

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-1-45-54>

УДК 29.19.22

## СИНТЕЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ РАДИАЦИОННО-СТОЙКИХ КЕРАМИК С ВАРИАЦИЕЙ СТЕХИОМЕТРИИ КОМПОНЕНТ КЕРАМИК

А. Л. Козловский<sup>1,2</sup>, Д. Б. Боргеков<sup>1,2\*</sup>, Р. И. Шакирзянов<sup>2</sup>,  
А. С. Загребова<sup>1,2</sup>, А. А. Хаметова<sup>2</sup>, А. Т. Жумажанова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Астанинский филиал Института ядерной физики, Астана, Казахстан

<sup>2</sup> Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, Астана, Казахстан

\*E-mail для контактов: ainashzhumazhanova@gmail.com

В работе представлены результаты получения многокомпонентных теплозащитных радиационно-стойких керамических материалов на основе соединений  $\text{WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--TeO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  полученные путем механохимического твердофазного синтеза с дальнейшим отжигом при температуре 1000 °С. Введение в структуру допирующих веществ, в виде оксидов металлов, позволяет предотвратить нежелательные структурные изменения керамики, улучшить стойкость и стабильность системы. Выбор синтеза керамик на основе оксида циркония связан с наличием ряда ценных физико-механических свойств вещества, и, как следствие, возможность применения в сфере функциональных материалов для использования в разнообразных технических областях. Процессы фазообразования в многокомпонентных керамиках на основе оксидных тугоплавких соединений ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) были изучены методами сканирующей электронной микроскопии энергодисперсионным и рентгенофазным методами анализа. Используя совокупность представленных методов, были получены следующие результаты, позволяющие всесторонне охарактеризовать исследуемые образцы, а также установить зависимости влияния вариации используемых оксидов на фазовый состав и морфологические особенности керамик. Анализ морфологических параметров показал, что с увеличением концентрации легирующей примеси формируется более плотная структура агломератов, что связано со спеканием частиц при более высоких концентрациях допанта. Согласно полученным результатам энергодисперсионного анализа установлено, что добавление  $\text{ZrO}_2$  приводит к небольшому перераспределению элементов в структуре, так атомное содержание Ce, W, Bi, и Te уменьшилось в 2,58; 3,38; 2,12; 1,91 раз соответственно, а атомное содержание Zn увеличилось в 1,32 раза. Анализ дифрактограмм показал, что исследуемые образцы  $\text{WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--TeO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$ , характеризуются содержанием  $\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)$ ,  $\text{ZnTeO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{Ce}_5\text{Zr}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $(\text{Zr}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{O}_2$  фаз.

**Ключевые слова:** многокомпонентные керамики, радиационная стойкость, диоксид циркония, твердофазный синтез, фазовый анализ.

### ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день наблюдается постоянный рост различных отраслей промышленности, где возникает необходимость работать в условиях высоких температур. Вследствие этого, одной из актуальных задач является поиск теплозащитных керамик, способных решить проблему защиты от длительных тепловых напряжений при значительных перепадах температур. Так, например, при проектировании ядерных реакторов нового поколения возникает необходимость создания термоизоляционных радиационно-стойких материалов, способных выдерживать высокие температуры. Одним из способов продления срока службы технологического оборудования является создание новых керамических материалов с устойчивостью к высоким температурам [1].

Все больший интерес в исследованиях керамик направлен на разработку радиационно-стойких керамических материалов с высокой термической стойкостью на основе оксидных конструкций, содержащих редкоземельные металлы, такие как W, Bi, Zn, Te, Ce, Zr [2, 3]. Металлы с широкой запрещенной зоной, такие как Zn, W и Ce, рассматриваются как перспективные теплозащитные материалы, защищающие от аг-

рессивных внешних факторов. Так при синтезе керамик состава  $\text{WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3$ , нанесенного на оксид графена, наблюдается улучшение термической и радиационной стойкости в среднем на 10–12% [4, 5]. У керамик состава  $\text{WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--TeO}_2\text{--CeO}_2$  наблюдается большой потенциал в термической стойкости, радиационной устойчивости, а также химической инертности. Однако, возникает необходимость более точечного изучения свойств керамик, исследования структурных и оптических свойств синтезируемых керамик, а также динамики фазовых превращений в зависимости от внешних факторов.

Добавление легирующих примесей в состав исследуемых керамик вносит структурные изменения, необходимые для обеспечения требуемых свойств, даже при больших разностях температур. Среди таких примесей можно выделить оксиды циркония, иттрия, церия, кальция, магния или их комбинации. Одним из перспективных допантов для создания керамик является оксид циркония. Введение оксида циркония в состав керамик дает нам ряд ценных физико-механических свойств: высокая механическая прочность и электропроводность, низкий коэффициент трения, химическая стойкость, биоинертность и явление полиморфизма [6].

Использование метода твердофазного синтеза в данной работе, обусловлено простотой технологического оборудования, небольшой продолжительностью, по сравнению с методом химического осаждения [6] и золь-гель методом синтеза [7], экономичностью процесса и высокой степенью чистоты целевых продуктов, что главным образом сказывается на физико-химических и механических свойствах конечного изделия [8].

Целью данной работы является получение многокомпонентных керамик с теплозащитными и радиационно-стойкими свойствами, с применением метода твердофазного синтеза оксидных керамик  $WO_3$ – $Bi_2O_3$ – $ZnO$ – $TeO_2$ – $CeO_2$  с добавлением допанта  $ZrO_2$  в соотношении к общей массе от 0% до 25%, а также изучение фазового состава исследуемых образцов.

#### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез многокомпонентных теплозащитных радиационно-стойких керамик с вариацией стехиометрии компонентов керамик производился с применением метода твердофазного синтеза. За основу (матрицу) были выбраны оксиды тугоплавких металлов  $WO_3$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $TeO_2$ ,  $CeO_2$  ( $T_{\text{плав}} = 1473, 817, 1975, 733$  и  $2400$  °C соответственно); в качестве допанта был выбран оксид циркония (IV)  $ZrO_2$  ( $T_{\text{плав}}=2700$  °C). Общий вес каждой параллели многокомпонентных теплозащитных радиационно-стойких керамик составил 20 г. Содержание допанта в общей массе составило 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%. В таблице 1 представлены массовые соотношения оксидов в исследуемых образцах, рассчитанные по формуле 1:

$$C_m = \frac{m(X)}{m_{\text{общ}}}, \quad (1)$$

где  $m(X)$  – масса оксида металла в керамике;  $m_{\text{общ}}$  – общая масса исследуемого образца.

Таблица 1. Массовые соотношения оксидов в исследуемых образцах с добавлением легирующей примеси

Концентрация элементов, %	Массовые концентрации веществ в образцах, м.д.						
	$WO_3$ – $Bi_2O_3$ – $ZnO$ – $TeO_2$ – $CeO_2$	$ZrO_2$	$WO_3$	$Bi_2O_3$	$ZnO$	$TeO_2$	$CeO_2$
100	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
95	5	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	5
90	10	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	10
85	15	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,15
80	20	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,2
75	25	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,25

Перемалывание исходных компонентов тугоплавких оксидов осуществлялось с использованием планетарной мельницы PULVERISETTE 6 classic line (Fritsch, Berlin, Germany). Механохимический помол был осуществлен в стакане, изготовленном из карбида вольфрама (WC) с вместимостью 80 мл, с использованием мелющих шаров из карбида вольфрама диа-

метром 10 мм. Соотношение количества мелющих тел и подлежащих перемалыванию компонентов равнялось 2:1. Скорость процесса помола составляла 250 об/мин, а перемалывание проводилось в течение 30 минут.

Для синтеза композитных керамик в качестве реактивов были использованы высокочистые химические вещества Sigma Aldrich (Sigma, USA), чистота которых составляла 99,95%. После механохимического перемалывания в планетарной мельнице полученные образцы были подвергнуты термической обработке путем отжига в муфельной печи SNOL (SNOL/Umega group, Utena, Lithuania) при температуре 1000 °C. В течение 5 часов температура в муфельной печи поднималась на 10 °C в минуту. Образцы остывали после термического отжига в течение 24 часов внутри печи до комнатной температуры, во избежание резких перепадов температур. В результате последующей закалки в муфельной печи полученные образцы спеклись до состояния стекла темно-коричневого цвета. Далее керамики перетирались в агатовой ступке.

Морфологические характеристики были проанализированы с использованием метода растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi TM3030 (Hitachi, Tokyo, Japan). Распределение элементов в структуре керамики было исследовано с применением метода картирования, осуществленного с использованием приставки XFlash MIN SVE (Bruker, Germany).

Для анализа синтеза керамик была изучена возможность протекания следующих реакций:

- 1:  $TeO_2 + ZnO = ZnTeO_3$
- 2:  $2TeO_2 + 6ZnO + O_2 = 2Zn_3TeO_6$
- 3:  $ZnO + WO_3 = ZnWO_4$
- 4:  $Bi_2O_3 + WO_3 = Bi_2WO_6$

Стандартные энтальпии и энтропии реакций для уравнений 1–4 посчитаны на основании табличных данных при стандартных условиях [12] и для продуктов реакции [13], по формуле 2:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum \Delta H_{\text{прод.}} - \sum \Delta H_{\text{исх.}} \quad (2)$$

На основании значений стандартных энтропий образования и энтальпий реакции термодинамическим методом рассчитана энергия Гиббса по уравнению Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (3)$$

Результаты расчетов термодинамических величин для реакций 1–4 представлены в таблице 2. Согласно полученным данным энтальпия химических реакций 1–4 является положительной величиной, что говорит о поглощении тепла системой при осуществлении процесса синтеза (эндотермическая реакция  $\Delta H > 0$ ).

Согласно полученным данным в результате химических реакций происходит возрастание энтропии, в том числе и эндотермических реакций, что показывает нам о возможности протекания реакции при достаточно высоких температурах.

Таблица 2. Термодинамические величины химических реакций

Уравнения реакций	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
$\text{TeO}_2 + \text{ZnO} = \text{ZnTeO}_3$	530,79	443,73	-34,07
$2\text{TeO}_2 + 6\text{ZnO} + \text{O}_2 = 2\text{Zn}_3\text{TeO}_6$	2440,52	776,95	410,17
$\text{ZnO} + \text{WO}_3 = \text{ZnWO}_4$	979,99	585,53	234,61
$\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{WO}_3 = \text{Bi}_2\text{WO}_6$	1222,54	865,76	120,42

Рентгеноструктурный анализ полученных образцов производился с помощью метода порошковой дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker D8 Advance. Перед регистрацией дифрактограммы образцы измельчались до порошкового состояния и помещались в кювету. Регистрация дифрактограммы выполнялась в геометрии Брегга-Брентано ( $\theta$ - $\theta$  сканирование) при комнатной температуре с вращением столика-держателя образца со скоростью 15 об/мин. Для идентификации фазового

состава применялся метод полуколичественного анализа по корундовым числам в программе DiffracEVA. Рентгеноструктурный анализ для определения параметров кристаллической структуры полученных образцов также выполнялся в программе DiffracEVA.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Морфология поверхности синтезированных образцов была изучена с применением техники растровой электронной микроскопии (РЭМ), что позволило проанализировать морфологические особенности синтезированных композитных керамических материалов в зависимости от изменений компонентов в составе оксидных соединений. На рисунках 1–6 представлены электронные микроснимки и данные картирования элементов на поверхности полученных керамик в зависимости от концентрации легирующей добавки  $\text{ZrO}_2$  после термического отжига при температуре 1000°C.

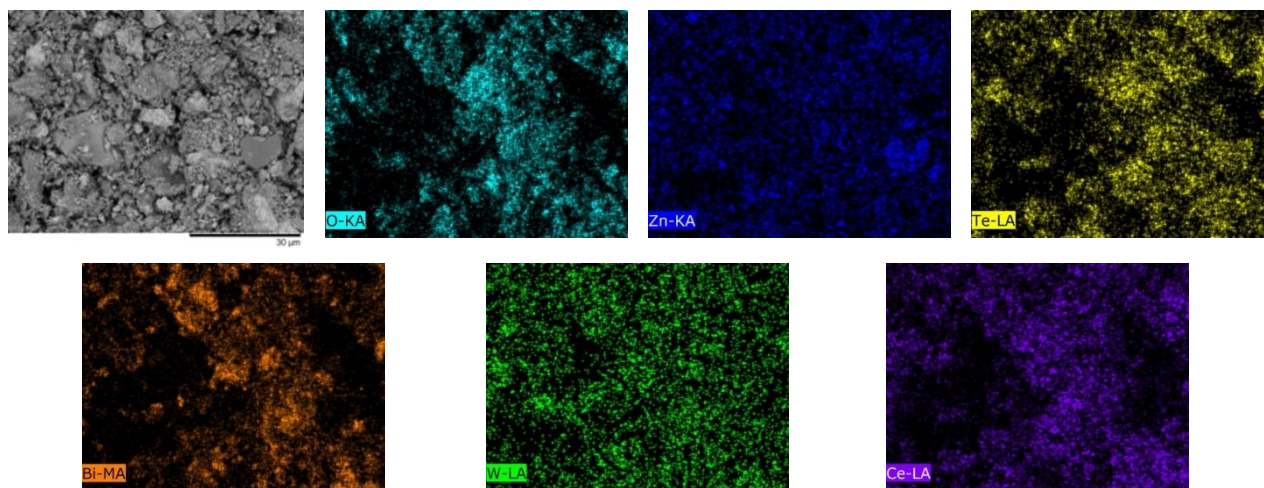


Рисунок 1. Результаты морфологии и данные картирования  $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TeO}_2\text{-CeO}_2$  керамики

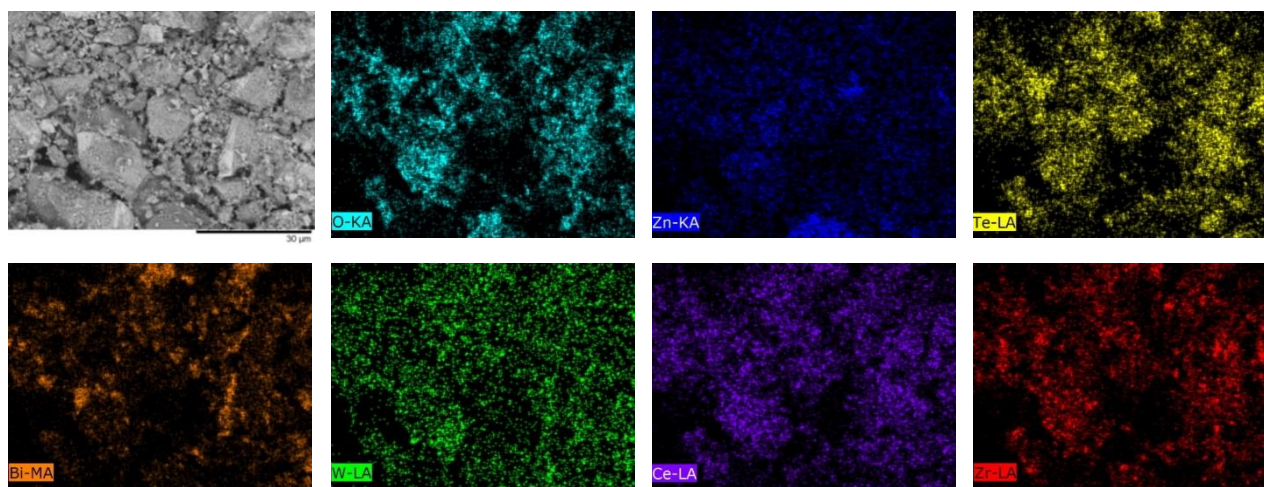


Рисунок 2. Результаты морфологии и данные картирования  $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-TeO}_2\text{-CeO}_2\text{-5\% ZrO}_2$  керамики



По результатам морфологии и данным картирования в качестве основы керамики  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2$  (рисунок 1), наблюдается равномерное распределение цинка и вольфрама, однако теллур, висмут, церий и кислород распределены неравномерно. Согласно данным картирования в образцах наблюдается скопление кислорода, при этом данный элемент находится в матрицах всех металлов. Содержание большего количества цинка, вольфрама, теллура и церия может быть обусловлено формированием фаз более сложных оксидов данных металлов. Следует отметить неправильную форму и разный размер частицы данной керамики.

В случае, когда в керамиках  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2$  в качестве допанта используется 5%  $ZrO_2$ , наблюдается изменение распределения элементов, а также переход их в более крупные частицы (рисунок 2), при этом происходит сравнительно равномерное распределение цинка. В то же время теллур, висмут, церий и кислород образуют агломерации в виде неравномерно больших скоплений элементов, очевид-

но формирующие более сложные соединения данных элементов.

При повышении содержания допанта  $ZrO_2$  до 10% равномерного распределения элементов в структуре уже не наблюдается (рисунок 3). Если кислород, теллур и цирконий распределены по одинаковым точкам, остальные элементы уже распределены по всему образцу, что вероятнее всего указывает на образование новых фаз, в составе которых детектируется фаза вольфрама. Размер частиц керамики при этом укрупняется.

По результатам морфологии и данным картирования  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2$  с 15%  $ZrO_2$  керамики более равномерное распределение наблюдается у элементов цинка и вольфрама (рисунок 4). Следует отметить большое скопление кислорода, циркония и теллура и небольшое количество цинка, что возможно связано с образованием новых фаз, соединений, имеющих в составе оксиды циркония. Происходит формирование более плотной структуры образца керамики.

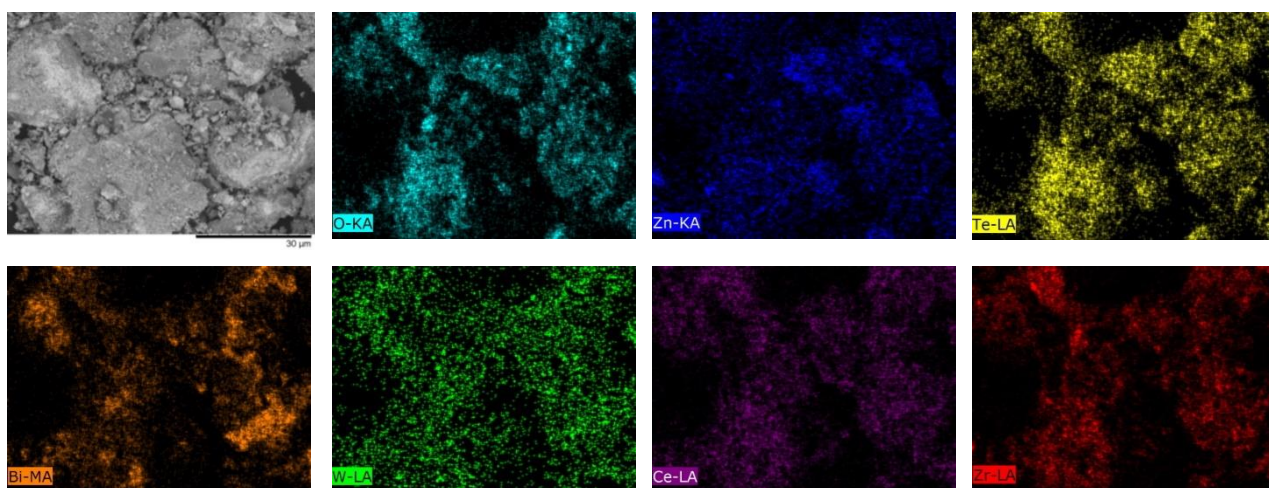


Рисунок 3. Результаты морфологии и данные картирования  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2 - 10\% ZrO_2$  керамики

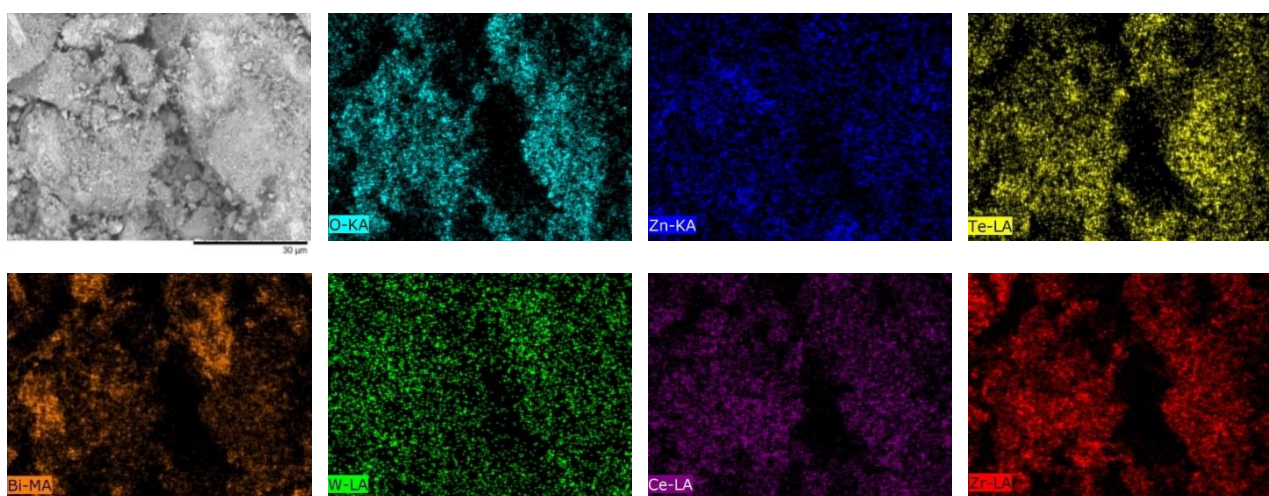


Рисунок 4. Результаты морфологии и данные картирования  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2 - 15\% ZrO_2$  керамики



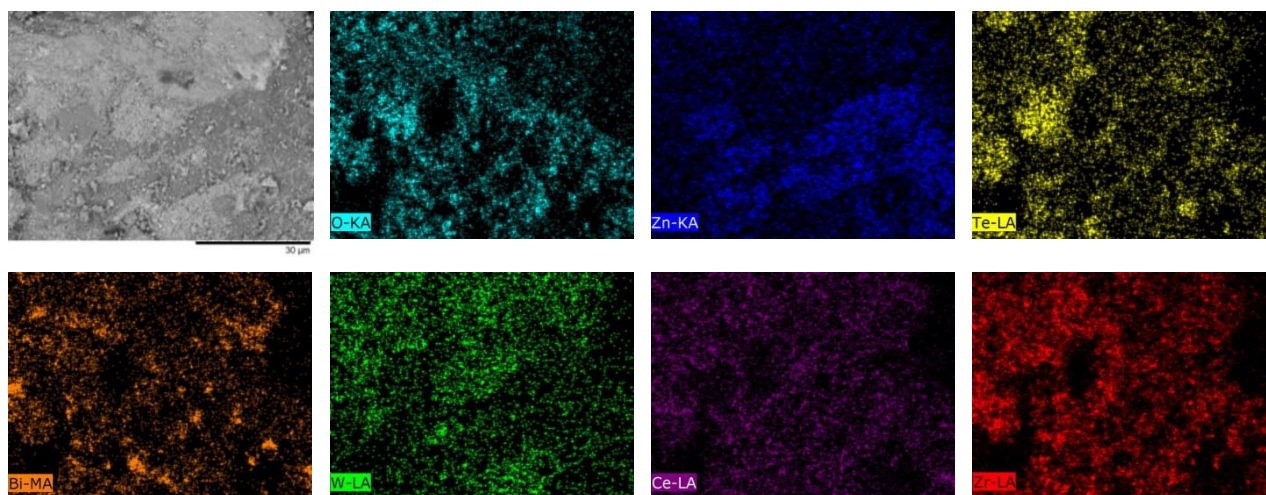


Рисунок 5. Результаты морфологии и данные картирования  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2-20\% ZrO_2$  керамики

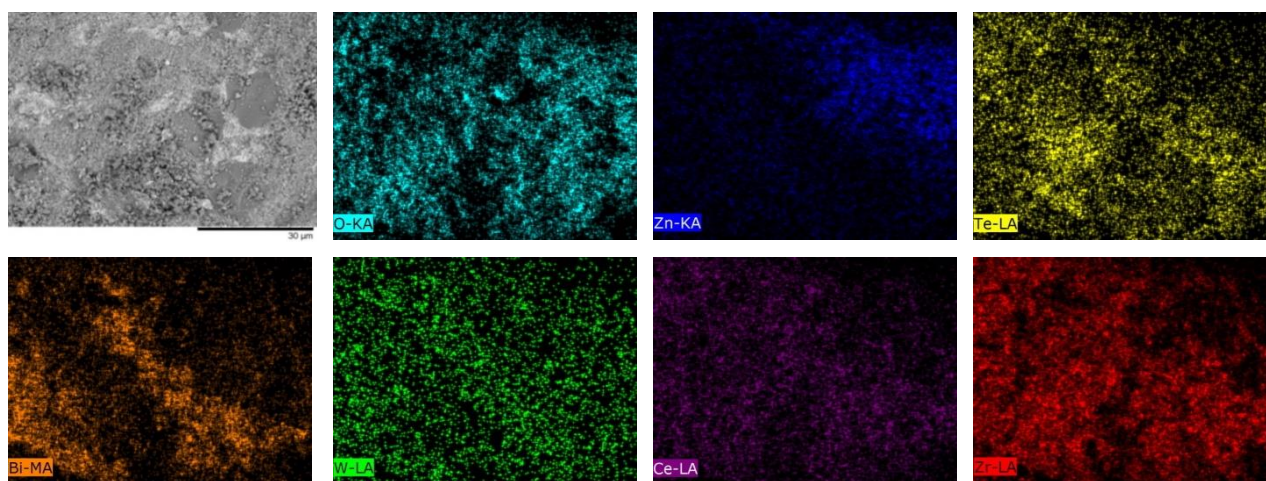


Рисунок 6. Результаты морфологии и данные картирования  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2-25\% ZrO_2$  керамики

Согласно данным картирования и изучения морфологических особенностей керамик  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2$  с 20% допированием  $ZrO_2$  керамики наблюдается изменение формы частиц и образование сфероподобных кратеров на картах распределения (рисунок 5). В таких кратерах равномерно распределен вольфрам, а в качестве матрицы выступают кислород, цинк, теллур, висмут, церий, цирконий.

Равномерное распределение вольфрама наблюдается при 25% содержании допанта  $ZrO_2$  в  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2$  керамике (рисунок 6), при этом визуализируется скопление кислорода, циркония, теллура и церия по одинаковым точкам. Однако висмут и цинк зарегистрирован реже, что указывает на перераспределение элементов в структуре.

Согласно представленным изображениям РЭМ и результатам картирования обнаружено, что при увеличении процента допирования происходит формирование более плотной структуры керамики, переходящей в стеклообразное состояние в результате спе-

кания. Конечная характеристика энергодисперсионного анализа керамик представлены в таблице 3.

Как видно из представленных данных, допирование  $ZrO_2$  приводит к незначительному перераспределению элементов в структуре с увеличением содержания цинка и уменьшением церия, вольфрама, висмута и теллура. Подобные изменения соотношения элементов обусловлены эффектами замещения, характерными для изменений концентраций элементов при их синтезе и последующем термическом отжиге, в случае увеличения концентрации диоксида циркония в составе керамик. При этом сохранение высокой концентрации кислорода в составе керамик (более 50 ат. %) свидетельствует о том, что синтез происходит путем сохранения оксидных форм получаемых соединений, а также с возможным образованием не только простых оксидов, но и более сложных структур по типу шпинели. Согласно данным работ [9, 10] при добавлении в состав  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2$  соединений диоксида циркония могут иници-

роваться процессы формирования сложных оксидов типа шпинели  $ABO_4$  либо  $AB_2O_4$ , формирование которых происходит за счет изменения энтропии химических реакций. Также при равных концентрациях ZnO и  $WO_3$  при температурах выше 500 °C происходит формирование фаз вольфраматов цинка ( $ZnWO_4$ ) [11].

Таблица 3. Данные по элементному составу

Эле- мент	Содержание элементов, ат. %					
	исходный	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
Ce	9,94±0,57	8,20±0,47	5,78±0,37	5,94±0,37	4,21±0,30	4,29±0,27
W	6,24±0,57	4,83±0,43	4,24±0,43	4,40±0,43	5,62±0,57	1,50±0,13
Bi	5,53±0,53	5,46±0,53	4,2±0,5	4,40±0,47	1,5±0,2	3,18±0,37
Zn	16,7±0,5	14,47±0,47	13,75±0,47	9,50±0,33	26,09±0,87	9,94±0,30
Te	8,63±0,47	90,50±0,47	7,40±0,43	4,62±0,27	2,44±0,17	6,83±0,40
O	52,95±1,77	53,24±1,67	59,04±2,07	60,72±2,07	49,2±1,8	61,71±3,80
Zr	—	4,74±0,23	5,60±0,33	10,42±0,53	10,94±0,6	12,55±0,63

Для подтверждения данных предположений был проведен рентгенофазовый анализ полученных керамик. Использование данного метода позволяет проанализировать полученные дифрактограммы и сопо-

ставить их со значениями из базы данных, что в свою очередь обеспечивает возможность определения кинетики формирования фаз. Дифрактограммы образцов  $(WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2)_{(1-x)} \cdot (ZrO_2)_x$  представлены на рисунке 7.

Анализ дифрактограмм показал, что исходный образец  $WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2$ , который не содержит  $ZrO_2$ , характеризуется преимущественным содержанием моноклинной фазы  $Zn_3(TeO_6)$  (пространственная группа симметрий  $C2/c$  (15)) и орторомбической фазы  $ZnTeO_3$  (пространственная группа симметрий  $Pbca$  (61)), содержание которых составляет 30,0% и 29,0% соответственно. Эти фазы имели наибольшую массовую концентрацию и во всех образцах рассматриваемой экспериментальной серии. На необработанных дифрактограммах отчетливо наблюдаются выраженные пики кубической фазы  $CeO_2$ , поскольку кубическая сингония характеризуется наивысшей симметрией, что увеличивает интенсивность дифракции рентгеновских лучей.

Результаты фазового анализа (рисунок 8) получены методом полуколичественного анализа по корундовым числам в программе DiffracEVA.

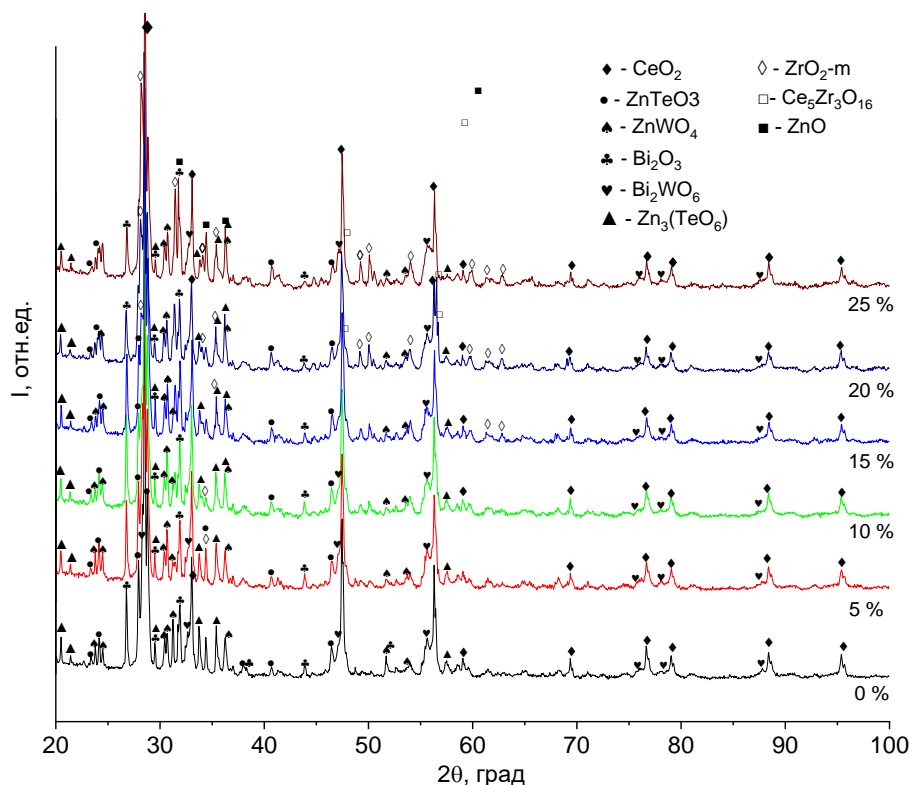


Рисунок 7. Рентгеновские дифрактограммы образцов  $(WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2)_{(1-x)} \cdot (ZrO_2)_x$

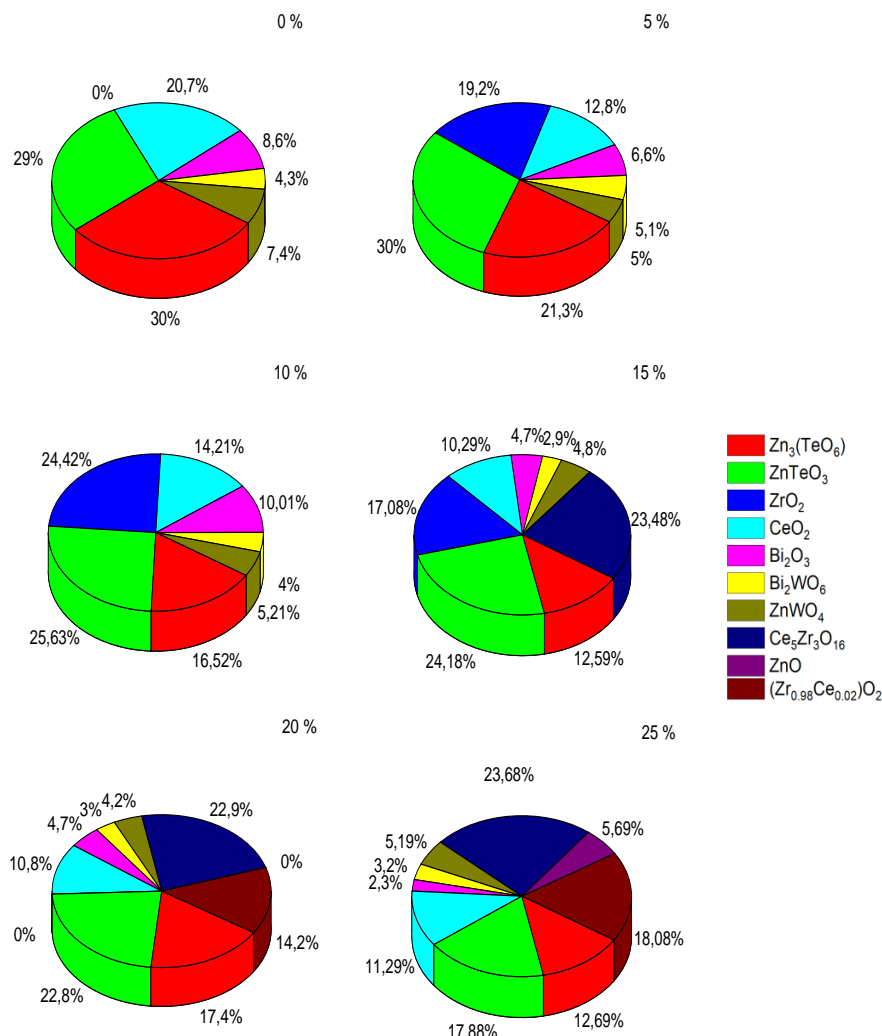


Рисунок 8. Фазовые диаграммы образцов, допированных  $ZrO_2$ , %

На рисунке 9 представлены результаты оценки степени кристалличности образцов керамик в зависимости от процентного содержания  $ZrO_2$ . Данные степени кристалличности показывают структурные изменения, а именно, соотношение аморфной и кристаллической фазы в образцах керамик. После термического отжига синтезируемые керамики состава  $(WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2)_{(1-x)} \cdot (ZrO_2)_x$  показывают высокую степень кристалличности от 79,9 до 83,7%.

Расчетная степень кристалличности для недопированного  $ZrO_2$  образца составила 82,4%, что указывает на образование 17,6% стеклофазы. Из фазового состава исходного образца, без содержания допанта, можно сделать вывод, что наибольшую реакционную способность проявляют оксиды  $WO_3$ ,  $TeO_2$ ,  $ZnO$ , так как после термического спекания именно данные оксиды образовали новые соединения  $Zn_3(TeO_6)$ ,  $ZnTeO_3$ ,  $Bi_2WO_6$ ,  $ZnWO_4$  и не остались в исходном виде.

Установлено, что добавление в состав керамики  $(WO_3-Bi_2O_3-ZnO-TeO_2-CeO_2)_{(1-x)} \cdot (ZrO_2)_x$  5 и 10%  $ZrO_2$ , приводит к появлению в дифрактограммах рефлексов моноклинной фазы  $ZrO_2$  (пространственная группа симметрии  $P2_1/a$ ), содержание которой составляет не менее 19% и уменьшению содержания основных фаз  $Zn_3(TeO_6)$  и  $ZnTeO_3$ , что приводит к снижению кристалличности образца допированного 10%  $ZrO_2$  до 79,9%. Увеличение процентного содержания оксида циркония к общей массе керамики привело к изменению кристаллической решетки, тем самым нарушился дальний порядок, что привело к росту доли аморфной фазы.

При дальнейшем повышении  $ZrO_2$  до 15–25% на дифрактограммах появляются пики, характерные для триклинной фазы  $Ce_5Zr_3O_{16}$  и моноклинной фазы  $(Zr_{0.98}Ce_{0.02})O_2$ . Образование данных фаз после добавлении оксида циркония в состав шихты, указывает на фазовые превращения в бинарной системе  $CeO_2-ZrO_2$  при термическом спекании. Этот процесс, в свою очередь, может быть связан с образованием

твердого раствора замещения оксидов церия и циркония. Хорошо известно, что  $\text{CeO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  образуют твердые растворы замещения в широких пределах концентраций, а  $\text{CeO}_2$  является стабилизатором тетрагональной фазы  $\text{ZrO}_2$ . Также обнаружено, что вследствие снижения концентрации в шихте  $\text{ZnO}$  и  $\text{TeO}_2$  наблюдается значительное снижение доли основных фаз  $\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)$  и  $\text{ZnTeO}_3$ . По расчетным значениям кристалличности для полученных керамик наблюдается тенденция к уменьшению кристалличности с увеличением доли  $\text{ZrO}_2$  в шихте.

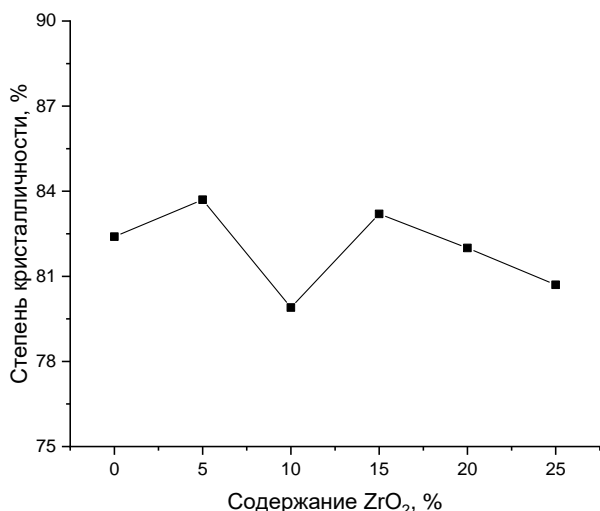


Рисунок 9. Изменение степени кристалличности керамик

Из результатов рентгеноструктурного анализа видно, что добавление оксида циркония не приводит к изменению параметра решетки основных фаз, составляющих экспериментальные образцы. Более того, положения рефлексов в экспериментальной дифрактограмме хорошо совпадают с положением рефлексов штрих диаграмм в карточках PDF, что говорит об отсутствии частичного замещения катионов в образовавшихся оксидах. В совокупности анализ результатов рентгеновской дифракции показывает, что образования многокомпонентного твердого раствора фаз  $\text{WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--TeO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  не наблюдается. Полученные образцы можно рассматривать как матрицу из стеклофазы с включениями из  $\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)$ ,  $\text{ZnTeO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  и др.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода механохимического твердофазного синтеза при последующем отжиге были получены многокомпонентные керамические материалы на основе тугоплавких оксидных соединений ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ). На основании рентгенофазового анализа установлена динамика фазовых трансформаций, заключающаяся в формировании рефлексов моноклинной фазы  $\text{ZrO}_2$  (пространственная группа симметрии  $P2_1/a$ ) с содержанием не менее 19%, а также к уменьшению доли основных фаз  $\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)$  и  $\text{ZnTeO}_3$ . При дальнейшем увеличе-

нии содержания допанта до 0,15–0,25 м.д. наблюдаются пики, характерные для триклинной фазы  $\text{Ce}_5\text{Zr}_3\text{O}_{16}$  и моноклинной фазы  $(\text{Zr}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{O}_2$  на дифрактограммах. Образование указанных фаз после добавления оксида циркония в состав шихты свидетельствует о фазовых превращениях в бинарной системе  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  при термическом спекании. Также отмечено, что уменьшение концентрации оксидов  $\text{ZnO}$  и  $\text{TeO}_2$  в шихте сопровождается существенным уменьшением доли основных фаз  $\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)$  и  $\text{ZnTeO}_3$ .

Результаты исследования могут быть использованы при создании защитных элементов, способных работать в экстремальных условиях, таких как агрессивные среды, высокие температуры, механическое давление в процессе эксплуатации, радиационное облучение. Основным преимуществом керамик, исследуемых в работе, являются высокая механическая прочность, электропроводность, низкий коэффициент трения, химическая стойкость и биоинертность. Таким образом, полученные керамики, планируется изучить на возможность применения в ядерных реакторах в качестве защитных элементов с высокими жаростойкими прочностными характеристиками.

*Исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (No. BR21882390).*

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

- Gao X. et al. Composition design and preparation of lithium lead titanate ( $\text{Li}_2\text{Pb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ,  $0.1 < x < 0.9$ ): A novel tritium breeding ceramic // *Nuclear Materials and Energy*. – 2024. – P. 101608.
- Çağlar İ. et al. Gamma radiation shielding properties of some binary tellurite glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2021. – Vol. 574. – P. 121139.
- Zeng S. et al. Enhanced thermal shock resistance of zirconia ceramics with multi-component rare earth and tourmaline addition // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – No. 11. – P. 18689–18698.
- Singh G. P. et al. Impact of  $\text{TiO}_2$  on radiation shielding competencies and structural, physical and optical properties of  $\text{CeO}_2\text{--PbO--B}_2\text{O}_3$  glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 885. – P. 160939.
- Abdolahzadeh T. et al. Novel polyethylene/tungsten oxide/bismuth trioxide/barium sulfate/graphene oxide nanocomposites for shielding against X-ray radiations // *International Journal of Radiation Research*. – 2023. – Vol. 21. – No. 1. – P. 79–87.
- Horti N. C. et al. Structural and optical properties of zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ ) nanoparticles: effect of calcination temperature // *Nano Express*. – 2020. – Vol. 1. – No. 1. – P. 010022.
- Uribe López M. C. et al. Synthesis and characterization of  $\text{ZnO--ZrO}_2$  nanocomposites for photocatalytic degradation and mineralization of phenol // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – Vol. 2019. – P. 1–12.
- Кадыржанов, К. и др. Изучение процессов фазовых превращений в многокомпонентных керамиках на основе тугоплавких оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,



- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  // *Вестник КазАТК*. – 2023. – Т. 128. – № 5. – С. 482–492. [Kadyrzhanov, K. i dr. Izuchenie protsessov fazovykh prevrashcheniy v mnogokomponentnykh keramikakh na osnove tugoplavkikh oksidov  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  // *Vestnik KazATK*. – 2023. – Vol. 128. – No. 5. – P. 482–492.] (In Russ.)]
9. Wan S. et al. Phase transformation and electrical properties of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -based  $\text{ZnO}$  varistor doped with  $\text{WO}_3$  // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 49. – No. 6R. – P. 061102.
10. Lomakin M. S. et al. Pyrochlore phase in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{WO}_3$ –( $\text{H}_2\text{O}$ ) system: Physicochemical and hydrodynamic aspects of its production using a microreactor with intensively swirled flows // *Advanced Powder Technology*. – 2023. – Vol. 34. – No. 7. – P. 104053.
11. Ramarao S. D. et al. Structural, morphological and microwave dielectric studies on microwave sintered  $\text{ZnWO}_4$  ceramic compounds // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – No. 14. – P. 23075–23081.
12. Равдель А.А. и др. Краткий справочник физико-химических величин. Издание девятое / Под ред. А.А. Равдель и А.М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература. – 1998 – С. 232. [Ravdel' A.A. i dr. Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin. Izdanie devyatoe / Pod red. A.A. Ravdel' i A.M. Ponomarevoy. – SPB.: Spetsial'naya literatura. – 1998 – P. 232.] (In Russ.)]
13. The open quantum materials database: [Электронный ресурс]. URL: <https://oqmd.org>. (Дата обращения: 20.02.2024).

КЕРАМИКА КОМПОНЕНТІНІҢ СТЕХИОМЕТРИЯ ВАРИАЦИЯСЫ  
БАР ЖЫЛУДАН ҚОРҒАЙТЫН РАДИАЦИЯҒА ТӨЗІМДІ КӨП  
КОМПОНЕНТТІ КЕРАМИКАНЫҢ СИНТЕЗІ

А. Л. Козловский<sup>1,2</sup>, Д. Б. Боргеков<sup>1,2\*</sup>, Р. И. Шакирзянов<sup>2</sup>,  
А. С. Загребова<sup>1,2</sup>, А. А. Хаметова<sup>2</sup>, А. Т. Жумажанова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ядролық физика институтының Астана филиалы, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup> Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

\*Байланыс үшін E-mail: [ainashzhumazhanova@gmail.com](mailto:ainashzhumazhanova@gmail.com)

Жұмыста  $\text{WO}_3$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{ZnO}$ – $\text{TeO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  қосылыстарына негізделген көп компонентті жылудан қорғайтын радиацияға төзімді керамикалық материалдарды механохимиялық қатты фазалы синтез әдісімен, содан кейін 1000 °C температурада термиялық күйдірумен алу нәтижелері көрсетілген. Құрылымға металл оксидтері түрінде допирлеу заттарын енгізу керамиканың қажетсіз құрылымдық өзгерістерінің алдын алуға, жүйенің беріктігі мен тұрақтылығын жақсартуға мүмкіндік береді. Цирконий оксиді негізіндегі керамика синтезін таңдау заттың бірқатар құнды физика-механикалық қасиеттерінің болуымен және нәтижесінде инженерияның әртүрлі салаларында конструкциялық және функционалды материалдар ретінде қолдану мүмкіндігімен байланысты. Оксидті баяу балкитын қосылыстарға негізделген көп компонентті керамикадағы ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) фазалық түзілу процестері сканерлеуші электронды микроскопия, энергодисперсиялық және рентген фазалық талдау әдістерімен зерттелді. Ұсынылған әдістердің жиынтығын пайдалана отырып, зерттелетін үлгілерді жан-жақты сипаттауға, сондай-ақ қолданылатын оксидтердің вариациясының керамиканың фазалық құрамы мен морфологиялық ерекшеліктеріне әсерінің тәуелділіктерін анықтауға мүмкіндік беретін келесі нәтижелер алынды. Морфологиялық параметрлерді талдау қоспаның концентрациясының жоғарылауымен агломераттардың тығыз құрылымы пайда болатындығын көрсетті, бұл допанттың жоғары концентрациясында бөлшектердің агломерациясымен байланысты. Алынған энергия дисперсиясын талдау нәтижелеріне сәйкес,  $\text{ZrO}_2$  қосылуы құрылымдағы элементтердің аздап қайта бөлінуіне әкелетіні анықталды, сондықтан се, W, Bi және Te атомдық мазмұны сәйкесінше 2,58; 3,38; 2,12; 1,91 есе, ал Zn атомдық мазмұны 1,32 есе өсті. Дифрактограммаларды талдау  $\text{WO}_3$ – $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{ZnO}$ – $\text{TeO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{ZrO}_2$  үлгілері  $\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)$ ,  $\text{ZnTeO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{Ce}_3\text{Zr}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $(\text{Zr}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{O}_2$  фазаларының мазмұнымен сипатталатынын көрсетті.

**Түйін сөздер:** көп компонентті керамикалар, радиацияға төзімділік, цирконий диоксиді, қатты фазалық синтез, фазалық талдау.

**SYNTHESIS OF MULTICOMPONENT HEAT-SHIELDING  
RADIATION-RESISTANT CERAMICS WITH VARIATION  
OF STOICHIOMETRY OF CERAMIC COMPONENTS**

**A. L. Kozlovskiy<sup>1,2</sup>, D. B. Borgekov<sup>1,2\*</sup>, R. I. Shakirzyanov<sup>2</sup>,  
A. S. Zagrebova<sup>1,2</sup>, A. A. Khametova<sup>2</sup>, A. T. Zhumazhanova<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> *Astana Branch of the Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan*

<sup>2</sup> *L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

*\*E-mail for contacts: ainashzhumazhanova@gmail.com*

The paper presents the results of obtaining multicomponent heat-protective radiation-resistant ceramic materials based on the  $\text{WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--TeO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  compounds obtained by mechanochemical solid-phase synthesis with further annealing at a temperature of 1000 °C. The introduction of doping substances into the structure in the form of metal oxides makes it possible to prevent undesirable structural changes in ceramics and improve the durability and stability of the system. The choice of the synthesis of ceramics based on zirconium oxide is associated with the presence of several valuable physical and mechanical properties of the substance, and, as a consequence, the possibility of application in the field of functional materials for use in a variety of technical fields. The processes of phase formation in multicomponent ceramics based on oxide refractory compounds ( $\text{WO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive and x-ray phase analysis methods. Using a combination of the presented methods, the following results were obtained, which make it possible to comprehensively characterize the samples under study, as well as establish the dependence of the influence of variations in the oxides used on the phase composition and morphological features of the ceramics. Analysis of morphological parameters showed that with increasing dopant concentration, a denser structure of agglomerates is formed, which is associated with sintering of particles at higher dopant concentrations. According to the obtained results of energy dispersive analysis, it was found that the addition of  $\text{ZrO}_2$  results a slight redistribution of elements in the structure, so the atomic content of Ce, W, Bi, and Te decreased by 2.58; 3.38; 2.12; 1.91 times, respectively, and the atomic content of Zn increased by 1.32 times. Analysis of diffraction patterns showed that the studied samples  $\text{WO}_3\text{--Bi}_2\text{O}_3\text{--ZnO--TeO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  are characterized by the content of  $\text{Zn}_3(\text{TeO}_6)$ ,  $\text{ZnTeO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ,  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{Ce}_5\text{Zr}_3\text{O}_{16}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $(\text{Zr}_{0.98}\text{Ce}_{0.02})\text{O}_2$  phases.

**Keywords:** *multicomponent ceramics, radiation resistance, zirconium dioxide, solid-phase synthesis, phase analysis.*