

## СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОТОКОМ ПРОТОНОВ

Д.Р. Беличко<sup>1)</sup>, А.В. Малецкий<sup>1)</sup>, Р.Ш. Исаев<sup>1), 2)</sup>, Г.К. Волкова<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина,  
ул. Розы Люксембург 72, Донецк 283048, Россия, [Sashamalecki097@gmail.com](mailto:Sashamalecki097@gmail.com),  
[danil.belichko@yandex.ru](mailto:danil.belichko@yandex.ru), [isayev\\_rafael@mail.ru](mailto:isayev_rafael@mail.ru), [galina.volkova@mail.ru](mailto:galina.volkova@mail.ru)

<sup>2)</sup>Объединенный институт ядерных исследований,  
ул. Жолио Кюри 6, Дубна 141980, Россия

В исследовании изучено влияние протонного облучения с энергией 2 МэВ и дозой  $1 \cdot 10^{17}$  ед/см<sup>2</sup> на оксидные порошки ZrO<sub>2</sub> с добавлением Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2, 3, 4 и 8 мол.%). Рентгенофазовый анализ выявил радиационно-индуцированный переход из моноклинной в тетрагональную фазу в компактах, содержащих частично стабилизированный диоксид циркония. Рентгеноструктурный анализ показал изменение полуширины дифракционных пиков во всех исследованных фазах, независимо от типа их кристаллической решетки. С помощью методов БЭТ, СЭМ и дилатометрии установлено увеличение размера частиц ZrO<sub>2</sub> под действием протонного облучения. Кроме того, обнаружено возрастание пористости материала в процессе облучения.

**Ключевые слова:** диоксид циркония; нанопорошки; керамика; облучение; структура; свойства.

## STRUCTURE FORMATION OF ZIRCONIUM DIOXIDE DURING IRRADIATION BY A PROTON STREAM

Danil Belichko<sup>1)</sup>, Aleksandr Maletskii<sup>1)</sup>, Rafael Isayev<sup>1), 2)</sup>, Galina Volkova<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Galkin Donetsk Institute for Physics and Engineering,  
72 Rozy Lyuksemburg Str., 83114 Donetsk, Russia, [Sashamalecki097@gmail.com](mailto:Sashamalecki097@gmail.com),  
[danil.belichko@yandex.ru](mailto:danil.belichko@yandex.ru), [isayev\\_rafael@mail.ru](mailto:isayev_rafael@mail.ru), [galina.volkova@mail.ru](mailto:galina.volkova@mail.ru)

<sup>2)</sup>Joint Institute for Nuclear Research,  
6 Joliot-Curie Str., 141980 Dubna, Moscow Region, Russia

The study investigated the effect of proton irradiation with an energy of 2 MeV and a dose of  $1 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> on ZrO<sub>2</sub> oxide powders with the addition of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2, 3, 4 and 8 mol.%). X-ray phase analysis revealed a radiation-induced transition from the monoclinic to the tetragonal phase in compacts containing partially stabilized zirconium dioxide. X-ray diffraction analysis showed a change in the half-width of the diffraction peaks in all the phases studied, regardless of the type of their crystal lattice. Using the methods of BET, SEM, and dilatometry, an increase in the size of ZrO<sub>2</sub> particles under the action of proton irradiation has been established. In addition, an increase in the porosity of the material was detected during irradiation. The phase transition effect is caused by the decomposition of the Zr-Y solid solution with further diffusion of yttrium to the defect sinks. A decrease in the half-width of phase peaks, and as a result, a decrease in the defect rate of the material, is associated with the interaction of stable defects (Frenkel pairs) formed during irradiation with those already present in the material.

**Keywords:** zirconia; nanopowders; ceramics; irradiation; structure; properties.

### Введение

Керамические материалы на основе стабилизированного диоксида циркония представляют интерес для исследователей ввиду их высоких прочностных и трибологических характеристик [1, 2]. Высокие значения механических свойств обусловлены, в частности, механизмом трансформационного упрочнения, характерного для тетрагональной формы ZrO<sub>2</sub>. Также мате-

риалы данного класса обладают высокой термической стабильностью и химической устойчивостью.

Указанные факты позволяют исследовать керамику на основе диоксида циркония как материал для реакторной и аэрокосмической отрасли. В целом, ZrO<sub>2</sub> обладает достаточной радиационной резистивностью. К примеру, в работе [3] говорится о том, что большое количество гетерофаз-

ных границ в керамике служат «стоком» для образующихся в результате облучения дефектов. Также существуют исследования [4], показывающие, что при облучении наблюдается небольшой рост механических свойств материала. Однако при этом отсутствуют комплексные исследования оксидных керамических систем при воздействии на них ионизирующего излучения. В связи с этим целью настоящей работы является исследование дисперсных и консолидированных сред на основе диоксида циркония, легированного различным содержанием оксида иттрия, после воздействия на них протонного излучения дозой  $1 \cdot 10^{17}$  ед/см<sup>2</sup> и энергией 2 МэВ.

### Материалы и методы исследования

Порошки для исследования получали методом химического осаждения из растворов солей оксихлорида циркония ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) и азотнокислого иттрия ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ) при комнатной температуре. Кристаллизацию порошков осуществляли на воздухе при температуре 1000°C в течение 2 ч. Величина ОКР порошков составила 32 нм. Порошки компактировали путем формования в стальных пресс-формах с нагрузкой 50 МПа и дальнейшей обработкой высоким гидростатическим давлением (ВГД) величиной 400 МПа. Синтез керамики осуществляли путем спекания компактов при температуре 1500°C с выдержкой 1 ч на воздухе.

В данной работе исследовались порошковые компакты и керамика диоксида циркония, легированные различным количеством оксида иттрия ( $\text{ZrO}_2 + n\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , где  $n = 2, 3, 4, 8 \text{ mol.}\%$  ( $\text{ZnY}$ )). Облучение полученных порошков проводилось на электростатическом ускорителе ЭГ-5. Мощность дозы ( $D_p$ ) составляла  $1 \cdot 10^{17}$  ед/см<sup>2</sup> с энергией 2 МэВ.

Исследования проводились с применением структурно-чувствительных методов таких как РФА, РСА, СЭМ, дилатометрия, ИК-Фурье спектроскопия, адсорбционные методы и исследование физико-механических свойств.

### Результаты исследования

Исследование порошков диоксида циркония методом рентгеновской дифракции показало, что в процессе их облучения в материале наблюдается радиационно-индуцированное m-t- $\text{ZrO}_2$  фазовое превращение. Содержание моноклинной фазы приведено на рис. 1.

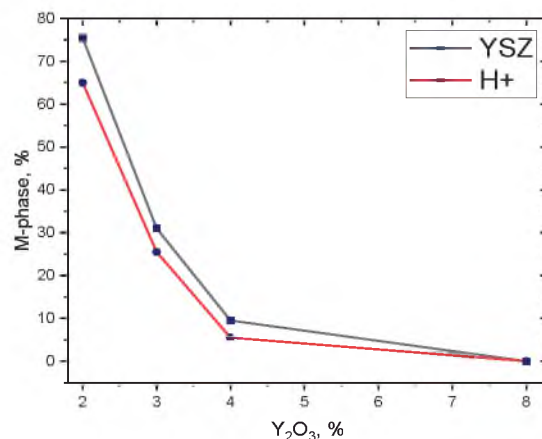


Рис. 1. Содержание моноклинной модификации в порошках диоксида циркония до и после облучения

В тоже время фазовый состав керамик, полученных из облученных и необлученных порошков, идентичен (рис. 2).

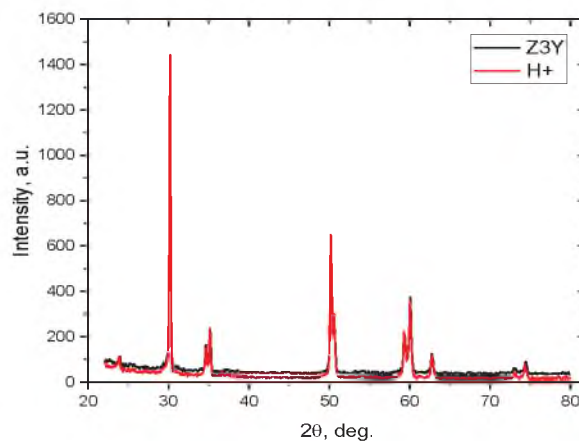


Рис. 2. Дифрактограммы керамических образцов  $\text{ZrO}_2 + 3 \text{mol. Y}_2\text{O}_3$  до (черный) и после (красный) облучения

На рис. 3 приведены результаты исследования компактов до и после облучения методом СЭМ. Из представленных микрофотографий видно, что при воздействии протонного облучения в структуре компактов образуется и увеличивается открытая пористость.

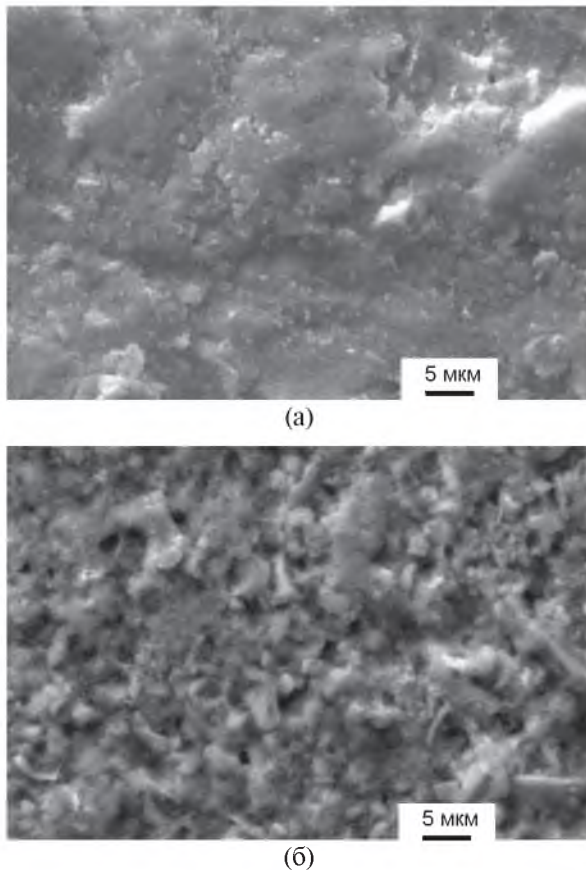


Рис. 3. Морфология поверхности исследованных компактов до и после облучения: *а* – Z2Y до облучения, *б* – Z2Y после облучения

Методом дилатометрического анализа установлено, что компакты, подвергнутые облучению, имеют большую, в сравнении с исходными материалами, энергию активации спекания в среднем на 8-10%. Увеличение энергии активации спекания прямо указывает на смену соотношения поверхности частиц к объему что говорит об изменении размеров частиц. Данные ре-

зультаты коррелируют с измерениями площади удельной поверхности БЭТ, которая уменьшается в порошках после облучения.

### Закключение

Методом РФА установлено радиационно-индуцированное моноклинно-тетрагональное превращение в порошках диоксида циркония после облучения потоком протонов. Также обнаружено снижение полуширины пиков всех фаз исследованных материалов в результате облучения. Обнаружен рост величины энергии активации спекания материалов, подвергнутых ионизирующему излучению, что свидетельствует о росте размеров частиц.

Исследования выполнены при поддержке РНФ, грант № 24-72-10072, <https://rscf.ru/project/24-72-10072/>.

### Библиографические ссылки

1. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Горбань О.А. Эффекты влияния высоких давлений в наноразмерных порошковых системах на основе диоксида циркония. *Физика и техника высоких давлений* 2014; 24(2): 67-85.
2. Juntavee N., Attashu S. Effect of sintering process on color parameters of nano-sized yttria partially stabilized tetragonal monolithic zirconia. *Clin Exp Dent*. 2018; 10(8): 794-808.
3. Dey S., Drazin J.W., Wang Y., et al. Radiation tolerance of nanocrystalline ceramics: insights from Yttria Stabilized Zirconia. *Sci Rep*. 2015; 6(8): 7746.
4. Pu G., Zou J., Lin L. Effects of He ion irradiation on the microstructures and mechanical properties of t' phase yttria-stabilized zirconia ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 2018; 18: 13150.