельности. Суммарная интенсивность рассеянного света I зависит от длины световой волны λ (в вакууме), интенсивности падающего света I_0 , рассеивающего объема Ω , расстояния от рассеивающего объема до приёмника r , поляризуемости частицы χ , концентрации рассеивающих областей/доменов n_d и угла рассеяния θ (1.5) [27].

$$I = \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^4} \chi^2 n_d \Omega I_0 P(\theta), \quad (1.5)$$

для релеевского рассеяния $P(\theta)=1$

Из формулы (1.5) видно, что интенсивность рассеянного света зависит от поляризуемости χ переизлучающей частицы. Она, в свою очередь,

пропорциональна объему домена, если образующие домен элементарные диполи, связанные с валентными электронами, излучают в одной фазе, что выполняется для достаточно малых областей-доменов. Поляризуемость пропорциональна размеру частиц, а интенсивность рассеяния пропорциональна 6-ой степени размера частиц: $I \sim d^6$.

Спектральный ход коэффициента поглощения (оптических потерь) в результате рассеяния Релея в видимом диапазоне можно описать с помощью [4, 5]:

$$\alpha = \frac{4\pi r_e^2}{3} \cdot \frac{(n_e d^3)^2}{\left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 - 1\right)^2} \cdot n_d, \quad (1.6)$$

r_e – классический радиус электрона ($2,8 \cdot 10^{-15}$ м), λ_0 – длина волны, соответствующая ширине запрещенной зоны, n_e – концентрация валентных электронов, по порядку величины атомная концентрация, n_d – концентрация активных в рассеянии доменов. Если положить, что вся поглощенная энергия гамма-излучения расходуется на рождение носителей заряда, то с увеличением поглощенной дозы D в отсутствие электрон-дырочной аннигиляции, когда все рожденные свободные электроны захватываются на ловушки, концентрация активных в рассеянии доменов растет как (1.7)

$$n_d = \frac{D\rho}{E_g} \cdot \frac{1}{6d^2 n_e^{\frac{3}{2}}}, \quad (1.7)$$

где ρ – плотность стекла. Подставляя (1.7) в (1.6), получим зависимость от дозы (1.8):

$$\alpha = \frac{2\pi r_e^2}{9} \cdot \frac{D\rho}{E_g} \cdot (n_e)^{\frac{4}{3}} \cdot \frac{1}{\left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 - 1\right)^2} \cdot d^4. \quad (1.8)$$

Размер рассеивающих свет доменов в соответствии с таким механизмом радиационно-наведенных оптических потерь в стеклах определяется корреляционным радиусом ближнего порядка, который к тому же соответствует размеру мельчайших элементов структуры, размеру областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения. Вычисленные из спектров оптических

спектров облученных стекол (Рисунок 1.26) с помощью формулы (1.8) значения размеров областей когерентного рассеяния света при 300-600 нм для AFG – 3,5-7 нм, для ZBLAN – 5 нм, хорошо соответствовали значениям размеров когерентного рассеяния (структурных блоков), вычисленных из спектров рентгеновской дифракции: AFG – 3,2 нм, ZBLAN – 4,2 нм. Расхождение между оптическими и рентгеновскими значениями имеют место, когда в стеклах присутствуют глубокие центры захвата электронов, например, примеси ионов переходных металлов. Например, для стекла КИ вычисленное из оптических спектров значение 8,1 нм значительно превышает значение области когерентного рентгеновского рассеяния 1,3 нм. Для гамма-облученных стекол различного состава – кварцевых (КУ, КИ), фторидных (фторцирконатных, фторгафнатных, фторалюминатных) существует корреляция поглощения в коротковолновой части спектра с исходной наноструктурой. В соответствии с (1.8) оптические потери в облученном стекле сильно зависят от размера доменов, пропорционально d^4 .

Можно оценить дозу насыщения, при которой весь объем стекла разбивается на области оптического рассеяния (1.9).

$$D_d = \frac{3E_g}{d\rho} \cdot (n_e)^{\frac{2}{3}}. \quad (1.9)$$

Это выражение для кварцевых стекол дает оценку $D_d \sim (0,7 \div 2) \cdot 10^6$ Гр, которая вполне согласуется с экспериментальными значениями доз насыщения радиационной окраски (см. параграф 1.4).

Интересно, что в рамках такого механизма радиационно-индуцированных оптических потерь объясняется не только сдвиг края фундаментального поглощения, но и появление (увеличение интенсивности) линий примесного поглощения после гамма-облучения, как, например, на Рисунках 1.14, 1.16, 1.20 и др. Согласно формуле (1.5), интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату поляризуемости рассеивающей среды, которая определяется действительной частью комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon \sim \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma}, \quad (1.10)$$

где γ – затухание. Вблизи резонансного поглощения на частоте ω_0 поляризуемость аномально возрастает, увеличивая релеевское рассеяние.

1.6 Выводы по Главе 1

1. Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные и теоретические исследования указывают на то, 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.

2. 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.

3. Известные экспериментальные результаты указывают на то, что сдвиг края поглощения наблюдается абсолютно у всех облученных стекол и имеет одинаковый характер вне зависимости от состава.

4. Имеются теоретические представления о механизмах возникновения радиационно-индуцированных оптических потерь в стеклах, согласно которым изменения оптических свойств связаны с радиационно-индуцированным разделением электрического заряда на структурных нано-неоднородностях. При этом спектры оптического поглощения радиационно-окрашенных стекол соответствует спектральному ходу потерь на рассеяние оптически неоднородной среды, и разделение электрического заряда, например, в кварцевых стеклах происходит вплоть до поглощенных доз порядка 1 МГр.

5. В рамках механизма радиационно-индуцированных оптических потерь за счет разделения заряда в нано-областях и наведенного релеевского рассеяния

получает объяснение появление (увеличение интенсивности) дополнительных линий примесного оптического поглощения в стеклах после гамма-облучения.

ГЛАВА 2. РАДИАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

В Главе 2 приведены результаты исследований легированных редкоземельными элементами силикатных стекол до и после облучения на гамма-источнике ^{137}Cs .

После облучения образцов стекол наблюдается сдвиг их фундаментального края поглощения в длинноволновую область спектра, который зависит от размера нанодоменов в структуре стекол. Вычисленные из спектров поглощения размеры ОКР света хорошо совпадают с измеренными размерами ОКР рентгеновского излучения. Результаты подтверждают механизм радиационных изменений оптических свойств в результате радиационно-индуцированного разделения электрического заряда на структурных нано-неоднородностях в силикатных стеклах.

Основные результаты, полученные в данной главе, опубликованы в работах [28-31].

2.1 Исследования оптических свойств в области края фундаментального поглощения

В Главе 1 было показано, что, согласно известным экспериментальным данным, сдвиг края фундаментального поглощения наблюдается у большинства облученных стекол и имеет одинаковый характер вне зависимости от их состава и способа получения. Наиболее приемлемыми являются представления о механизмах возникновения радиационно-индуцированных оптических потерь в стеклах, согласно которым изменения оптических свойств связаны с радиационно-индуцированным разделением электрического заряда на структурных нано-неоднородностях [5]. При этом спектры оптического поглощения радиационно-окрашенных стекол соответствуют спектральному ходу потерь на рассеяние оптически неоднородной среды. Важно получить экспериментальные

подтверждения такому теоретическому подходу в рамках стекол одного типа, например, силикатных стекол с различным размером структурных нанонеоднородностей, которые можно было бы определять каким-либо независимым способом, например, рентгеноструктурным. Больше всего для такой цели подходят цилиндрические заготовки (преформы) для оптических кварцевых световодов с различным содержанием стабилизирующих структуру стекла примесей. Такие заготовки имеют достаточную длину для определения оптических потерь на рассеяние, которые характеризуются невысоким коэффициентом поглощения, порядка $0,1-10 \text{ см}^{-1}$.

Схематическое изображение экспериментальных образцов – преформ представлено на Рисунке 2.1. Образцы были изготовлены на основе силикатных систем с примесями редкоземельных элементов.

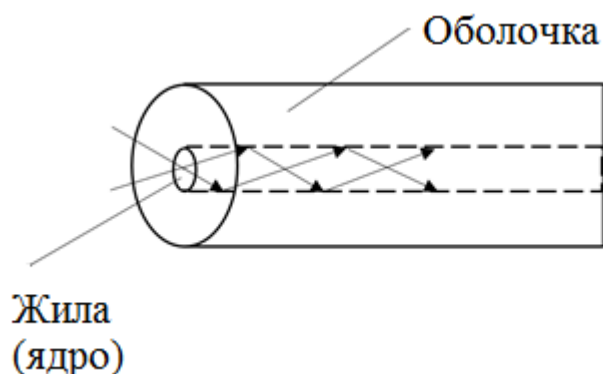


Рисунок 2.1.

Схематическое изображение экспериментальных образцов [32]

Заготовка оптического волокна на основе кварцевого стекла (преформы) состоит из двух концентрических слоев: жилы (ядра) и оптической оболочки, имеющих показатели преломления соответственно n_1 и n_2 . Ядро и оптическая оболочка изготовлены из одного материала, кварцевого стекла, а изменение показателя преломления при этом достигается подбором специальных добавок, вводимых в чистый расплав кварца. [32].

Состав образцов и их габаритные размеры представлены в Таблице 2.1. Диаметр образцов преформ находился в пределах от 5 до 9 мм, диаметр жилы составлял от 1 до 3 мм.

Таблица 1.

Характеристики преформ оптоволокна

№ образца	Состав оболочки	Состав жилы (SiO ₂ , легированной R ₂ O ₃), мол. %			Длина преформы, мм
		Al ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	
1	SiO ₂	1	-	-	42±1
2	SiO ₂	3,3	-	-	33±1
3	SiO ₂	6	1	0,2	70±1
4	SiO ₂	2	-	0,5	19±1

Спектры оптического пропускания получали на двулучевом спектрофотометре серии UV-1800 (изготовитель – фирма «SHIMADZU», Япония). Исследуемые образцы облучали на γ -источнике ¹³⁷Cs (период полураспада 30,2 лет, средняя энергия квантов 662 кэВ) при комнатной температуре в течение 56 дней. Доза облучения составила $1,34 \cdot 10^5$ Гр.

Исходные спектры образцов характеризуются пологим ходом кривой поглощения в области фундаментального края поглощения (Рисунок 2.2). На его фоне наблюдается полоса поглощения с максимумом 240 нм, связанная с наличием OH⁻ групп (500-1000 ppm).

После облучения образцы неоднородно потемнели, центральная часть (жила) в большей степени. Оболочка образцов потемнела менее интенсивно.

На Рисунках 2.3 – 2.6 представлены оптические спектры пропускания образцов №№ 1, 2, 3, 4 до и после облучения.

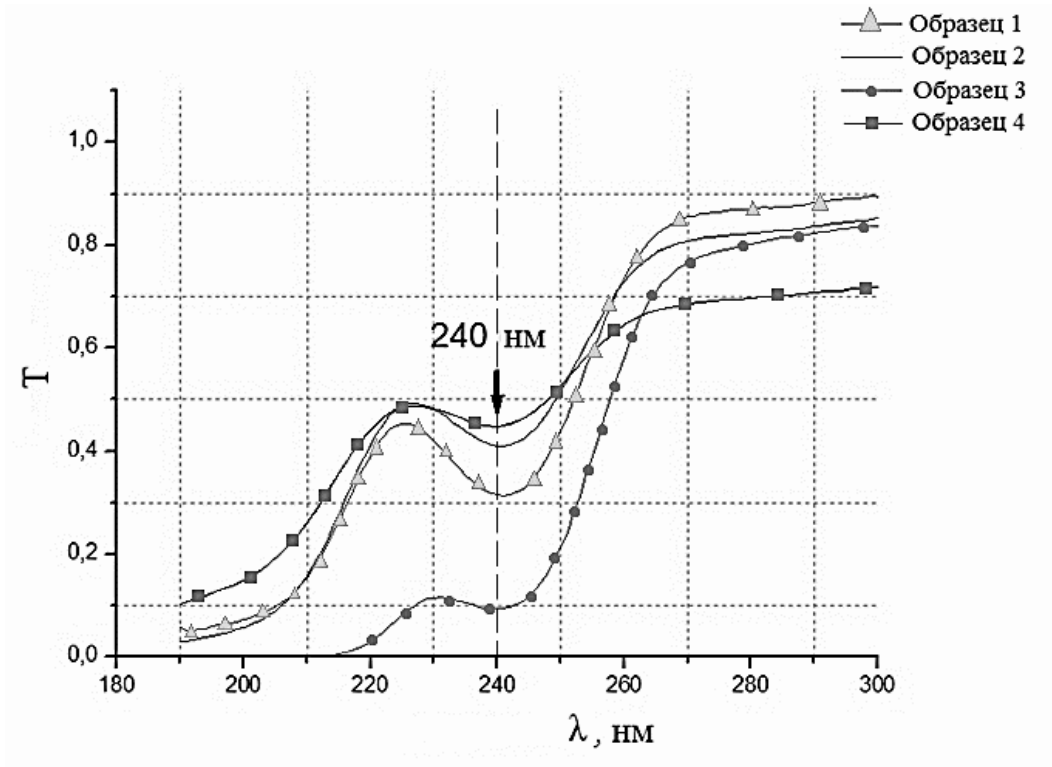


Рисунок 2.2.

Измеренные спектры пропускания оболочек образцов №№ 1,2,3,4
до облучения в диапазоне 190-300 нм

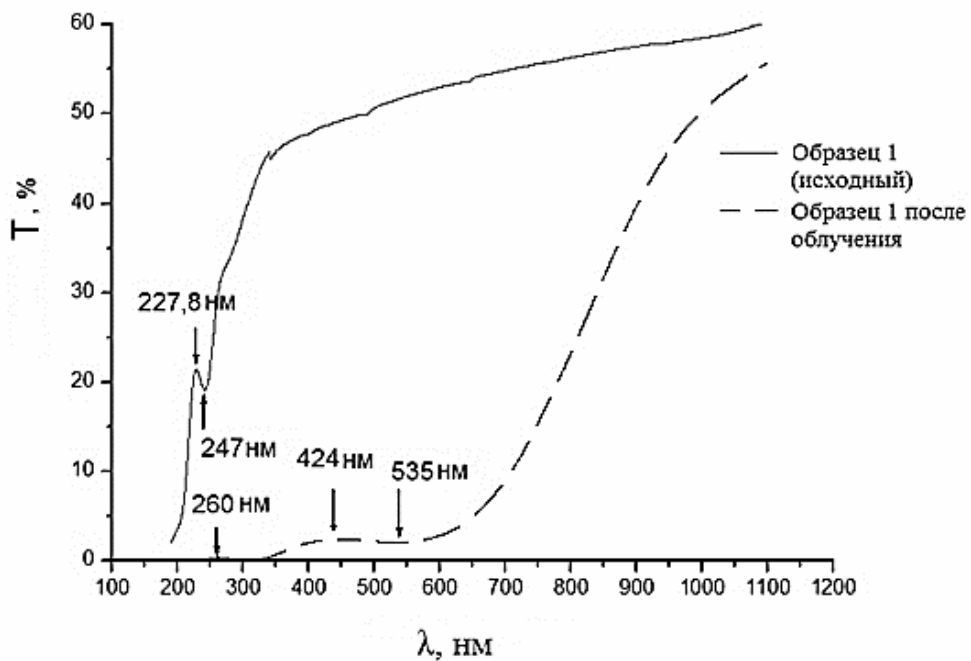


Рисунок 2.3.

Измеренные спектры пропускания образца № 1 до и после
облучения в диапазоне 190-1100 нм

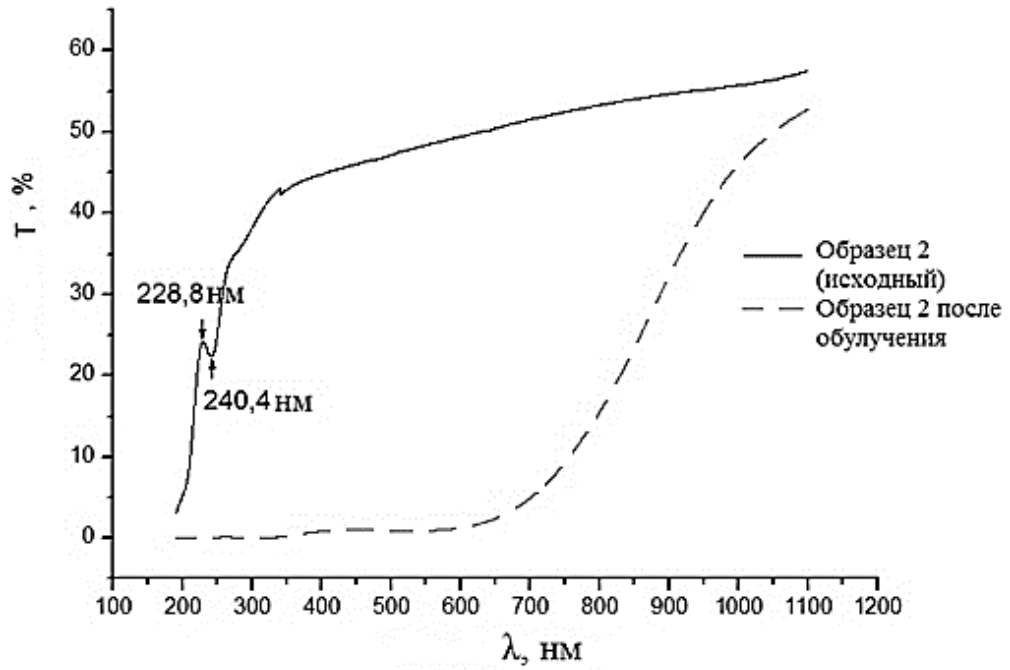


Рисунок 2.4.

Измеренные спектры пропускания образца № 2 до и после облучения в диапазоне 190-1100 нм

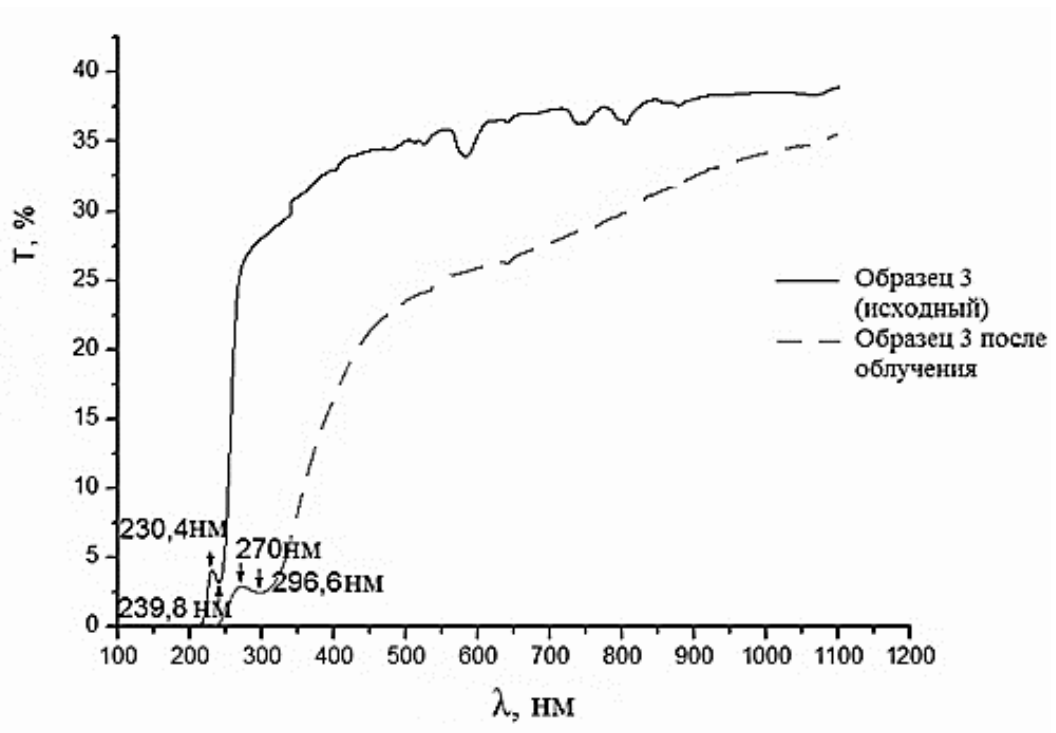


Рисунок 2.5.

Измеренные спектры пропускания образца № 3 до и после облучения в диапазоне 190-1100 нм

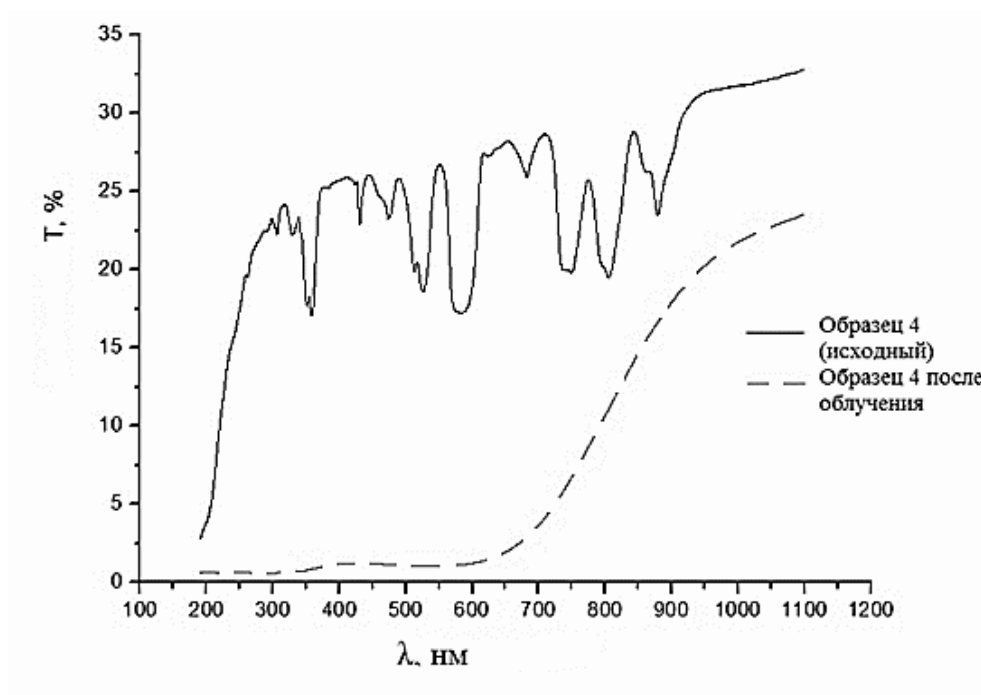


Рисунок 2.6.

Измеренные спектры пропускания образца № 4 до и после облучения в диапазоне 190-1100 нм

Таким образом, экспериментально показано, что после гамма-облучения до дозы $1,34 \cdot 10^5$ 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. При этом максимальный сдвиг наблюдается у стекла №3 с примесью Nd_2O_3 , минимальный – с наибольшим количеством стабилизирующей структуру стекла примеси Al_2O_3 образца №3.

Если исходить из представления о механизме изменения оптических свойств в результате радиационно-индуцированного разделения электрического заряда на структурных нано-неоднородностях стекол (Глава 1), то спектры оптического поглощения радиационно-окрашенных стекол можно сравнить с потерями на рассеяние оптически неоднородной среды. При этом с помощью теории рассеяния Релея [4, 5] можно оценить области когерентного рассеяния (ОКР) света, которые связаны с размерами доменов в наноструктуре стекла.

Полученные спектры пропускания экспериментальных образцов были перестроены в спектры поглощения. При этом потерями на отражение, составляющими не более 5% [33, 34], пренебрегали. Обработка оптических спектров образцов после облучения осуществлялась с помощью программ Mathcad (© 1986-2005 Mathsoft Engineering&Education, Inc.) и OriginLab (© 1991-2000 OriginLabCorporation).

Из спектра пропускания выделялась область для численной обработки, соответствующая фундаментальному краю поглощения, после чего спектр сглаживался (Рисунок 2.7). Величина T (коэффициент пропускания) нормировалась на диапазон от 0 до 1.

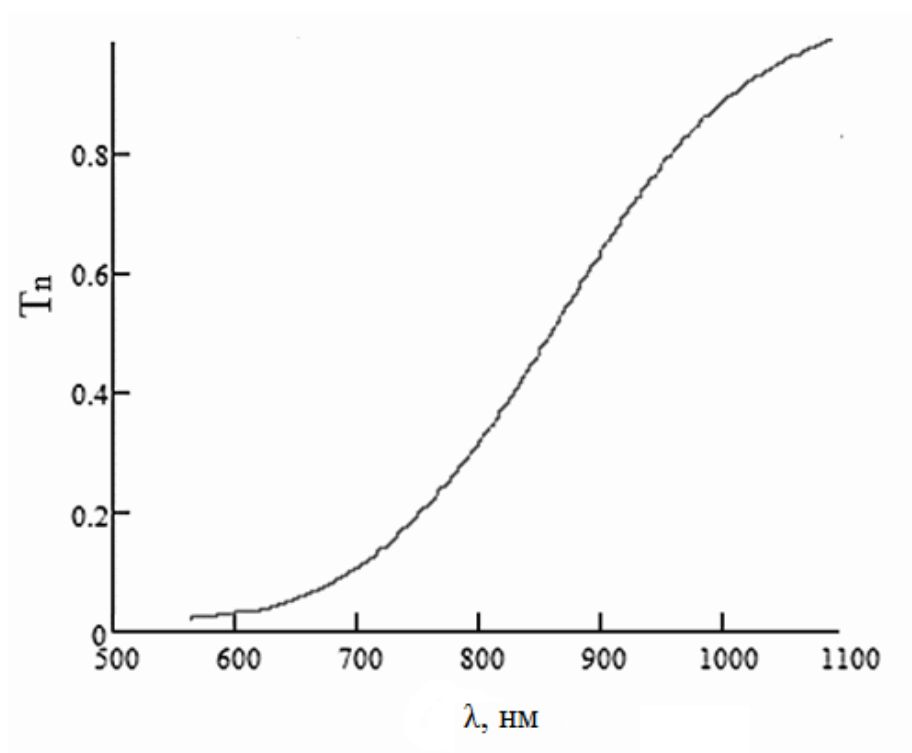


Рисунок 2.7.

Фрагмент сглаженного и нормированного спектра пропускания образца № 1
после облучения в области края поглощения

Спектр поглощения $\alpha(\lambda)$ рассчитывался из закона Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 e^{-\alpha h}, \quad (2.1)$$

где α – коэффициент поглощения, h – толщина образца.

На Рисунке 2.8 представлен рассчитанный спектр поглощения α образца № 1 в области фундаментального края после гамма-облучения.

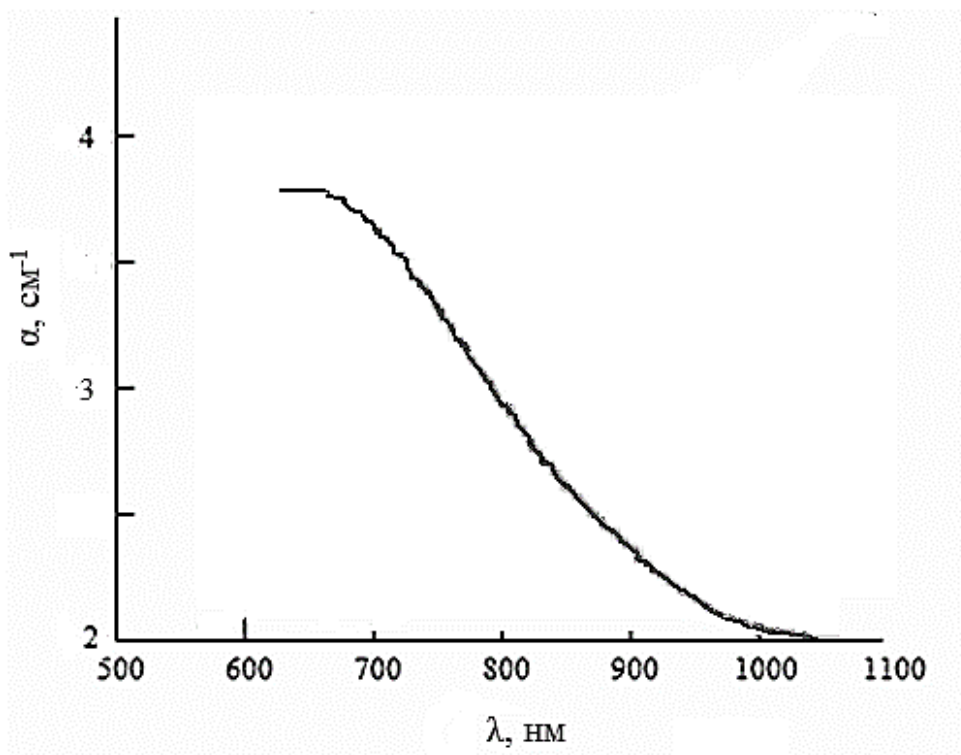


Рисунок 2.8.

Фрагмент спектра поглощения образца № 1 после облучения

При условии рассеяния на неоднородностях много меньших длины волны света, спектральный ход коэффициента поглощения можно описать с помощью теории рассеяния Релея (глава 1)

$$\alpha = B \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^2 - 1 \right)^{-2}, \quad (2.2)$$

$$B = \frac{2\pi}{9} r_e^2 \left(\frac{N \cdot N_A \cdot \rho}{\mu} \right)^{4/3} \frac{\rho D}{E_g} d^4, \quad (2.3)$$

где r_e – классический радиус электрона ($2,8 \cdot 10^{-15}$ м), N – число валентных электронов в формульной единице, ρ – плотность стекла, μ – молярная масса, E_g – ширина запрещенной зоны, D – поглощенная доза.

Построив зависимость коэффициента поглощения α от $H1 = \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 - 1\right)^{-2}$, по наклону прямой можно определить значение коэффициента B . В расчетах λ_0 – длина волны, соответствующая ширине запрещенной зоны кристаллического кварца ($\lambda_0 = 155,625$ нм). см^{-1}

На Рисунке 2.9 представлен график зависимости α от $H1 = \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 - 1\right)^{-2}$

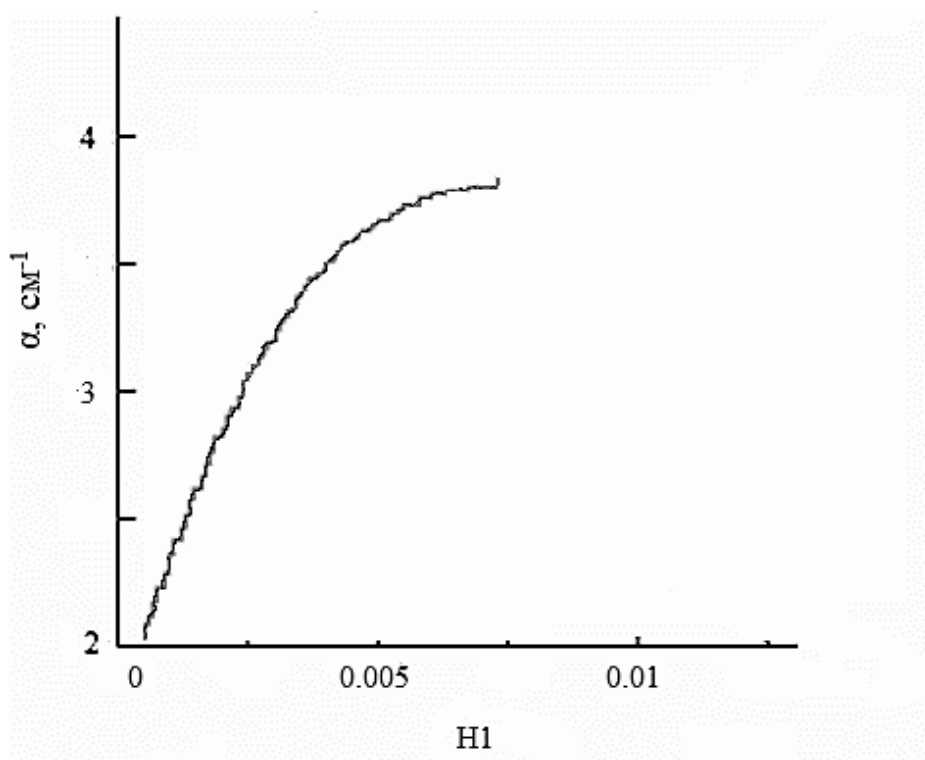


Рисунок 2.9.

График зависимости α от $H1 = \left(\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2 - 1\right)^{-2}$

На Рисунке 2.10 показано построение прямой с подбором методом наименьших квадратов для образца № 1.

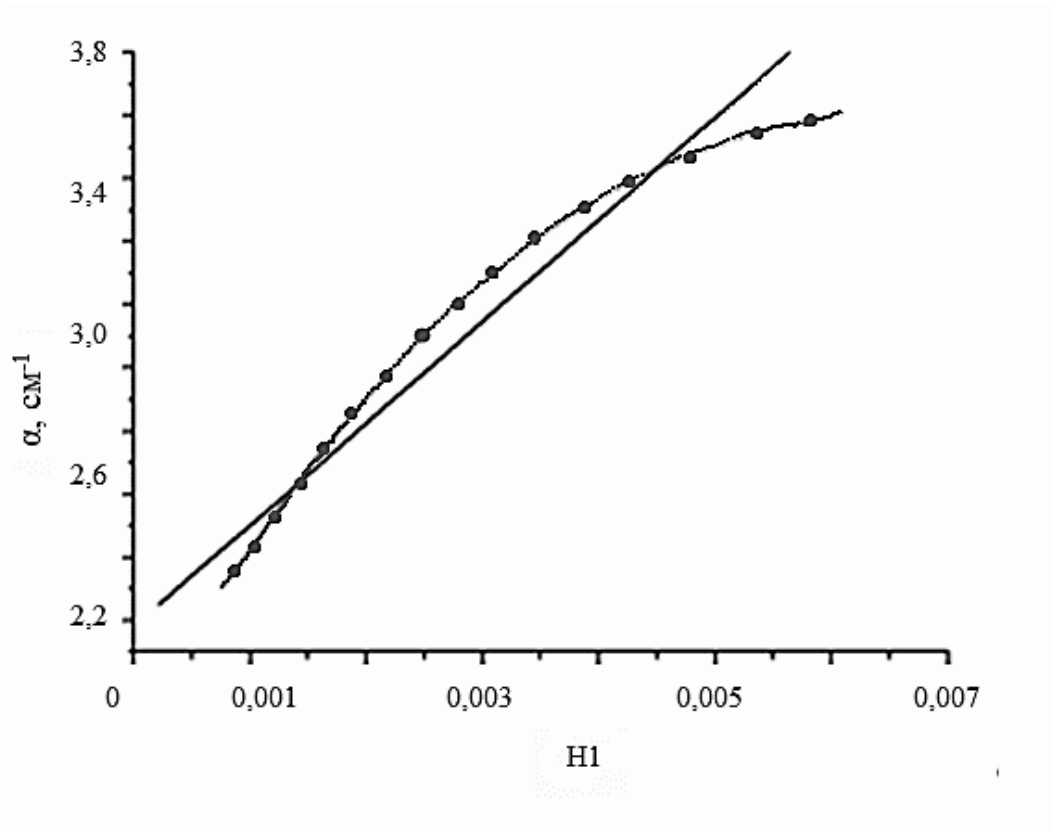


Рисунок 2.10.

Подбор прямой методом наименьших квадратов

Для образца № 1 из угла наклона кривой был получен коэффициент, равный $B=2,12 \pm 0,01484$. Используя это значение в (2.3), был вычислен размер доменов d , который для образца № 1 составил 2,8 нм. Аналогичным образом обрабатывались измеренные спектры пропускания остальных образцов.

На Рисунках 2.11-2.14 показано совмещение экспериментально полученного для образцов № 1 - № 4 спектров поглощения и рассчитанных спектров потерь на рассеяние по теории Релея. Видно, что рассчитанные спектры вполне согласуются с экспериментально полученными.

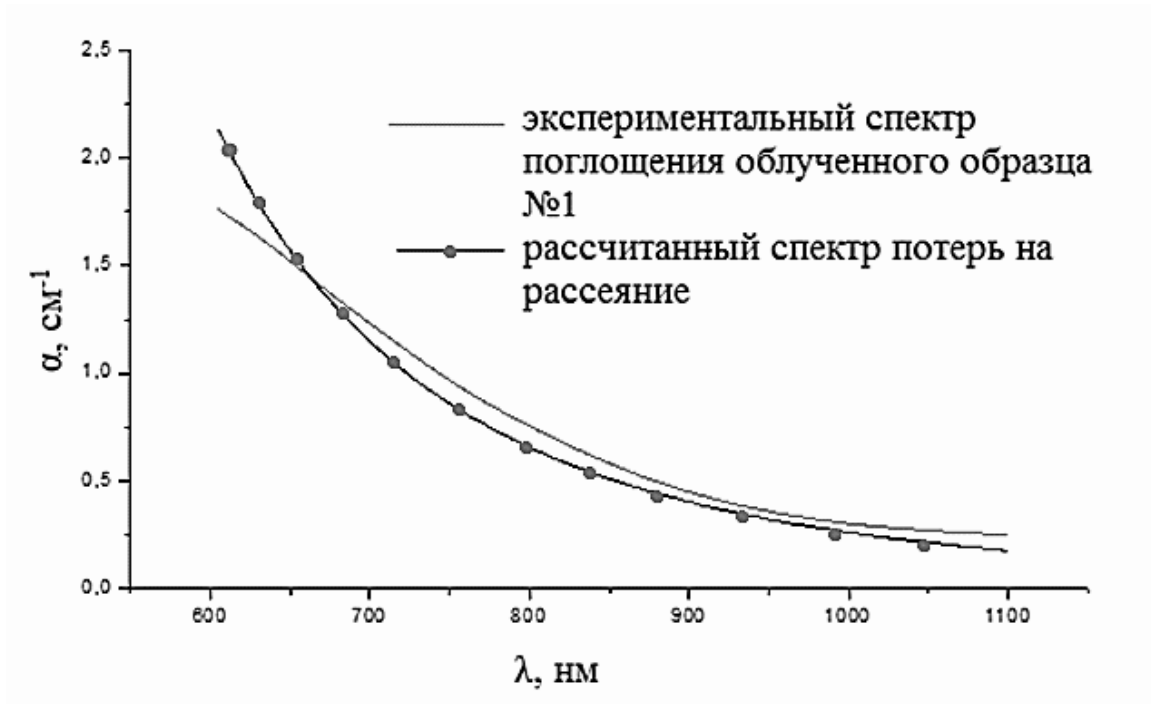


Рисунок 2.11.

Совмещение экспериментального спектра поглощения облученного образца № 1 и рассчитанного спектра потерь на рассеяние

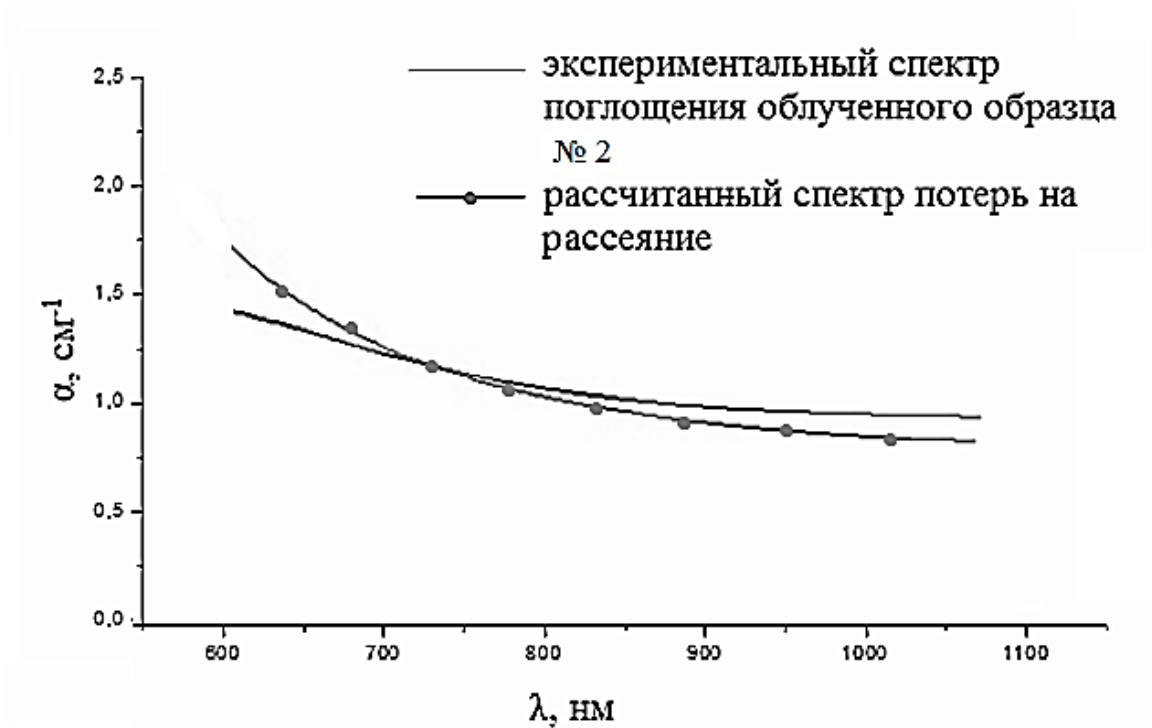


Рисунок 2.12.

Совмещение экспериментального спектра поглощения облученного образца № 2 и рассчитанного спектра потерь на рассеяние

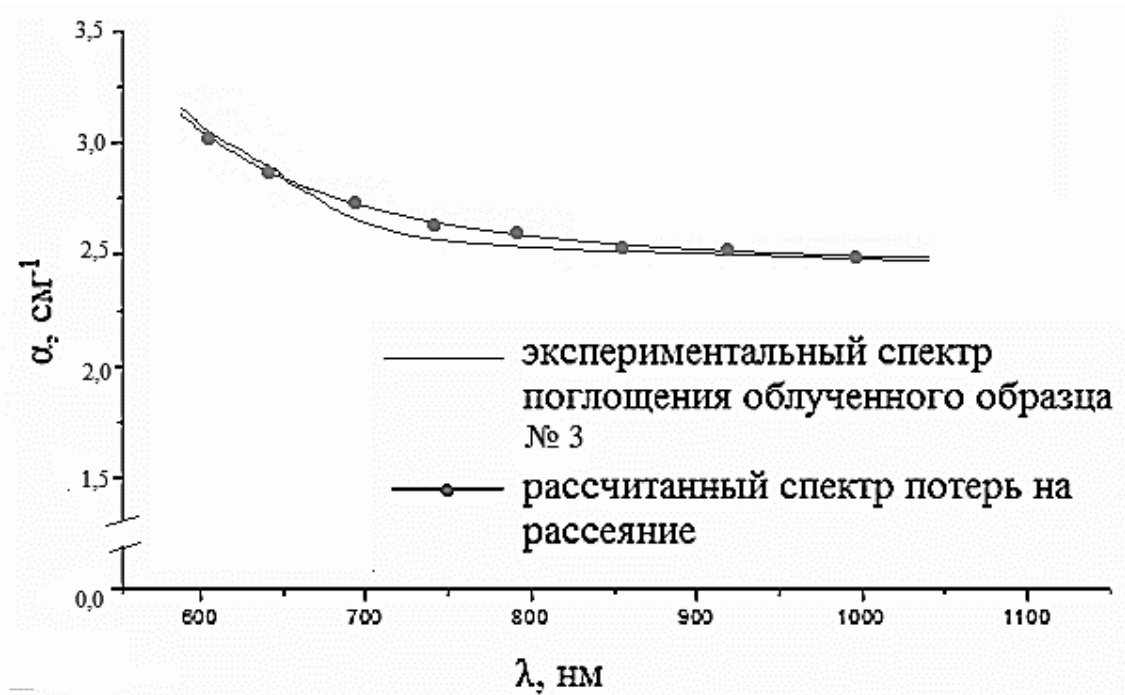


Рисунок 2.13.

Совмещение экспериментального спектра поглощения облученного образца № 3 и рассчитанного спектра потерь на рассеяние

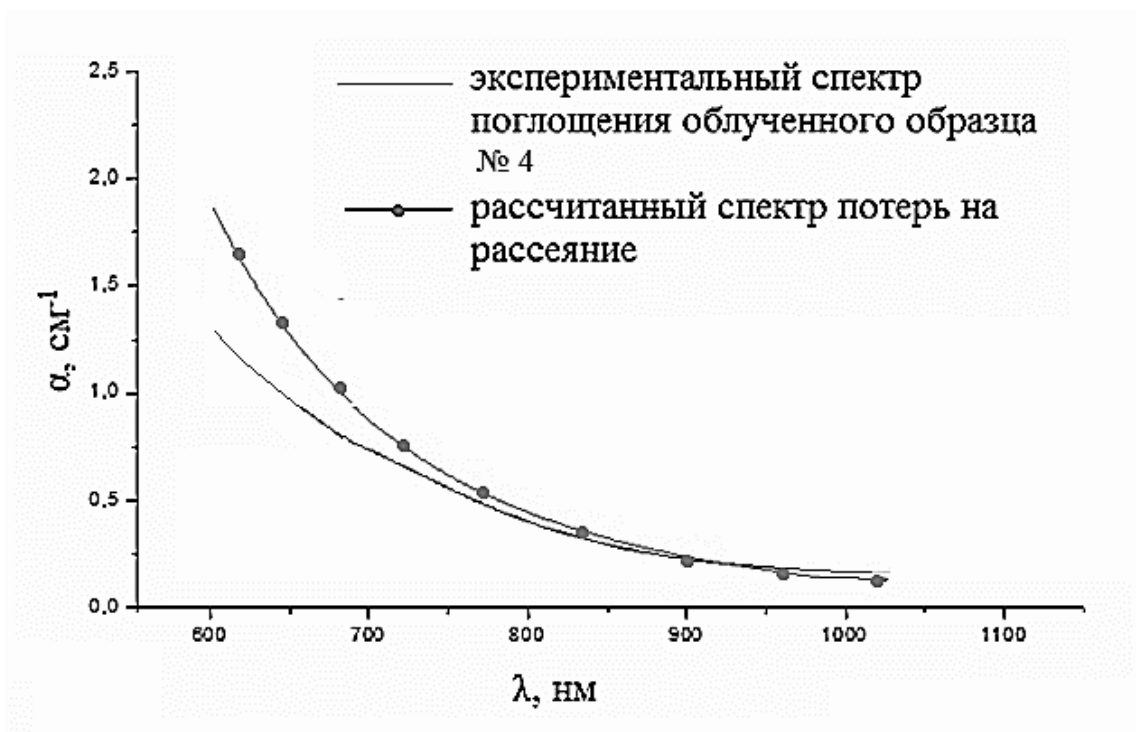


Рисунок 2.14.

Совмещение экспериментального спектра поглощения облученного образца № 4 и рассчитанного спектра потерь на рассеяние

Наилучшее совпадение спектров оптического поглощения остальных облученных образцов с рассчитанными по теории Релея спектрами рассеяния имеет место при размерах рассеивающих свет доменов: для образца № 2 – 2,4 нм, № 3 – 1,6 нм, № 4 – 3,5 нм. Минимальный размер соответствует стеклу №3 с наибольшим количеством стабилизирующих структуру стекла примесей Al_2O_3 и Gd_2O_3 , максимальный – стеклу №4 с наибольшей концентрацией оптически активной примеси Nd_2O_3 .

2.2 Рентгеноструктурные исследования nano-структуры легированных стекол

Для установления связи между радиационным изменением оптических свойств кварцевых стекол с примесями редкоземельных элементов и особенностью их наноструктуры, были проведены рентгеноструктурные исследования образцов преформ с целью определения размеров ОКР рентгеновского излучения. Размер ОКР рентгеновского излучения – это минимальный размер имеющей упорядоченное атомное строение области материала, которая когерентно, то есть с постоянной разностью фаз, рассеивает рентгеновские лучи. Применительно к стеклам такая область является нано-доменом с упорядоченной структурой.

Рентгенографические методы определения дисперсности (размеров ОКР) основаны на анализе ширины дифракционных линий. Ширина максимумов интерференционной функции Лауэ в обратном пространстве (то есть ширина пиков на дифрактограмме) обратно пропорциональна количеству рассеивающих центров (атомов, плоскостей) вдоль данного направления [35].

Ширина дифракционного максимума определяется на половине его высоты, или интегральная ширина «S» определяется по формуле:

$$S = \left(\int_{\theta_0 - \Delta\theta_0}^{\theta_0 + \Delta\theta_0} \frac{h(x)d(x)}{I_{max}} \right), \quad (2.4)$$

где: $h(x)$ – кривая распределения интенсивности в области углов от $\theta_0 - \Delta\theta$ до $\theta_0 + \Delta\theta$, θ_0 – положение максимума, I_{\max} – максимальная высота пика при θ_0 .

Ширина каждой экспериментальной линии S состоит из двух частей: инструментальной ширины b (ширина линии эталона), зависящей от геометрии съёмки, расходимости пучка, размера фокуса трубки и т.д., и физического уширения β , определяемого факторами несовершенства структуры (дисперсностью, микроискажениями, дефектами упаковки и т. д.). Эти величины не просто арифметически складываются, а каждый элемент инструментальной линии испытывает физическое уширение, что можно выразить уравнением типа свертки:

$$h(y) = \int f(y-x)g(x)dx, \quad (2.5)$$

где: $h(y)$ – результирующая интенсивность в точке y , $f(y-x)$ – кривая распределения физического уширения инструментальной линии (линии эталона), $g(x)$ – интенсивность инструментальной линии в точке x , где x – текущая координата (Рисунок 2.15).

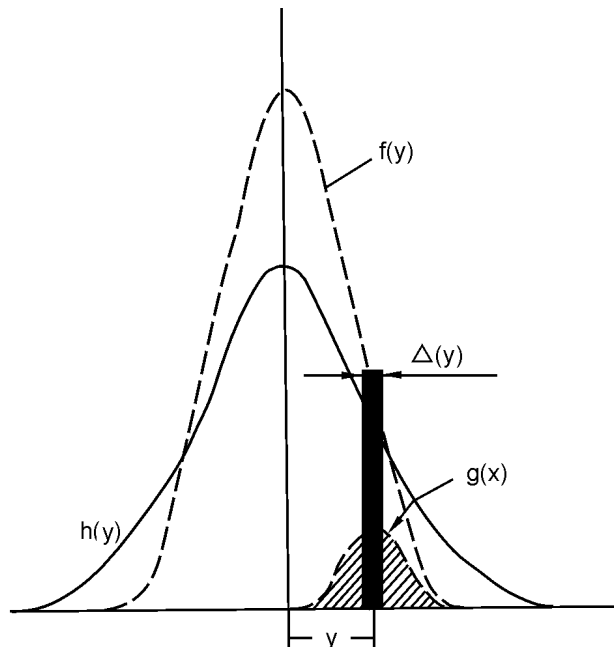


Рисунок 2.15.

Схема формирования уширенной дифракционной линии [33]

Профиль линии инструментального уширения $g(x)$ можно получить, используя эталон. Параметры кристаллической структуры эталона таковы, что не вызывают измеримого уширения физического профиля, а линии эталона наблюдаются на примерно тех же углах дифракции (расхождение не более $3-5^\circ$). Регистрируя профиль линий эталона в тех же экспериментальных условиях, что и профиль линий исследуемых образцов, можно получить $g(x)$.

При определении физического уширения используют аппроксимирующие функции Гаусса, Коши, Лорентца.

Так, если экспериментальная кривая $h(x)$ и эталонная $f(x)$ описываются, соответственно, функциями Коши

$$f(x) = \frac{1}{1+k_1^2 x^2}, \quad (2.6)$$

$$g(x) = \frac{1}{1+k_1^2 y^2}, \quad (2.7)$$

то физическое уширение из (2.6) и (2.7) будет равно

$$\beta = S \cdot b. \quad (2.8)$$

Если

$$f(x) = \frac{1}{(1+k_1^2 x^2)^2}, \quad (2.9)$$

$$g(x) = \frac{1}{(1+k_1^2 y^2)^2}, \quad (2.10)$$

то физическое уширение, вычисленное из (2.9) и (2.10) составляет

$$\beta = \frac{S}{2} \left(1 - \frac{b}{S} + \sqrt{1 - \frac{b}{S}} \right). \quad (2.11)$$

Если экспериментальная и эталонная кривые описываются кривыми Гаусса

$$f(x) = e^{-k_1^2 x^2}, \quad (2.12)$$

$$g(x) = e^{-k_1^2 y^2}, \quad (2.13)$$

то физическое уширение составит

$$\beta^2 = S^2 - b^2. \quad (2.14)$$

Пригодность той или иной аппроксимирующей функции можно проверить, если построить график $I(x)$ в координатах, спрямляющих аппроксимирующие

функции. Например, функция Гаусса $y=e^{-\alpha x^2}$ изобразится прямой в координатах $\ln(y)-x^2$ и т.д. Возможен подбор аппроксимирующих функций по соответствующим программам математических пакетов.

Во многих современных программах используют аппроксимацию профиля линий функциями Фойгта – сверткой функций Лоренца (Коши) и Гаусса. Методом, не требующим произвольного выбора аппроксимирующих функций и основанном на анализе формы экспериментально измеренных линий, является метод гармонического анализа [36 – 38].

Обычно используемое для исследований K_α излучение не является строго монохроматичным, а состоит из двух компонент α_1 и α_2 . Поэтому ширина линии на рентгенограмме B является результирующей от линий K_{α_1} и K_{α_2} . При исследовании экспериментально полученного профиля линии необходимо ввести поправку на дублетное строение K_α -линии. Рассчитывают междублетное расстояние по формуле $\delta=(\lambda_2-\lambda_1)/\lambda_1.tg\theta$ и используют поправочный график (Рисунок 2.16), где S' – экспериментальная ширина линии, а S – исправленная на немонохроматичность.

Найденное таким образом физическое уширение β может быть использовано для определения размеров ОКР.

$$d = \frac{n\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (2.15)$$

где d – размер ОКР в ангстремах, λ – длина волны излучения, θ – угол рассеяния, β – физическое уширение линии на дифрактограмме в радианах (в шкале 2θ), n – коэффициент, зависящий от формы частицы и близкий к 1. Это формула Шеррера-Селякова [36-40].

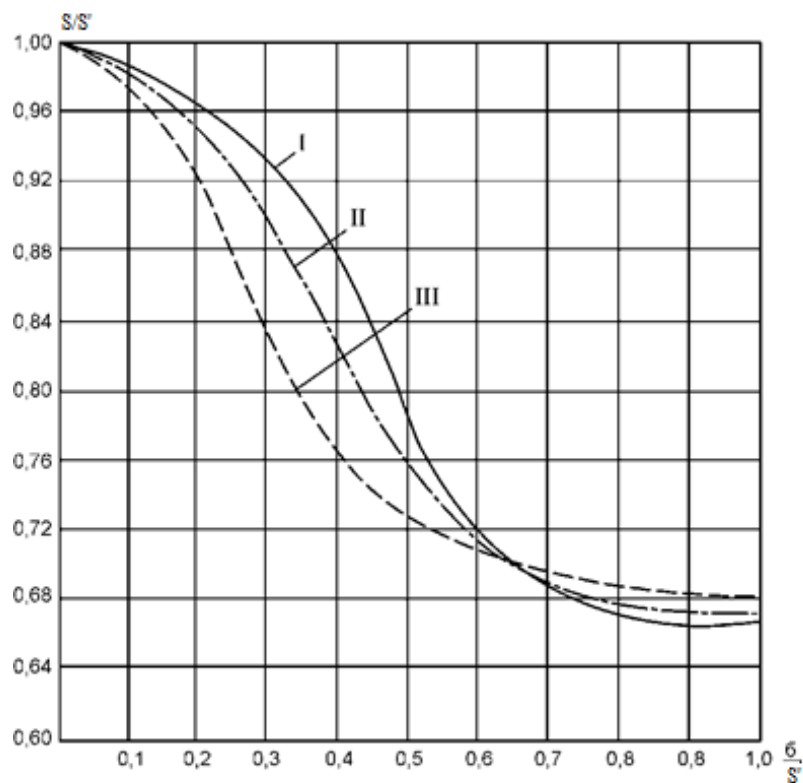


Рисунок 2.16.

График поправок на $\alpha_1 - \alpha_2$ дублет: I – для аппроксимации функцией $e^{-\alpha x^2}$;
 II - $1/(1 + \alpha x^2)^2$; III - $1/(1 + \alpha x^2)$ [36]

Основные погрешности, возникающие при проведении рентгенографического анализа, связаны с параметрами дифракционных пиков – положением, интенсивностью и шириной. Погрешность определения положения и ширины пика, как правило, не превышает погрешность дифрактометра и составляет порядка $0,1^\circ$ ($0,002$ рад). Следовательно, относительная погрешность расчета D_{hkl} при доверительной вероятности $0,95$ не превышает $3-5\%$ [41, 42].

Рентгеновские исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 с компьютерной регистрацией. В качестве источника рентгеновского излучения применялась трубка БСВ-27 с $\text{CrK}\alpha$ -излучением. Дифрактометр снабжен сцинтилляционным счетчиком с амплитудной дискриминацией, вращение счетчика обеспечивается гониометром ГУР-5, позволяющим устанавливать скорость вращения в пределах от $1/32$ до 16 град/мин.

На Рисунках 2.17 – 2.20 представлены рентгенограммы образцов преформ №№ 1, 2, 3, 4.

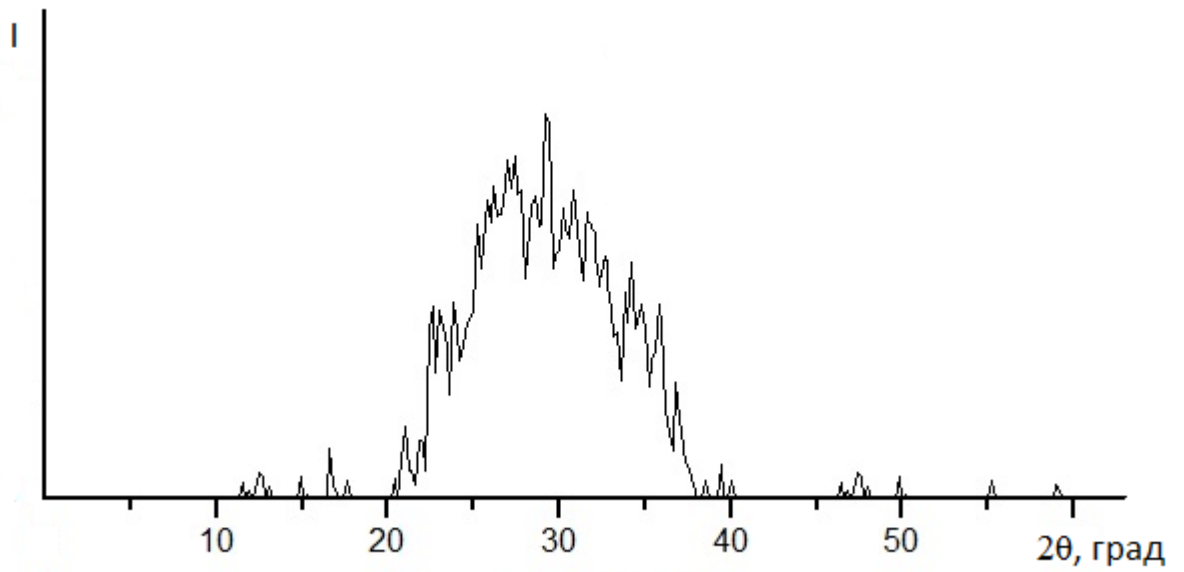


Рисунок 2.17.

Рентгенограмма образца № 1

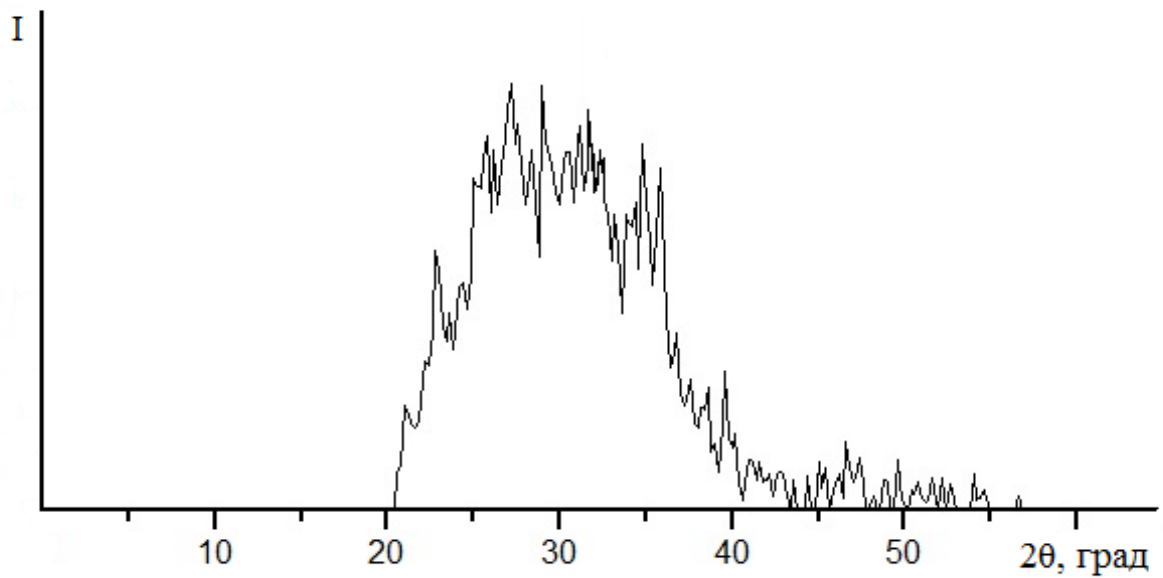


Рисунок 2.18.

Рентгенограмма образца № 2

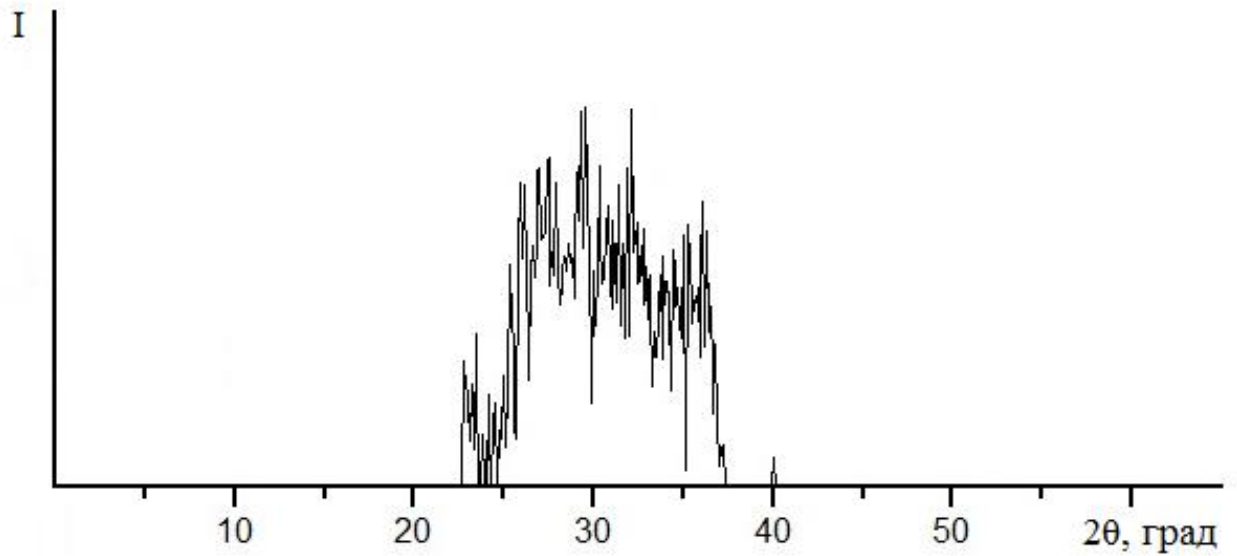


Рисунок 2.19.
Рентгенограмма образца № 3

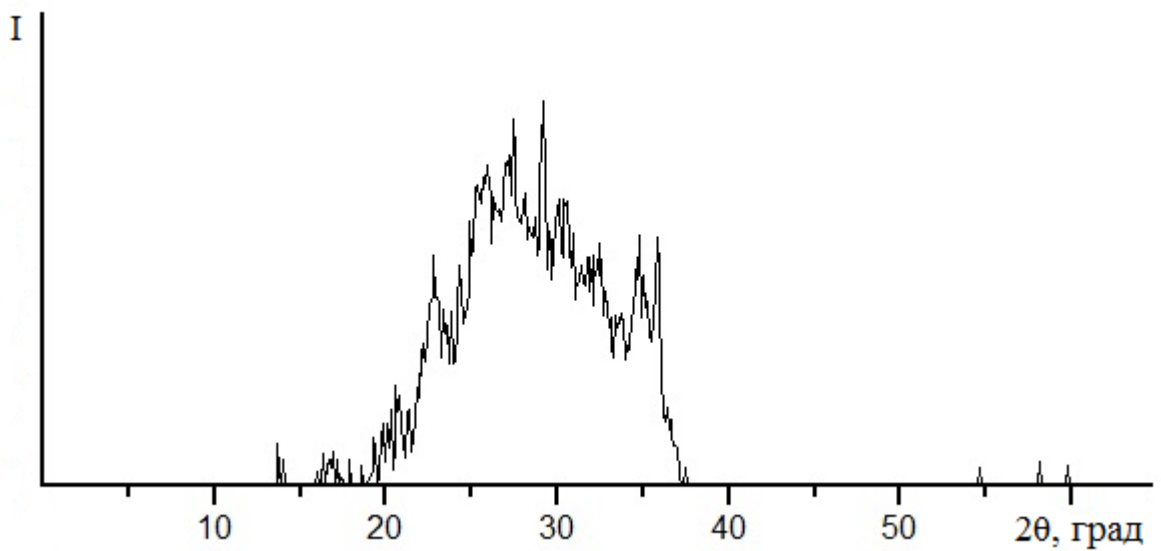


Рисунок 2.20.
Рентгенограмма образца № 4

На рентгеновских дифрактограммах наблюдается диффузное гало, интегральная ширина которого составляет порядка $10-15^\circ$ по шкале 2θ . Полоса при $2\theta=32^\circ$ соответствует пластилину, использованному для крепления образцов.

Для обработки результатов рентгеновских дифрактограмм образцов использовали программный пакет «New_Profile» (версия 3.4 (475), © ReMaxSoftware 2000), включающий комплекс средств предварительной обработки дифракционных спектров и позволяющий производить выбор аппроксимирующей функции с последующим ее использованием в случае необходимости разделения сложного профиля накладывающихся дифракционных пиков. Обработка включает в себя следующие этапы – предварительная обработка рентгенограммы образцов, подбор аппроксимирующей функции, вычисление размера доменов образцов.

Для предварительной обработки проводили сглаживание, отделение фона (в программе заложено три различных метода отделения фона) и исключение $K_{\alpha 2}$ -составляющей дублета (основной вариант – по методу Речингера [39, 41]). Для определения параметров рентгеновских пиков использовали методику подбора модельных функций, наилучшим образом описывающих экспериментальную дифрактограмму. В качестве модельных используются функции типа параболы, Гаусса, Коши и др. В настоящей работе использовалась функция Гаусса (2.12), (2.13), наиболее близко описывающая форму рентгеновского пика.

За эталон из базы данных МИНКРИСТ был взят кристаллический α -SiO₂ [43]. Рентгенограмма кристаллического α -SiO₂ была загружена в программу и совмещена с обработанным спектром образца № 1. Рентгенограмма образца №1 после обработки и наложения аппроксимирующей кривой представлена на Рисунке 2.21. По аппроксимирующей кривой была определена интегральная ширина $\beta = 0,22$ рад. Размер доменов или средний размер ОКР рассчитывали по формуле Селякова-Шеррера (2.15). Для образца № 1 он составил $d=2,2$ нм.

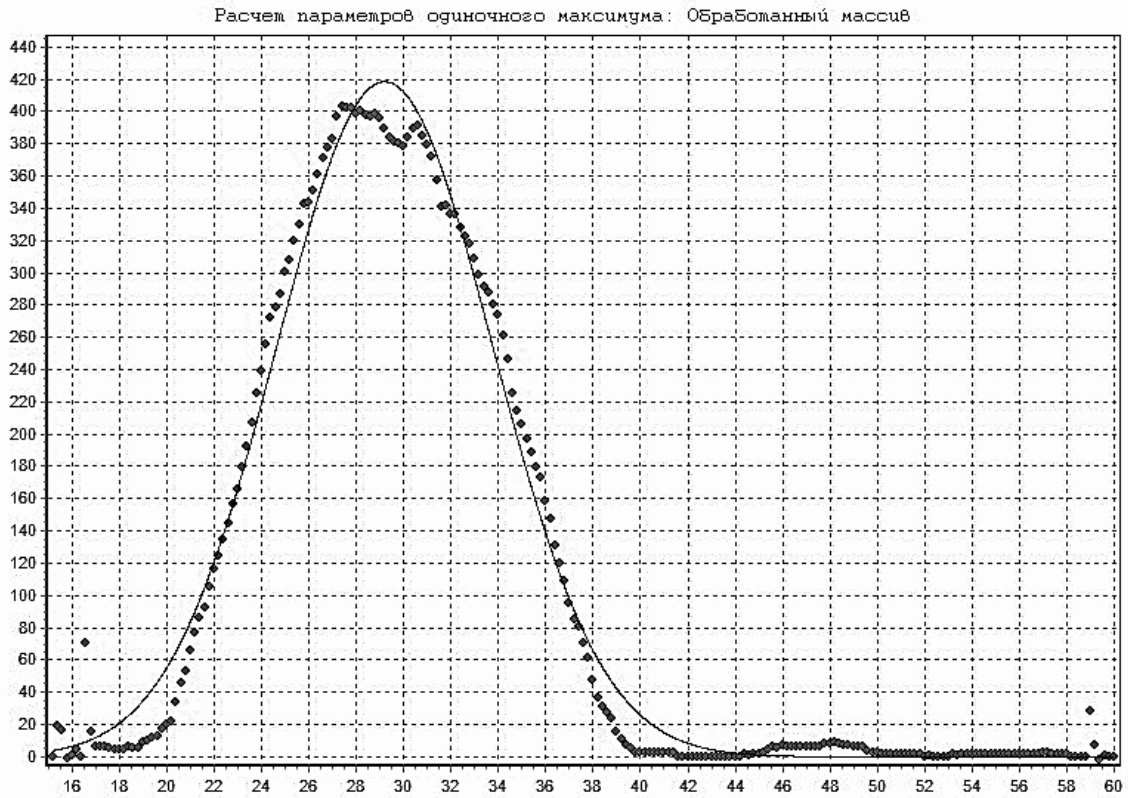


Рисунок 2.21.

Экспериментальная рентгенограмма образца № 1 с наложением модульной функции Гаусса

Результаты расчетов ОКР всех образцов приведены в Таблице 2. Здесь для сравнения приведены также результаты расчетов ОКР света для тех же стекол.

Таблица 2.

Сводная таблица полученных значений характерных размеров наноструктуры 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

Из Таблицы 2 видно, что полученные из рентгенограмм размеры ОКР на 20-25% меньше, но хорошо коррелируют со значениями ОКР света, рассчитанными в параграфе 2.2 из спектров пропускания облученных образцов. Это является экспериментальным подтверждением того, что спектры оптического поглощения радиационно-окрашенных стекол соответствуют рассеянию оптически неоднородной среды, которая возникает из-за радиационно-индуцированного разделения электрического заряда на структурных нано-элементах стекол. Превышение размеров ОКР света над размерами 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 оптической неоднородности.

Обнаруженное соответствие размеров ОКР позволяет использовать рентгеноструктурный анализ для предсказаний радиационных изменений оптических свойств стекол. Радиационная окраска или оптические потери облученных стекол определяются размером доменов нано-структуры и сильно от него зависят, пропорционально d^4 .

2.3 Выводы по Главе 2

1. Экспериментально показано, что после гамма-облучения (^{137}Cs -источник, энергия квантов 662 кэВ) до дозы $1,34 \cdot 10^5$ 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 структуру стекла примеси Al_2O_3 .

2. Спектры оптического поглощения радиационно-окрашенных кварцевых стекол соответствуют спектрам рассеяния оптически неоднородной среды, которая возникает из-за радиационно-индуцированного разделения электрического заряда на структурных нано-элементах стекол (доменах). Экспериментально показано, что полученные из рентгенограмм размеры ОКР от 1,3 до 3,0 нм хорошо коррелируют

со значениями ОКР света от 1,6 до 3,5 нм, рассчитанными по теории Релея из спектров пропускания облученных кварцевых стекол.

3. Обнаруженное соответствие размеров ОКР света и рентгеновского излучения позволяет использовать рентгеноструктурный анализ для предсказаний радиационных изменений оптических свойств стекол. Радиационная окраска или оптические потери облучённых стекол определяются размером доменов d наноструктуры и сильно от него зависят, пропорционально d^4 .

ГЛАВА 3. РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В КВАРЦЕВЫХ СТЕКЛАХ

В Главе 3 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.

Полученные экспериментальные результаты подтверждают один и тот же механизм радиационно-индуцированных изменений оптических и механических свойств кварцевого стекла.

Результаты, полученные в данной главе, опубликованы в работах [30, 31].

3.1 Радиационно-индуцированное разделение электрического заряда в объеме диэлектриков

В Главе 2 было показано, что возникновение оптических неоднородностей в стекле связано с радиационно-индуцированным образованием разноименно электрически заряженных наноразмерных областей в объеме материала. Важным является исходная структурная неоднородность стекла на нанометровом масштабе. Известны исследования, проведенные на керамических диэлектрических материалах, в которых индуцированное облучением разделение электрического заряда связано с микрозерненным строением керамик. В работах [44 – 46] изучали влияние облучения на изменение оптических и электрических свойств керамических материалов Al_2O_3 , SiO_2 , BN установлено, что при разделении электрического заряда происходит зарядение микроскопических областей, зерен или отдельных кристаллитов, в объеме диэлектриков.

В работе [47, 48] путем сравнения свойств керамических и монокристаллических материалов оксида алюминия с примесью хрома исследованы процессы радиационно-индуцированного разделения электрического заряда в объеме диэлектриков. Авторами были получены спектры радиационно-индуцированной люминесценции (РИЛ) керамики с размером зерна 1-10 мкм и монокристаллов $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ и концентрацией хрома $\text{Cr}^{3+} \cdot 10^{-2}$ масс. % при протонном облучении (энергия протонов 8 МэВ, мощность дозы $9,2 \cdot 10^3$ Гр/с). С увеличением дозы облучения происходило увеличение интенсивности полосы свечения ионов Cr^{3+} ($\lambda = 690$ нм) в керамике $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Приращение интенсивности РИЛ при дозе $6 \cdot 10^6$ Гр составило 11 % (Рисунок 3.1). В то же время интенсивность этой полосы в спектрах РИЛ монокристалла $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ (10^{-2} масс. %) при тех же условиях облучения оставалась постоянной.

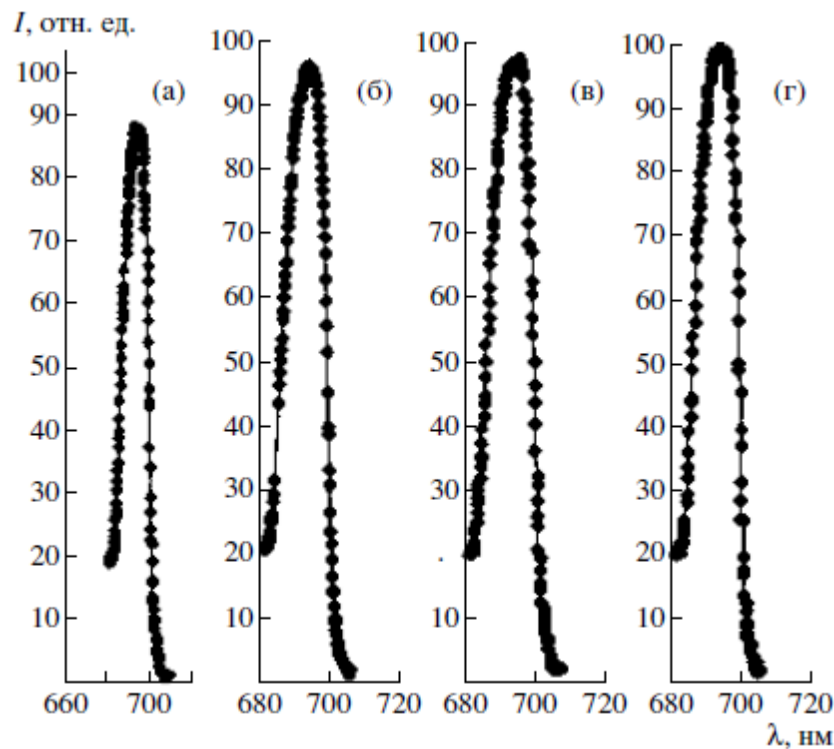


Рисунок 3.1.

Дозовая зависимость интенсивности полосы Cr^{3+} в спектре радиационно-стимулированной люминесценции керамики $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ при протонном облучении при дозе: а – $1,5 \cdot 10^6$ Гр, б – $3 \cdot 10^6$ Гр, в – $4,5 \cdot 10^6$ Гр, г – $6 \cdot 10^6$ Гр [47]

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ элементарный акт радиационно-индуцированной люминесценции происходит при захвате электрона ионом Cr^{4+} . Образование ионов Cr^{4+} уравнивается процессом локализации дырок на ионах Cr^{3+} . В керамике из-за наличия границ зерен в отличие от монокристалла имеется неоднородное распределение ловушек электронов. Различие в поведении интенсивности полосы РИЛ ионов Cr^{3+} связано с положительным зарядом объема зерна относительно их границ в керамике и общей электрической нейтральностью монокристалла. Оценка поверхностной плотности электрического заряда при протонном облучении границ зерен керамики показала, что полученная величина превышает 10^{-5} Кл/см², а созданная этим зарядом напряженность электрического поля превышает 10^4 В/см.

В стеклах также, как и в керамиках, из-за неоднородного распределения ловушек для возникающих при ионизации электронов происходит эффективное радиационно-индуцированное разделение заряда. В работах [48, 49] экспериментально показано, что интенсивность РИЛ кварцевых стекол марок КУ-1 и КИ в полосе 450 нм при облучении протонами (энергия 8 МэВ, мощность дозы $5 \cdot 10^3$ Гр/с, доза до $1,2 \cdot 10^7$ Гр) повышается более чем в 10 раз. Такое изменение интенсивности РИЛ связывают с радиационно-индуцированным локальным разделением зарядов, с возникновением оптических неоднородностей в стеклах.

3.2 Оценка кулоновского упрочнения стекла

Локально разделение зарядов должно приводить к образованию механически напряженных микрообластей в объеме диэлектриков, в частности, стекол. Элементы структуры неоднородного распределения заряда в объеме облученного стекла можно представить плоскими заряженными конденсаторами размером d с плотностью заряда на обкладках p_s , которая пропорциональна плотности заряженных ловушек для электронов или дырок на границах доменов. Энергия конденсатора

$$U = \frac{Q^2}{2C}, \quad (3.1)$$

где $C = \varepsilon\varepsilon_0 S/d$, S – площадь обкладок, d – расстояние между ними. Между обкладками плоского конденсатора возникает давление из-за кулоновского притяжения

$$\sigma = -\frac{1}{S} \frac{\partial U}{\partial d} = -\frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial d} \frac{Q^2 d}{2\varepsilon\varepsilon_0 S} = -\frac{Q^2}{2\varepsilon\varepsilon_0 S^2}. \quad (3.2)$$

Если $Q = p_s S$, то

$$\sigma = -\frac{p_s^2}{2\varepsilon\varepsilon_0}. \quad (3.3)$$

Знак минус в (3.3) означает сжатие. Максимальное возможное значение кулоновского напряжения должно соответствовать по порядку величины значению упругого модуля ионного кристалла. Например, для SiO_2 концентрация ионов кремния составляет $n_{\text{Si}} = 2,65 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$, поверхностная плотность заряда (атомной плоскости)

$$\rho_s = n_{\text{Si}}^{2/3} q_e = 9 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 1,4 \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2}.$$

Подставляя это значение в (3.3), получим $\sigma \sim 38$ ГПа, величину сравнимую с модулем Юнга кварцевого стекла (56 ГПа) и кристаллического кварца 90 (ГПа).

В керамике $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, согласно результатам работы [47], при протонном ионизирующем облучении заряжается только 10^{-1} - 10^{-2} часть электрон-дырочных связанных с Cr^{3+} ловушек. Это приводит к возникновению избыточной поверхностной плотности электрического заряда на границах зерен керамики более 10^{-5} Кл/см². Если положить, что в кварцевых стеклах при облучении на границах доменов процент заряженных ловушек тот же, а их количество порядка атомной концентрации, то для кулоновского упрочнения из (3.3) получаем оценки от 4 до 400 МПа. Однако часть заполнения в 10^{-2} кажется не совсем корректной, так как при размере доменов $d=1$ нм (например, в стеклах марки КУ-1) в поверхностном слое такой же толщины располагается не более 30 формульных единиц SiO_2 . Поэтому реальные значения напряжений следует определять в интервале 40-400 МПа.

Стекла, в соответствии с (1.19), будут упрочняться вплоть доз порядка 1 МГр. При такой поглощенной дозе весь объем стекла разбивается на области оптического рассеяния. Для экспериментальной проверки этого утверждения были предприняты

измерения механических свойств стекол непосредственно в процессе мощного ионизирующего протонного облучения.

3.3 Методика исследования радиационно-индуцированных изменений механических свойств

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 [50]. Метод основан на анализе установившихся вынужденных звуковых колебаний образца в виде стержня или пластины. В основе метода составного пьезоэлектрического вибратора лежат прямой и обратный пьезоэлектрические эффекты.

Пьезоэлектрический эффект кварца был открыт в 1880 г. братьями Кюри. Эффект связан с возникновением электрических зарядов на гранях кристалла кварца при механическом воздействии на него. Обратным пьезоэффектом называют механическую деформацию кристалла кварца под воздействием приложенного к нему электрического поля. Пьезоэлектрический эффект наблюдается в материалах, обладающих кристаллической структурой, у которых отсутствует центр симметрии. Применение кварца, как пьезоэлектрического материала, обусловлено рядом преимуществ, таких как малое внутреннее трение, большая механическая и термическая прочность, развитое промышленное синтетическое производство [51].

На Рисунке 3.2 показана схема составного пьезоэлектрического вибратора, который представляет собой сборку составных частей: пьезокварца и исследуемого образца. Измерение резонансной частоты и добротности пьезокварца и системы пьезокварц-образец позволяют рассчитывать характеристики исследуемого образца. Для определения модуля упругости E и декремента затухания δ исследуемого образца на резонаторе необходимо знать резонансную частоту образца f , плотность образца ρ

и длину волны колебаний λ (скорость звука в образце на данной резонансной частоте), а также отношение механических амплитуд отклика и возбуждения.

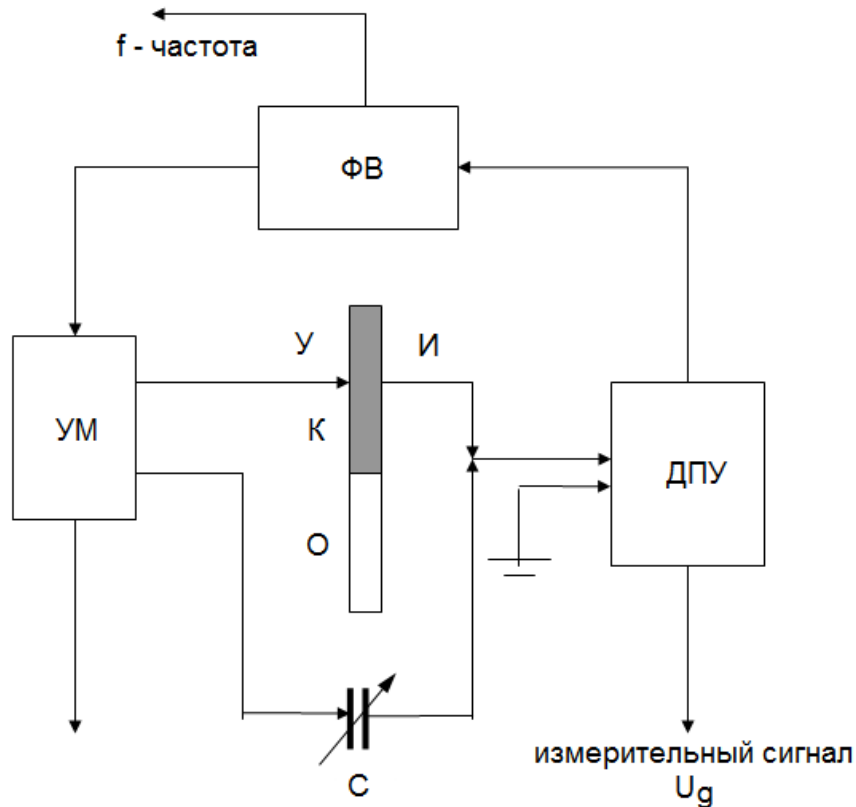


Рисунок 3.2.

Схема включения составного вибратора (У- управляющая обкладка, И- измерительная обкладка, К- пьезокварц, О- образец) [50]

В схеме включения вибратора мост переменного тока содержит пьезовибратор и подстроечный конденсатор. Вибратор включен в схему с обратной связью, где основную роль играет фазовращатель (ФВ). Данное включение обеспечивает автогенерацию колебаний на резонансной частоте вибратора без внешнего источника сигнала: генератора синусоидального напряжения, что значительно сокращает время отклика вибратора на внешние нагрузки, повышает быстродействие методики при регистрации поведения механических характеристик (модуля Юнга, декремента колебаний) в экспериментах.

Принцип работы вибратора при включении в автоколебательный контур состоит в следующем. При кратковременном приложении возбуждающего электрического

напряжения, формируемого усилителем мощности (УМ) на обкладки пьезоэлектрического вибратора, вследствие обратного пьезоэлектрического эффекта в кварце возникает продольная механическая волна, которая воздействует на исследуемый образец. При наличии механических колебаний между обкладками пьезоэлектрического вибратора, в силу прямого пьезоэлектрического эффекта на обкладках возникает электрический заряд, пропорциональный амплитуде продольной механической волны, который подается на дифференциальный предварительный усилитель (ДПУ). ДПУ выделяет полезный сигнал и подает на ФВ. ДПУ также устраняет электрические и механические потери в контуре. В ФВ генерируется сигнал для УМ, совпадающий по фазе с принятым сигналом от ДПУ. ФВ синхронизирует УМ, ДПУ, вибратор. ФВ устраняет фазовые сдвиги сигнала (фазовые потери: механические и электрические), вызванные механическими и электрическими потерями колебательного контура на данной амплитуде колебаний.

Таким образом, при работе в условиях резонанса в вибраторе образуется стоячая механическая волна (производится раскачка вибратора на резонансе), расположение узлов и пучностей которой должно быть учтено для правильного закрепления кварца и подбора длины образца. Автоматизированная установка позволяет оперативно и с высокой точностью измерять резонансную частоту и декремент акустических колебаний составного вибратора [51]. Зная эти параметры, можно рассчитать значения модуля Юнга и декремента акустических колебаний испытуемого образца. Далее приведены формулы для этого расчета.

Для определения декремента продольной стоячей механической волны δ_v и относительной амплитуды деформаций Asp проводится измерение двух электрических напряжений U_d и U_g на частоте резонанса:

$$\delta_v = K_d \cdot \left(U_d / U_g \right), \quad (3.5)$$

где δ_v – затухание продольной механической волны (декремент) вибратора, U_d – напряжение возбуждения вибратора, U_g – напряжение измеряемого сигнала, K_d – коэффициент пропорциональности. Механические напряжения при этом

$$\sigma = E \cdot A_{sp} = K_s \cdot U_d, \quad (3.6)$$

где E – модуль упругости, A_{sp} – амплитуда относительной колебательной деформации, K_s – коэффициент пропорциональности, определяемый параметрами (геометрическим размерами, массой) образца и пьезокварца, а также упругими и пьезоэлектрическими постоянными пьезокварца.

Декремент колебаний продольной механической волны в образце δ_{sp} (и резонансная частота образца f_{sp} определяются следующим образом:

$$\delta_{sp} = \delta_v + \left(\frac{m_q}{m_{sp}} \right) \cdot (\delta_v - \delta_q), \quad (3.7)$$

$$f_{sp} = f_v + \left(\frac{m_q}{m_{sp}} \right) \cdot (f_v - f_q), \quad (3.8)$$

где δ_q – затухание продольной волны механической волны (декремент) пьезокварца, m_q – масса пьезокварца, m_{sp} – масса исследуемого образца, f_v и f_q – резонансная частота вибратора и пьезокварца соответственно.

Модуль упругости образца (модуль Юнга) E_{sp} рассчитывается из выражений:

$$E_{sp} = V^2 \cdot \rho_{sp}, \quad (3.9)$$

$$E_{sp} = 4 \cdot \rho_{sp} \cdot L_{sp}^2 \cdot f_{sp}^2, \quad (3.10)$$

где V – скорость распространения колебаний, ρ – плотность исследуемого образца, L – длина исследуемого образца, равная длине полуволны колебаний на резонансной частоте.

В таком виде метод составного пьезоэлектрического вибратора использовался в работах [52 – 54] для исследований механических свойств самых различных материалов: кристаллов йодида ртути, керамик, пиролитического нитрида бора, сплавов ванадия. При этом акустомеханические свойства измеряли непосредственно в процессе облучения протонами [47, 49]. Эта методика использована и в настоящей работе.

Для исследований изменений акустомеханических свойств кварцевых стекол в условиях мощного радиационного воздействия составной пьезоэлектрический вибратор располагается на выходе ионопровода ускорителя тяжелых и легких ионов ЭГП-15 (ГНЦ РФ ФЭИ) так, что пучок ионов (протонов) диаметром 1 см попадал в

центр образца, где находятся пучность стоячей ультразвуковой волны и максимум ее амплитуды (максимум деформации).

Общая схема установки изображена на Рисунке 3.3. 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).



Рисунок 3.3.

Схема измерений акустомеханических свойств образцов в процессе облучения протонами [53]

3.4 Акустические исследования стекла КУ-1 при протонном облучении

В работе исследовались акустомеханические свойства кварцевых стекол марки КУ-1 с содержанием примесей основных металлов не более 5 ppm и гидроксильных (ОН) групп не более 2000 ppm. Образцы представляли собой пластины с размерами 28,2x3x0,4 мм, которые являлись элементами составного акустического вибратора (см. Рисунок 3.3). Измерения декремента акустических колебаний и модуля Юнга проводились при относительной деформации образца порядка 10^{-6} .

На Рисунках 3.4, 3.5 показана зависимость потерь энергии протонов на ионизацию и смещения ионов от глубины пробега протонов в SiO_2 , согласно расчетам по программе SRIM-2013.00 [55]. Глубина проникновения протонов (проективный пробег) с энергией 8 МэВ в кварцевом стекле составляет 447 ± 8 мкм. Это означает, что в процессе облучения образцы стекол подвергаются только ионизирующему действию протонов.

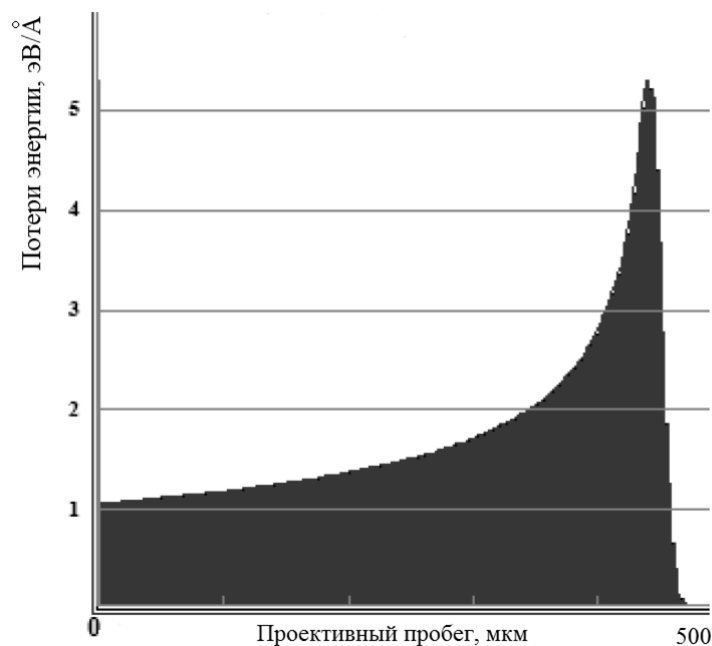


Рисунок 3.4.

Зависимость потерь энергии на ионизацию от глубины проникновения протонов энергией 8 МэВ в кварцевом стекле.

Расчет в программном пакете SRIM-2013.00

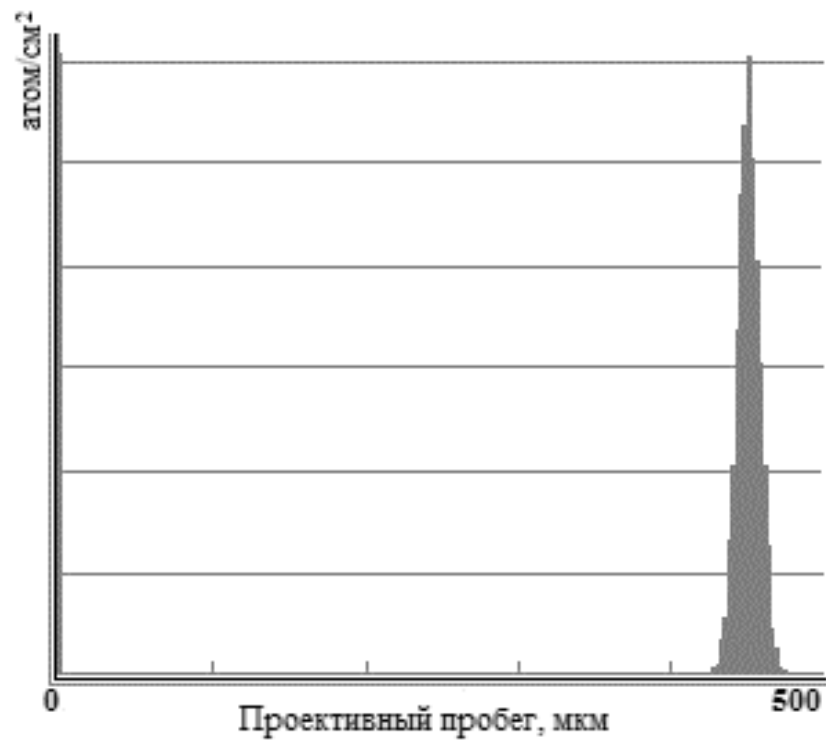


Рисунок 3.5.

Зависимость потерь энергии на смещение атомов от глубины проникновения протонов энергией 8 МэВ в кварцевом стекле.
Расчет в программном пакете SRIM-2013.00

На Рисунке 3.6 приведены результаты измерений: декремента затухания акустической волны и модуля Юнга. Время измерения составило порядка $5 \cdot 10^4$ с (поглощенная доза $\sim 2,5 \cdot 10^8$ Гр).

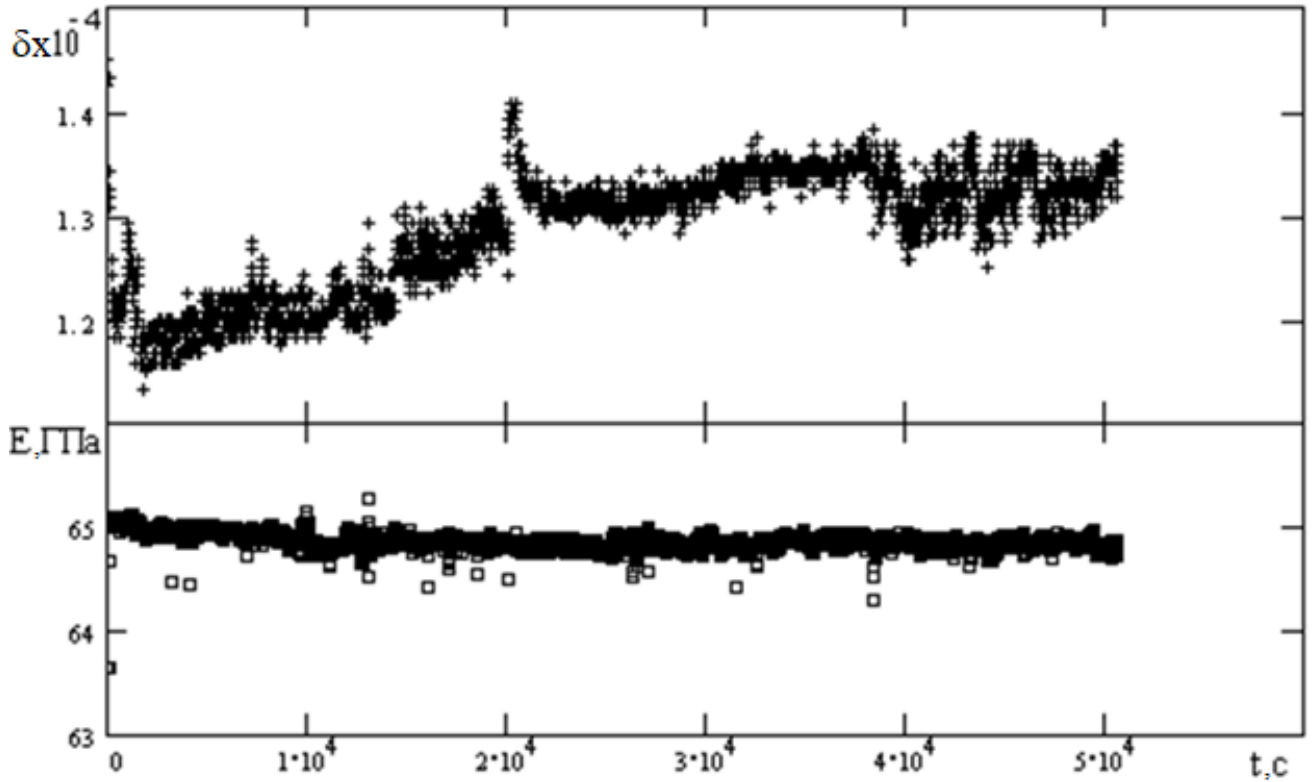


Рисунок 3.6.

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

На Рисунке 3.7 приведены результаты измерений при небольших дозах облучения. Видно, что декремент колебаний резко уменьшается до дозы 10^6 Гр (время облучения $\sim 0,5 \cdot 10^3$ с), затем идёт его рост, и после дозы $5 \cdot 10^6$ Гр (время облучения $\sim 1,5 \cdot 10^3$ с) происходит падение. Далее с дозой выше 10^7 Гр (время облучения $> 0,5 \cdot 10^4$ с) происходит монотонный рост декремента акустических колебаний (Рисунок 3.5).

На Рисунке 3.8 представлены результаты эксперимента, проведенного на другом образце. Как видно из рисунка, декремент также быстро уменьшается до дозы $\sim 10^6$ Гр (время облучения ~ 200 с), а затем, практически, не меняется на протяжении всего эксперимента (доза за эксперимент $\sim 9 \cdot 10^6$ Гр, время облучения ~ 1800 с).

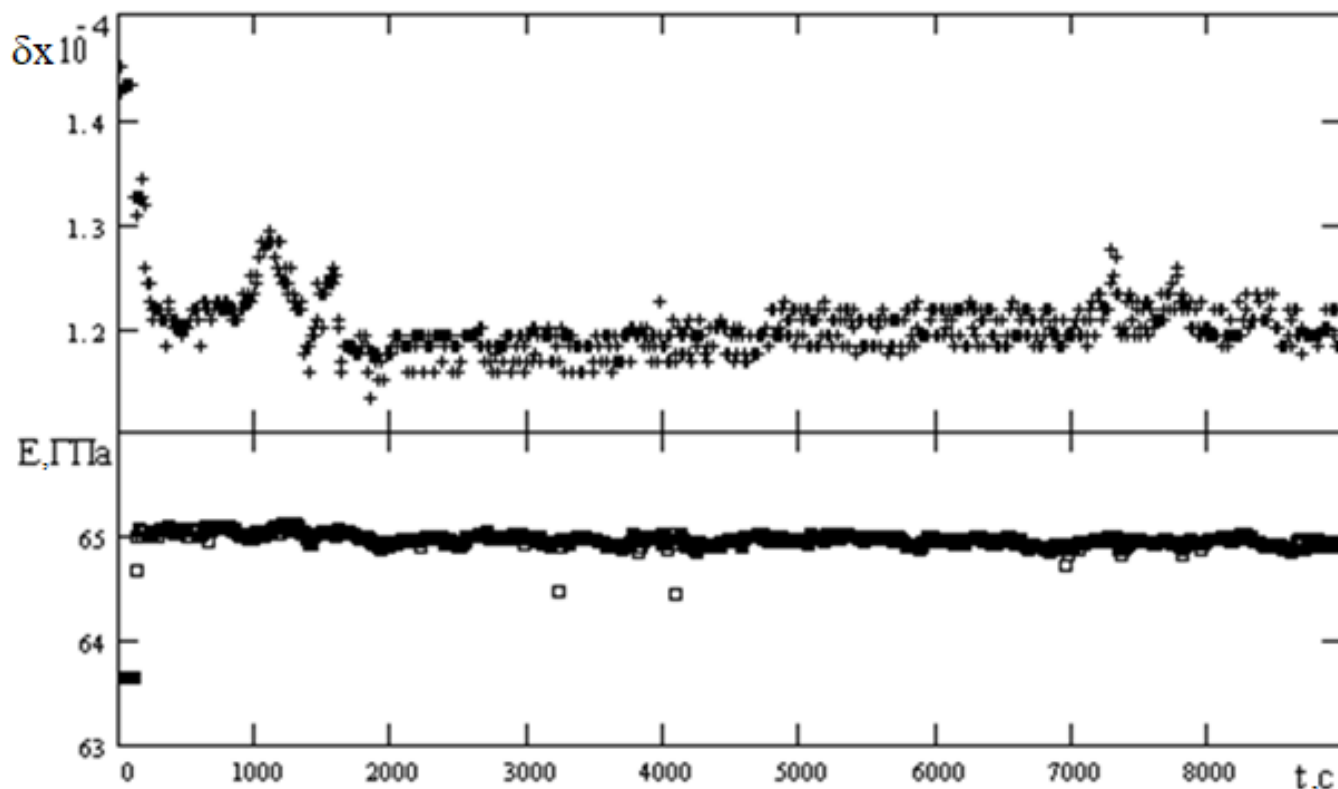


Рисунок 3.7.

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

Модуль Юнга во всех экспериментах не изменялся, что говорит о том, что изменения декремента не связаны с нарушением целостности вибратора под облучением. Изменения модуля Юнга и декремента затухания в первые 100 с после начала облучения связаны с повышением температуры образца (оценка до 80-100⁰ С).

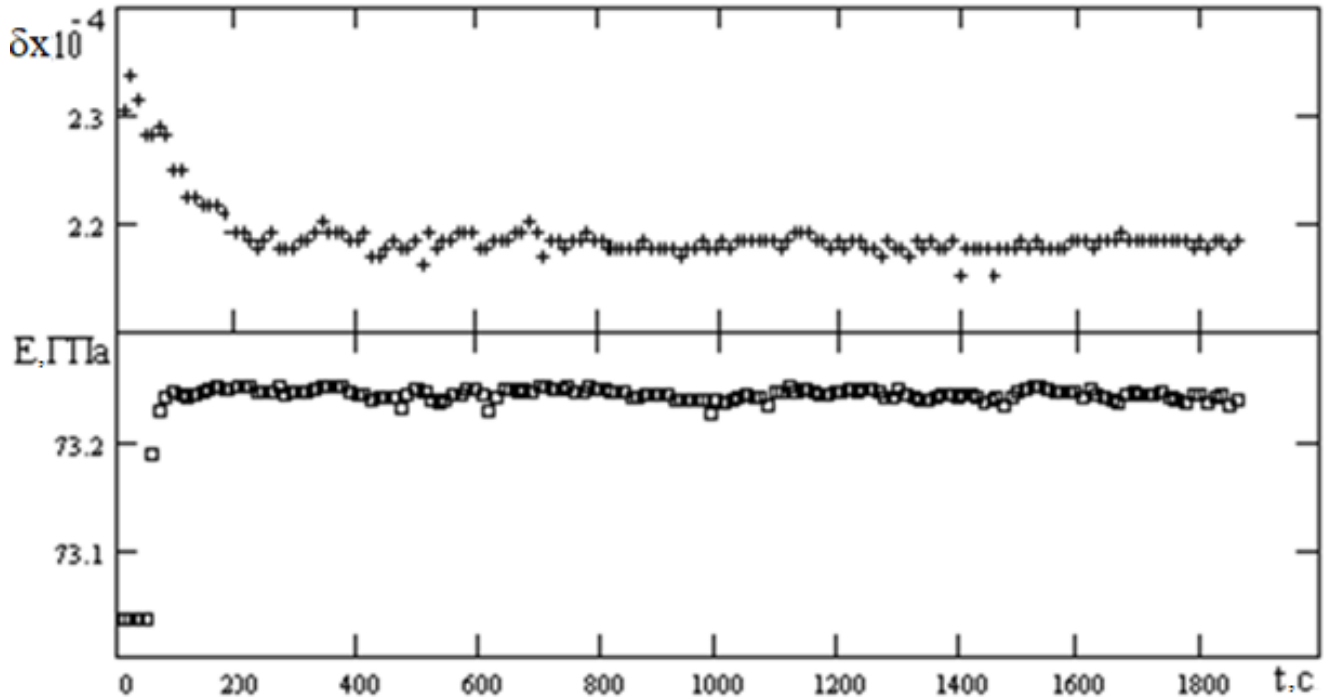


Рисунок 3.8.

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

Поведение декремента при облучении протонами связано с изменением микропластичности и определяется образованием и трансформацией напряженно-деформированных областей в стекле. При облучении падение декремента на начальном этапе указывает на уменьшение микропластичности за счет упрочнения. Возникающие в процессе ионизирующего излучения области с кулоновским упрочнением блокируют движение дефектов – носителей пластичности. При дозе облучения до $\sim 10^6$ Гр разноименно электрически заряженные микрообласти, образующиеся в объеме стекла, создают микронапряжения по всему объему, что приводит к завершению снижения декремента. Аномалию декремента, рост и падение, возникающую при дальнейшем облучении (Рисунок 3.8), можно связывать с какими-либо процессами релаксации образующихся напряженных состояний в объеме стекла. Небольшие изменения увеличения/уменьшения декремента акустических колебаний,

связанные с различными процессами релаксации, происходят при дозах от 10^6 до $2,5 \cdot 10^8$ Гр.

Радиационно-индуцированные изменения акустических свойств кварцевых стекол, также, как и изменения оптических свойств, характеризуются предельной дозой порядка 10^6 Гр. В связи с этим можно сделать вывод о том, что радиационные изменения механических и оптических свойств кварцевых стекол имеют одинаковую природу и связаны с радиационно-индуцированным разделением электрического заряда на структурных нано-неоднородностях.

3.5 Выводы по Главе 3

1. Известны экспериментальные исследования, согласно которым в керамических диэлектрических материалах и кварцевых стеклах происходит радиационно-индуцированное образование разноименно заряженных микрообластей в объеме. Избыточная плотность электрического заряда на границах зерен керамики $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ при протонном облучении с дозой более 10^6 Гр составляет $3 \cdot (10^{-6} - 10^{-5})$ Кл/м².

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 достигает значений от 40 МПа до 400 МПа.

3. При облучении протонами с энергией 8 МэВ и мощностью дозы $5 \cdot 10^3$ Гр/с в кварцевом стекле марки КУ-1 обнаружена предельная доза радиационного упрочнения 10^6 Гр. До этой дозы при не изменяющемся модуле Юнга происходит уменьшение декремента акустических колебаний. Небольшие изменения декремента акустических колебаний (увеличение/уменьшение), связанные с различными процессами релаксации образовавшихся напряженных состояний в объеме стекла, происходят при дозах от 10^6 до $2,5 \cdot 10^8$ Гр.

ГЛАВА 4. РАДИАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

В Главе 4 приведены схема разработки высокотемпературного радиационно-стойкого композиционного материала и результаты исследований его механических свойств до и после облучения на гамма-источнике ^{137}Cs .

Радиационная стойкость композиционного материала обусловлена неорганическим связующим, а высокая механическая прочность связана с наполнителем из кварцевого волокна. Разработанный композиционный материал не подвержен радиолизу и может применяться до высоких температур. Гамма-облучение приводит к кулоновскому упрочнению композиционного материала без изменения его упругих свойств.

Основные результаты, полученные в данной главе, опубликованы в [30, 31, 56 – 63].

4.1 Механизмы взаимодействия наполнителя и связующего в композиционных материалах

Композиционные материалы (КМ) представляют собой многофазные (многокомпонентные) структуры, в которых используются преимущество сочетания сильно отличающихся друг от друга по свойствам компонентов. КМ, преимущественно, состоят из двух компонентов – наполнителя и связующего (матрицы). В формировании свойств КМ важную роль играет характер межфазного взаимодействия компонент. Важно, что слой (зона) на границе раздела компонентов (Рисунок 4.1) имеет структуру и свойства отличные от основных фаз. Поэтому свойства КМ зависят от свойств матрицы, наполнителей и межфазного слоя (зоны) [64 – 68]. Межфазный слой, по сути, является третьей фазой КМ.

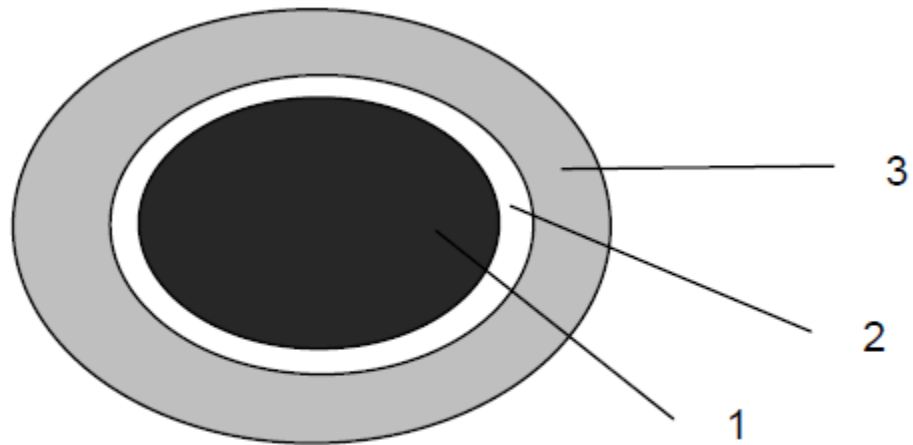


Рисунок 4.1.

Схема КМ: 1 – наполнитель, 2 – межфазный слой, 3 – матрица (связующее) [68]

Граница раздела фаз обеспечивает адгезионное взаимодействие контактирующих фаз и очень часто является наиболее слабым местом материала. Именно здесь начинается разрушение, как при механических нагрузках, так и при других воздействиях. При конструировании КМ для формирования адгезионных межфазных соединений имеются 3 стадии [64, 65]:

- Создание физического контакта. Стадия зависит от вязкости адгезива, чистоты поверхности, технологических параметров, таких как температура и давление. Поверхность наполнителя практически всегда содержит адсорбированные вещества и имеет несколько слоев дефектных макромолекул и надмолекулярных структур.

- Активация поверхностей в момент образования связей. Стадия связана с возникновением межмолекулярных и химических связей. Свойства КМ будут зависеть от времени нахождения соединенных компонентов в физическом контакте и степени их активации. Это может быть достигнуто при условии хорошего смачивания связующим поверхности наполнителя, а также при определенном соотношении между модулем упругости матрицы и наполнителя. Затраты энергии на второй стадии необходимы для активации поверхности и сближения молекул до расстояния действия межмолекулярных сил.

- Развитие релаксационных процессов в связующем. На этой стадии происходит образование адгезионного соединения, определяемого диффузионными процессами. В результате происходит выравнивание переходной области, релаксация внутренних напряжений и формирование конечной структуры композита [66, 67].

Силы межфазного взаимодействия – это водородные, адсорбционные, донорно-акцепторные силы и силы Ван-дер-Ваальсового взаимодействия. Суммарный вклад водородных, адсорбционных и Ван-дер-Ваальсовых сил, несмотря на их незначительную величину по сравнению с химическими связями, является большим [69, 70]. Для формирования адсорбционных сил и адсорбционных слоев с повышенными физико-механическими характеристиками применяют методы повышения активности поверхности наполнителей. Один из таких методов – нанесение специальных добавок – аппретов. Например, наиболее часто встречающиеся составы для аппретов – кремнийорганические соединения типа RSiX_3 [68-70].

После выбора и разработки способов формирования межфазных слоев в КМ для достижения требуемых физико-технических свойств, в частности, механических важно реализовать определенное соотношение наполнитель/матрица. Упругие свойства КМ определяются значениями модулей упругости компонентов. В композитах модуль E системы всегда заключен между значениями E_1 и E_2 модулей составляющих фаз. Но при сильно анизотропных компонентах (иглы, диски, волокна) допущение однородной деформации не приемлемо, и для случайной ориентации при небольших значениях наполнения ν модули Юнга и сдвига [71]:

$$E(\nu) = E(0)(1 - \alpha\nu), \quad (4.1)$$

$$G(\nu) = G(0)(1 - \beta\nu), \quad (4.2)$$

коэффициенты α и β зависят от соотношения модулей фаз и от формы. При $E_2 \ll E_1$ малая доля жесткой фазы определяет E . Предельный случай – нити в пустоте. Для случайной ориентировки и криволинейных нитей растяжения нет, жесткость связана с изгибом и кручением.

Фаза с высоким модулем упругости и прочностью несет нагрузку, а другая, пластичная, обеспечивает сплошность, защиту от внешней среды и вязкость, снимая местные перегрузки своим течением. В том случае, когда мягкая фаза 2 связна, а прочная 1 вообще не течет пластически, диаграмма деформации (напряжение σ от деформации ε) определяется

$$\langle \varepsilon \rangle = \nu_2 \varepsilon_2, \quad (4.3)$$

$$\langle \sigma \rangle \leq \nu_1 \sigma_1 + \nu_2 \sigma_2(\varepsilon_2). \quad (4.4)$$

Диаграмма деформации КМ в этом случае функционально повторяет диаграмму связующего, но сжимается и приобретает постоянную добавку $\nu_1 \sigma_1$.

Наполнители в виде волокон, нитей, жгутов, ровингов и рубленых жгутов используют для создания конструкционных, высокопрочных, высокомодульных армированных композиционных материалов. Эффективность волокон в КМ возрастает с увеличением их длины. Существует понятие критической («неэффективной») длины волокна $l_{кр}$. Это длина (l) волокна, до которой напряжение, воспринимаемое собственно волокном в КМ, возрастает и при l равной $l_{кр}$ становится равным прочности волокна. При разрушении пластика, наполненного волокном с $l < l_{кр}$, наблюдается выдергивание коротких волокон из матрицы, т. е. КМ разрушается по границе волокно – связующее. Волокна с $l > l_{кр}$ сами разрушаются и полностью реализуют свою прочность в матрице [68, 71]. Критическая длина волокон в зависимости от их природы меняется от 100 мкм (углеродные волокна) до 400 мкм (стеклянные волокна).

4.2 Получение композиционного материала на основе стекловолокна и неорганического связующего

Радиационно-стойким КМ, механические свойства которого определяются, в основном, наполнителем из стекловолокна, а также в котором не происходит радиохимических изменений под действием гамма-облучения, состоит из

наполнителя на основе стеклотканей и неорганического связующего. В органических не стойких к радиации материалах при облучении происходит радиолиз с нарушением фазового (химического) состава компонентов [72, 73]. В настоящем исследовании разработан КМ на основе неорганического связующего и с наполнителем из стеклоткани. Прочность такого КМ определяется прочностью кварцевого стекла, а температурный диапазон работы – свойствами наполнителя. Полученный КМ в настоящее время производится для аэрокосмического назначения в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина».

Основные задачи получения радиационно-стойкого высокотемпературного КМ связаны с разработкой неорганического связующего. Из всего спектра термостойких неорганических систем наиболее подходящими для применения выбраны фосфатные связки (ФС), алюмохромфосфатное связующее (АХФС). Одной из особенностей фосфатных связующих является способность образовывать достаточно прочные структуры при относительно невысоких температурах и сохранять прочностные характеристики при нагревании. Благодаря этим свойствам фосфатные материалы, получаемые по технологии, близкой к технологии получения изделий на основе органических высокополимеров, не уступают керамическим материалам [74].

Фосфатные образуют высоковязкие растворы, обладают хорошей адгезией к наполнителю, эластичностью и твердостью при температурах до 300 °С [75]. Фосфатные связки – это растворы фосфатов, обычно получаемые нейтрализацией ортофосфорной кислоты окислами или гидроокисями. В состав связок можно вводить различные инертные наполнители, с помощью которых регулировать механические, теплофизические, электрофизические и другие свойства. Способность неорганического связующего не терять своих свойств после термических превращений или других структурных изменений определяется тем, что его структура остается неупорядоченной, сохраняется ее объемная непрерывность, а также определенная «гибкость» и адгезия к наполнителю [58].

Характер термических превращений АХФС сильно отличается от ФС из-за наличия аморфной фазы, которая сохраняется вплоть до 800 °С. Наличие Cr^{6+} в

исходном алюмохромфосфатном связующем расширяет температурный интервал устойчивости аморфной фазы [76]. По результатам работы [77] при нагревании вплоть до 900 °С АХФС представляет собой рентген-аморфный продукт. Для стабилизации алюмохромфосфатного связующего от выпадения осадка и быстрого затвердевания в него добавляют в незначительных количествах борную кислоту. Для повышения адгезии и снижения содержания воды в связующее добавляют мелкодисперсные наполнители из кварцевого порошка и электрокорунда. В качестве модификаторов алюмохромфосфатного связующего использовали микрошлифпорошки из электрокорунда зернистостью не выше М5 и аэросила (высокоочищенный кварцевый микрошлифпорошок). Применение микродисперсных модификаторов исключает повреждение волокон наполнителя в результате проведения режимов вакуумного или контактного формования.

Было подобрано оптимальное соотношение в суспензии связующего и микропорошка электрокорунда: 55 – 65% и 35 – 45% соответственно. Дополнительное введение в качестве модификатора связующего кварцевого микрошлифпорошка улучшает теплофизические свойства материала, однако приводит к возрастанию пористости КМ, что в свою очередь негативно влияет на стабильность прочностных свойств в условиях повышенной влажности.

При получении стекло-композитов с применением фосфатных связующих следует учитывать снижение прочности стеклянного волокна при контакте с кислой средой. Кварцевые и кремнеземные ткани корродируют и разрушаются при воздействии ортофосфорной кислоты или ее кислых растворов после нагревания до 300 °С. На поверхности волокон появляются очаги травления, кристаллические образования и микротрещины, поэтому перед нанесением фосфатного связующего стеклянную ткань аппретируют пропиткой в слабых кремнийорганических или органических растворах. Например, обработка поверхности кремнеземного волокна кремнийорганической смолой заметно защищает его от действия кислой среды и позволяет получить стеклопластик на основе алюмофосфатного связующего, в состав которого для стабилизации вводится порошкообразный молотый кварц и окись алюминия [75].

Для защиты стеклонаполнителя от корродирующего воздействия агрессивной среды алюмохромфосфатного связующего была подобрана оптимальная аппретирующая композиция. В качестве аппрета был выбран 5 -15% спирто-ацетоновый раствор кремнийорганической смолы. На наполнитель наносили тонкую пленку раствора, что способствовало сохранению прочностных свойств наполнителя (кварцевой или кремнеземной ткани). Использование более концентрированного раствора аппрета приводило к ухудшению необходимых диэлектрических свойств материала при воздействии повышенных температур вследствие того, что при деструкции смолы без доступа окислителя могут образовываться углеродные соединения, которые существенно влияют на диэлектрические показатели материала.

На основании проведенных выше расчетов и исследований была подобрана оптимальная технология получения композиционного материала на основе алюмохромфосфатного связующего и стеклонаполнителя. Материал марки ХАФСкв производится методами вакуумного или вакуум-автоклавного формования с последующей термообработкой.

При отверждении материала при подъеме температуры до 160-170° С происходит удаление воды и переход кислых фосфатов в средние. Отверждение производится при ступенчатом подъеме температуры для равномерного удаления паров воды и структурных переходов фосфатов в водостойкую форму [78]. Фосфатные связующие относятся к группе вяжущих систем полимеризационно-поликонденсационного твердения, и их свойства определяются свойствами систем $Al_2O_3-P_2O_5-H_2O$ и $Al_2O_3-P_2O_5$. Установлено, что образуются гидроалюмофосфаты, содержащие конституционную воду. Прочностные свойства фосфатной композиции при нагреве определяются устойчивостью полимерных, линейных и циклических мета- и полифосфатов [79]. Термообработка при 300-400° С обеспечивает стабилизацию диэлектрических и прочностных свойств КМ. При этой температуре происходит окончательный переход кислых фосфатов в водостойкую форму средних фосфатов и перераспределение внутренних напряжений материала.

Прочностные свойства КМ определяются наполнителем – кварцевым волокном. Важно его относительное в объёме содержание. На рисунке 4.2 показана зависимость пределов прочности стеклопластика от массовой доли связующего. Плотная упаковка стекловолокна позволяет довести содержание наполнителя в пластике до 80 % и содержания связующего до 20 %. При этом достигается высокая механическая прочность получаемого композита. Из Рисунка 4.2 видно, что механическая прочность КМ возрастает с уменьшением массовой доли связующего с 55 до 22 % [80, 81], и далее полностью определяется наполнителем на основе стекловолокна. В качестве наполнителя разработанного КМ применяется ткань из аморфного кварцевого волокна с содержанием примесей не более 10^{-2} .

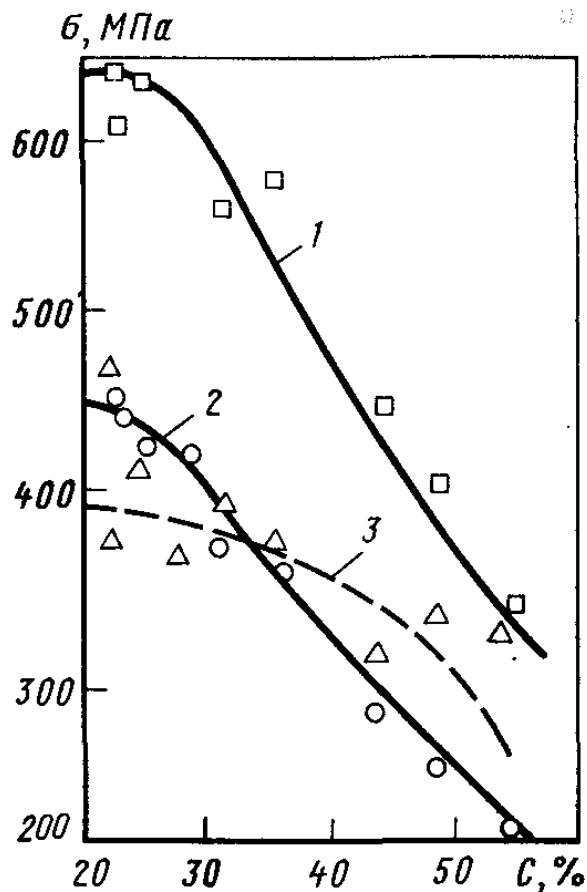


Рисунок 4.2.

Зависимость пределов прочности стеклопластиков от массовой доли содержания связующего С: 1 – при изгибе, 2 – при растяжении, 3 – при сжатии [81]

На Рисунке 4.3 показана микроструктура разработанного материала, полученная на оптическом микроскопе Nikon с различным увеличением. На фотографиях видны волокна из кварцевого стекла (наполнителя) и связующего. Исследование с помощью программного обеспечения Thixomet Pro по методике, разработанной в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина», показало содержание связующего в материале от 30 до 35%.

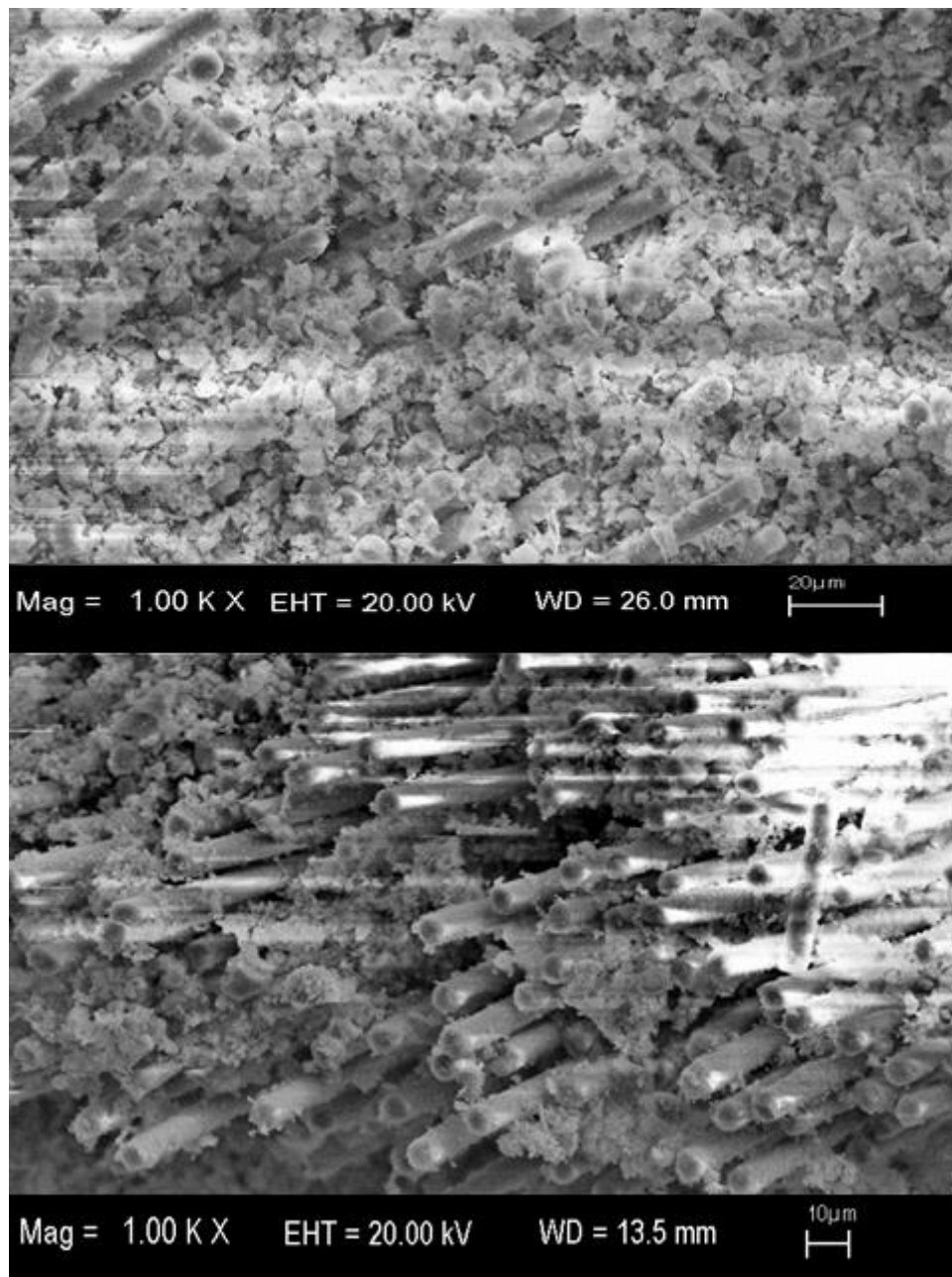


Рисунок 4.3.

Микроструктура разработанного композиционного материала

4.3 Механические свойства гамма-облученных композиционных материалов с наполнителем из кварцевого стекла

Для исследования влияния радиационного воздействия на прочностные свойства КМ были изготовлены экспериментальные образцы в количестве 30-ти штук в виде балок размерами (20x10x2) мм. В качестве наполнителя КМ использовалась кварцевая ткань марки ТС-8/3-К-ТО. Образцы в количестве 15-ти штук облучали на γ -источнике ^{137}Cs (период полураспада 30,2 лет, средняя энергия квантов 662 кэВ) при комнатной температуре в течение 56 дней. Доза облучения составила $1,3 \cdot 10^5$ Гр.

Механические свойства КМ (прочность при максимальном изгибающем напряжении) исследовались на универсальной электромеханической испытательной машине LFM-50 по ГОСТ 4651-82 при комнатной температуре. Модуль упругости при статическом изгибе рассчитывался по ГОСТ 9550-81. В Таблице 3 представлены значения предела прочности при максимальном изгибающем напряжении и модуля упругости при статическом изгибе образцов до и после облучения.

Механические характеристики композиционного материала приведены на Рисунках 4.4, 4.5.

Оценка кулоновского упрочнения по формуле (3.3) в облученных силикатных стеклах дает значение порядка десятков МПа при поглощенных дозах, близких к дозе насыщения до 1 МГр. Такое упрочнение приводит к такому же увеличению прочности КМ с наполнителем основе кварцевых стекол. Из Рисунка 4.4 видно, что после гамма-облучения предел прочности при изгибе композиционного материала увеличивается. При этом максимальное наблюдаемое упрочнение составляет порядка 20 МПа и находится в диапазоне оценок кулоновского упрочнения кварцевого стекла.

На ряду с этим, как и в условиях протонного облучения кварцевого стекла, так и в после гамма-облучения композиционного материала с наполнителем из кварцевых волокон не наблюдается изменений модуля упругости (Рисунок 4.5) в пределах

ошибок измерений. Разброс рассчитанных данных модуля находится в пределах 2 ГПа как в большую, так и в меньшую стороны.

Таблица 3.

Прочностные характеристики образцов материала КМ до и после облучения

№ п.п.	Предел прочности, σ , МПа		Модуль упругости, Е, ГПа	
	До облучения	После облучения	До облучения	После облучения
1	76,5	106,9	12,5	14,3
2	79,4	83,3	14,7	14,1
3	74,5	99,0	13,6	14,8
4	80,4	88,2	12,6	10,5
5	86,3	104,0	13,4	12,9
6	90,2	98,0	15,8	14,7
7	75,5	103,0	9,9	15,2
8	81,4	82,4	13,7	13,0
9	78,4	105,0	12,6	15,2
10	85,3	90,2	13,1	13,7
11	75,5	68,6	12,6	6,7
12	90,2	104,0	13,9	16,8
13	81,4	88,2	13,5	12,6
14	77,5	83,3	13,2	12,4
15	82,4	96,1	12,6	11,9

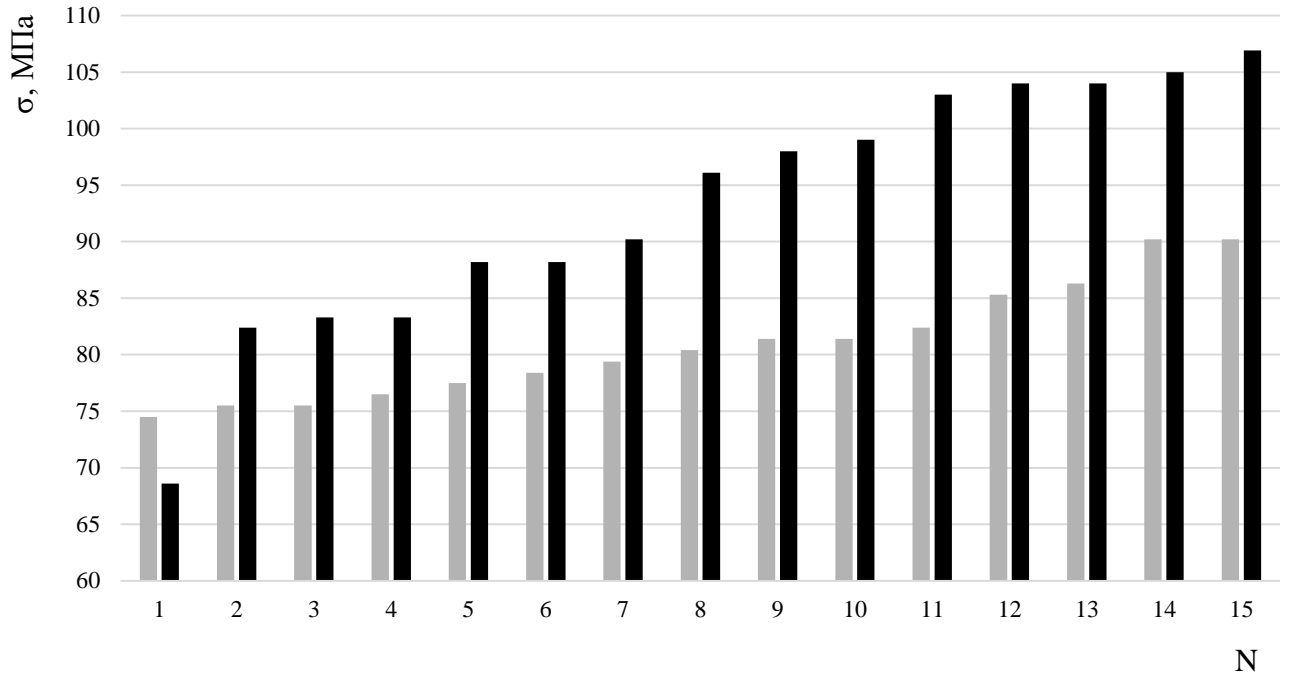


Рисунок 4.4.

Значения предела прочности при максимальном изгибающем напряжении КМ до (серая) и после (чёрная) γ -облучения

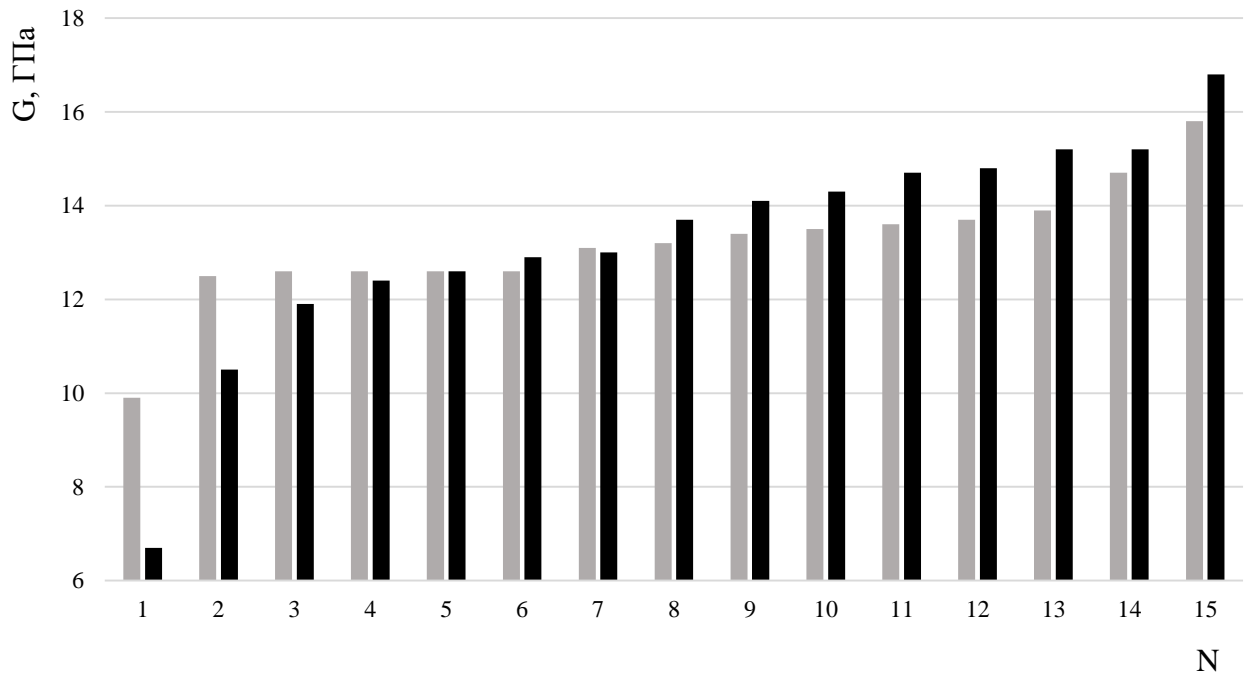


Рисунок 4.5.

Значения модуля упругости G КМ до (серая) и после (чёрная) γ -облучения

4.4 Выводы по Главе 4

1. Разработан композиционный материал на основе неорганического связующего и наполнителя из кварцевого волокна (производство АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»). Механическая прочность КМ определяется прочностью наполнителя. Композиционный материал не подвержен радиолизу и может применяться до 1500 °С.

2. Экспериментально показано увеличение предела прочности разработанного композиционного материала на величину до 20 МПа после гамма-облучения (^{137}Cs -источник, энергия квантов 662 кэВ) до дозы $1,34 \cdot 10^5$ Гр. Величина увеличения прочности находится в интервале оценок кулоновского упрочнения кварцевого стекла.

3. Гамма-облучение до дозы $1,34 \cdot 10^5$ Гр не оказывает влияния на модуль упругости разработанного композитного материала.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 облучённых 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОКР – область когерентного рассеяния;

КРС – комбинационное рассеяние света;

РИЛ – радиационно-индуцированная люминесценция;

КМ – композиционный материал;

АХФС – алюмохромфосфатное связующее;

ФС – фосфатное связующее.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Г.А., Первадчук В.П. Технология производства и свойства кварцевых оптических волокон: учебное пособие. 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. Петрозаводск: 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. Казьмина О.В, Беломестнова Э.Н., Дитц. А.А. Химическая технология стекла и ситаллов : учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 170 с.
7. Вильчинская С.С., Лисицын В.М. Оптические материалы и технологии : учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 107 с.
8. Материаловедение и технология оптических и конструкционных материалов : технология оптических деталей : учеб. пособие / З.А. Насыров [и др.]. Казань : Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2005. 137 с.
9. Немилов С. В. Оптическое материаловедение. Физическая химия стекла : учебное пособие. СПб : Университет ИТМО, 2009. 113 с.
10. Орликов Л.Н. Основы технологии оптических материалов и изделий. Томск : Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 2012. 88 с.

11. Шелби Дж. Структура, свойства и технология стекла / пер. с англ. Е.Ф. Медведева. М. : Мир, 2006. 288 с.
12. Гуляян Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла : учебное пособие в учебных заведениях (ВУЗах, колледжах), система научного и производственного обучения. Владимир: Транзит икс, 2008. 288 с.
13. Губанова Л.А. Оптические технологии. СПб : Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 2018. 62 с.
14. Власова С.Г. Основы химической технологии стекла : учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2013. 108 с
15. Рассеяние света в твердых телах: монография / М. Кордона [и др.]; под общ. ред. М. Кордоны : пер. с англ. Б.Х. Байрамова, З.М. Хашхожева. М. : Мир, 1979. 392 с.
16. Малиновский В.К., Новиков В.Н. О наноструктуре неупорядоченных тел // Успехи физических наук. 1993. Т. 16. №. 5. С. 119-124.
17. Овсяк Н.Н. Новиков В.Н. Влияние степени разупорядоченности аморфных твердых тел на интенсивность рассеяния света акустическими фонами // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1998. Т. 114. № 1. С. 315-321.
18. Изучение аморфных состояний SiO_2 методом комбинационного рассеяния света / В.К. Малиновский [и др.] // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. № 1. С. 62-68.
19. Бозонный пик в спектрах комбинационного рассеяния стекол $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ / Д. Арсова [и др.] // Физика и техника полупроводников. 2005. Т. 39. № 8. С. 995-997.
20. Коршунов М.А. Шабанов В.Ф. Бозонный пик в низкочастотных спектрах комбинационного рассеяния света полиметилметакрилата // Автометрия. 2016. Т. 52. № 6. С. 61-66.
21. Арбузов В.И. Основы радиационного оптического материаловедения : учебное пособие. – СПб : Университет ИТМО, 2008. 286 с.

22. Эфрос А.Л. Плотность состояний и межзонное поглощение света в сильно легированных полупроводниках // Успехи физических наук. 1973. Т. 111. № 3. С. 451-482.

23. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников: монография. М.: Наука, 1977. 366 с.

24. Оптические свойства полупроводников : справочник / В.И. Гавриленко, [и др.]. Киев: Наукова думка. 1987. 607 с.

25. Плаксин О.А., Степанов В.А., Манухин А.В. Влияние несовершенства кристаллической структуры на коэффициент поглощения в области фундаментального края // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. № 6. С.1381-1383.

26. Абдукадырова И.Х. Влияние радиации на оптические характеристики кварцевого стекла // Атомная энергия. 1985. Т. 59. № 2. С141-142.

27. Богачев К.В., Марукович Н.И. Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах: учебно-методическое пособие. М. : МФТИ, 2016. 40 с.

28. Степанов В.А., Шуткина О.В., Исаев Е.И. Радиационные изменения оптических свойств силикатных стекол с примесями редкоземельных элементов // Структурные основы модифицирования материалов : Тез. докл. XII Межд. семинара. Обнинск. 2013. С. 15.

29. Степанов В.А., Никулина О.В. Радиационные изменения оптических свойств стекол с примесями редкоземельных элементов // Безопасность АЭС и подготовка кадров : Тез. докл. XV Межд. конф. Обнинск. 2018. С. 246-247.

30. Никулина О.В, Степанов В.А., Деменков П.В. Радиационное упрочнение и оптические свойства материалов на основе SiO₂ // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. 2021. № 1. С. 143-153.

31. 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.

32. Яковлев В.А. Основы оптоволоконной технологии // В записную книжку инженера. 2002. URL: <http://www.cta.ru/cms/f/340841.p> (дата обращения: 05.08.2021).

33. Коэффициенты релеевского рассеяния в высоколегированных одномодовых германо- и фосфоро-силикатных световодах / М.Е. Лихачев [и др.] // Исследовано в России. 2005. № 8. С. 67-77.

34. Определение величины наноразмерных неоднородностей в рассеивающих и поглощающих средах / Д.Н. Вавулин [и др.] // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. №3. С. 20-27.

35. Камерон Дж.Г., Паттерсон А.Л. Рентгенографическое определение размеров частиц // Успехи физических наук. 1939. Т.22. № 4. С.442-448.

36. Плясова Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов : учебное пособие. Новосибирск : Институт катализа им. Г.К.Борескова, 2010. 58 с.

37. Алешина Л.А., Фофанов А.Д. Степень кристалличности целлюлозных материалов и определение размеров областей когерентного рассеяния // Химия и технология растительных веществ: Тез. докл. II Всеросс. конф. Казань. 2002. С. 145-146.

38. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников в видимой и ультрафиолетовой областях спектра // Успехи физических наук. 1968. Т. 94. № 3. С.501-534.

39. Трушин В.Н., Андреев П.В., Фаддеев М.А. Рентгеновский фазовый анализ. Нижний Новгород : Изд-во Нижегородского госун-та, 2012. 89 с.

40. Современные методы структурного анализа в материаловедении : учебное пособие / С.Н. Кульков [и др.]. Томск : Изд-во Томского политехнического ун-та. 2011. 83 с.

41. Бояркина О.В., Зотов М.И., Кяшкин В.М. Физические методы исследования твердых тел: электронная и рентгеноструктурный анализ : учебное пособие. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. 96 с.

42. Савицкая Л.К. Рентгеноструктурный анализ : учебное пособие. Томск : СКК-Пресс. 2006. 172 с.

43. МИНКРИСТ база кристаллографических данных. URL:database.iem.ac.ru (дата обращения: 20.01.2021).
44. Electrical and optical characteristics of dielectrics for fusion use under irradiation / V.M. Chernov [et al.] // Journal of Nuclear Materials. 1998. Vol. 253. P. 175-179.
45. Plaksin O.A., Stepanov V.A. Radiation-induced electrical and optical processes in the materials based on Al_2O_3 // Оптика и спектроскопия. 2001. Vol. 90. No 4. P. 612-621.
46. Optical and electrical phenomena in dielectric materials under irradiation / O.A. Plaksin [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. 2002. Vol. 193. No 1-4. P. 265-270.
47. Плаксин О.А., Степанов В.А. Радиационно-индуцированные электрические и оптические процессы в материалах на основе Al_2O_3 . // Оптика и спектроскопия. 2001. Т. 90. № 4. С.612-621.
48. Кинетика люминесценции кварцевых стекол при облучении протонами / П.В. Деменков [и др.] // Письма в Журнал технической физики. 2000. Т. 26. № 11. С. 57-61.
49. Luminescence Kinetics in Proton-Irradiated Quartz Glasses. / P.V. Demenkov, [et al] // Technical Physics Letters. 2000. Vol. 26. No 6. P.475-477.
50. Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М. : Наука, 1985. 256 с.
51. Зеленка И. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах: Материалы, технологии, конструкция, применение : монография / пер. с чешского И.А. Рокоса. М. : Мир, 1990. 584 с.
52. Кардашев Б.К. Фотоакустический эффект и спектр люминесценции кристалла HgI_2 . Обнинск. 1996. 13 с. (Препринт Физико-энергетического института, 2517).
53. Влияние акустической деформации на радиационно-индуцированную люминесценцию пиролитического нитрида бора. / Б.К. Кардашев [и др.] // Физика твердого тела. 2001. Т. 43 № 11. С. 2003-2009.

54. Kardashev B.K., Demenkov P.V., Plaksin O A. Effect of Acoustic Strain on the Radiation-Induced Luminescence of Pyrolithic Boron Nitride // *Physics of the Solid State*. 2007. Vol. 43. No. 11. P.2087–2093.

55. Волкова Е.В., Оболенский С.В. Метод Монте-Карло в задачах моделирования структуры кластеров радиационных дефектов. Применение технологии высокопроизводительных вычислений: учебное пособие. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2014. 81 с.

56. Разработка термостойких композиционных материалов и покрытий / О.В. Шуткина [и др.] // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: Тезисы докладов XX Межд. научно-технической конф. Обнинск. 2013. С.282-283.

57. Разработка термостойких композиционных материалов и покрытий / О.В. Шуткина [и др.] // Структурные основы модифицирования материалов МНТ-ХII: Тезисы докл. XII межд. семинара. Обнинск. 2013. С. 50.

58. Разработка высокотемпературных композиционных материалов теплозащитного и радиотехнического назначения / О.В.Шуткина [и др.] // Перспективные материалы. 2014. № 10. С.17 – 21.

59. Способ получения радиотехнического материала: патент № 2544356 РФ / О.В.Шуткина [и др.]. Заявл. 05.03.2014; опубл. 20.03.2015. Бюл. № 8

60. 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

61. Разработка новых термостойких композиционных материалов для радиопрозрачных конструкций летательных аппаратов / О.В. Никулина [и др.] // Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов: Тез. докл. XX межд. научно-технической конф. Обнинск. 2016. С. 272-274.

62. 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)

63. Разработка и оптимизация термических характеристик термостойкого многослойного композиционного материала для применения в конструкциях элементов летательных аппаратов / О.В. Никулина [и др.] // Современные технологии композиционных материалов: Тез. докл. VI Всеросс. научно-практической молодежной конф. с межд. участием. Уфа. 2021. С.29-34.

64. Бондалетова Л.И. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2013. 118 с.

65. Адаменко Н.А., Агафонова Г.В., Фетисов А.В. Полимерные композиционные материалы : Учебно-методическое пособие. Волгоград : Волгоградский государственный технический университет, 2016. 96 с.

66. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учебное пособие. М.: изд-во МГУ, 2010. 98 с.

67. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учебное пособие / М.Л. Кербер [и др.] ; под общ. ред. Берлина А. А. СПб : Из-во «Профессия», 2008. 557 с.

68. Баурова Н.И. Применение полимерных композиционных материалов при производстве и ремонте машин: учебное пособие. М.: МАДИ, 2016. 264 с.

69. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. Учебное пособие. СПб : Научные основы и технологии, 2010. 822 с.

70. Огневой В.Я. Машиностроительные материалы: учебное пособи. Барнаул: изд-во АлтТГУ, 2002. 343 с.

71. Штремель М.А. Прочность сплавов. Часть II. Деформация: учебник для ВУЗов. М. : изд-во МИСиС, 1997. 527 с.

72. Пикаев А.К. Современная радиационная химия: Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.

73. Бах Н.А., Медведовский В.И., Сараева В.В. Радиоллиз и радиационное окисление органических соединений // Организации объединенных наций по применению атомной энергии в мирных целях : Труды всесоюзного совещания по радиационной химии, Женева : Изд-во АН СССР, 1959. С. 229-232.

74. Ястребинский, Р.Н., Павленко В.И. Радиационно-стойкий конструкционный композиционный материал. Белгород : Белгородский государственный технологический ун-т, 2017. 92 с.

75. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М. : Химия, 1976. 199 с.

76. Алюмофосфатные связующие / А.В. Бромберг [и др.] // Изв. АН ССР Неорганические материалы. 1969. Т. 5. №4. С.805-807.

77. Композиция для изготовления высокотемпературного электроизоляционного стеклотекстолита: патент № 2076086 РФ / И.А. Захаров [и др.]. Заявл. 11.02.1993; опубл. 27.03.1997.

78. Физико-химические особенности твердения алюмофосфатной композиции / Э. А. Хайдаршин [и др.] // Вестник Башкирского университета. 2016. № 1. С. 27-31.

79. Композиционные материалы для радиопрозрачных обтекателей летательных аппаратов / О.В. Шуткина [и др.] // Новые огнеупоры. 2014. № 10. С.19-23.

80. Материаловедение и технология композиционных материалов : учебник для студентов вузов, / А.Г. Кобелев [и др.]. Москва : ООО "Интермет Инжиниринг". 2006. 366 с.

81. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. Кн. 1/ пер. с англ. А.Б. Геллера, М.М. Гельмонта. М.: Машиностроение, 1988. 418 с.