

## **Структура и механические свойства корундовых керамик, упрочненных оксидом циркония, облученных гамма квантами**

**В. Р. Хрустов, В. В. Иванов, С. В. Заяц, А. С. Кайгородов,  
С. Н. Паранин, С. О. Чолах**

Исследованы керамики с оксидом циркония, стабилизированным 2,5 мол.% оксидом иттрия (7 и 15 масс.%) и без стабилизатора (10 и 18 масс.%). Определены изменение твердости, трещиностойкости, прочности на изгиб керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  под воздействием облучения гамма-квантами с энергией 0,8 МэВ дозами до 2000 Мрад. Методами рентгеновской дифракции исследовано изменение фазового состава и структуры фаз, с помощью сканирующей электронной микроскопии — микроструктуры под воздействием облучения. Обнаружено, что степень воздействия гамма квантов на механические свойства зависит от доли оксида циркония. Облучение гамма-квантами приводит к структурному превращению части оксида циркония в моноклинную модификацию и уменьшению среднего размера кристаллитов, также изменяется объем элементарной ячейки фаз. По совокупности свойств наиболее устойчивой к облучению оказалась керамика  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ , содержащая 7 масс.% стабилизированного оксида циркония.

**Ключевые слова:** керамика, оксид алюминия, оксид циркония, доза облучения гамма-квантами, микротвердость, предел прочности на изгиб, микроструктура, размер зерна, период кристаллической структуры.

### **Введение**

С расширением областей применения техники повышаются требования к конструкционным материалам, подвергающимся в условиях атомного реактора или внеземного пространства действию мощных факторов, изменяющих свойства этих материалов. Наряду с тепловыми, механическими, химическими воздействиями таким важным фактором является облучение материалов быстрыми частицами с высокими энергиями. Проникая в глубь материалов и взаимодействуя с атомной структурой вещества, эти излучения резко изменяют свойства твердых тел. Изучение этих изменений позволит определить выбор наименее “повреждающихся” материалов, поможет изыскать средства предохранения от повреждений, позволит заранее предусмотреть возможные нежелательные последствия облучения и тем самым создать необходимые предпосылки для правильного выбора материалов и оптимальных условий эксплуатации различных устройств.

Сочетание высокой твердости, химической инертности, термостойкости делают керамические

материалы наиболее перспективными материалами для применения в энергонапряженных условиях эксплуатации. Ожидается, что керамические материалы должны быть устойчивы в условиях ионизирующего облучения [1]. Так, на примере керамики стабилизированного оксида циркония (твердый раствор оксида иттрия (10 мол. %) в оксиде циркония), было продемонстрировано увеличение микротвердости  $H_v$  и трещиностойкости  $K_{1C}$  после облучения быстрыми ионами свинца (940 МэВ) потоком от  $5 \cdot 10^{11}$  до  $4 \cdot 10^{13}$   $\text{см}^{-2}$ . Увеличение микротвердости керамики с размером зерна 3,5 мкм составило 2,5 ГПа, при исходной величине  $H_v = 15,5$  ГПа, а трещиностойкости — 2–2,5 МПа  $\text{м}^{1/2}$ , при исходной величине  $K_{1C} = 1,8$  МПа  $\text{м}^{1/2}$  [2].

Подобный эффект был обнаружен и в корундовой керамике, облученной ионами с энергией 170 кэВ дозами  $2 \cdot 10^{16}$ ,  $1 \cdot 10^{17}$  и  $2 \cdot 10^{17}$   $\text{см}^{-2}$  [3]. Отмечено, что, при увеличении дозы выше некоторого предела, кристаллический оксид алюминия аморфизуется и эффект исчезает. Расширение диапазона флюенсов, воздействующих на корундовую керамику, выявило [4], что при малых флюенсах твердость

растет (до 24 ГПа). При нарастании флюенса твердость уменьшается с 24 до 10 ГПа, так как ослабляется кристаллическая структура из-за появления структурных дефектов. Далее, при наибольших флюенсах, твердость уменьшается до 5 ГПа из-за аморфизации структуры. Величина коэффициента трения коррелирует с величиной твердости [4].

Наиболее интересна корундовая керамика. При её доступности она обладает комплексом высоких механических свойств. Но высокая хрупкость делает её непригодной для ответственных применений, где цена отказа велика. Эффективное преодоление этого недостатка связано с уменьшением масштаба структуры до размеров, много меньших микрометра. В частности, при спекании  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  со средним размером зерна 0,22 мкм наилучшие показатели имела керамика, спеченная при температуре 1300 °С (прочность на изгиб — 654 МПа, эрозионная стойкость —  $0,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-3}$ ) [5]. При повышении температуры спекания до 1400 °С было отмечено заметное укрупнение размера зерна, снижение прочности (на 30 %) и эрозионной стойкости (в 4 раза) керамики.

Наиболее заметно улучшение свойств корундовой керамики при легировании оксидом циркония. Во-первых, добавка оксида циркония способствует ограничению роста кристаллитов корунда при спекании. Во-вторых, оксид циркония, равномерно распределенный в матрице оксида алюминия, находится в неравновесной, тетрагональной форме ( $t\text{-ZrO}_2$ ) и создаёт эффект трансформационного упрочнения [6]. Для сохранения  $t\text{-ZrO}_2$  предпочтительна высокоплотная структура материала с малым размером частиц. Также применяют небольшие добавки стабилизирующих оксидов, например, оксид иттрия.

При этом высокодозовое облучение может инициировать фазовые превращения и химические реакции. Так, в композитной керамике 20  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 80  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  (масс. %) при облучении электронами с энергией 15 кэВ было зафиксировано изменение доли

моноклинной фазы оксида циркония ( $m\text{-ZrO}_2$ ), и, как следствие, уменьшение микротвердости и модуля Юнга, определенного индентированием [7]. Кроме этого, допант может взаимодействовать с матрицей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , снижая прочность и вязкость разрушения и ухудшая свойства керамики. При этом меняется и температура структурного перехода  $\text{ZrO}_2$ .

Поведение керамик с масштабом микроструктуры, близким к 100 нм, в радиационных полях в настоящее время практически невозможно прогнозировать из-за отсутствия экспериментальных данных. Такие материалы характеризуются относительно большой долей материала на границах зерен, что создает хорошие предпосылки для аннигиляции и рекомбинации точечных дефектов, возникающих при облучении. В результате этого следует ожидать эффективное торможение негативных процессов, связанных с дефектообразованием, таких как распухание, охрупчивание, снижение прочности и др. Таким образом, исходя из простых физических соображений, следует, что материалы с микроструктурой нано-масштаба должны обладать повышенной сопротивляемостью к радиационному воздействию.

Цель работы — выявить особенности взаимодействия композитных керамик оксида алюминия с различной долей оксида циркония со средним размером зерна менее 0,5 мкм с большими дозами гамма-облучения (до 2000 Мрад); установить взаимосвязь изменений под действием облучения структуры, фазового состава, механических свойств (микротвердости, трещиностойкости и прочности на изгиб) с долей оксида циркония и наличием стабилизирующей добавки оксида иттрия.

### Экспериментальные методы

Исследование было выполнено на керамических образцах, полученных спеканием прессовок относительной плотности порядка 65 %, скомпактирован-

Таблица 1

Состав и свойства керамических образцов

№ п.п.	Тип порошка	Состав шихты, масс. %	Состав керамики, масс. %	$\rho_{rel}$ , % ( $\pm 0,5$ )	$d_{СЭМ}$ , мкм ( $\pm 0,02$ )	$H_v$ , МПа ( $\pm 1$ )	$K_{1C}$ , МПа·м <sup>1/2</sup> ( $\pm 0,4$ )	$\sigma$ , МПа ( $\pm 100$ )
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-н}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	97	1,3	16	2,9	370
2	ZTA7Y	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-н} + 7 \text{ YSZ н}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6,3 \text{ YSZ}$	95	0,9	13	2,8	31*
3	ZTA10	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-н} + 10 \text{ ZrO}_2\text{-н}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 9,9 \text{ ZrO}_2$	99	0,5	18	2,7	310
4	ZTA15Y	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-н} + 15 \text{ YSZ-н}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 14,3 \text{ YSZ}$	97	0,6	17	2,9	370
5	ZTA18	$\text{AlAM}+12,1 \text{ Al-н} + 19,4 \% \text{ ZrO}_2\text{-н}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 18,1 \text{ ZrO}_2$	96	0,8	17	2,5	260

Примечания: YSZ — твердый раствор  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZrO}_2$ , (2,5 мол.%),  $\rho_{rel}$  — плотность керамики, относительно рентгеновской,  $d_{СЭМ}$  — размер зерна по изображениям СЭМ,  $H_v$  — микротвердость по Виккерсу,  $K_{1C}$  — критический коэффициент интенсивности напряжений,  $\sigma$  — предел прочности на изгиб.

ных магнитно-импульсным методом (МИП) [8] из порошков, полученных различными методами.

Методы получения порошков и их характеристики подробно описаны в [9, 10]. Керамика  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (табл. 1, п. 1) представляла собой корунд без добавок, произведенный из нанопорошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученного методом электрического взрыва проводников (ЭВП) [9]. Шихты для керамик типов 2 – 5 (табл. 1) готовили смешиванием суспензий порошков в изопропиловом спирте в соответствующей пропорции в малоскоростной мельнице с корундовыми шарами в течение 60 ч. Использовали нанопорошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -н (п.п. 1 – 4) и  $\text{ZrO}_2$ -н (п.п. 3, 5), полученные методом ЭВП [9] и  $\text{YSZ}$ -н — твердый раствор 2,5 мол.% оксида иттрия в оксиде циркония, полученный лазерным испарением керамической мишени (п.п. 2, 4) [10].

Для получения керамики типа 5 использовали сложную шихту, состоящую из порошков корунда, металлического алюминия и оксида циркония. Добавка нанопорошка металлического алюминия  $\text{Al}$ -н позволяет повысить качество получаемой керамики [11]. В этом случае использовали порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  производства Inframat Advanced Materials LLC (AIAM), который представлял собой агрегаты частиц  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (размером до 40 мкм), разнообразной формы с характерным размером 150 нм. В качестве легирующей добавки в шихту вводили нанопорошок оксида циркония,  $\text{ZrO}_2$ -н, полученный методом ЭВП. Режимы смешивания порошков AIAM и  $\text{Al}$ -н и их характеристики подробно описаны ранее в [11].

Образцы спекали при температурах 1450–1550 °С в воздушной атмосфере. Температуру и длительность спекания варьировали в зависимости от типа порошка, и выбирали так, чтобы относительная плотность была близка к 1.

Методы получения рассматриваемых в статье керамик и их свойства до облучения описаны в предыдущих статьях [12].

Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием. Фазовый состав, область когерентного рассеяния (ОКР) или размер кристаллитов фаз  $d_x$ , исследовали методом рентгеновской дифракции (дифрактометр D8 DISCOVER) в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Структуру изломов и испытываемой поверхности образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Leo-982. Микротвердость керамик  $H_v$ , и критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{IC}$  (трещиностойкость), определяли методом индентирования при нагрузках 2 и 7 Н, соответственно (Nanotest-600).

Предел прочности на изгиб измеряли по трехточечной схеме при базе 20 мм на брусках квадратного

сечения 9 – 12 мм<sup>2</sup>. За основу методики был взят ГОСТ 24409-80.

Облучение керамических образцов гамма-квантами было выполнено с использованием продуктов деления урана-235 при температуре  $20 \pm 5$  °С. Гамма-облучатель содержал шесть отработанных тепловыделяющих сборок (ТВС) реактора ИВВ-2М. Устройство размещено в шахте-хранилище отработанного топлива, расположенной в едином с реактором бетонном массиве. Средняя энергия гамма-квантов в бассейне хранения отработанных ТВЭЛов составляла 0,8 МэВ, максимальная доза — 2000 Мрад.

## Результаты и их обсуждение

Так как между основными фазами, из которых состоят исследуемые композитные керамики,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ , практически отсутствует взаимная растворимость, то при спекании рекристаллизация зерен ограничена. Данные рентгеновского анализа спеченных композитных керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различным количеством  $\text{ZrO}_2$ , как без, так и со стабилизатором, оксидом иттрия, представлены на рис. 1. Размер кристаллитов корунда монотонно уменьшается с ростом концентрации оксида циркония, достигая минимума при 18 масс. %. В целом, кристаллиты фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  имеют близкие размеры. Средняя величина размера зерен, определенная по СЭМ-изображениям, была ожидаемо больше, чем средний размер кристаллитов. Но, аналогично ему, также уменьшается по мере увеличения концентрации  $\text{ZrO}_2$ .

Микротвердость ( $H_v$ ) композитных керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  в значительной мере зависит от фазового состава — объемного соотношения фаз, а также

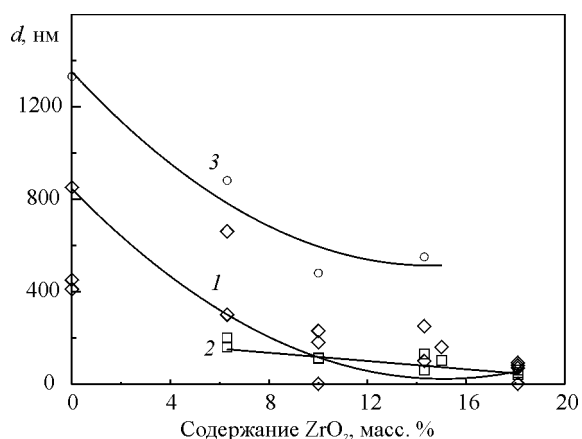


Рис. 1. Размер кристаллитов (ОКР) фаз: 1 –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $t\text{-ZrO}_2$ , по данным рентгеновского анализа и размер зерна по данным СЭМ (3) необлученных керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ .

от размера зерен фаз. Таким образом, микротвердость двухфазной керамики будет меньше величины, характерной для фазы корунда, микротвердость которого лежит в диапазоне 20 – 24 ГПа, и больше, чем микротвердость фазы оксида циркония (15 – 16 ГПа). Измерения показали, что микротвердость образцов была в диапазоне величин 13 – 20 ГПа, и с увеличением доли оксида циркония уменьшалась. Значительный разброс значений не позволил выделить какую-либо тенденцию изменения величин, определяемых индентированием, от концентрации оксида циркония.

Более информативными оказались зависимости микротвердости от дозы, представленные на рис. 2. По характеру изменения микротвердости исследу-

емые керамики можно разделить на две группы: 1) концентрация циркония не более 10 масс. %: зависимости 4 и 3 — 7 и 10 масс. %, соответственно, характеризуются увеличением микротвердости при увеличении дозы; 2) концентрация циркония больше 10 масс. %: зависимости 2 и 1 — 15 и 18 масс. %, соответственно, характеризуются уменьшением микротвердости. Микротвердость  $Al_2O_3$  уменьшается (зависимость 5).

Значительный разброс значений критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{IC}$ , определенных индентированием, не позволил выделить какую-либо тенденцию. Величины  $K_{IC}$  всех типов керамик во всем диапазоне доз находились в диапазоне от 3 до 4  $MPa \cdot m^{1/2}$ .

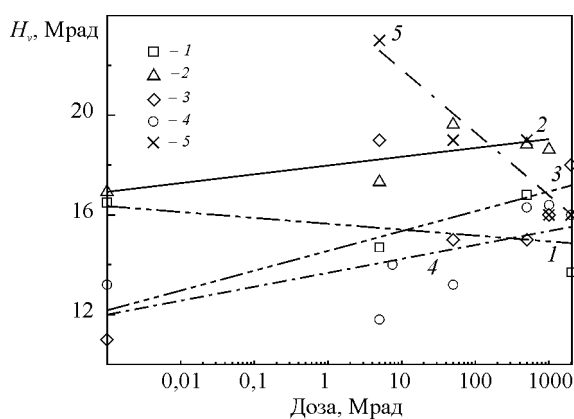


Рис. 2. Микротвердость по Виккерсу композитных керамик  $Al_2O_3 + ZrO_2$ , облученных различными дозами гамма-квантов (при нагрузке 2 Н). 1 – ZTA18; 2 – ZTA15Y; 3 – ZTA10; 4 – ZTA7Y; 5 –  $Al_2O_3$ .

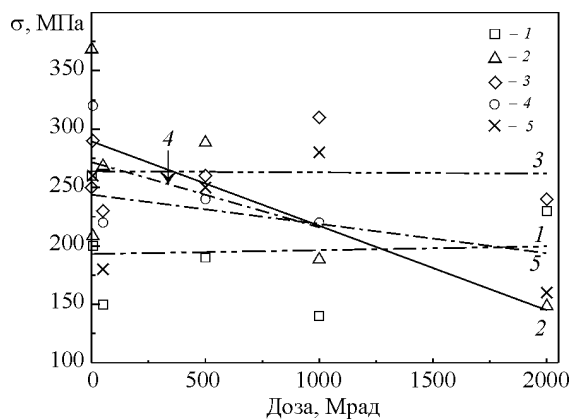


Рис. 3. Предел прочности на изгиб композитных керамик  $Al_2O_3 + ZrO_2$ , облученных различными дозами гамма-квантов. 1 – ZTA18; 2 – ZTA15Y; 3 – ZTA10; 4 – ZTA7Y; 5 –  $Al_2O_3$ .

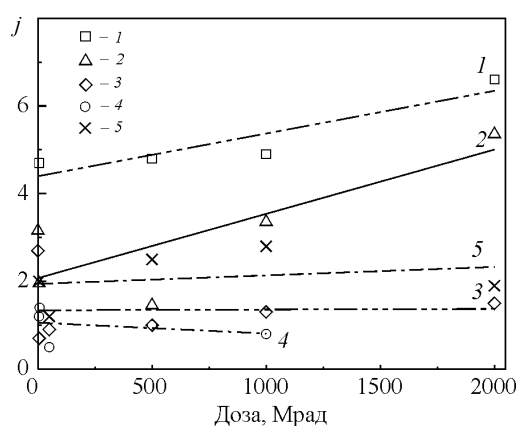


Рис. 4. Изменение отношения количества зерен, по которым прошел скол, к числу целых ( $j$ ) в композитных керамиках  $Al_2O_3 + ZrO_2$ , облученных различными дозами гамма-квантов (по СЭМ-изображениям сколов). 1 – ZTA18; 2 – ZTA15Y; 3 – ZTA10; 4 – ZTA7Y; 5 –  $Al_2O_3$ .

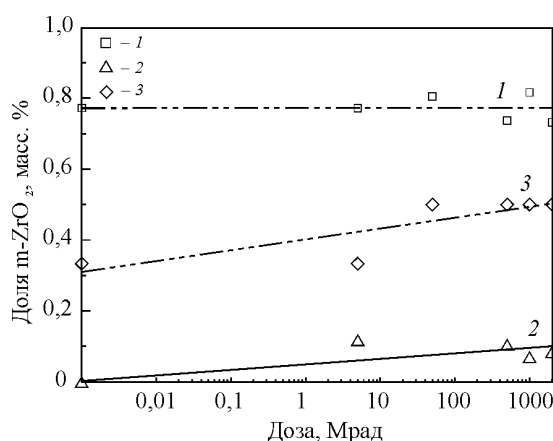


Рис. 5. Изменение доли моноклинной фазы в фазе  $ZrO_2$  керамик  $Al_2O_3 + ZrO_2$ . 1 – ZTA18; 2 – ZTA15Y; 3 – ZTA10; 4 – ZTA7Y; 5 –  $Al_2O_3$ .

Изменение предела прочности на изгиб исследуемых керамик в зависимости от дозы облучения представлены на рис. 3. Заметно уменьшение прочности керамик ZTA7Y и ZTA15Y с увеличением дозы. Не наблюдается какой-либо зависимости прочности от дозы облучения для керамик ZTA18, ZTA10 и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5).

Показательны величины отношения количества зерен, по которым прошел скол (по объему), к числу целых (скол по границам зерен), представленные на рис. 4. Очевидно, что изменение характера скола от локализованного по границам зерен к разрушающему зерно, должно выражаться в уменьшении предела прочности. Сравнивая данные, представленные на рис. 3 и 4, можно отметить, что предел прочности керамик ZTA15Y (2) и ZTA18 (1) минимальны среди представленных керамик, а величины отношения  $j$  этих керамик, наоборот, превышают величины, рассчитанные для остальных керамик.

Таким образом, обнаружено, что механические свойства керамик — твердость, трещиностойкость, прочность зависят от дозы гамма облучения и эти зависимости различны для керамик разного состава.

Композитные керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> являются наиболее перспективными оксидными керамиками с высокими механическими свойствами. Взаимодействие твердых фаз в этой системе практически отсутствует и зернограничная структура характеризуется повышенной стабильностью [13]. При условии их равномерного распределения в объеме, такие керамики характеризуются повышенной пластичностью и ударной вязкостью [14].

Кроме того, одна из фаз этого типа композитных керамик, оксид циркония, характеризуется упрочнением, получившим название трансформационное. Повышение трещиностойкости основано на бездиффузионном полиморфном превращении частиц тетрагонального оксида циркония в моноклинный и обусловлено рядом эффектов. Во-первых, мартенситное превращение тетрагонального ZrO<sub>2</sub> в моноклинный, происходящее с увеличением объема, снижает деформации растяжения у вершины трещины и повышает тем самым нагрузку, необходимую для распространения трещины. Во-вторых, взаимодействие между дисперсными частицами и полем напряжений у вершины трещины может приводить к микрорастрескиванию, ветвлению и изменению ориентации трещины, что затрудняет её распространение.

Впервые детальное исследование эффект трансформационного упрочнения в композитах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ZrO<sub>2</sub> выполнено в [6]. В керамиках этого типа корундовая матрица является непрерывной фазой. Обладая высоким модулем упругости (до 400 ГПа), матрица

создаёт высокие напряжения во включениях ZrO<sub>2</sub> и благоприятствует сохранению их в тетрагональной форме при охлаждении. При этом мартенситный переход и расширение частиц ZrO<sub>2</sub> не происходит. Для реализации трансформационного упрочнения предпочтительна высокоплотная структура материала с малым размером частиц. Также применяют небольшие добавки стабилизирующих оксидов, но при высоких температурах допанты могут взаимодействовать с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что снижает прочность и вязкость разрушения и ухудшает свойства матрицы, а также понижает температуру фазового перехода ZrO<sub>2</sub>.

В нашем исследовании представлены керамики как без стабилизирующих добавок — ZTA18 и ZTA10, так и со стабилизатором, оксидом иттрия — ZTA15Y и ZTA7Y.

Естественно ожидать, что отмеченные зависимости механических свойств керамик от дозы гамма облучения и от состава связаны с превращением *t*-ZrO<sub>2</sub> в *m*-ZrO<sub>2</sub>. На рис. 5 представлены зависимости доли моноклинной фазы в общем количестве ZrO<sub>2</sub>, содержащегося в керамике. Видно, что при увеличении дозы облучения относительное содержание *m*-ZrO<sub>2</sub> растет в большинстве типов исследованных керамик. Причем в необлученных образцах керамики ZTA15Y моноклинного оксида циркония не было вовсе, но при облучении появилось заметное количество. Фазовый состав керамики ZTA7Y оказался наиболее устойчив к облучению — *m*-ZrO<sub>2</sub> при всех дозах не обнаружена. Однако в [7] сообщалось об обратном эффекте — под воздействием пучка электронов 15 кэВ *m*-ZrO<sub>2</sub> превращается в *t*-ZrO<sub>2</sub>.

Наибольшее количество моноклинной фазы присутствует в тех керамиках, в которых оксид циркония не стабилизирован. Причем, менее прочная керамика — ZTA18, характеризуется наибольшей долей оксида циркония в моноклинной модификации, и концентрация его не изменяется с увеличением дозы облучения.

Гамма-облучение так же влияет на размер кристаллитов. На рис. 6 представлены относительные изменения размера ОКР основных фаз  $(d - d_0)/d_0$ . За опорную величину ( $d_0$ ) принята величина ОКР необлученной керамики.

Средний размер кристаллитов корунда (рис. 6а) при увеличении дозы в керамиках ZTA10 и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметно уменьшается уже при дозах до 500 Мрад. При дальнейшем увеличении дозы с 500 до 2000 Мрад размер ОКР практически не изменяется.

Увеличение размера ОКР корунда зафиксировано для керамики ZTA7Y, облученной дозами 500 и 1000 Мрад. С другой стороны, при дозе 2000 Мрад

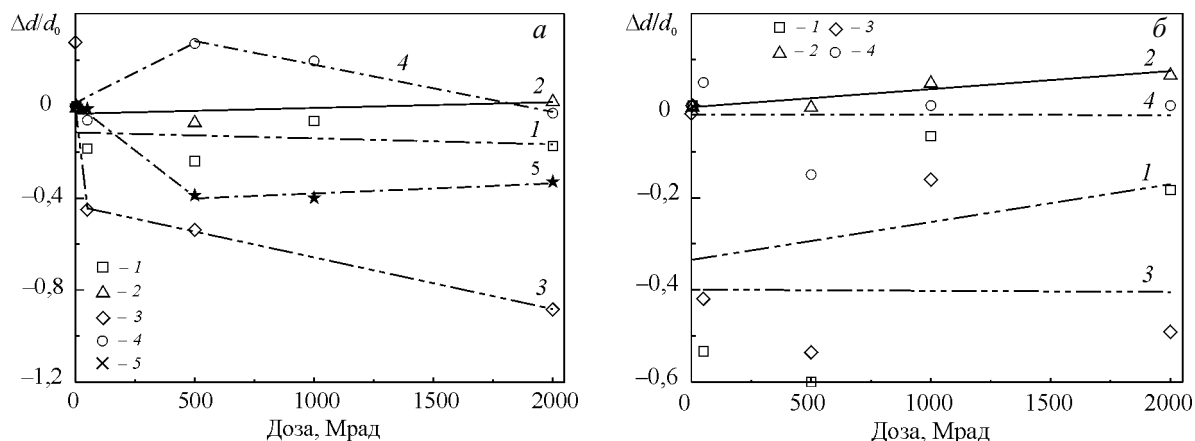


Рис. 6. Относительное изменение размера зерна (ОКР): *a* – корунда, *б* – *t*-ZrO<sub>2</sub> с увеличением дозы облучения в керамиках: 1 – ZTA18; 2 – ZTA15Y; 3 – ZTA10; 4 – ZTA7Y; 5 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

средняя величина кристаллитов в этой керамике равен начальному значению.

Средний размер ОКР корунда в керамиках ZTA18 и ZTA15Y постоянен при всех дозах.

Характер зависимости среднего размера ОКР *t*-ZrO<sub>2</sub> несколько отличается от корунда (рис. 6б). При малых дозах облучения размер ОКР керамик ZTA18 (1) и ZTA10 (3) уменьшается и при дальнейшем увеличении дозы не изменяется. ОКР керамик ZTA15Y (2) и ZTA7Y (4) постоянен при всех дозах.

Таким образом, прослеживается влияние стабилизатора — оксида иттрия, на чувствительность размера кристаллитов оксида циркония к облучению в керамиках с матрицей корунда.

Уменьшение среднего размера ОКР объяснимо с точки зрения дефектности кристаллов, составляющих объем керамики. Высокоэнергетичное

облучение увеличивает подвижность точечных дефектов, которых в структуре фаз много. Причем, чем меньше размер зерна, тем больше дефектов из-за того, что спекание было прервано задолго до достижения равновесия. Эти дефекты “стекают” на дислокации. Дислокация разрастается до образования межзеренной границы. С этой позиции понятно, почему в керамиках, содержащих стабилизированный оксид циркония, размер кристаллитов не уменьшается при облучении. Нестабильность кристаллической решетки и разрастание дислокаций, вызывающих деление кристаллитов, взаимосвязаны.

В двухфазной системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub>, по мере увеличения концентрации оксида циркония, объем элементарной ячейки уменьшается у обеих основных фаз: корунда и оксида циркония с тетрагональной структурой (рис. 7), как у облученных, так и

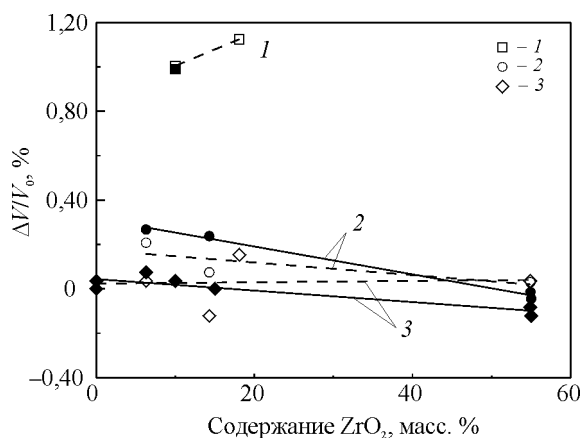


Рис. 7. Относительное изменение объема элементарной ячейки фаз керамик Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub>, облученных дозой 5 Mrad (незаполненные символы, пунктир) и необлученных (заполненные символы, сплошная линия): 1 – *t*-ZrO<sub>2</sub>, 2 – 2,6YSZ, 3 – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

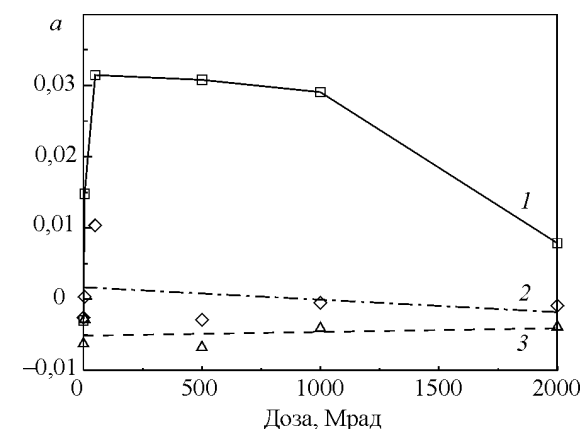


Рис. 8. Угол наклона зависимости относительного изменения объема элементарной ячейки фаз от концентрации ZrO<sub>2</sub> ( $\Delta V/V_0(\%) = a \cdot C_{ZrO_2} + b$ ), в керамиках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZrO<sub>2</sub> при различных дозах гамма-облучения. 1 – *t*-ZrO<sub>2</sub>; 2 – 2,6YSZ; 3 – α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

необлученных керамик. Данные для керамик с высокой концентрации оксида циркония (55 масс. %) укладываются в общие зависимости 2 и 3. Для того, чтобы иметь представление об изменении объема ячейки при облучении, на рисунке, вместе с данными для необлученных образцов керамик, показаны зависимости для облученных дозой 5 Мрад. Отметим, что наличие оксида иттрия — стабилизатора тетрагональной структуры оксида циркония, значительно меняет характер зависимости. Изменения в нестабилизированном оксиде циркония более значительны по сравнению со стабилизированным. Вероятно, таким образом проявляется неравновесное состояние тетрагональной структуры без стабилизатора. Объем стабилизированного оксида циркония и корунда уменьшаются с увеличением концентрации оксида циркония.

Данные об изменении объема были интерполированы линейной зависимостью  $(\Delta V/V_0(\%)) = a \cdot C_{\text{ZrO}_2} + b$  от концентрации оксида циркония для всех доз облучения. На рис. 8 показаны зависимости коэффициентов пропорциональности “*a*” от дозы. Оказалось, что кристаллическая структура корунда становится менее чувствительной к излучению (“*a*” уменьшается) при увеличении дозы облучения в композициях с нестабилизированным  $\text{ZrO}_2$ . И наоборот — стабилизированный *t*- $\text{ZrO}_2$  более чувствителен (“*a*” увеличивается). Изменения в нестабилизированном оксиде циркония наиболее заметны. При увеличении дозы до 50 Мрад “*a*” резко растет, в диапазоне доз 50 – 100 Мрад — незначительно уменьшается и при дозе 2000 Мрад — резко снижается. Таким образом, гамма облучение делает оксид циркония в композитной керамике  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$  весьма нестабильным. Величины коэффициентов пропорциональности малы для фаз корунда —  $0,0029 < a < +0,0103$  и *t*YSZ —  $-0,068 < a < -0,0028$ . В отличие от этих фаз, объем элементарной ячейки *t*- $\text{ZrO}_2$  без стабилизатора изменяется в большей степени —  $-0,03 < a < +0,032$ .

## Выводы

Наиболее устойчивая к гамма облучению керамика  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  содержит 7 масс. % твердого раствора 2,5 мол.% оксида иттрия в оксиде циркония.

Применение нестабилизированного оксида циркония в составе  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  керамик нежелательно из-за структурного перехода тетрагональной-моноклинный, ускоряемого гамма-облучением.

С увеличением дозы облучения микротвердость композитной керамики с концентрацией оксида циркония менее 10 масс. % растет, при большей

концентрации — уменьшается. При этом величина предела прочности на изгиб изученных типов керамики понижается за исключением состава ZTA18, проявляющего постоянство характеристики. Керамика с минимальной прочностью (ZTA15Y и ZTA18) характеризуются максимальными величинами отношения количества зерен, по которым прошел скол (по объему), к числу целых (скол по границам зерен).

Облучение гамма-квантами приводит к уменьшению среднего размера ОКР корунда, и *t*- $\text{ZrO}_2$  и также инициирует структурный переход из тетрагонального оксида циркония в моноклинный.

Коэффициент пропорциональности зависимости изменения объема элементарной ячейки корунда от дозы облучения различен для фаз, составляющих керамики. Так для корунда он уменьшается, для *t*-YSZ — растет (при этом его амплитуда близка к нулю), а для *m*- $\text{ZrO}_2$  носит немоноклонный характер (с максимумом около 50 Мрад), увеличиваясь по сравнению с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и *t*-YSZ более чем в три раза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 13-03-00768.*

## Литература

- 1 Yvon P., Carre F. Structural materials challenges for advanced reactor systems. Journal of Nuclear Materials, 2009, v.385, p. 217 – 222.
- 2 Menvie Bekale V., Sattonnay G., Legros C., Huntz A.M., Poissonnet S., Thome L. Mechanical properties of cubic zirconia irradiated with swift heavy ions: Journal of Nuclear Materials, 2009, v. 384, p. 70 – 76.
- 3 Boudoukha L., Paletto S., Fantozzi G. Mechanical characterization by nanoindentation of zirconium ion implanted alumina. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1996, v. 108, iss. 1 – 2, no. 1, p. 87 – 93.
- 4 Jagielskia J., Piatkowska A., Merstallinger A., Librant Z., Aubert P., Groetzschel R., Suszko T. Friction properties of implanted alumina for vacuum applications. Vacuum, 2007, v. 81, p. 1357 – 1362.
- 5 Rao P., Iwasa M., Kondoh I. Properties of low-temperature-sintered high purity  $\alpha$ -alumina ceramics. J. Mat. Sci. Lett., 2000, v. 19, p. 543 – 545.
- 6 Claussen N., Fracture Toughness of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with an unstabilized  $\text{ZrO}_2$  Dispersed Phase. J. Amer. Cer. Soc., 1976, v. 59, no. 1 – 2, p. 49 – 51.
- 7 Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Koval N.N. Structural-phase transformations in near-surface layers of alumina-zirconium ceramics induced by low-energy high-current electron beams. Nuclear Instruments and Methods

- in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2009, v. 267, iss. 7, no. 4, p. 1072–1076.
- Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков. *Материаловедение*, 1997, № 5, с. 49–55.
  - Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки – метод получения слабоагрегированных нанопорошков. *Российские нанотехнологии*, 2009, т. 4, № 1–2, с. 30–39.
  - Котов Ю.А., Иванов В.В. Порошковые нанотехнологии для создания функциональных материалов и устройств электрохимической энергетики. *Вестник РАН*. 2008, т. 78, № 9, с. 777–786.
  - Кайгородов А.С., Паранин С.Н., Хрустов В.Р., Исследование механических свойств корундовой керамики, полученной из композитного порошка  $Al_2O_3/Al$ . *Перспективные материалы*, 2014, № 2, с. 41–47.
  - Хрустов В.Р., Иванов В.В., Котов Ю.А., Кайгородов А.С., Иванова О.Ф., Наноструктурные композитные  $ZrO_2 - Al_2O_3$  керамические материалы для конструкционных применений. *Физика и химия стекла*, 2007, т. 33, вып. 1, с. 526–535.
  - Лакиза С.Н., Лопато Л.М., Шевченко А.В. Взаимодействие в системе  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$ . *Порошковая металлургия*, 1994, № 9–10, с. 46–51.
  - Bialoskorski J., Piekarczyk J. Hardness, Indentation Fracture Toughness and Elastic Properties of Ceramic Materials. 4th Conf. of European Ceramic Society: Proceedings. Riccione, Italy, 1995, v. 3, p. 293–300.
  - Yvon P., Carre F. Structural materials challenges for advanced reactor systems. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 385, pp. 217–222.
  - Menvie Bekale V., Sattonnay G., Legros C., Huntz A.M., Poissonnet S., Thome L. Mechanical properties of cubic zirconia irradiated with swift heavy ions. *Journal of Nuclear Materials*, 2009, vol. 384, pp. 70–76.
  - Boudoukha L., Paletto S., Fantozzi G. Mechanical characterization by nanoindentation of zirconium ion implanted alumina. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 1996, vol. 108, iss. 1–2, no 1, pp. 87–93.
  - Jagielskia J., Piatkowska A., Merstallinger A., Librant Z., Aubert P., Groetzschel R., Suszko T. Friction properties of implanted alumina for vacuum applications. *Vacuum*, 2007, vol. 81, pp. 1357–1362.
  - Rao P., Iwasa M., Kondoh I. Properties of low-temperature-sintered high purity  $\alpha$ -alumina ceramics. *J. Mat. Sci. Lett.*, 2000, vol. 19, pp. 543–545.
  - Claussen N., Fracture Toughness of  $Al_2O_3$  with an unstabilized  $ZrO_2$  Dispersed Phase. *J. Amer. Cer. Soc.*, 1976, vol. 59, no. 1–2, pp. 49–51.
  - Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Koval N.N. Structural-phase transformations in near-surface layers of alumina-zirconium ceramics induced by low-energy high-current electron beams. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2009, vol. 267, iss. 7, no 4, pp. 1072–1076.
  - Ivanov V.V., Paraniin S.N., Vihrev A.N., Boehme R., Schumacher G. Densification of ceramic nanometer sized powders by pulsed magnetic technique. 4th Conf. of European Ceramic Society: Proceedings. Riccione, Italy, 1995, vol. 2, pp. 169–176.
  - Kotov Yu.A. Elektrichesky vzryv provoloki – metod polucheniya slaboagregirovannykh nanoporoshkov [Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders]. *Rossiiskiy nanotekhnologii — Nanotechnologies in Russia*, 2003, vol. 4, pp. 539–550.
  - Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I. Laser synthesis of nanopowders. *Laser Physics*, 2006, vol. 16, no. 1, pp. 116–125.
  - Kaygorodov A.S., Paraniin S.N., Khrustov V.R. Issledovanie mekhanicheskikh svoystv korundovoy keramici, poluchenoj iz kompozitnogo poroshka  $Al_2O_3/Al$  [Study of mechanical properties of alumina ceramics obtained from  $Al_2O_3/Al$  composite powder. *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2014, no. 2, pp. 41–47.
  - Khrustov V.R., Ivanov V.V., Kotov Yu.A., Kaygorodov A.S., Ivanova O.F., Nanostructured composite ceramic materials in the  $ZrO_2 - Al_2O_3$  system. *Glass Phys. Chem.*, 2007, vol. 33, pp. 379–386.
  - Lakiza S.N., Lopato L.M., Shevchenko A.V. Vzaimodeystvia v sisteme  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$  [Interaction in  $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$  system]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1994, no. 9–10, pp. 46–51.
  - Bialoskorski J., Piekarczyk J. Hardness, Indentation fracture toughness and elastic properties of ceramic materials. Proc. of 4th Conf. of European Ceramic Society, Riccione, Italy, 1995, vol. 3, pp. 293–300.

*Статья поступила в редакцию 25.03.2015 г.*

*Хрустов Владимир Рудольфович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области физического материаловедения, керамических композиционных материалов и химии твердого тела. E-mail: khrustov@iep.uran.ru.*



**Иванов Виктор Владимирович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106), доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией, специалист в области электрофизики, электрохимии, материаловедения, стандартизации и сертификации продуктов нанотехнологий. E-mail: ivanov@ier.uran.ru.

**Зяц Сергей Владимирович** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106), младший научный сотрудник; специалист в области физического материаловедения и металломатричных композитов. E-mail: seriyoga@ier.uran.ru

**Кайгородов Антон Сергеевич** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106); ФГАОУ ВПО “УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина” (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; специалист в области физического материаловедения и электрофизики. E-mail: kaigor@ier.uran.ru.

**Паранин Сергей Николаевич** — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106); ФГАОУ ВПО “УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина” (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник; специалист в области физического материаловедения и электрофизики. E-mail: paranine@ier.uran.ru.

**Чолах Сеиф Османович** — ФГАОУ ВПО “УрФУ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина” (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19), доктор физико-математических наук, профессор, специалист в области электрофизики, экспериментальных исследований оптических и люминесцентных свойств диэлектриков и полупроводников. E-mail: ilya@dpt.ustu.ru.

---

## Structure and mechanical properties of alumina ceramics toughened by zirconia under gamma-irradiation

V. R. Khrustov, V. V. Ivanov, S. V. Zayats, S. N. Parinin,  
A. S. Kayгородov, S. O. Cholakh

The changes of hardness, fracture toughness, bending strength of ceramics  $Al_2O_3 - ZrO_2$  under gamma-irradiation with the energy of 0.8 MeV and doses up to 2000 Mrad were investigated. Ceramics studied contents zirconia stabilized with 2.5 mol.% yttria (7 and 15 wt.%) and without stabilizer (10 and 18 wt.%). The changes of phase composition and structure of the phases were examined by X-ray diffraction. Scanning electron microscopy was applied for revealing of microstructure changes under irradiation. The impact of gamma-irradiation on the mechanical properties is affected by the concentration of zirconia. Gamma-irradiation results to a structural transformation of part of the zirconia in the monoclinic modification and reduction in the average size of the crystallites. Also the volume of the unit cell of phases changes. As a whole, the most resistant to gamma-irradiation was ceramics  $Al_2O_3 - ZrO_2$  containing 7 wt.% stabilized zirconia.

**Keywords:** ceramics, alumina, zirconia, the exposure dose, gamma-irradiation, microhardness, bending strength, microstructure, grain size, the period of the crystal structure.

**Khrustov Vladimir** — Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IEP UD RAS, 620016, Amundsena st., 106, Ekaterinburg, RF), PhD (Eng), senior researcher, specialist in the field of physical material science, concerned with ceramic composite materials and solid state chemistry. E-mail: khrustov@iep.uran.ru.

**Ivanov Viktor** — Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IEP UD RAS, 620016, Amundsena st., 106, Ekaterinburg, RF), Dr Sci (Phys-Math), Corresponding member of RAS, head of laboratory, specialist in the field of electrophysics, electrochemistry, materials science, standardization and certification of products of nanotechnologies. E-mail: ivanov@iep.uran.ru.

**Zayats Sergey** — Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IEP UD RAS, 620016, Amundsena st., 106, Ekaterinburg, RF), research assistant, specialist in the field of physical materials science concerned with metal matrix composites. E-mail: seriyoga@iep.uran.ru.

**Paranin Sergey** — Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IEP UD RAS, 620016, Amundsena st., 106, Ekaterinburg, RF), Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (620002, Mira st, 19, Ekaterinburg, RF), PhD (Phys-math), senior scientist, specialist in the field of physical science and electrophysics. E-mail: paranine@iep.uran.ru.

**Kaygorodov Anton** — Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IEP UD RAS, 620016, Amundsena st., 106, Ekaterinburg, RF), Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (620002, Mira st, 19, Ekaterinburg, RF), PhD (Phys-math), senior scientist, specialist in the field of physical science, and electrophysics. E-mail: kaigor@iep.uran.ru.

**Cholakh Seif** — Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (620002, Mira st, 19, Ekaterinburg, RF), DrSci (Phys-math), professor, specialist in the field of electrophysics, experimental studies of the optical and luminescent properties of insulators and semiconductors. E-mail: ilya@dpt.ustu.ru.