



МРНТИ 29.19.04

<https://doi.org/10.32523/2616-6836-2025-153-4-88-111>

Научная статья

Изучение влияния ионной модификации композитных керамик на устойчивость к высокотемпературной деградации и термошоковым испытаниям

А.Л. Козловский^{*1,2}, Р.А. Мухаметжарова², А.В. Труханов³

¹Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

³Научно-практический центр Национальной академии наук Беларусь по материаловедению, Минск, Беларусь

(E-mail: *kozlovskiy.a@inp.kz, kazgov.14.3.1@gmail.com, truhanov86@mail.ru)

Аннотация. В работе представлены результаты исследований влияния ионной модификации приповерхностных слоев керамик на основе титаната цинка к процессам высокотемпературной коррозии и термошоковым воздействиям, имитирующими критические ситуации при использовании данного типа керамик в качестве анодных материалов для твердооксидных топливных элементов. Создание модифицированного слоя в керамиках осуществлялось путем облучения ионами O^+ с различными флюенсами, вариация которых обуславливала различную степень структурных повреждений, создаваемых в результате взаимодействия налетающих ионов с кристаллической структурой приповерхностного слоя толщиной порядка 13-13.5 мкм. В ходе проведенных испытаний на термоустойчивость, связанных с длительным воздействием высоких температур на образцы керамик было установлено, что создание модифицированного слоя за счет ионного облучения позволяет увеличить сопротивляемость процессам коррозии и деградации, а также снизить степень деструкции прочностных свойств приповерхностного слоя керамик. Определено, что оптимальными условиями для модификации является ионное облучение с флюенсами $1012-5 \times 1012$ ион/см², при которых степень создаваемых структурных изменений в приповерхностном слое позволяет максимально снизить негативный эффект, связанный с термически – индуцированными процессами коррозии и деградации.

Ключевые слова: титанаты, керамические материалы, коррозионные процессы, стабильность, модифицированный слой, сопротивляемость разупрочнению

Введение

Использование керамических материалов в энергетическом секторе с каждым годом все больше расширяется за счет расширения потенциала применения керамик, а также необходимости снижения себестоимости производства энергии, получаемой с использованием альтернативных методов. Как правило, использование керамик

Поступила 24.11.2025. После доработки 07.12.2025. Принята к печати 08.12.2025. Доступно онлайн 25.12.2025.

включает в себя эксплуатацию в экстремальных условиях, связанных с длительным термическим воздействием, термошоковым ударом при термоциклировании или деструкции, связанной с термическим расширением при резком изменении температуры воздействия [1,2]. При подобных условиях именно приповерхностные слои керамик являются наиболее уязвимыми, поскольку, первыми вступают во взаимодействие с коррозионно-активными компонентами, а также испытывают максимальные термомеханические напряжения при циклическом нагреве и охлаждении [3,4].

Уязвимость приповерхностных слоев керамических материалов, эксплуатируемых в экстремальных условиях обусловлена рядом процессов, включающих в себя взаимодействие с кислородом, парами металлов, сернистых и хлорсодержащих соединений, а также возникновении термических напряжений при резких изменениях температуры, способных усилить деструкцию приповерхностных слоев [5,6]. Как правило, процессы, связанные с высокотемпературной коррозией приводят к образованию в приповерхностных слоях дефектных окисных плёнок, локальному зарождению и последующему ускоренному развитию микротрещин, накоплению продуктов коррозии, приводящих к распуханию и охрупчиванию, что в свою очередь снижает потенциальный срок эксплуатации керамических материалов [7-9]. Также ускоренное разрушение поверхностных защитных слоёв приводит к ускоренному окислению объема керамик, росту в глубину микротрещин, растрескиванию и снижению ресурса керамических компонент, эксплуатирующихся в экстремальных условиях [10-12].

Поиск способов повышения устойчивости приповерхностных слоёв керамических материалов к высокотемпературной коррозии при термошоковых испытаниях и термоциклировании является ключевым условием продления их ресурса и обеспечения надёжной работы в экстремальных условиях, связанной с получением энергии с использованием альтернативных методов получения энергии. Укрепление и повышение сопротивляемости поверхности за счёт модификации приповерхностных слоев, нанесения защитных покрытий и создания наноструктурированных градиентных слоёв позволяет замедлить процессы высокотемпературного окисления, снизить растрескивание при циклическом нагреве и тем самым повысить долговечность и безопасность эксплуатации керамических изделий, рассматриваемых в качестве анодных материалов для твердооксидных топливных элементов [13-15].

Одними из ключевых задач в данном направлении является увеличение устойчивости приповерхностных слоев за счёт замедления скорости и кинетики высокотемпературной коррозии, вызванной длительным термическим воздействием, повышением термошоковой прочности за счёт формирования плотных и адгезионно-прочных структурно измененных слоев. Все это направлено на достижения необходимости продления срока службы и надежности керамик в условиях агрессивной эксплуатации, а также необходимости снижения затрат на замену и обслуживание критически важных деталей твердооксидных топливных элементов [16-20].

Основная цель исследования заключается в определении роли создаваемого ионным облучением модифицированного слоя в керамиках на устойчивость к термошоковым воздействиям и термически – индуцированной коррозии при длительной выдержке

керамик при высоких температурах. Данный подход направлен на выявление механизмов повышения долговечности керамик, работающих в экстремальных условиях, характерных для эксплуатации их в качестве анодных материалов твердооксидных топливных элементов.

Выбор в качестве метода модификации ионного облучения приповерхностных слоев обусловлен возможностью создания в нем структурно – измененных областей с различной плотностью, что в свою очередь позволит увеличить сопротивляемость к внешним воздействиям, связанным с процессами термошокового воздействия при резком изменении температур, а также длительному воздействию высоких температур, приводящих к инициализации процессов диффузии и последующему окислению и разупрочнению приповерхностного слоя. В основе данного метода лежит гипотеза включающая в себя формирование структурно – измененных областей, возникающих вдоль траектории движения ионов в приповерхностном слое, создающим эффект дислокационного упрочнения за счет изменения плотности дефектов. В свою очередь увеличение плотности дислокаций способствует локальному упрочнению материала и снижению склонности к образованию и распространению микротрещин при термошоковых воздействиях. В отличие от традиционных методов модификации (например, нанесения покрытий или легирования), ионное облучение позволяет локально изменять свойства материала на глубине от нескольких нанометров до микрометров, обеспечивая высокую точность пространственного контроля. Формируемые при этом области отличаются изменённой кристаллической структурой, локальными уплотнениями и дефектными комплексами, что, в свою очередь, способно значительно повысить сопротивляемость материала к процессам окисления и высокотемпературной деградации.

Методология

В качестве объектов исследования были выбраны керамики на основе титаната цинка, полученные методом механохимического твердофазного синтеза. Для синтеза использовались порошки ZnO и TiO₂, производства компании Sigma Aldrich. Химическая чистота исходных порошков составляла 99.95 %. Вариация компонент для синтеза осуществлялась в диапазоне от 0.25 до 0.75 М. Смешивание проводилось в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия). Скорость помола составляла 400 оборот/мин, время помола составляло 1 час. Выбор условий перемалывания керамик при механохимическом смешивании обусловлен необходимостью исключения таких факторов как холодное сваривание и коксование образцов при интенсивном воздействии мелющих тел на стенках мелющего стакана, что может привести к возникновению в неоднородности распределения частиц в перемалываемых порошках. При этом подбор оптимальных условий перемалывания, включая скорость помола и время механического воздействия мелющих тел при перемалывании основан на априорных экспериментах, согласно которым увеличение времени воздействия выше 1 часа не приводит к существенным изменениям как в размерных эффектах, так и в структурных особенностях

получаемых перемалываемых порошков. После перемалывания полученные порошки подвергались термическому спеканию при температуре 1000 °C в течение 5 часов с последующим остыванием в течение одного дня до достижения комнатной температуры в печи. Вариация соотношения компонент ZnO и TiO₂ при смешивании позволяет получать двухфазные керамики на основе ZnTiO₃ с включениями в виде ZnO и TiO₂ (рутил) с различным весовым соотношением компонент. Согласно полученным данным установлено, что при соотношении компонент 0.75 ZnO и 0.25 TiO₂, доминирующую роль в фазовом составе играет кубическая фаза ZnTiO₃ с примесью в виде гексагональной фазы ZnO. При соотношении компонент 0.50 ZnO и 0.50 TiO₂, основной фазой является кубическая фаза ZnTiO₃, а качестве примеси фиксировалось наличие включений в виде TiO₂ в фазе рутила. Формирование рутила в данном случае обусловлено процессами переизбытка оксида титана, который в результате термического воздействия претерпевает фазовые трансформации типа «анатаз → рутил». При соотношении компонент 0.25 ZnO и 0.75 TiO₂, весовой вклад фазы ZnTiO₃ составляет не более 45 вес. %, а доминирующую роль в составе играет фаза рутила.

Ионная модификация исследуемых образцов керамик проводилась путем облучения ионами O⁺ с энергией 28 МэВ (1.75 МэВ/нуклон). При выборе типа ионов для облучения эффект имплантации исключался, так как выбранные диапазоны флюенсов облучения не позволяют проводить инициализацию эффектов имплантации ионов в приповерхностные слои с концентрацией более 1 ат. % ввиду структурных особенностей материалов керамик, а также типа ионов для облучения. Основная цель выбора высокоэнергетических ионов для облучения основана на возможности использования электронных ионизационных потерь ионов при взаимодействии для создания эффектов перераспределения электронной плотности и создания структурных дефектов, приводящих к созданию дефектных барьеров, сдерживающих процессы деградации при внешних воздействиях. Глубина пробега ионов O⁺ в керамических оксидных структурах при такой энергии достигает порядка 10-15 микрон, при этом максимальный пик торможения лежит далеко за пределами поверхностного слоя. Это приводит к крайне низкому уровню конечной концентрации имплантированных ионов менее 1 ат. %, что недостаточно для формирования имплантационных фаз или формирования локальных изменений химического состава. Таким образом, в выбранных условиях облучения реализуется режим, в котором структурные изменения определяются не имплантацией ионов, а исключительно радиационно-индуцированными процессами, связанными с высокими значениями электронных ионизационных потерь (dE/dxэлектронные). Для высокоэнергетических ионов, особенно лёгких, таких как O⁺, доминирующим механизмом взаимодействия является энергия, передаваемая электронной подсистеме материала. Интенсивная ионизация приводит к ряду эффектов, влияющих на микроструктуру, в частности, к перераспределению электронной плотности и возбуждению электронов, приводящему к временной дестабилизации локальной кристаллической структуры, формированию дефектно-индуцированному перераспределению напряжений, что в свою очередь способствует образованию барьеров, препятствующих перемещению дислокаций или распространению микротрещин при внешних механических нагрузках.

Использование высоких энергий позволяет сформировать в приповерхностном слое равномерно распределённую область радиационных повреждений, в которой возникают дефектные комплексы, кластеры точечных дефектов и локальные области разупорядочения.

Облучение образцов происходило в вакууме, при комнатной температуре, поддержание которой осуществлялось путем размещения образцов на специальном держателе с водяным охлаждением. Использование данных условий облучения позволило исключить температурный эффект воздействия на процессы дефектообразования, связанного с увеличением подвижности дефектов и их ускоренной диффузии в случае облучения при высоких температурных режимах. Максимальная глубина пробега ионов, согласно оценке выполненной в программном коде SRIM Pro 20¹³, составляла порядка 13-13.5 мкм. Согласно расчетным данным, полученным с использованием программного кода SRIM Pro 20¹³, величины ионизационных потерь для рассматриваемого эксперимента по облучению ионами O^+ с энергией 28 МэВ составляют порядка 23-25 кэВ/нм для электронных ионизационных потерь ($dE/dx_{\text{электронные}}$) и порядка 0.2-0.5 кэВ/нм для ядерных ионизационных потерь ($dE/dx_{\text{ядерные}}$). Флюенсы облучения были выбраны от 10^{11} ион/см² до 10^{14} ион/см². Выбор флюенсов облучения обусловлен возможностями моделирования процессов формирования структурно – измененных включений, возникающих в результате взаимодействия налетающих ионов с кристаллической структурой с различной плотностью и степенью перекрытия. Выбор диапазона флюенсов облучения обусловлен несколькими факторами, ключевым из которых являлась возможность изменения концентрации дефектных включений в приповерхностном слое керамики от случаев, когда данные дефекты являются изолированными друг от друга, до случая когда плотность данных дефектов приводит к их перекрытию и формированию сложных дефектных комплексов. При этом выбор флюенса облучения 10^{14} ион/см², который является максимальным флюенсом используемым для модификации керамики обусловлен не только возможностью формирования высокой плотности дефектных включений в приповерхностном слое, но и временем затрачиваемым на облучение, которое составляло порядка 10-12 часов, а в случае использования больших флюенсов время облучения увеличивается на порядок, что является энергозатратным и нецелесообразным ввиду наблюдаемых эффектов разупрочнения и дестабилизации приповерхностных слоев при больших флюенсах облучения 10^{13} - 10^{14} ион/см². Выбор типа ионов для облучения обусловлен несколькими факторами, одним из которых является глубина проникновения ионов в приповерхностный слой облучаемых мишеней, а также соотношение величин ионизационных потерь, которые позволяют создавать дефектные включения вдоль траектории движения ионов в материале мишени в малом объеме (оценочные размеры поврежденных областей составляют не более 1.5-2 нм в диаметре). Выбор более тяжелых ионов для модификации приводит к интенсивному разупорядочению приповерхностных слоев керамики, что не позволяет модифицировать приповерхностный слой для сдерживания процессов высокотемпературной коррозии. При этом следует отметить, что при данных флюенсах облучения эффекты имплантации кислорода в приповерхностный слой не регистрировались.

Определение твердости поверхности исследуемых керамик осуществлялось с использованием метода индентирования, применение которого позволило определить значение твердости и их изменение в зависимости от состава керамик, а также при

воздействии ионного облучения с различным флюенсом. Измерения твердости осуществлялось с использованием микротвердомера Duroline M1 (Metkon, Бурса, Турция). В качестве индентера использовалась пирамидка Виккерса (материал – алмаз). Нагрузка на индентер составляла 100 Н. Расстояние между двумя соседними отпечатками индентера составляло порядка 50-60 мкм, что позволило исключить эффект наложения деформационных искажений, возникающих при индентировании и воздействии индентера на поверхность керамики. Согласно полученным данным, значение твердости для образцов $0.75 \text{ ZnO} - 0.25 \text{ TiO}_2$ составляло 3.5 ГПа, для образцов $0.5 \text{ ZnO} - 0.5 \text{ TiO}_2$ составляло 4.7 ГПа, для образцов $0.25 \text{ ZnO} - 0.75 \text{ TiO}_2$ составляло 4.4 ГПа. Различие в твердости образцов керамик обусловлено вариацией фазового состава керамик, изменение которого приводит к формированию дополнительных межфазных грани между фазами, обладающими различной твердостью, что в свою очередь позволяет сдерживать процессы распространения микротрещин при внешних нагрузках.

Эксперименты, связанные с определением устойчивости керамик к процессам высокотемпературной коррозии, возникающим при длительном воздействии высоких температур на образцы были проведены согласно следующей схеме. Образцы керамик помещались в керамические тигли и подвергались термическому отжигу при температуре 800 °С в течение 500 часов. При этом через каждые 100 часов ряд образцов извлекался для измерений прочностных характеристик и установления кинетики изменений прочностных параметров в зависимости от времени нахождения при температуре. На основе полученных данных были установлены зависимости изменения прочностных характеристик, а также определена роль ионной имплантации на упрочнение и повышение сопротивляемости процессам деструкции при высокотемпературном воздействии. Выбор температурных режимов испытаний на термоустойчивость обусловлен возможностью моделирования ситуаций максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации керамик, а также возможностью оценки устойчивости керамик к внешним температурным воздействиям в течение длительного времени, временной режим воздействия которых обусловлен возможностью моделирования длительных термических воздействий и процессов высокотемпературной коррозии и старения.

Термошоковые испытания проводились согласно следующей схеме. Образцы размещались в камере муфельной печи, затем подвергались термическому нагреву до температуры 1200 °С (1.5 – 2 кратное значение рабочей температуры топливных элементов), выдерживались при ней в течение 1 часа и вынимались на воздух. В результате быстрого извлечения из горячей камеры на воздух образцы испытывали термошоковое воздействие за счет резкого перепада температур, что приводило к инициализации процессов растрескивания и поверхностного окисления. Для оценки устойчивости керамик к процессам трещинообразования в результате термошокового воздействия и снижения твердости поверхности испытания проводились в виде серий, количество испытаний в серии составляло не менее пяти последовательных термошоковых воздействий. По истечению каждого цикла измерений на образцах оценивалась твердость и трещиностойкость. Определение трещиностойкости осуществлялось путем

сравнительного анализа изменений формы и размеров отпечатков индентера, изменение которых напрямую свидетельствует о повышении или снижении сопротивляемости к растрескиванию поверхности керамики в результате внешних воздействий.

На рисунке 1 приведено схематичное изображение, отображающее основные этапы данного исследования, включающие в себя синтез, ионную модификацию, тестирование на устойчивость и определение прочностных свойств.

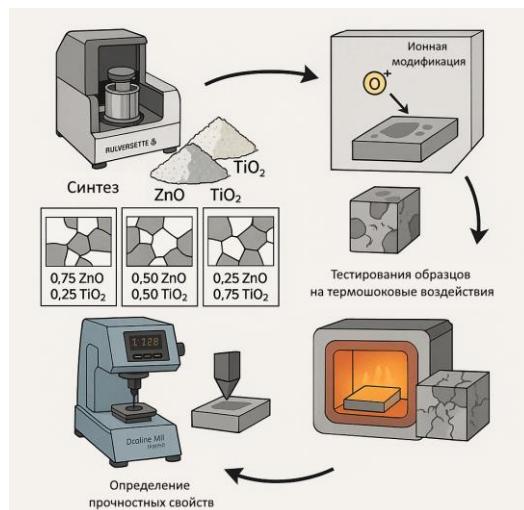


Рисунок 1. Схематичное изображение плана проведения экспериментальных работ, направленных на изучение применения ионного облучения на повышение сопротивляемости к внешним воздействиям

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 приведены диаграммы характеризующие изменение эффективности твердости исследуемых керамик в зависимости от флюенса облучения ионами O_+ , отражающие эффект упрочнения, вызванного ионным облучением. Данные приведены в едином масштабе с целью детализации и наглядной демонстрации влияния вариации фазового состава керамики на изменение эффективности упрочнения, вызванного ионным облучением. Согласно представленным данным общих трендов наблюдаемых изменений твердости, приведенных на рисунке 2 (в пересчете на фактор упрочнения) можно сделать вывод о положительном эффекте, связанном с увеличением устойчивости приповерхностного слоя керамики к внешним механическим воздействиям, вызванного ионным облучением. Основные тренды изменений прочностных параметров и оценка факторов упрочнения (разупрочнения при больших флюенсах облучения), как видно из представленных данных имеют прямую зависимость от флюенса облучения. При малых флюенсах облучения ($10^{11} - 5 \times 10^{12}$ ион/ cm^2) наблюдаемые эффекты упрочнения обусловлены в первую очередь возникновением структурных дефектов в приповерхностном слое, создающим барьеры для распространения микротрещин при внешних механических нагрузках, а также замедляющих процессы деформационных искажений

приусилении нагрузки на материал при индентировании. Основной механизм упрочнения в данном случае обусловлен формированием дефектных включений, скопление которых в приповерхностном слое приводит к формированию деформированного слоя, наличие которого замедляет деформационные процессы, возникающие при изменении внешних нагрузок на образец. При этом рост концентрации дефектных включений при увеличении флюенса облучения в случае достижения критической массы в поврежденном слое может оказывать негативное влияние на упрочнение, тем самым снижая эффективность сопротивляемости, что отчетливо видно в трендах прочностных параметров при флюенсах выше 5×10^{12} ион/см². При этом следует отметить, что наблюдаемые изменения величины упрочнения имеют две явно выраженные зависимости как от состава керамик, обусловленных вариацией соотношения компонент в составе при смешивании, так и флюенса облучения, изменение которого напрямую влияет на концентрацию и плотность структурных дефектов возникающих в процессе взаимодействия налетающих ионов с кристаллической структурой. Ключевой тренд изменений эффекта упрочнения связан с изменением флюенса облучения, увеличение которого приводит сначала к интенсивному росту твердости (эффект упрочнения), однако при флюенса облучения выше 5×10^{12} ион/см², эффект упрочнения снижается, что в данном случае связано с фактором перекрытия структурно – дефектных областей, вызванных облучением за счет увеличения их плотности. В данном случае основной механизм упрочнения обусловлен тем, что при взаимодействии ионов с кристаллической решеткой в приповерхностной области образуется высокая концентрация точечных дефектов, вакансий, межузельных атомов, а в случае увеличения флюенса возникает вероятность образования более сложных дефектных комплексов или кластеров. Данные дефекты действуют как эффективные барьеры для движения дислокаций, что приводит к увеличению сопротивления пластическим деформациям при внешних механических воздействиях, что в свою очередь сдерживает механизмы распространения трещин, и как следствие повышает сопротивляемость к внешним воздействиям при индентировании. Увеличение плотности и концентрации структурных дефектов, приводит к возникновению эффекта локального уплотнения приповерхностного слоя, которая в свою очередь характеризуется повышенной плотностью межфазных границ в внутренних напряжениях, что дополнительно повышает сопротивление микротрещинообразованию. Однако при высокой плотности дефектов, и возникновения эффекта перекрытия каскадов столкновений, приводящих к образованию аморфизированных областей, эффект упрочнения снижается за счет роста внутренних деформационных напряжений, вызванных образованием и ростом аморфных включений в поврежденном слое. Следует отметить, что совокупность указанных процессов обуславливает повышение твердости и трещиностойкости поверхности керамик. При этом выраженность упрочняющего эффекта зависит от состава керамик, величины флюенса ионов и распределения фаз, вариация которых приводит к различиям в трендах упрочнения и повышения сопротивляемости к внешним воздействиям.

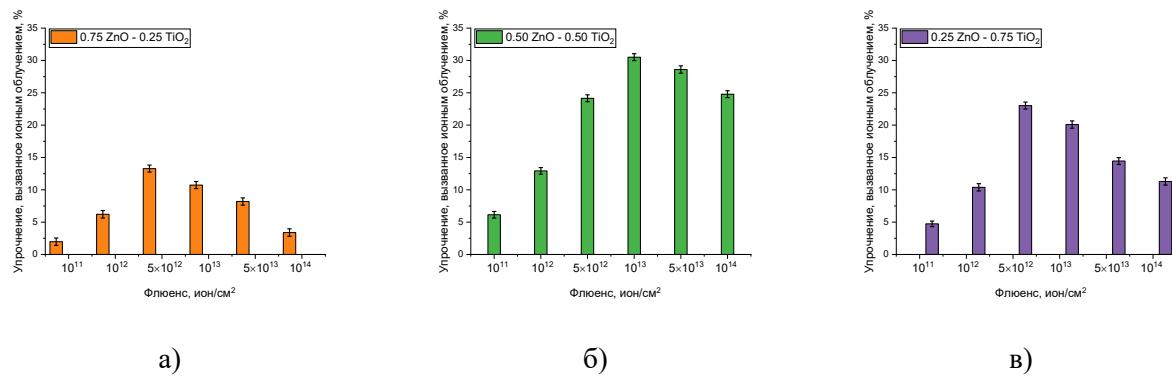


Рисунок 2. Результаты оценки изменения величины упрочнения при изменении флюенса облучения для образцов керамик с различным соотношением компонент в составе:
а) 0.75 ZnO - 0.25 TiO₂; б) 0.5 ZnO - 0.5 TiO₂; в) 0.25 ZnO - 0.75 TiO₂

В случае изменения соотношения компонент при смешивании керамик и их последующем термическом отжиге, наблюдаемые изменения фазового состава приводят к вариации твердости в зависимости от весового вклада основной фазы ZnTiO₃ и наличия примесных фаз в виде ZnO или TiO₂, весовые вклады которых напрямую зависят от концентрации исходных компонент при смешивании. Наличие в составе керамик включений в виде ZnO, согласно результатам оценки прочностных свойств приводит к наименьшему значению твердости, а согласно данным приведенным на рисунке 2а, эффект упрочнения для данных керамик в зависимости от флюенса облучения также имеет минимальный эффект в сравнении с двумя другими составами керамик. Подобные различия объясняются меньшей твердостью примесной фазы, а также ее слабой сопротивляемостью к процессам радиационно – индуцированных повреждений, вызванных облучением в сравнении с основной фазой ZnTiO₃ и включениями в виде рутила.

Наибольший эффект упрочнения, вызванный ионным облучением наблюдается для образцов керамик с соотношением компонент 0.5 ZnO - 0.5 TiO₂ и доминированием фазы ZnTiO₃ в составе (см. данные на рисунке 2б). При этом разница в упрочнении, вызванной ионным облучением при флюенсах 10¹¹ – 5×10¹² ион/см² в сравнении с образцами 0.75 ZnO – 0.25 TiO₂ керамик составляет более чем в 1.5 – 2.5 раза, что свидетельствует о большей эффективности, обусловленной процессами взаимодействия налетающих ионов с кристаллической структурой керамик, а также более высокой структурной устойчивостью ZnTiO₃ фазы к процессам накопления радиационных повреждений, вызванных ионной модификацией, что в свою очередь также проявляется в том, что рост эффекта упрочнения для 0.5 ZnO – 0.5 TiO₂ керамик наблюдается при флюенсах выше 5×10¹² ион/см² в то время как для двух других составов керамик при флюенсах выше 5×10¹² ион/см² наблюдается снижения темпов упрочнения, вызванной ионной модификацией. Для образцов с равновероятным соотношением фаз ZnTiO₃ и TiO₂ в составе, эффект упрочнения выше, чем для образцов в составе которых содержатся включения в виде ZnO, однако снижение содержания фазы ZnTiO₃ в составе керамик и

увеличение доли TiO_2 фазы приводит к менее выраженным изменениям твердости, а также снижению эффекта упрочнения при флюенсе облучения выше 5×10^{12} ион/см² (см. данные на рисунке 2в).

Таким образом, анализируя полученные данные упрочнения керамик в зависимости от флюенса облучения можно сделать вывод о том, что при малых флюенсах (ниже 5×10^{12} ион/см²), эффект упрочнения обусловлен накоплением структурно – измененных областей в приповерхностном слое, связанным с образованием точечных и вакансационных дефектов. При этом увеличение флюенса облучения приводит к росту эффективности упрочнения, что свидетельствует о прямой корреляции между структурными изменениями и упрочнением. Однако при достижении порогового значения флюенса при котором плотность перекрытия структурно – измененных областей существенно больше 1 (когда вероятность попадания каждого последующего налетающего иона в структурно – измененную область, вызванную предыдущим воздействием ионов больше 1), эффект упрочнения снижается за счет формирования метастабильных структурно – измененных областей в приповерхностном слое. Эффект перекрытия дефектов, наблюдаемый при флюенсах облучения выше 10^{12} ион/см² возникает в случае когда плотность налетающих частиц и актов их взаимодействия с кристаллической структурой облучаемой мишени становится велика настолько, что в структуре мишени не остается места в которой не произошло бы соударение налетающей частицы с кристаллической структурой, в результате которого вдоль траектории движения иона формируются дефектные включения. При этом в силу хаотичной природы соударения налетающих частиц с кристаллической структурой контроль за их плотностью может быть осуществлен только путем контроля за флюенсом облучения в процессе экспериментов. Формирование данных областей связано с наложением дефектов друг на друга с образованием кластерных дефектов, наличие которых усиливает деформационное искажение структуры, тем самым дестабилизируя ее за счет перенапряжений и сильных деформационных напряжений. Данный эффект конкурирует с эффектом упрочнения и при больших флюенсах облучения снижает эффективность упрочнения, вызванного ионной модификацией. При этом, согласно полученным данным изменение соотношения фаз в составе также оказывает влияние на устойчивость к процессам деструкции, вызванных образованием метастабильных структурно – измененных областей при высоких флюенсах облучения. В данном случае доминирование в составе керамик $ZnTiO_3$ фазы при вытеснении из состава включений в виде ZnO фазы приводит к повышению сопротивляемости к разупрочнению при высоких флюенсах облучения (выше 5×10^{12} ион/см²), что обуславливает не только сдерживание процессов снижения твердости при высоких флюенсах облучения, но и увеличению устойчивости прочностных параметров и их росту при флюенсах облучения выше 5×10^{12} ион/см², являющимся критической дозой при достижении которой для двух других составов керамик наблюдается снижение эффекта упрочнения.

Одним из ключевых требований к керамическим материалам, рассматриваемым в качестве анодных материалов для твердооксидных топливных элементов наравне с определение эффективности электрохимических характеристик является

сохранение стабильности прочностных параметров анодных материалов к процессам высокотемпературной коррозии, возникающих при длительном воздействии высоких температур на материал. В данном случае коррозионные процессы, связанные с температурным воздействием, как правило, сопровождаются окислением приповерхностного слоя за счет термического расширения кристаллической структуры под действием температуры, а также усилением процессов диффузии кислорода с поверхности вглубь образцов. В результате совокупности данных факторов – диффузии кислорода и термического расширения, усиливающего подвижность дефектов в структуре, в приповерхностном слое могут образоваться как примесные включения в виде оксидов, так и дополнительные структурные искажения, возникающие в результате накопления деформационных напряжений, вызванных миграцией дефектов в поврежденном слое. В свою очередь усиление миграции дефектов и их подвижности за счет термического воздействия на кристаллическую структуру способствует возникновению деформации кристаллической структуры и ее дестабилизации, что приводит к снижению прочности и устойчивости к внешним воздействиям. В данном случае подобная совокупность структурных и прочностных изменений может негативно сказаться на работоспособности топливных элементов за счет охрупчивания и снижения прочности, приводящей к выходу из строя топливных элементов или требующей частой замены анодного материала, являющегося одним из ключевых материалов в топливных элементах.

В основе предлагаемого метода модификации приповерхностных слоев топливных элементов за счет ионной модификации лежит гипотеза, связанная с созданием барьерного слоя на глубине порядка 10-15 мкм от поверхности, содержащего достаточно большое количество структурных дефектов и дислокаций, препятствующих или замедляющих диффузию кислорода и точечных дефектов, возникающих при длительном термическом воздействии. В данном случае сдерживание процессов миграции и диффузии осуществляется за счет плотности дефектов, создающих вблизи границ зерен дополнительные препятствия, которые замедляют миграцию кислорода и дефектов, тем самым не давая им проникнуть на глубину или перерассеивая их в приповерхностном слое. Данный эффект используется в материаловедении как один из перспективных методов упрочнения материалов наряду с методом дисперсного упрочнения, заключающегося в использовании эффекта уменьшения размеров зерен в материале и создания за счет этого барьеров в виде границ зерен.

Эксперименты на определение устойчивости керамик к внешним воздействиям, связанным с высокотемпературным окислением и термошоковым воздействием, вызванным резким изменением рабочей среды образцов были проведены согласно следующих схем экспериментальных работ. Эксперименты по оценке устойчивости керамик к высокотемпературному окислению при длительном воздействии высокой температуры на образцы керамик проводились путем размещения образцов керамик в муфельной печи и выдержкой в ней в течение заданного времени при температуре 800 °С. Контроль температуры в камере печи осуществлялся с использованием специальных термопар размещенных в печи, фиксирующих любые изменения температуры в ходе

экспериментов. Максимальное изменение температуры в течение всего измерения составляло не более 3 – 5 °С, что является допустимым для данного диапазона температур испытаний. По истечению заданных временных промежутков образцы извлекались из печи и подвергались измерению прочностных параметров, что позволило оценить общую кинетику изменений, вызванных термическим воздействием. На рисунке 3 приведены результаты оценки изменений значений твердости исследуемых керамик, подвергнутых высокотемпературным испытаниям.

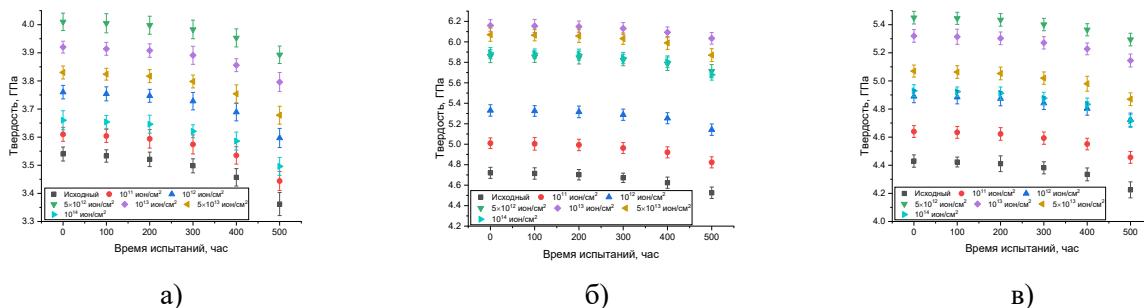


Рисунок 3. Результаты оценки изменений твердости керамик, подвергнутых высокотемпературному нагреву в течение 500 часов: а) 0.75 ZnO – 0.25 TiO₂; б) 0.5 ZnO – 0.5 TiO₂; в) 0.25 ZnO – 0.75 TiO₂

Общий вид наблюдаемых изменений твердости исследуемых керамик в зависимости от времени термического воздействия можно охарактеризовать несколькими трендами. Ключевой наблюдаемый тренд заключается в снижении твердости в зависимости от времени воздействия, при этом согласно представленным данным, характер наблюдаемых изменений имеет явно выраженную зависимость, как от фазового состава керамик, так и флюенса облучения, изменение которого, как было показано выше приводит к вариации эффекта упрочнения керамик. Согласно полученным данным, основные изменения значений твердости керамик, свидетельствующие о разупрочнении и снижении сопротивляемости к внешним воздействиям наблюдается по достижению 200-300 часов последовательного высокотемпературного нагрева керамик. При этом тренды снижения по достижении данного времени испытаний имеют явно выраженные различия как для исходных образцов (не подвергнутых ионному облучению), так и для модифицированных керамик в зависимости от флюенса облучения. Результаты оценки изменений значений твердости исследуемых керамик в исходном состоянии (не подвергнутых облучению) показал, что наличие в составе включений оксида цинка приводит к более выраженной дестабилизации твердости, чем в случае двух других составов керамик, не содержащих оксид цинка. В данном случае можно сделать вывод о том, что наличие оксида цинка приводит к усилению процессов коррозии, которые в свою очередь приводят к деструкции приповерхностного слоя керамик за счет диффузии кислорода и его агломерации в составе керамик. Также следует отметить, что для состава 0.75 ZnO – 0.25 TiO₂ керамик, ионная модификация приводит

к сдерживанию процессов деструкции, однако их тренд изменений более выражен, чем в случае изменений наблюдаемых для 0.5 ZnO – 0.5 TiO₂ керамик, в составе которых доминирует ZnTiO₃ фаза. Для образцов керамик, состав которых представлен смесью двух фаз ZnTiO₃ и TiO₂, изменение трендов твердости менее выражено, чем в случае керамик в составе которых присутствуют включения оксида цинка. Сравнительный анализ полученных трендов изменений позволяет сделать вывод о том, что наименее устойчивыми керамиками являются керамики с соотношением компонент 0.75 ZnO – 0.25 TiO₂ в которых присутствуют включения в виде оксида цинка, при этом наибольшей сопротивляемостью к деструкции, связанной с процессами высокотемпературного окисления проявляют керамик с соотношением компонент 0.5 ZnO – 0.5 TiO₂, в составе которых доминирует фаза ZnTiO₃ с включениями в виде фазы рутила. При этом анализ трендов изменений прочностных параметров исследуемых керамик в зависимости от флюенса ионного облучения показал, что использование ионной модификации позволяет увеличить сопротивляемость к процессам высокотемпературного окисления, а основными механизмами упрочнения в данном случае являются дефектные включения, образующиеся в результате взаимодействия ионов с кристаллической структурой приповерхностных слоев, в результате которых создаются дополнительные барьеры, сдерживающие проникновение кислорода и его миграции вглубь образцов.

На рисунке 4 приведены результаты расчетов изменения фактора упрочнения исследуемых керамик, рассчитанный на основе изменений значений твердости образцов, подвергнутых высокотемпературному воздействию. Данные приведены процентном соотношении, отражающем изменение твердости относительно времени воздействия высоких температур, на основе которых определена кинетика изменений прочностных параметров в зависимости от нескольких факторов, включая фактор изменения фазового состава при вариации компонент в составе, а также изменений флюенса облучения.

Как видно из представленных зависимостей изменение времени испытаний приводит к росту степени деградации твердости исследуемых керамик, что свидетельствует о деструкции приповерхностных слоев в результате термического воздействия и инициализации процессов окисления. При этом, анализ наблюдаемых трендов изменений прочностных параметров свидетельствует о том, что ионное облучение оказывает положительный эффект в сдерживании процессов деструкции, вызванных окислением, причем степень влияния на сдерживание имеет явно выраженную зависимость от величины флюенса, а также от фазового состава керамик. Сравнивая результаты оценки изменений твердости и степени деградации керамик в зависимости от фазового состава можно сделать вывод о том, что изменение состава керамик при вариации количества компонент в случае немодифицированных керамик наиболее проявляется для состава 0.5 ZnO – 0.5 TiO₂ керамик, для которых время воздействия термического нагрева в течение 5 часов приводит к снижению твердости на 4.1 % от начального значения, в то время как для образцов с соотношением компонент 0.75 ZnO – 0.25 TiO₂ термическое воздействие приводит к снижению твердости на 5 %. При этом можно сделать вывод, что на процессы высокотемпературного окисления изменение фазового состава оказывает незначительную роль, а наблюдаемые

изменения в различиях твердости и степени деградации керамик связаны с более выраженной деструкцией оксидной фазы ZnO в составе $0.75 ZnO - 0.25 TiO_2$ керамик. Для модифицированных ионным облучением керамик различия в степени деградации и трендов ее изменения достаточно выражены, из чего следует сделать вывод о том, что ионное воздействие, и связанные с ним процессы дефектообразования, оказывают существенную роль на сдерживание высокотемпературного окисления, вызванного длительным воздействием высоких температур. В данном случае эффект сдерживания проявляется в виде меньших значений степени деградации твердости для облученных керамик в сравнении с результатами, полученными для немодифицированных образцов. Так в случае $0.75 ZnO - 0.25 TiO_2$ керамик при предварительном облучении их ионами O^+ с флюенсами $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ ион/ cm^2 снижение твердости составляет порядка 2.9 – 3.1 %, что более чем в 1.5-1.7 раза меньше значений степени деградации, полученных для немодифицированных керамик. В случае $0.5 ZnO - 0.5 TiO_2$ керамик величина степени деградации для образцов облученных флюенсами $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ ион/ cm^2 составляет порядка 2 – 2.5 %, что более чем в 2 раза меньше изменений твердости, наблюдавшихся для немодифицированных образцов. Для образцов $0.25 ZnO - 0.75 TiO_2$ максимальное снижение твердости при флюенсах $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ ион/ cm^2 составляет порядка 2.8 – 3.3 % от начального значения, в то время как для немодифицированных керамик термическое воздействие в течение 500 часов приводит к снижению более чем на 4.6 %. Таким образом, анализируя полученные результаты изменений твердости, и рассчитанных на их основе изменений величин степени деградации позволяют сделать вывод о сдерживании процессов деструкции за счет формируемых ионным воздействием на приповерхностный слой керамик дефектов, плотность которых оказывает двойственное влияние на механизмы сопротивляемости высокотемпературному окислению и разупрочнению. В случае когда плотность дефектов, создаваемая воздействием ионов в приповерхностном слое достаточно мала (при флюенсах облучения $10^{11} - 10^{12}$ ион/ cm^2), эффективность сдерживания процессов окисления составляет менее 10-15 %, что несоизмеримо с затратами на ионное облучение и эффективностью достигаемой в результате данного воздействия. Основной механизм упрочнения в данном случае обусловлен эффектом образования дополнительных структурных искажений, точечных и вакансационных дефектов, а также дислокаций, накопление которых в структуре приповерхностного слоя формирует дефектный слой, замедляющий процессы миграции кислорода и сдерживания тепловые колебания кристаллической решетки, что также сдерживает диффузию дефектов и их агломерацию. Однако в случае высоких флюенсов облучения (выше 10^{13} ион/ cm^2), при которых в структуре поврежденного (измененного ионным воздействием) слоя образуется достаточно большая плотность дефектов, накопление которых способно приводить к образованию более сложных дефектных комплексов и кластерных дефектов, внешнее термическое воздействие оказывает на них дополнительное влияние, которое в свою очередь приводит к росту дестабилизованных поврежденных включений в приповерхностном слое, что в свою очередь снижает сопротивляемость модифицированного приповерхностного слоя к высокотемпературному воздействию.

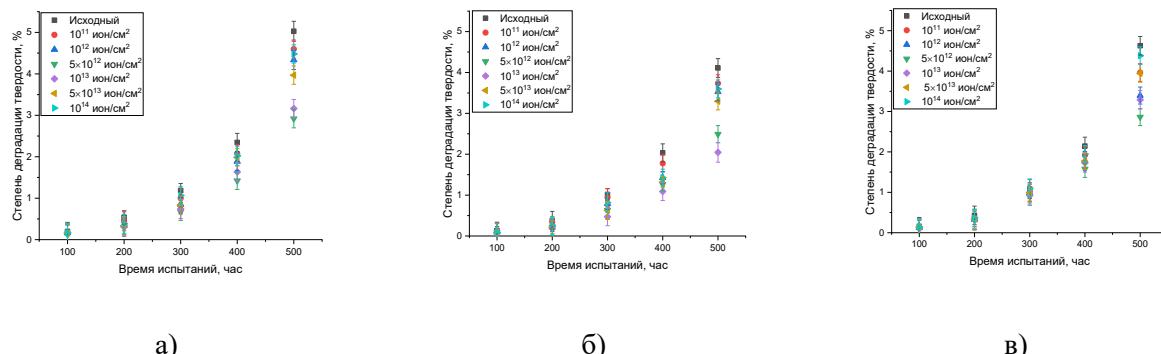


Рисунок 4. Результаты оценки изменения фактора упрочнения исследуемых керамик в зависимости от времени высокотемпературного воздействия: а) $0.75 \text{ ZnO} - 0.25 \text{ TiO}_2$; б) $0.5 \text{ ZnO} - 0.5 \text{ TiO}_2$; в) $0.25 \text{ ZnO} - 0.75 \text{ TiO}_2$

Помимо длительного температурного воздействия, способного привести к инициализации процессов окисления приповерхностных слоев в процессе эксплуатации анодные материалы могут испытывать термошоковые воздействия в процессе термоциклирования, связанные с резким изменением температуры воздействия, изменение которой может привести к быстрому окислению приповерхностных слоев при резком снижении температуры воздействия, а также инициировать процессы деформационных искажений, вызванных изменением градиента температурного воздействия.

На рисунке 5 приведены результаты оценки изменений твердости исследуемых керамик (в исходном и модифицированном состоянии), отражающие влияния циклических термошоковых воздействий. Количество циклов испытаний образцов составляло пять последовательных циклических изменений температур воздействия, возникающих путем быстрого нагрева образцов до заданного температурного режима, выдержке при нем в течение часа и быстрого извлечения на воздух из камеры печи, что создает градиент температурного воздействия, приводящего к деформационным искажениям кристаллической структуры в результате резких стрессовых изменений тепловых колебаний кристаллической решетки. Согласно представленным трендам изменений величин твердости, приведенных для исследуемых образцов на рисунках 5а-в видно, что изменения наблюдаются после первого цикла воздействий, однако характер данных изменений различен для образцов, как в исходном состоянии, так и в случае модифицированных образцов керамик. Наиболее выраженный тренд снижения твердости, свидетельствующий о сильно выраженной дестабилизации прочностных свойств керамик наблюдается для образцов $0.75 \text{ ZnO} - 0.25 \text{ TiO}_2$ керамик в исходном состоянии. При этом наименьшие изменения наблюдаются для образцов $0.5 \text{ ZnO} - 0.5 \text{ TiO}_2$ керамик, из чего следует вывод о том, что наиболее эффективными и устойчивыми керамиками к термошоковым воздействиям являются керамики с доминирующей в составе ZnTiO_3 фазой.

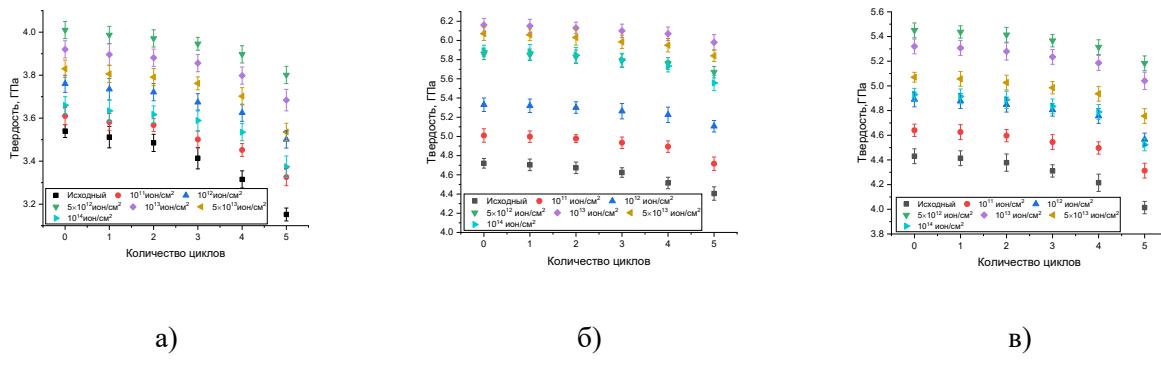


Рисунок 5. Результаты оценки изменений твердости исследуемых керамик в результате циклических термошоковых испытаний: а) 0.75 ZnO - 0.25 TiO₂; б) 0.5 ZnO - 0.5 TiO₂; в) 0.25 ZnO - 0.75 TiO₂

На рисунке 6 приведены результаты оценки степени деградации твердости исследуемых керамик, полученные путем сравнения значений твердости в исходном состоянии (до проведения испытаний) и после термошоковых воздействий. Данные приведены в процентном соотношении и едином масштабе для удобства сравнения эффективности повышения сопротивляемости керамик в зависимости от изменений фазового состава (в случае вариации соотношения компонент при синтезе) и ионной модификации.

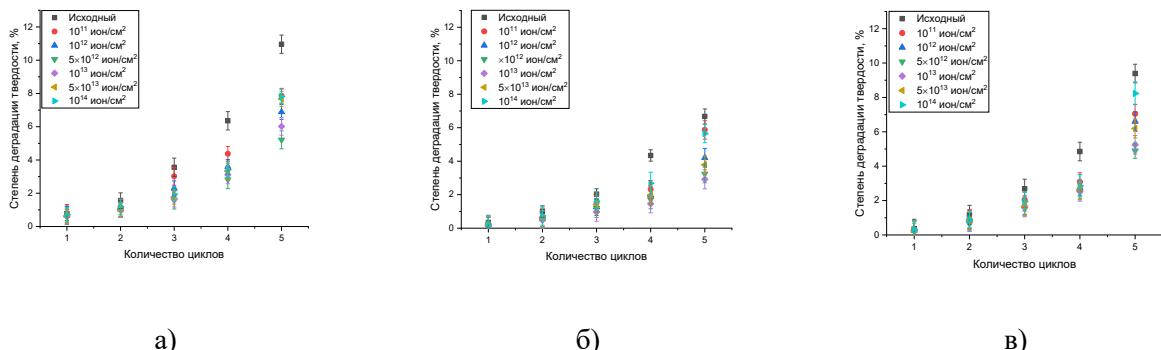


Рисунок 6. Результаты оценки степени деградации твердости исследуемых керамик в результате циклических термошоковых испытаний: а) 0.75 ZnO - 0.25 TiO₂; б) 0.5 ZnO - 0.5 TiO₂; в) 0.25 ZnO - 0.75 TiO₂

Согласно представленным данным изменений степени деградации твердости исследуемых керамик установлено, что в случае исходных образцов максимальное снижение твердости для образцов 0.75 ZnO - 0.25 TiO₂ керамик после 5 циклов испытаний составляет порядка 11 %, для образцов 0.5 ZnO - 0.5 TiO₂ керамик изменение составляет порядка 6.6 %, для 0.25 ZnO - 0.75 TiO₂ керамик снижение твердости составляет порядка 9.4 %. При этом анализ полученных изменений степени деградации керамик показал эффективность применения ионной модификации для повышения сопротивляемости к

термошоковым воздействиям. Согласно полученным данным, в случае $0.75 \text{ ZnO} - 0.25 \text{ TiO}_2$ керамик ионное облучение с флюенсами $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ ион/см² приводит к увеличению сопротивляемости к деструкции вызванной термошоковым воздействием более чем 1.5 раза. Для образцов $0.5 \text{ ZnO} - 0.5 \text{ TiO}_2$ керамик снижение твердости и степени деградации при флюенсах облучения $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ ион/см² составляет порядка 3 %, что более чем в 2 раза ниже аналогичных изменений, наблюдаемых для немодифицированных образцов керамик. Для образцов $0.25 \text{ ZnO} - 0.75 \text{ TiO}_2$ керамик ионное облучение с флюенсами $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ ион/см² приводит к снижению твердости на 4.9 – 5.3 %, что более чем 1.7 раза ниже, чем в случае изменений наблюдаемых для необлученных образцов керамик, подвергнутых термошоковым воздействиям. Подобные изменения свидетельствуют о положительном эффекте сдерживания процессов деформационных искажений в модифицированных керамиках, а также об эффективности ионной модификации.

При этом различия в характеристиках изменений степени деградации образцов керамик подвергнутых длительному высокотемпературному нагреву и термошоковым испытаниям обусловлена различием в механизмах коррозии и деструкции, вызванных различными воздействиями. В случае длительного высокотемпературного воздействия процессы окисления и, связанные с ними процессы диффузии кислорода, носят медленный характер, обусловленный тепловыми колебаниями и миграцией дефектов при постоянной температуре. В случае же термошоковых воздействий, резкое изменение температуры образцов приводит к формированию структурных искажений, вызванных деформационными напряжениями при релаксации и перепаде температур в образце. В данном случае более низкие показатели теплопроводности керамик, которые сдерживают механизмы прогрева образца и теплопередачи будут способствовать меньшему деформационному воздействию при возникновении градиента температур, так как сама разница температур в образцах при малом времени воздействия будет меньше, чем в случае образцов теплопроводность которых выше.

Таким образом, можно сделать вывод, что оптимальными условиями модификации, при которых степень деградации твердости минимальна, а эффект упрочнения и повышения сопротивляемости к внешним механическим и высокотемпературным воздействиям является облучение с флюенсом 5×10^{12} ион/см², воздействие которого приводит к формированию в структуре приповерхностного слоя высокодефектного слоя, плотность дефектов в котором оптимальна для сдерживания процессов высокотемпературных воздействий, а также диффузионных механизмов окисления при длительном термическом нагреве и термошоковом воздействии.

Заключение

В работе представлены результаты оценки влияния ионной модификации на изменение прочностных свойств и устойчивости к высокотемпературным процессам окисления и термошоковым воздействиям композитных $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик при вариации флюенса облучения. Выбор высокоэнергетических ионов O^+ позволяет реализовать контролируемый режим радиационной модификации, в котором

изменения структуры керамик формируются главным образом за счёт ионизационных процессов, а возникающие дефектные комплексы выполняют роль стабилизирующих барьеров, способных повышать устойчивость материала к механическим и термическим воздействиям без риска деградации вследствие имплантационных эффектов.

В ходе проведенных исследований установлено, что увеличение флюенса облучения до 5×10^{12} ион/см² приводит к увеличению твердости приповерхностного слоя керамик, а также повышению сопротивляемости к внешним механическим воздействиям и растрескиванию. В ходе испытаний на устойчивость и сопротивляемость к высокотемпературной деградации установлено, что при длительном термическом воздействии сдерживание процессов диффузии кислорода и окисления происходит за счет образованных дефектов в приповерхностном слое. При этом в случае высокодозного облучения, образованные структурные дефекты и их последующая кластеризация и агломерация снижают эффективность сдерживания процессов термически индуцированной коррозии приповерхностных слоев и практически нивелируют эффект упрочнения достигнутый при ионной модификации в сравнении с исходными (немодифицированными) образцами керамик.

Результаты оценки испытаний на устойчивость к циклическим термошоковым воздействиям показали перспективность использования ионной модификации с флюенсами облучения порядка $5 \times 10^{12} - 10^{13}$ ион/см², использование которых приводит к снижению степени деградации твердости более чем в 1.5-2 раза по сравнению с результатами, полученными для исходных (немодифицированных) керамик.

Согласно полученным данным установлено, что создаваемые ионным облучением дефектные неоднородности в приповерхностном слое замедляют процессы атомарной диффузии кислорода и других агрессивных компонентов вглубь материала, что уменьшает скорость термически индуцированной коррозии и деградации поверхности. Определено, что модифицированный ионным облучением приповерхностный слой выполняет функцию защитного барьера, повышающего термошоковую прочность и устойчивость керамик к длительному воздействию высоких температур, а также связанных с ними процессов окисления и разупрочнения.

При флюенсах облучения выше 5×10^{12} ион/см² наблюдаемые эффекты разупрочнения, связанные со снижением значений твердости и упрочнения обусловлены эффектом перекрытия дефектных включений, что в свою очередь приводит к дестабилизации приповерхностного слоя и снижения эффектов барьера сдерживания распространения микротрещин при внешних нагрузках, а также процессов термического окисления при длительном термическом воздействии. Основная причина таких изменений связана с интенсивным накоплением радиационных дефектов и эффектом перекрытия каскадов повреждений. При низких флюенсах каждый ион инициирует локальную область разрушения кристаллической решётки — формируются вакансии, межузельные атомы, мелкие дефектные кластеры и частично аморфизированные зоны. Однако при достижении флюенсов выше 5×10^{12} ион/см² каскады начинают перекрываться, в результате чего плотность структурных дефектов резко возрастает. Это приводит к образованию протяжённых дефектных включений, рост концентрации

которых приводит к ослаблению эффектов барьера сдерживания и снижает сопротивляемость к охрупчиванию приповерхностных слоев. Накопление вакансий и их кластеризация дополнительно приводят к радиационно-индуцированному охрупчиванию. Повышение концентрации дефектов создаёт значительные внутренние напряжения, нарушает стабильность барьера дефектов, а образующиеся аморфные включения сами выступают в качестве катализаторов для роста микротрещин и последующей дестабилизации кристаллической структуры приповерхностного слоя. Дополнительный вклад в деградацию структуры вносит ускоренное термическое окисление дефектного приповерхностного слоя. Радиационные дефекты создают быстрые пути диффузии кислорода, а аморфизированные и разупорядоченные участки обладают повышенной химической активностью. При термическом воздействии такие зоны окисляются интенсивнее, что приводит к растрескиванию, шелушению и разрушению верхних слоёв керамики. Совокупность этих процессов — перекрытие каскадов повреждений, разрыхление структуры, деградация интерфейсов, охрупчивание и ускоренное окисление — приводит к выраженному разупрочнению материала и существенному снижению его механической стойкости при флюенсах облучения выше 5×10^{12} ион/см².

Благодарность

Данное исследование выполнено в рамках реализации целей и задач программно – целевого финансирования при поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № BR28713281).

Вклад авторов

Р.А. Мухаметжарова – проведение экспериментов, отработка режимов получения керамики, характеристика структурных изменений, интерпретация полученных результатов.

А.В. Труханов – анализ и интерпретация результатов, оценка прочностных параметров, определения эффективности устойчивости к внешним воздействиям.

А.Л. Козловский – проведение экспериментов, общий анализ взаимосвязи структурных изменений с прочностными характеристиками, определение кинетики деградации материалов.

Список литературы

1. W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments, Scripta materialia, 129, 94-99 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>
2. B.C. Wyatt, S.K. Nemanic, G.E. Hilmas, E.J. Opila, B. Anasori, B. Ultra-high temperature ceramics for extreme environments. Nature reviews materials, 9(11), 773-789, (2024). <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00619-0>
3. D.H. Besisa, E.M. Ewais, E. A. Mohamed, N.H. Besisa, Y.M. Ahmed. Inspection of thermal stress parameters of high temperature ceramics and energy absorber materials. Solar Energy Materials and Solar Cells. 203, 110160, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110160>

4. M. Belmonte. Advanced ceramic materials for high temperature applications. *Advanced engineering materials*, 8(8), 693-703, (2006). <https://doi.org/10.1002/adem.200500269>
5. J. Zhang, X. Zhang, L. Wang, J. Zhang, R. Liu, Q. Sun, X. Ma. Fabrication and applications of ceramic-based nanofiber materials service in high-temperature harsh conditions—A review. *Gels*, 9(3), 208, (2023). <https://doi.org/10.3390/gels9030208>
6. A. Sommers, Q. Wang, X. Han, C. T'Joen, Y. Park, A. Jacobi. Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems—A review. *Applied Thermal Engineering*, 30(11-12), 1277-1291, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.aplthermaleng.2010.02.018>
7. T.W. Clyne, I.O. Golosnoy, J.C. Tan, A.E. Markaki. Porous materials for thermal management under extreme conditions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1838), 125-146, (2006). <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1682>
8. F. Monteverde, L. Scatteia. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(4), 1130-1138, (2007). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01589.x>
9. A. Annerino, M. Lawson, P.I. Gouma. Future insights on high temperature ceramics and composites for extreme environments. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 4(5), 296-301, (2022). <https://doi.org/10.1002/ces2.10156>
10. R. Savino, L. Criscuolo, G.D. Di Martino, S. Munguerra. Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(8), 2937-2953, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043>
11. S. Tang, C. Hu. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(2), 117-130, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
12. S. Zhu, G. Zhang, Y. Bao, D. Sun, Q. Zhang, X. Meng, L. Yan. Progress in preparation and ablation resistance of ultra-high-temperature ceramics modified C/C composites for extreme environment. *Reviews on Advanced Materials Science*, 62(1), 20220276, (2023). <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0276>
13. S. Tang, C. Hu. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(2), 117-130, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
14. R.S. Lima, B.R. Marple. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1), 40-63, (2007). <https://doi.org/10.1007/s11666-006-9010-7>
15. N.S. Jacobson, E.J. Opila, K.N. Lee. Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(4), 301-309, (2001). [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00009-2)
16. S. Antony Jose, Z. Lapierre, T. Williams, C. Hope, T. Jardin, R. Rodriguez, P.L. Menezes. Wear-and corrosion-resistant coatings for extreme environments: advances, challenges, and future perspectives. *Coatings*, 15(8), 878, (2025). <https://doi.org/10.3390/coatings15080878>
17. H. Liu, X. Zhang, Y. Liao, J. Yu, Y.T. Liu, B. Ding. (2024). Building-Envelope-Inspired, Thermomechanically Robust All-Fiber Ceramic Meta-Aerogel for Temperature-Controlled Dominant Infrared Camouflage. *Advanced Materials*, 36(25), 2313720, (2024). <https://doi.org/10.1002/adma.202313720>
18. T.O. Igunma, A.T. Aderamo, H.C. Olisakwe. Ceramic matrix composites for corrosion-resistant next-generation nuclear reactor systems: A conceptual review of enhancements in durability against molten

salt attack. Open Access Research Journal of Engineering and Technology, 7(2), 1-15, (2024). <https://doi.org/10.53022/oarjet.2024.7.2.0055>

19. J.G. Thakare, C. Pandey, M.M. Mahapatra, R.S. Mulik. Thermal barrier coatings—a state of the art review. Metals and Materials International, 27(7), 1947-1968, (2021). <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00705-w>

20. K. Ramachandran, J.C. Bear, D.D. Jayaseelan. Oxide-Based Ceramic Matrix Composites for High-Temperature Environments: A Review. Advanced Engineering Materials, 27(7), 2402000, (2025). <https://doi.org/10.1002/adem.202402000>

А.Л. Козловский^{*1,2}, Р.А. Мухаметжарова², А.В. Труханов³

¹Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

³Беларусь Ұлттық ғылыми академиясының материалтану ғылыми-практикалық орталығы,

Минск, Беларусь

(E-mail: *kozlovskiy.a@inp.kz, kazgov.14.3.1@gmail.com, truhanov86@mail.ru)

Композиттік керамикалардың иондық модификациясының жоғары температуралық деградацияға және термошок сынақтарына тәзімділігіне әсерін зерттеу

Аңдатпа. Жұмыста мырыш титанаты негізінде керамикалардың беткі қабаттарының иондық модификациясының жоғары температуралық коррозия процестеріне және қатты оксидті отын элементтеріне арналған анодтық материал ретінде пайдаланылған кезде туындастын сыни жағдайларды модельдегі термошок әсеріне ықпалы зерттеу нәтижелері ұсынылған. Керамикада модификацияланған қабатты құру әр түрлі флюенсі бар O⁺ иондарымен сәулелену арқылы жүзеге асырылды, олардың өзгеруі соқтығысқан иондардың қалыңдығы шамамен 13 – 13.5 мкм болатын беткі қабаттың кристалдық құрылымымен әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын құрылымдық зақымданудың әртүрлі дәрежесін тудырды. Керамика ұлгілеріне жоғары температуралық ұзақ уақыт әсер етуімен байланысты термиялық тұрақтылығын сынау барысында, иондық сәулелендіру арқылы модификацияланған қабатты қалыптастыру коррозия мен деградация үдерістеріне тәзімділікті арттыратыны, сондай-ақ керамиканың беткі қабатының беріктік қасиеттерінің бұзылу дәрежесін төмендететіні анықталды. Модификацияның оңтайлы шарттары 10¹² - 5×10¹² ион/см² флюенсі бар иондық сәулелену болып табылады, онда беткі қабатта пайда болатын құрылымдық өзгерістер дәрежесі термиялық индукцияланған коррозия және деградация процестерімен байланысты теріс әсерді барынша азайтуға мүмкіндік береді.

Түйінді сөздер: титанаттар, керамикалық материалдар, коррозия процестері, тұрақтылық, модификацияланған қабат, беріктіктің төмендеуіне тәзімділік

A.L. Kozlovskiy^{*1,2}, R.A. Mukhametzharov², A.V. Trukhanov³

¹*Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

²*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

³*Scientific and Practical Materials Research Center National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

(E-mail: [*kozlovskiy.a@inp.kz](mailto:kozlovskiy.a@inp.kz), kazgov.14.3.1@gmail.com, truhanov86@mail.ru)

Study of the influence of ionic modification of composite ceramics on resistance to high-temperature degradation and thermal shock tests

Abstract. The paper presents the results of studies of the effect of ion modification of near-surface layers of ceramics based on zinc titanate on high-temperature corrosion processes and thermal shock effects simulating critical situations when using this type of ceramics as anode materials for solid oxide fuel cells. The creation of a modified layer in ceramics was carried out by irradiation with O⁺ ions with different fluences, the variation of which caused different degrees of structural damage created as a result of the interaction of incident ions with the crystalline structure of the near-surface layer with a thickness of about 13 – 13.5 μm. During the thermal stability tests carried out on ceramic samples, involving long-term exposure to high temperatures, it was found that the creation of a modified layer through ion irradiation allows for increased resistance to corrosion and degradation processes, as well as a reduction in the degree of destruction of the strength properties of the near-surface layer of ceramics. It was determined that the optimal conditions for modification are ion irradiation with fluences of 10^{12} - 5×10^{12} ion/cm², at which the degree of structural changes created in the near-surface layer makes it possible to minimize the negative effect associated with thermally induced corrosion and degradation processes.

Key words: titanates, ceramic materials, corrosion processes, stability, modified layer, resistance to softening

References

1. W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments, *Scripta materialia*, 129, 94-99 (2017), <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.018>
2. B.C. Wyatt, S.K. Nemanic, G.E. Hilmas, E.J. Opila, B. Anasori, B. Ultra-high temperature ceramics for extreme environments. *Nature reviews materials*, 9(11), 773-789, (2024). <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00619-0>
3. D.H. Besisa, E.M. Ewais, E. A. Mohamed, N.H. Besisa, Y.M. Ahmed. Inspection of thermal stress parameters of high temperature ceramics and energy absorber materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 203, 110160, (2019). <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110160>
4. M. Belmonte. Advanced ceramic materials for high temperature applications. *Advanced engineering materials*, 8(8), 693-703, (2006). <https://doi.org/10.1002/adem.200500269>
5. J. Zhang, X. Zhang, L. Wang, J. Zhang, R. Liu, Q. Sun, X. Ma. Fabrication and applications of ceramic-based nanofiber materials service in high-temperature harsh conditions—A review. *Gels*, 9(3), 208, (2023). <https://doi.org/10.3390/gels9030208>
6. A. Sommers, Q. Wang, X. Han, C. T'Joen, Y. Park, A. Jacobi. Ceramics and ceramic matrix composites for heat exchangers in advanced thermal systems—A review. *Applied Thermal Engineering*, 30(11-12), 1277-1291, (2010). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2010.02.018>

7. T.W. Clyne, I.O. Golosnoy, J.C. Tan, A.E. Markaki. Porous materials for thermal management under extreme conditions. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1838), 125-146, (2006). <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1682>
8. F. Monteverde, L. Scatteia. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(4), 1130-1138, (2007). <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01589.x>
9. A. Annerino, M. Lawson, P.I. Gouma. Future insights on high temperature ceramics and composites for extreme environments. *International Journal of Ceramic Engineering & Science*, 4(5), 296-301, (2022). <https://doi.org/10.1002/ces2.10156>
10. R. Savino, L. Criscuolo, G.D. Di Martino, S. Munguerra. Aero-thermo-chemical characterization of ultra-high-temperature ceramics for aerospace applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(8), 2937-2953, (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.043>
11. S. Tang, C. Hu. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(2), 117-130, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
12. S. Zhu, G. Zhang, Y. Bao, D. Sun, Q. Zhang, X. Meng, L. Yan. Progress in preparation and ablation resistance of ultra-high-temperature ceramics modified C/C composites for extreme environment. *Reviews on Advanced Materials Science*, 62(1), 20220276, (2023). <https://doi.org/10.1515/rams-2022-0276>
13. S. Tang, C. Hu. Design, preparation and properties of carbon fiber reinforced ultra-high temperature ceramic composites for aerospace applications: a review. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(2), 117-130, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.004>
14. R.S. Lima, B.R. Marple. Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: a review. *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1), 40-63, (2007). <https://doi.org/10.1007/s11666-006-9010-7>
15. N.S. Jacobson, E.J. Opila, K.N. Lee. Oxidation and corrosion of ceramics and ceramic matrix composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 5(4), 301-309, (2001). [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(01\)00009-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(01)00009-2)
16. S. Antony Jose, Z. Lapierre, T. Williams, C. Hope, T. Jardin, R. Rodriguez, P.L. Menezes. Wear-and corrosion-resistant coatings for extreme environments: advances, challenges, and future perspectives. *Coatings*, 15(8), 878, (2025). <https://doi.org/10.3390/coatings15080878>
17. H. Liu, X. Zhang, Y. Liao, J. Yu, Y.T. Liu, B. Ding. (2024). Building-Envelope-Inspired, Thermomechanically Robust All-Fiber Ceramic Meta-Aerogel for Temperature-Controlled Dominant Infrared Camouflage. *Advanced Materials*, 36(25), 2313720, (2024). <https://doi.org/10.1002/adma.202313720>
18. T.O. Igunma, A.T. Aderamo, H.C. Olisakwe. Ceramic matrix composites for corrosion-resistant next-generation nuclear reactor systems: A conceptual review of enhancements in durability against molten salt attack. *Open Access Research Journal of Engineering and Technology*, 7(2), 1-15, (2024). <https://doi.org/10.53022/oarjet.2024.7.2.0055>
19. J.G. Thakare, C. Pandey, M.M. Mahapatra, R.S. Mulik. Thermal barrier coatings—a state of the art review. *Metals and Materials International*, 27(7), 1947-1968, (2021). <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00705-w>
20. K. Ramachandran, J.C. Bear, D.D. Jayaseelan. Oxide-Based Ceramic Matrix Composites for High-Temperature Environments: A Review. *Advanced Engineering Materials*, 27(7), 2402000, (2025). <https://doi.org/10.1002/adem.202402000>

Сведения об авторах:

P.A. Мухаметжарова – PhD докторант кафедры Ядерной физики, новых материалов и технологий, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан

А.В. Труханов – Доктор физико-математических наук, Академик-секретарь Отделения химии и наук о Земле Национальной академии наук Беларусь, Минск, Беларусь

А.Л. Козловский – автор для корреспонденции, PhD, заведующий Лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала РГП «Института ядерной физики», Алматы, Казахстан

P.A. Мухаметжарова – PhD, Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің Ядролық физика, жаңа материалдар және технологиялар кафедрасының докторанты, Астана, Қазақстан.

А.В. Труханов – физика-математика ғылымдарының докторы, Беларусь Ұлттық ғылым академиясының Химия және Жер туралы ғылымдар бөлімшесінің академик-хатшысы, Минск, Беларусь.

А.Л. Козловский – хат-хабар авторы, PhD, РГФ «Ядролық физика институты» РМК Астана филиалы Қатты дene физикасы зертханасының менгерушісі, Алматы, Қазақстан.

R.A. Mukhametzhارova – PhD, Doctoral Student at the Department of Nuclear Physics, New Materials and Technologies, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.

A.V. Trukhanov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Academic Secretary of the Department of Chemistry and Earth Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus.

A.L. Kozlovskiy – the corresponding author, PhD, Head of the Solid State Physics Laboratory of the Astana Branch of the RSE “Institute of Nuclear Physics”, Almaty, Kazakhstan.



Copyright: © 2025 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).