

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-1-89-100>

УДК 53.043, МРНТИ 29.19.04

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ КЕРАМИК

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

¹ Астанинский филиал РГП «Институт ядерной физики» Агентства РК по атомной энергии, Астана, Казахстан

² НАО «Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева», Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: kozlovskiy.a@inp.kz

В работе представлены результаты оценки влияния ионной модификации приповерхностных слоев композитных керамик на основе титанатов на изменение устойчивости к внешним механическим воздействиям. В качестве основного метода модификации композитных керамик был выбран метод облучения ионами O^+ с энергией порядка 28 МэВ, флюенсы облучения были выбраны в диапазоне от 10^{11} до 10^{14} ион/см². Согласно полученным данным, изменение соотношения компонент при смешивании приводит к формированию двухфазных керамик, в составе которых основной фазой является ZnTiO_3 , а также присутствуют примеси в виде ZnO и TiO_2 в зависимости от весовых вкладов исходных компонент. Определено, что изменение фазового состава, связанное с увеличением фазы ZnTiO_3 в составе приводит к увеличению твердости и устойчивости к растрескиванию, что обусловлено совокупностью изменений фазового состава и размерных эффектов. В ходе экспериментов, связанных с ионной модификацией исследуемых $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик установлено, что при флюенсах облучения $10^{11} - 5 \cdot 10^{12}$ ион/см² наблюдается формирование эффекта упрочнения приповерхностного слоя, обусловленного воздействием ионов на кристаллическую структуру, и связанных с ними эффектами дислокационного упрочнения. При флюенсах выше $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² наблюдается снижение степени упрочнения керамик, связанное с увеличением плотности структурных дефектов, их агломерации и последующей дестабилизации приповерхностного слоя, снижающего сопротивляемость к внешним воздействиям, в том числе и механическому давлению, приводящему к трещинообразованию.

Ключевые слова: титанаты, ионная модификация, упрочнение, радиационно-индуцированная модификация, сопротивляемость к термошоковому воздействию.

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие мировой энергетической системы включает в себя расширение спектра возможностей использования альтернативных источников энергии, увеличение доли которых в энергетическом секторе обусловлено несколькими факторами, ключевыми из которых являются необходимость снижения доли использования ископаемых энергоносителей, снижение вредных выбросов, увеличение энергоэффективности и снижения себестоимости производства энергии [1, 2]. В условиях перехода к альтернативным источникам энергии, большое внимание уделяется технологическим решениям, направленным на обеспечение высокой эффективности преобразования энергии при минимальном воздействии на окружающую среду, а также снижению количества вредных выбросов при выработке энергии. Одним из перспективных направлений развития подобных технологических решений является использование твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) для получения энергии, путем преобразования химической энергии топлива в электрическую без промежуточных этапов сжигания топлива [3, 4]. Подобные технологические решения позволяют увеличить коэффициент полезного действия до 60–70%, снизить уровень вредных выбросов, а также расширить возможность использования различных видов топлива от природного газа и водорода до биогаза и синтетических углеводородов.

При этом развитие технологических решений, связанных с ТОТЭ элементами, позволяет уйти от технологии централизованной генерации энергии за счет возможности создания замкнутых станций в удаленных районах и минимизации логистических и эксплуатационных затрат на транспортировку энергии из общей энергосистемы. Также интеграция ТОТЭ элементов в систему возобновляемых источников энергии, включающих солнечные и ветровые электростанции, позволяет решить ряд проблем, связанных с необходимостью компенсации нестабильности выработки энергии за счет гибкости и возможности совмещения с технологиями накопления энергии [5, 6]. Следует отметить, что развитие технологических решений в области создания ТОТЭ элементов является неотъемлемой частью общей стратегии развития мировой энергосистемы за счет увеличения возможностей перехода к низкоуглеродной энергетике, снижения себестоимости производства энергии, повышения устойчивости энергетического сектора в краткосрочной и долгосрочной перспективе. Однако развитие технологии создания ТОТЭ элементов требует большого внимания не только со стороны технологического и энергетического секторов, связанных с возможностью интеграции ТОТЭ элементов в общую энергосистему, но и исследовательского сектора, направленного на поиск технологических решений, связанных с повышением стабильности работоспособности ТОТЭ

элементов в экстремальных условиях, характерных для их эксплуатационных режимов [7–10].

Одним из способов увеличения устойчивости к внешним воздействиям и процессам высокотемпературной деградации катодных и анодных материалов твердооксидных топливных элементов является создание упрочняющего приповерхностного слоя, выступающего в роли жертвенного слоя, способного сдерживать процессы окисления при длительном воздействии высоких температур. Основная функция жертвенного слоя заключается в локализации с последующим замедлении и сдерживании процессов окисления, связанных с миграцией кислорода вглубь образцов и его агломерации, способной привести к дестабилизации и структурному разрушению приповерхностного слоя при длительном воздействии высоких температур [11–13]. При этом для создания подобного жертвенного слоя используются различные методы модификации, включая такие методы как термохимическая обработка, осаждение тонкопленочных покрытий, ионно-плазменные технологии модификации поверхности, метод ионной модификации [14–16]. В основе всех методов лежит гипотеза о создании дефектного или структурно-измененного слоя, создающего барьерные преграды диффузии кислорода или водорода вглубь образца, тем самым замедляя процессы окисления в малом приповерхностном слое толщиной порядка 5–15 мкм [17, 18]. В результате формирования подобного приповерхностного слоя увеличивается сопротивляемость катодных материалов к процессам окисления, а также растрескиванию и потере прочности при длительной эксплуатации в экстремальных условиях, включая высокотемпературное воздействие или термошоковые удары, возникающие в результате резкого перепада температур.

Основной целью данного исследования является определение роли структурных изменений, вызванных облучением ионами O^+ на упрочнение приповерхностных слоев композитных керамик на основе титаната цинка, а также повышение внешним воздействием, приводящим к трещинообразованию. В основе рабочей гипотезы, связанной с использованием возможностей методов ионной имплантации для повышения сопротивляемости к внешним воздействиям приповерхностных слоев керамик, лежит предположение о том, что при накоплении структурно-измененных областей, а также создаваемых ими дислокационных дефектов, в приповерхностных слоях можно создать барьерный слой, препятствующий распространению микротрещин при внешних воздействиях. Использование метода ионной имплантации в данном случае позволяет создать на малой глубине приповерхностного слоя толщиной порядка 10 мкм высокую плотность дислокаций и точечных дефектов, концентрация которых напрямую зависит от флюенса облучения [19, 20]. Увеличение плотности дислокаций в приповерхностном слое позволяет увеличить сопротивляемость к деформационным

воздействиям, вызванным внешними факторами или нагрузками, однако данный эффект имеет явно выраженную зависимость от концентрации или плотности дислокаций, а также радиационно-индуцированных процессов, протекающих при взаимодействии налетающих ионов с кристаллической структурой мишени и эффектов имплантации, когда часть ионов способна внедряться в структуру мишени заполняя межузельное пространство или вакансии. В данном исследовании рассмотрен эффект упрочнения в зависимости от флюенса облучения для трех типов керамик на основе титаната цинка, полученных методом механохимического твердофазного синтеза. Также при рассмотрении эффектов упрочнения учитывался фактор фазового состава композитных керамик, обусловленный наличием примесных включений с различной концентрацией, возникающих при термическом спекании образцов керамик.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве исходных порошков для синтеза керамик были выбраны оксид цинка (ZnO) и диоксид титана (TiO_2). Химическая чистота исходных порошков составляла 99,95%. Порошки были приобретены у компании Sigma Aldrich (Sigma, США). Синтез керамик на основе титанатов осуществлялся путем механохимического перемалывания оксидов цинка и титана в различных весовых соотношениях с последующим термическим отжигом. Варьирование соотношения компонент в составе керамик составляло от 0,25 до 0,75 М с шагом 0,25 М, крайние случаи однокомпонентных порошков не рассматривались по причине невозможности создания керамик титаната из одного типа порошков. Механохимическое перемалывание осуществлялось в планетарной мельнице PULVERISETTE 6 (Fritsch, Берлин, Германия). Перемалывание было проведено при скорости 400 об/мин, время помола составляло 1 час. Выбор условий синтеза обусловлен необходимостью интенсивного смешивания оксидов с последующим их дроблением и созданием большого количества деформационных искажений, высокая концентрация которых приводит к дестабилизации оксидов, что ускоряет процесс синтеза при спекании. Механическое воздействие при смешивании двух оксидов приводит к их дестабилизации за счет интенсивного воздействия на кристаллические и химические связи, в результате чего происходит равновероятное перемешивание двух оксидов друг с другом, что при дополнительном термическом воздействии приводит к инициализации процессов фазовых трансформаций в структуре. О наличии структурных искажений в кристаллической решетке порошков после интенсивного механического воздействия свидетельствуют результаты рентгеновской дифракции, согласно которым асимметричная форма дифракционных рефлексов свидетельствует о сильной деформации кристаллической структуры, а также ее разупорядочении. После механохимического перемалывания образцы порошков подвергались терми-

ческому отжигу в муфельной печи Nabertherm LE 4/11/R6 (Nabertherm, Лилиенталь, Германия). Температура отжига составляла 1000 °С, скорость нагрева составляла 20 °С/мин. По достижении заданной температуры и стабилизации температуры в камере печи, образцы отжигались в течение 5 часов, после чего нагрев печи отключался и образцы остывали внутри камеры до комнатной температуры за 15–20 часов. Отжиг образцов проводился на воздухе, без использования инертной атмосферы.

После термического спекания образцы запрессовывались в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм с целью проведения дальнейших испытаний с образцами, связанных с ионной имплантацией и оценкой прочностных характеристик приповерхностных слоев. Запрессовка образцов осуществлялась в специальной пресс-форме. Давление при прессовании составляло 250 МПа, выдержка при нагрузке составляла порядка 30 минут. По истечении времени сдвливания, образцы подвергались термическому отжигу при температуре 600 °С в течение 1 часа для релаксации структурных напряжений, вызванных прессованием.

Определение морфологических особенностей, а также их изменений, связанных с вариативностью изменения соотношения компонент в составе керамик было выполнено с применением метода растровой электронной микроскопии. Измерения проводились с помощью микроскопа Phenom™ ProX (Thermo Fisher Scientific, Эйндховен, Нидерланды).

Анализ фазового состава исследуемых образцов керамик в зависимости от соотношения компонент в составе был проведен с использованием метода рентгеновской дифракции. Для съемки рентгеновских дифрактограмм применялся метод Брэгга-Брентано. Угловой диапазон съемки дифрактограмм ($2\theta^\circ$) составлял от 15° до 90°, шаг съемки 0,05°, время набора дифрактограммы составляло 1 секунда в точке. Генерация рентгеновского излучения осуществлялась с помощью рентгеновской трубки с Cu-K α излучением с длиной волны 1,54 Å. Съемка рентгеновских дифрактограмм проводилась на порошковом дифрактометре D8 Advance ECO (Bruker, Germany). Оценка и анализ полученных дифрактограмм осуществлялась с использованием сертифицированного программного кода DiffracEVA v.4.2. Для определения фазового состава использовался метод сопоставления полученных рентгеновских дифрактограмм с результатами карточных значений, взятых из базы данных PDF-2 (2006). Определение фазового состава осуществлялось путем сравнения и совпадения положения основных дифракционных максимумов с карточными значениями положений при точности не менее 85–90%. При этом в случае определения структурных параметров оценка производилась с учетом вызванных механическим воздействием, а также процессами фазовых трансформаций, деформационных искажений кристаллической структуры, наличие которых приводит к смещению положений максимумов

и их отклонения от эталонных значений. Определение весовых вкладов осуществлялось путем оценки площадей дифракционных рефлексов для каждой фазы с последующим уточнением их веса в общую дифрактограмму с учетом корундовых чисел.

Ионная модификация проводилась путем облучения ионами O^+ с энергией 28 МэВ. Флюенсы облучения составляли от 10^{11} до 10^{14} ион/см². Облучение образцов проводилось на ускорителе ДЦ-60. Выбор ионов и флюенсов облучения обусловлен возможностями моделирования процессов структурных изменений приповерхностных слоев, а также перераспределению электронной плотности в приповерхностном слое, вызванным облучением. Вариация флюенса облучения была выбрана с учетом возможностей моделирования процессов образования структурно-измененных областей, диаметр которых, согласно оценочным расчетам составляет не более 2 нм, как в случае изолированности друг от друга (при малых флюенсах облучения), так и их перекрытия, когда вероятность попадания одного иона в одну и ту же область существенно больше единицы. Согласно расчетным данным глубины пробега ионов O^+ в приповерхностном слое ZnTiO_3 керамик, максимум глубины составляет порядка 13,3–13,5 мкм. Выбор данного типа ионов обусловлен возможностью инициализации процессов ионной имплантации и структурных изменений на заданной глубине приповерхностного слоя керамик, что в свою очередь позволяет целенаправленно модифицировать приповерхностные слои и увеличивать устойчивость к внешним воздействиям.

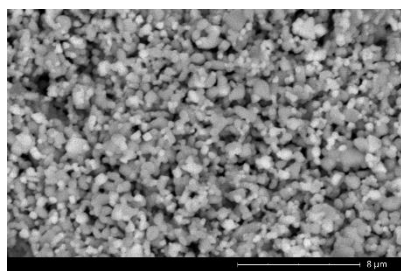
Определение твердости исследуемых образцов в зависимости от фазового состава, а также флюенса облучения было осуществлено с применением метода индентирования. Измерения проводились на микротвердомере Durolin M1 (Metkon, Бурса, Турция). В качестве индентера выступала алмазная пирамидка Виккерса. Нагрузка на индентор составляла порядка 100 Н. Подбор нагрузки осуществлялся с целью проведения измерений на глубине, не превышающей глубину пробега ионов в керамиках, что позволило оценить изменения твердости именно в модифицированном приповерхностном слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

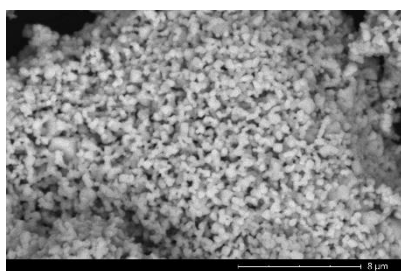
Характеризация исходных образцов, используемых в исследовании

На рисунке 1 приведены результаты морфологических особенностей синтезированных $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик в зависимости от вариации соотношения компонент в составе керамик. Данные получены с использованием метода растровой электронной микроскопии высокого разрешения. Все снимки были получены при одинаковых режимах и увеличениях, что позволило оценить вариативность морфологии керамик, обусловленной изменением фазового состава при изменении соотношения компонент в составе.

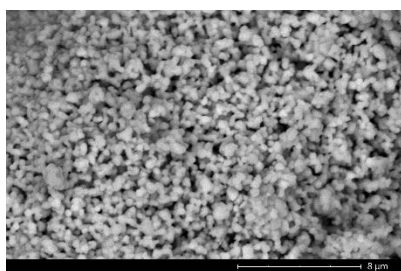
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ КЕРАМИК



а)



б)



в)

Рисунок 1. Результаты морфологических особенностей исследуемых $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик: а) 0,75 ZnO – 0,25 TiO₂; б) 0,50 ZnO – 0,50 TiO₂; в) 0,25 ZnO – 0,75 TiO₂

В случае образцов $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик при изготовлении которых использовалось 0,75 М ZnO, наблюдаемые различия в морфологии зерен, связаны с формированием двух типов частиц: более крупных (темнопольная градация), обладающих вытянутой или сферической формой и мелкодисперсной (светлопольная градация) фракции сферической форм. Формирование подобных частиц свидетельствует о наличии двух фаз в образцах, при этом их равновероятное распределение в составе свидетельствует о получении структур по типу смеси двух фаз, в которой агрегация мелкодисперсной фракции происходит вокруг более крупной, тем самым заполняя межзеренное пространство, а сам подобный механизм обусловлен процессами фазообразования, при котором происходит вытеснение избытка в виде примесных фаз на поверхность более крупных зерен. При равном соотношении компонент в составе при смешивании морфология зерен представлена равновероятным распределением мелкодисперсной фракции в составе, с небольшим включением крупных зерен,

наличие которых как в случае концентрации 0,75 М связано с образованием примесных включений в виде второй фазы в составе керамик. При этом мелкодисперсные частицы агрегируют вокруг более крупных частиц, заполняя между ними пространство и создавая достаточно большое количество межзеренных границ, наличие которых может способствовать увеличению сопротивляемости к внешним механическим воздействиям.

Увеличение весового вклада TiO₂ в составе $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик приводит к доминированию мелкодисперсной фракции, которая агрегирует в более крупные дендритоподобные частицы, имеющие разветвленную форму, содержащую в себе достаточно большое количество границ зерен. При этом изменение соотношения компонент с доминированием в составе диоксида титана приводит, согласно данным растровой электронной микроскопии к формированию пористой структуры в отличие от состава $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик с равным соотношением компонент. Подобные изменения в данном случае обусловлены доминированием мелкодисперсной фракции, агрегирующей в дендритоподобные агрегаты, образующие достаточно большое количество пустот между собой. Такие морфологические особенности способны привести к повышению дефектности структуры за счёт образования пористых областей, связанных с агрегацией мелкодисперсных частиц. В результате подобных формирований в структуре керамик возникают локальные концентрации напряжений, что в свою очередь может ослабить влияние межфазных связей и привести к снижению прочностных характеристик.

На рисунке 2а приведены результаты рентгеновской дифракции исследуемых композитных керамик, полученных в результате механохимического перемалывания оксидов цинка и титана в различных стехиометрических соотношениях и подвергнутых термическому спеканию при температуре 1000 °С в течение пяти часов. Общий вид полученных дифрактограмм после термического отжига свидетельствует о достаточно высокой степени структурного упорядочения всех исследуемых образцов, о чем свидетельствует малое фоновое излучение и малые колебания интенсивности фона. При этом высокая интенсивность дифракционных рефлексов каждой установленной фазы, а также их форма свидетельствуют о малом количестве деформационных напряжений в структуре каждой фазы. На рисунках 2б-г приведены результаты оценки изменений фазового состава исследуемых керамик в зависимости от вариации соотношения компонент в составе. Данные получены путем оценки весовых вкладов каждой фазы, определенных по площадям всех дифракционных рефлексов для каждой установленной фазы.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ КЕРАМИК

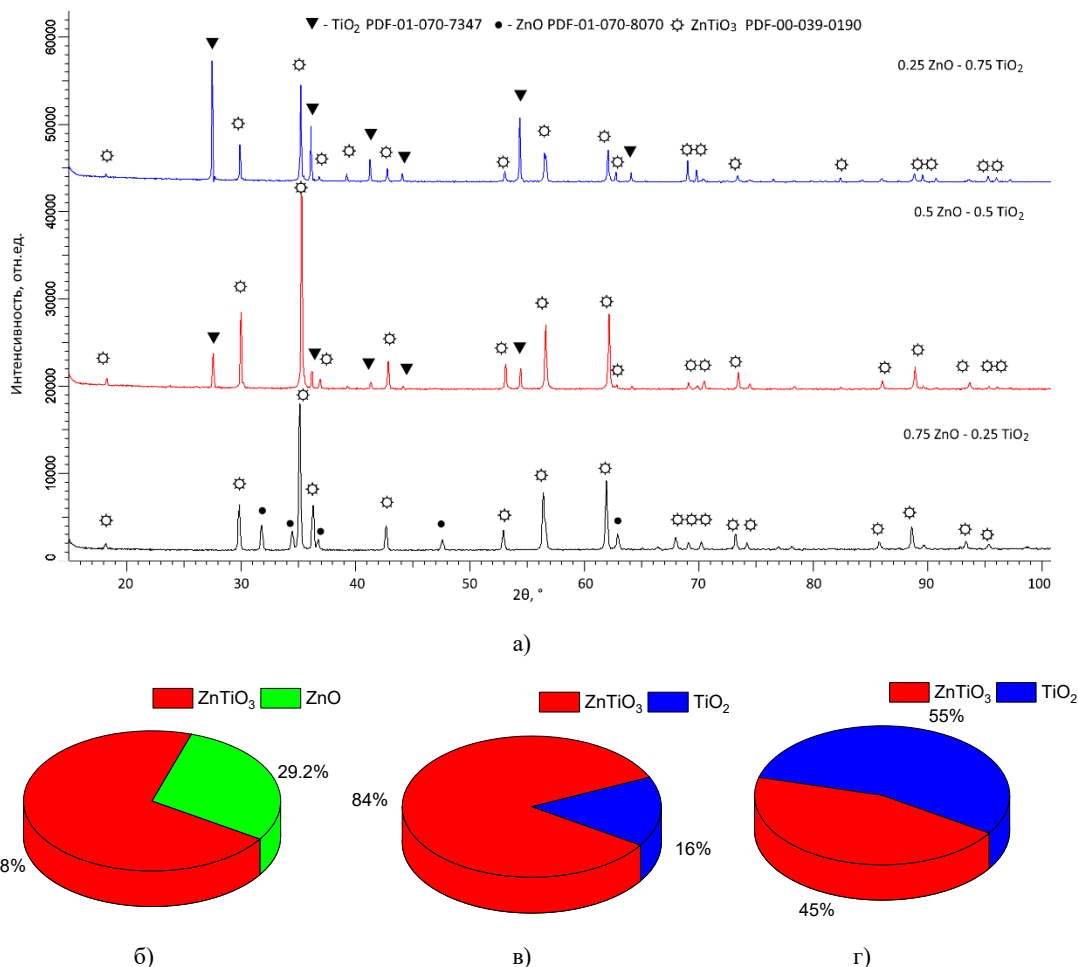


Рисунок 2. Результаты рентгеновской дифракции композитных керамик, полученных методом механохимического смешивания оксидов цинка и титана с различным соотношением компонент в составе (а); результаты оценки фазового состава синтезированных керамик при вариации соотношения компонент в составе: 0,75 ZnO – 0,25 TiO₂ (б); 0,5 ZnO – 0,5 TiO₂ (в); 0,25 ZnO – 0,75 TiO₂ (г)

Согласно представленным данным при смешивании оксидов цинка и титана в соотношении 0,75 ZnO – 0,25 TiO₂ доминирующую роль в составе играет кубическая фаза ZnTiO₃ с перовскитоподобной структурой. При этом на дифрактограмме также фиксируется наличие дифракционных рефлексов, характерных для включений в виде ZnO с гексагональным типом кристаллической решетки. Концентрация (весовой вклад) данных включений в составе керамик составляет не более 30 вес.%, а их наличие обусловлено избытком оксида цинка в составе керамик, что в свою очередь при фазообразовании фазы ZnTiO₃ приводит к вытеснению включений в виде ZnO. Полученные результаты рентгенофазового анализа показали хорошую сходимость результатов соотношения двух фаз в составе с результатами морфологических особенностей, согласно которым было установлено наличие смеси двух фаз с разной геометрией и формой частиц. При этом уширенная форма дифракционных рефлексов для гексагональной фазы ZnO имеет хорошее согласие с результатами морфологических осо-

бенностей, отражающих наличие мелкодисперсной фракции в составе.

При равном соотношении компонент в составе (0,5 M – 0,5 M), согласно данным рентгенофазового анализа в составе керамик доминирует кубическая фаза ZnTiO₃, весовой вклад которой составляет порядка 84 вес.%, при этом дифракционных рефлексов для примесной фазы ZnO в составе керамик не наблюдается. Однако детальный анализ дифрактограммы позволил установить наличие дифракционных рефлексов, характерных для фазы рутила (TiO₂) с тетрагональным типом кристаллической решетки, весовой вклад которой составляет не менее 16 вес.% (см. данные рисунка 2в). При этом следует отметить, что сформированная кубическая фаза ZnTiO₃ обладает более высокой степенью структурного упорядочения, что отчетливо проявляется как в форме дифракционных рефлексов, так и их интенсивности в сравнении с другими образцами, полученными в ходе данных экспериментов, связанных с вариацией соотношения компонент в составе.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЫШЕНИЕ
ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ КЕРАМИК**

Таблица 1. Данные структурных параметров

Фаза	Состав керамик		
	0,75 ZnO – 0,25 TiO ₂	0,50 ZnO – 0,50 TiO ₂	0,25 ZnO – 0,75 TiO ₂
ZnTiO ₃ (PDF-00-039-0190), кубическая	a=8,4624±0,0014 Å, V=606,01±0,25 Å ³	a=8,4228±0,0016 Å, V=597,55±0,15 Å ³	a=8,4424±0,0013 Å, V=601,73±0,15 Å ³
ZnO (PDF-01-070-8070), гексагональная	a=3,2444±0,0013 Å, c=5,1999±0,0016 Å, V=47,40±0,23 Å ³	-	-
TiO ₂ (PDF-01-070-7347), тетрагональная	-	a=4,5542±0,0012 Å, c=2,9546±0,0017 Å, V=61,28±0,16 Å ³	a=4,5875±0,0016 Å, c=2,9547±0,0012 Å, V=62,18±0,13 Å ³

Таблица 2. Данные твердости и величины критического коэффициента интенсивности напряжений исследуемых керамик

Прочностные параметры	Состав керамик		
	0,75 ZnO – 0,25 TiO ₂	0,50 ZnO – 0,50 TiO ₂	0,25 ZnO – 0,75 TiO ₂
Твердость, ГПа	3,54±0,13	4,72±0,15	4,43±0,11
Величина K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	33,02±0,22	43,98±0,26	41,25±0,23

В случае увеличения содержания компонент TiO₂ при смешивании керамик фазовый состав полученных образцов, характеризуется практически равным соотношением фаз рутила TiO₂ и кубической ZnTiO₃ (см. данные на рисунке 2г). Подобный эффект связан с доминированием в составе диоксида титана, который в результате термического воздействия претерпевает фазовые трансформации из анатаза в рутил, с последующим выделением его в составе в виде мелкодисперсной фракции, агломерирующей в дендритные структуры. При этом анализ формы и интенсивности дифракционных рефлексов исследуемых фаз в составе керамик свидетельствует о деформационном искажении кристаллической структуры, вызванной воздействием одной фазы на другую, а также эффектами замещения, возникающими в процессе фазообразования при термическом спекании.

В таблице 1 представлены результаты оценки изменений параметров кристаллической решетки для каждой установленной фазы в образцах. Данные были получены путем проведения сравнительного анализа положений максимумов и их сопоставления с результатами карточных значений. Оценка осуществлялась в программном коде DiffraEVA v.4.2. Уточнение параметров осуществлялось с учетом наличия деформационных искажений формы рефлексов, связанных как со стехиометрическими особенностями получаемых керамик, так и наличием примесных фаз в составе, способных оказать деформационное искажение на кристаллическую структуру. Уточнение параметров осуществлялось с использованием карточных значений параметров кристаллической решетки для каждой фазы: PDF-00-039-0190 ZnTiO₃ a=8,4080 Å; PDF-01-070-8070 ZnO a=3,2489 Å, c=5,2049 Å; PDF-01-070-7347 TiO₂ a=4,5930 Å, c=2,9610 Å.

Согласно представленным данным параметров кристаллической решетки, вытеснение ZnO фазы из

состава керамик при уменьшении в составе исходной смеси оксида цинка, наблюдается уменьшение параметров кристаллической решетки и ее объема, из чего следует сделать вывод о структурном упорядочении, связанном с вариацией фазового состава керамик, а также упорядочением доминирующей фазы в составе. При этом отклонение параметров от эталонных значений, связано с наличием деформационных искажений, вызванных наличием примесной фазы TiO₂, увеличение доли которой, согласно полученным данным приводит к росту параметров как основной фазы ZnTiO₃, так и примесной фазы TiO₂.

В таблице 2 приведены результаты оценки твердости исследуемых образцов керамик в исходном состоянии до облучения. В данном случае изменение твердости обусловлено вариацией фазового состава керамик, а также размерными факторами, связанными с изменением размеров зерен при вариации соотношения компонент в составе. Величина критического коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}) была рассчитана на основе данных полученных изменений твердости исследуемых образцов, а также оценке формы отпечатка индентора и его диагоналей. Значения отражают изменение устойчивости керамик к процессам внешних механических воздействий, обусловленной изменением фазового состава керамик. Согласно полученным данным, формирование двухфазных керамик в составе которых присутствует фаза ZnO, приводит к тому, что для данного состава керамик наблюдается минимальное значение твердости 3,54 ГПа, при $K_{Ic} = 33,02$ МПа·м^{1/2}. Максимальное значение твердости и величины K_{Ic} наблюдается для образцов с доминированием в составе фазы ZnTiO₃, для которых твердость составляет порядка 4,7 ГПа, а величина $K_{Ic} - 43,9$ МПа·м^{1/2}. При этом увеличение твердости по сравнению с образцами, обладающими минимальными значениями твердости составляет порядка 33%, что свидетель-

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ КЕРАМИК

ствует о достаточно высокой степени упрочнения, обусловленной изменением фазового состава и вытеснением менее прочной фазы ZnO.

Формирование керамик с равновероятным соотношением фаз $\text{ZnTiO}_3/\text{TiO}_2$ приводит к снижению твердости относительно максимального эффекта упрочнения, однако значение твердости выше на 25% чем значение твердости для образцов содержащих в составе включения в виде фазы ZnO. Анализ полученных значений твердости и величины K_{1c} для исследуемых керамик, показывает прямую взаимосвязь между изменениями фазового состава керамик, связанных с вариацией соотношения компонент в составе и упрочнением, приводящим к увеличению сопротивляемости к внешним механическим воздействиям. Также следует отметить, что изменение прочностных параметров также обусловлено вариацией размерных факторов, изменение которых заключается в формировании мелкодисперсной фракции при доминировании в составе фазы ZnTiO_3 .

Резюмируя полученные данные изменений прочностных параметров исследуемых образцов керамик можно сделать вывод о том, что увеличение весового вклада кубической фазы ZnTiO_3 в составе керамик приводит к упрочнению и повышению сопротивляемости к внешним воздействиям, в то время как формирование агломератов в виде дендритоподобных структур, связанных с доминированием фазы рутила в составе приводит к снижению прочностных параметров, обусловленных изменением как фазового состава, так и размерными факторами, приводящими к образованию пористой структуры при дендритоподобной агломерации мелкодисперсной фракции. Дендритоподобная агломерация мелкодисперсной фракции приводит к возникновению дефектных областей и стрессовых концентраций, что ослабляет структуру и снижает её устойчивость к механическим нагрузкам. Из выше проанализированного можно сделать вывод о том, что оптимизация фазового состава керамик, направленная на повышение доли кубической фазы ZnTiO_3 при минимизации образования рутила и его агломератов, является ключевым условием улучшения механических характеристик.

Оценка влияния ионной модификации на изменение прочностных свойств керамик

Определение влияния ионной модификации на увеличение сопротивляемости к внешним механическим воздействиям за счет структурных изменений и дислокационного упрочнения было осуществлено путем сравнительного анализа изменений значений твердости и коэффициента K_{1c} исследуемых образцов до и после облучения. В основе выбранного метода упрочнения лежит гипотеза о том, что при облучении тяжелыми ионами, создаваемая в результате взаимодействия ионов с кристаллической структурой генерация точечных и вакансионных дефектов приводит к их миграции, и как следствие, формированию и последующему накоплению дислокаций. В

свою очередь увеличение плотности дислокаций приводит к их взаимному взаимодействию и торможению распространения микротрещин при внешних воздействиях, что усиливает сопротивление пластической деформации. Данный механизм упрочнения аналогичен традиционному дислокационному упрочнению в металлах, но в керамиках он проявляется совместно с другими факторами, связанными в первую очередь с размерными факторами, а также структурными особенностями, обусловленными фазовым составом керамик.

На рисунке 3 приведены результаты оценки изменения значений твердости и коэффициента K_{1c} исследуемых $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик в зависимости от флюенса облучения ионами O^+ .

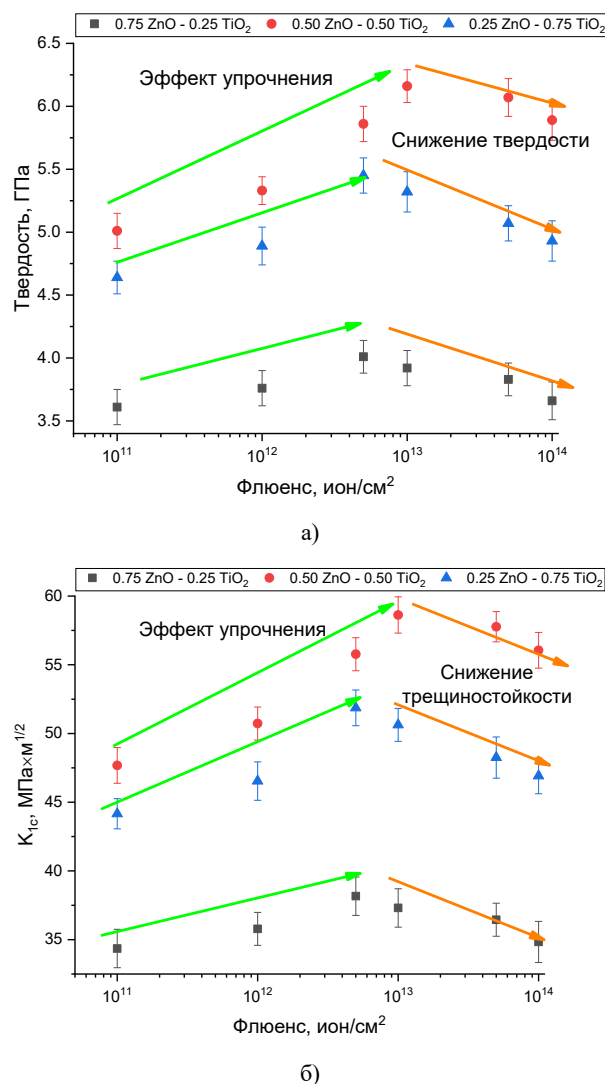


Рисунок 3. Результаты оценки влияния ионной модификации на изменения прочностных параметров: твердости (а) и коэффициента K_{1c} (б) в зависимости от флюенса облучения

Общий вид представленных зависимостей изменений прочностных параметров (твердости и коэффициента K_{1c}) свидетельствуют о двух типах измене-

ний, вызванных облучением ионами O^+ , которые имеют прямую зависимость от флюенса облучения. При флюенсах облучения 10^{11} – $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² для всех трех типов керамик наблюдается увеличение значений твердости и коэффициента K_{1c} , причем тренды изменений прочностных параметров имеют явно выраженные различия в зависимости от соотношения фаз в составе и наличие примесных включений. Наиболее значимые изменения наблюдаются для образцов $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик с доминирующей в составе фазой ZnTiO_3 и малым содержанием TiO_2 . При этом следует отметить, что для данного фазового состава эффект упрочнения в отличие от других составов керамик наблюдается и при флюенсе 10^{13} ион/см², в то время как при данном флюенсе для двух других керамик наблюдается начало снижения прочностных параметров. При флюенсах облучения выше $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² наблюдается снижение значений твердости и величины коэффициента K_{1c} относительно максимально достигаемого значения при облучении, при этом наблюдаемый тренд снижения также имеет прямую зависимость от флюенса облучения, однако в случае максимального флюенса облучения 10^{14} ион/см² значения твердости и коэффициента K_{1c} выше исходных значений, что также свидетельствует об упрочнении керамик относительно исходного состояния.

Подобные тренды изменений прочностных параметров в данном случае обусловлены следующими факторами, описываемыми механизмами взаимодействия ионов с кристаллической структурой.

Во-первых, взаимодействие высокоэнергетических ионов с кристаллической решёткой приводит к образованию точечных дефектов, таких как вакансии и междузельные атомы, а также их кластеров при больших флюенсах облучения. Накопление подобных дефектов в приповерхностном слое может служить эффективными центрами торможения движения дислокаций, что реализует механизм дислокационного упрочнения, повышающего сопротивляемость к внешним механическим воздействиям, в том числе к образованию микротрещин при индентировании.

Во-вторых, изменение флюенса облучения может сопровождаться изменением структурных особенностей керамик и локальной перестройкой кристаллической структуры за счет образования локальных структурно-деформированных включений, образующихся вдоль траектории движения ионов в приповерхностном слое. Накопление данных областей и увеличение их плотности за счет увеличения флюенса облучения приводит к росту структурных изменений, способных привести к стабилизации метастабильных фаз или включений, обладающих более высокими механическими характеристиками, либо к перераспределению атомов в решётке, вызывающему появление упругих напряжений на межзеренных границах. Такие структурные изменения дополнительно способствуют повышению коэффициента

трещиностойкости и сдерживанию механизмов деградации при внешних воздействиях. Однако, в случае большой плотности подобных структурно-измененных областей в поврежденном слое, может возникнуть обратный эффект, связанный с дестабилизацией кристаллической структуры за счет роста плотности дефектов, их кластеризации, а также образованию метастабильных включений с высокой плотностью дефектов, что приводит к разупрочнению и снижению устойчивости к внешним воздействиям. При этом следует отметить, что эффект разупрочнения в данном случае имеет достаточно сильную зависимость от типа ионного облучения и энергии налетающих ионов, что может сказаться на скорости разупрочнения при наблюдаемом эффекте перекрытия дефектных структурно-измененных областей в модифицируемом слое.

В-третьих, воздействие тяжёлых ионов способно инициировать уплотнение микроструктуры за счёт схлопывания мелких пор и дефектных областей. Это ведёт к снижению пористости и повышению плотности материала, что напрямую отражается на росте прочностных характеристик.

Также в результате облучения возможно формирование наноразмерных дефектных кластеров и радиационно-индуцированных наноструктур, которые действуют как эффективные центры поглощения и сдерживания дислокаций, препятствуя не только движению дислокаций, но и росту микротрещин, тем самым увеличивая сопротивление хрупкому разрушению и повышая сопротивляемость приповерхностного слоя. Таким образом, совокупность указанных факторов, в том числе образование радиационных дефектов, дислокационное упрочнение, структурные перестройки и уплотнение микроструктуры вполне объясняет повышение твёрдости и коэффициента трещиностойкости исследуемых керамических образцов после облучения тяжёлыми ионами.

На рисунке 4 приведены результаты оценки эффективности упрочнения керамик в зависимости от флюенса облучения. Данные были рассчитаны с использованием стандартной методики сравнительного анализа изменений значений твердости и коэффициента K_{1c} облученных образцов с результатами, полученными для исходных (необлученных) образцов. Величины, характеризующие эффект упрочнения, приведены в процентном соотношении, отражающем степень упрочнения относительно исходных значений.

Согласно полученным данным, в случае $0,75 \text{ ZnO} - 0,25 \text{ TiO}_2$ керамик максимально достигаемый эффект упрочнения составляет порядка 12–13% в сравнении с исходными значениями прочностных параметров, при этом тренд снижения твердости и величины коэффициента K_{1c} при флюенсах выше $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² свидетельствует о негативном влиянии эффекта перекрытия структурно-деформированных областей и увеличении их плотности на снижение прочностных свойств керамик.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННОЙ МОДИФИКАЦИИ НА ПОВЫШЕНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ КЕРАМИК

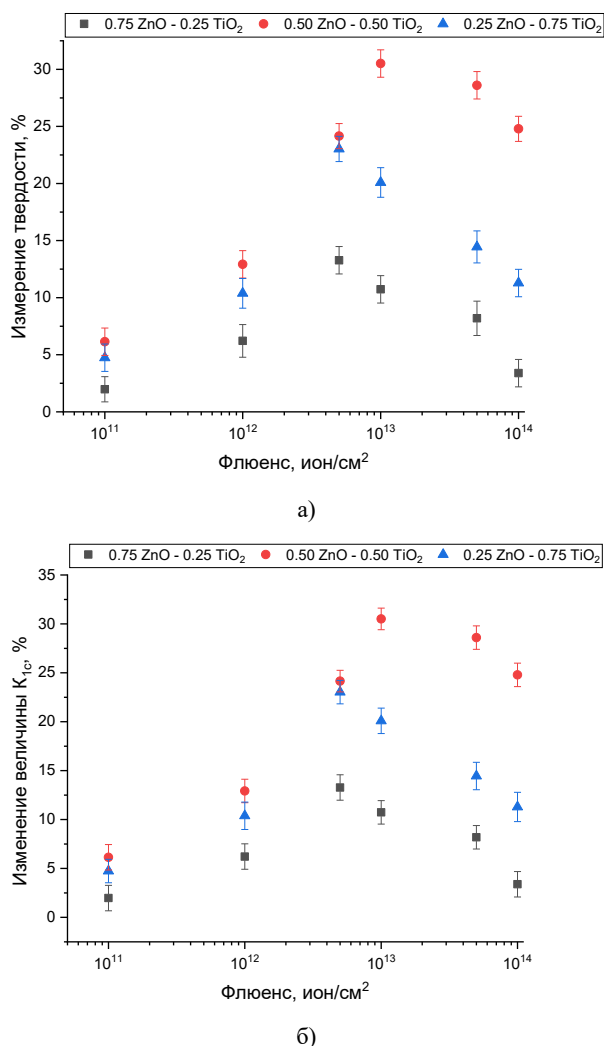


Рисунок 4. Результаты оценки изменения прочностных параметров, отражающих эффекты упрочнения керамик в результате ионной модификации: твердости (а) и коэффициента K_{1c} (б) в процентном соотношении относительно исходного значения

Для $0,50 \text{ ZnO} - 0,50 \text{ TiO}_2$ керамик максимально достигаемое значение повышение твердости и величины коэффициента K_{1c} составляет порядка 30–32%, что более чем в 3 раза превышает достигнутое значение упрочнения для $0,75 \text{ ZnO} - 0,25 \text{ TiO}_2$ керамик. При этом максимальное упрочнение наблюдается при более высоком флюенсе (10^{13} ион/см²), а дальнейший тренд снижения твердости и величины коэффициента K_{1c} при увеличении флюенса составляет не более 5% от максимально достигнутого значения упрочнения. В данном случае увеличение эффективности упрочнения связано с фазовым составом керамик, обусловленным доминированием ZnTiO_3 фазы, а также отсутствием в составе включений в виде ZnO , наличие которых для $0,75 \text{ ZnO} - 0,25 \text{ TiO}_2$ керамик приводит не только к более низкому эффекту упрочнения, но и интенсивному снижению эффекта при больших флюенсах облучения (выше 10^{13} ион/см²).

Для образцов $0,25 \text{ ZnO} - 0,75 \text{ TiO}_2$ керамик вероятное распределение двух фаз в составе ZnTiO_3 и TiO_2 приводит к более выраженному упрочнению в сравнении с образцами $0,75 \text{ ZnO} - 0,25 \text{ TiO}_2$ керамик, однако максимальное значение упрочнения составляет 23% при флюенсе облучения $5 \cdot 10^{12}$ ион/см². При увеличении флюенса облучения наблюдается снижение эффекта упрочнения, а при максимальном флюенсе облучения (10^{14} ион/см²) величина упрочнения составляет порядка 11–12%, что в два раза меньше максимально достигнутого значения при флюенсе $5 \cdot 10^{12}$ ион/см². Однако более чем в четыре раза выше наблюдаемого эффекта упрочнения при максимальном флюенсе облучения, установленного для образцов $0,75 \text{ ZnO} - 0,25 \text{ TiO}_2$ керамик. Подобные различия в трендах изменения упрочнения в зависимости от флюенса облучения напрямую свидетельствует о влиянии фазового состава керамик, а также роли примесных фаз в увеличении сопротивляемости к внешним воздействиям. Наличие в составе керамик включений ZnO фазы приводит к наименьшему эффекту упрочнению, за счет слабой стабильности данной фазы к процессам ионного воздействия, что приводит к дестабилизации кристаллической структуры, которое наиболее проявлено при высоких флюенсах облучения, когда плотность структурно-деформированных областей достаточно высока, а также наблюдается эффект перекрытия данных областей. В случае, когда в составе керамик доминирует ZnTiO_3 фаза, эффект упрочнения, достигаемый за счет ионной модификации – максимальный, что связано в первую очередь с высокой структурной стабильностью данной фазы к процессам дефектообразования при ионном облучении, а также сдерживанию эффектов трещинообразования за счет структурных особенностей и более плотной упаковке кристаллической структуры. Увеличение доли TiO_2 фазы в составе керамик приводит к менее выраженному эффекту упрочнения, однако в сравнении когда в составе керамик присутствуют включения в виде ZnO фазы, эффект упрочнения за счет ионной модификации более высок, что свидетельствует о том, что TiO_2 фаза обладает большей стабильностью, чем ZnO . Полученные результаты позволяют засвидетельствовать факт перспективности использования ионного облучения для повышения сопротивляемости к внешним механическим воздействиям за счет структурных особенностей и эффекта дислокационного упрочнения, вызванного взаимодействием ионов с кристаллической структурой. В данном случае снижение прочностных характеристик исследуемых керамик при достижении высоких флюенсов облучения, обусловлено накопительным эффектом, приводящим к наложению структурно-измененных областей, увеличение концентрации которых приводит к дестабилизации приповерхностного слоя и последующего его охрупчивания. Аналогичные эффекты наблюдаются и для других типов керамик, из

чего следует сделать вывод о том, что деградация прочностных характеристик имеет прямую зависимость от флюенса облучения и плотности концентрации дефектов в поврежденном слое.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты оценки возможностей ионной модификации керамик на основе титаната цинка, полученных методом механохимического твердофазного синтеза, а также установление роли вариации флюенса облучения на эффекты упрочнения и повышения сопротивляемости к внешним воздействиям, включая термошоковые воздействия и высокотемпературную деградацию.

Установлено, что вариация соотношения компонент ZnO и TiO_2 в составе керамик при термическом отжиге приводит к формированию двухфазных керамик с доминированием в составе кубической фазы ZnTiO_3 , а также примесными фазами в виде рутила (TiO_2) и гексагональной фазы оксида цинка.

Анализ изменения прочностных параметров исследуемых керамик в исходном состоянии показал, что доминирование в составе ZnTiO_3 фазы приводит к увеличению твердости более чем на 30% по сравнению с образцами в составе которых присутствуют включения в виде ZnO фазы. Определено, что оптимальным флюенсом облучения для направленной модификации $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамик является флюенс $5 \cdot 10^{12}$ ион/см², при котором достигается максимальное значение упрочнения, связанное с изменением структурных особенностей и эффекта дислокационного упрочнения за счет накопления плотности структурно-измененных областей в модифицированном слое. При этом наличие в составе керамик включений ZnO фазы приводит к наименьшей эффективности упрочнения, связанной с нестабильностью данной фазы к ионному облучению, что приводит к дестабилизации кристаллической структуры и снижению эффективности упрочнения, в особенности при высоких флюенсах облучения (выше 10^{13} ион/см²). Наблюдаемый эффект упрочнения обусловлен совокупностью факторов, связанных со структурными изменениями, вызванными ионной имплантацией, а также деформационными искажениями, плотность которых увеличивается по мере изменений флюенса облучения. При этом априорные эксперименты по облучению образцов более тяжелыми ионами не позволили достичь наблюдаемого эффекта, который возникает в случае облучения ионами O^+ .

Финансирование и благодарность

Данное исследование выполнено в рамках реализации целей и задач программно – целевого финансирования при поддержке Комитета науки МНВО РК BR28713281.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Min J. [et al.] The effect of carbon dioxide emissions on the building energy efficiency // *Fuel*. – 2022. – Vol. 326. – P. 124842.
2. Holechek J. L. [et al.] A global assessment: can renewable energy replace fossil fuels by 2050? // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14, No. 8. – P. 4792.
3. Singhal S. C. Solid oxide fuel cells for power generation // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*. – 2014. – Vol. 3, No. 2. – P. 179–194.
4. Talukdar A. [et al.] A review on solid oxide fuel cell technology: An efficient energy conversion system // *International Journal of Energy Research*. – 2024. – Vol. 2024, No. 1. – P. 6443247.
5. Spreafico C. Additive manufacturing of solid oxide fuel cells. A comprehensive review of patent literature // *Journal of Power Sources*. – 2025. – Vol. 625. – P. 235702.
6. Rehman J. [et al.] A review of proton-conducting electrolytes for efficient low-temperature solid oxide fuel cells: Progress, challenges, and perspectives // *Energy & Fuels*. – 2024. – Vol. 38, No. 23. – P. 22637–22665.
7. Brahma A., Skabelund B. B., Milcarek R. J. Performance of a solid oxide fuel cell fueled by the exhaust gases of a diesel engine operating fuel-rich // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. – 2024. – Vol. 71. – P. 103991.
8. Lyu Z. [et al.] Co-Generation of Electricity and Chemicals From Methane Using Direct Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cells // *Advanced Energy Materials*. – 2025. – Vol. 15, No. 10. – P. 2403869.
9. Nikiforakis I., Mamalis S., Assanis D. Understanding solid oxide fuel cell hybridization: a critical review // *Applied Energy*. – 2025. – Vol. 377. – P. 124277.
10. Yang Y. [et al.] Recent development in reversible solid oxide fuel cells: Theory, integration and prospective // *ChemElectroChem*. – 2024. – Vol. 11, No. 6. – P. e202300593.
11. Huang H. [et al.] Review and outlook on the utilization of low-concentration coalbed methane for power generation by solid oxide fuel cells // *Energy & Fuels*. – 2024. – Vol. 38, No. 3. – P. 1618–1632.
12. Li J. [et al.] Advancements in solid oxide fuel cell technology: bridging performance gaps for enhanced environmental sustainability // *Advanced Energy and Sustainability Research*. – 2024. – Vol. 5, No. 11. – P. 2400132.
13. Zhang Z. [et al.] Review of the application of metal-supported solid oxide fuel cell in the transportation field // *Automotive Innovation*. – 2025. – P. 1-29.
14. Sun L. [et al.] Recent progress of interface modification of layered oxide cathode material for sodium-ion batteries // *Electron*. – 2024. – Vol. 2, No. 2. – P. e31.
15. Chaudhary N., Sharma A. Materials modifications by radiation technology // *Handbook on Radiation Environment, Volume 1: Sources, Applications and Policies*. – Singapore: Springer Nature Singapore, 2024. – P. 265–294.
16. Gautam S., Ghanty T. K. Radiation processing as a sustainable and green technology to ensure food security, safety and promote international trade // *Atomic Energy in India: Achievements since Independence, Homi Bhabha National Institute, Mumbai*. – 2022. – P. 211–217.

17. Bueno P. R. [et al.] Role of oxygen at the grain boundary of metal oxide varistors: A potential barrier formation mechanism // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79, No. 1. – P. 48–50.
18. Tuller H. L., Bishop S. R. Point defects in oxides: tailoring materials through defect engineering // Annual Review of Materials Research. – 2011. – Vol. 41, No. 1. – P. 369–398.
19. Li N., Nastasi M., Misra A. Defect structures and hardening mechanisms in high dose helium ion implanted Cu and Cu/Nb multilayer thin films // International Journal of Plasticity. – 2012. – Vol. 32. – P. 1–16.
20. Hofmann F. [et al.] 3D lattice distortions and defect structures in ion-implanted nano-crystals // Scientific reports. – 2017. – Vol. 7, No. 1. – P. 45993.

ИОНДЫҚ МОДИФИКАЦИЯНЫҢ $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ КЕРАМИКАСЫНЫҢ БЕРІКТІК ҚАСИЕТТЕРІН АРТТЫРУҒА ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

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

¹ ҚР Атом энергиясы жөніндегі агенттігінің «Ядорлық физика институты» РМК
Астана филиалы, Астана, Қазақстан

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

* Байланыс үшін E-mail: kozlovksiy.a@inp.kz

Жұмыста титанаттар негізіндегі композиттік керамикалардың беткі қабаттарының иондық модификациясының сыртқы механикалық әсерлерге төзімділігінің өзгеруіне ықпалының бағалануының нәтижелері келтірілген. Композиттік керамикаларды модификациялаудың негізгі әдісі ретінде энергиясы шамамен 28 МэВ болатын O^+ иондарымен сәулелендіру әдісі таңдалды, сәулелену флюенстері 10^{11} – 10^{14} ион/см² аралығында алынды. Алынған мәліметтерге сәйкес, компоненттердің арақатынасының өзгеруі екі фазалы керамикалардың түзілуіне алып келеді, олардың негізгі фазасы ZnTiO_3 болып табылады, сонымен қатар бастапқы компоненттердің салмақтық үлестеріне байланысты ZnO мен TiO_2 қоспалары да байқалды. Фазалық құрамның өзгеруі ZnTiO_3 фазасының үлесінің артуымен байланысты екені және оның қаттылық пен жарылуға төзімділіктің өсуіне алып келетіні анықталды, бұл фазалық құрамның өзгеруі мен өлшемдік әсерлердің жиынтығымен түсіндіріледі. $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ керамикаларын иондық модификациялауға қатысты тәжірибелер барысында сәулеленудің 10^{11} – $5 \cdot 10^{12}$ ион/см² флюенстерінде иондардың кристалдық құрылымға әсерінен және онымен байланысты дислокациялық беріктендіру әсерлерінен туындайтын беткі қабаттың беріктену құбылысы байқалды. $5 \cdot 10^{12}$ ион/см²-ден жоғары флюенстерде керамикалардың беріктену дәрежесінің төмендеуі байқалды, ол құрылымдық ақаулардың тығыздығының артуымен, олардың агломерациясымен және кейіннен беткі қабаттың тұрақсыздануымен байланысты, бұл өз кезегінде сыртқы әсерлерге, соның ішінде жарықшақтануға алып келетін механикалық қысымға төзімділікті төмендетеді.

Түйін сөздер: титанаттар, иондық модификация, беріктендіру, радиация-индукцияланған модификация, термошоктық әсерге төзімділік.

STUDY OF THE INFLUENCE OF IONIC MODIFICATION ON ENHANCEMENT
OF THE STRENGTH PROPERTIES OF $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ CERAMICS

A. L. Kozlovskiy^{1,2*}, R. A. Mukhametzharova²

¹ Astana branch RSE “Institute of Nuclear Physics” of the Agency of the RK for Atomic Energy, Astana, Kazakhstan

² NJSC “L.N. Gumilyov Eurasian National University”, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: kozlovskiy.a@inp.kz

The paper presents the assessment results of the influence of ionic modification of the near-surface layers of composite ceramics based on titanates on changes in resistance to external mechanical influences. The method of irradiation with O^+ ions with an energy of about 28 MeV was chosen as the main method for modification of composite ceramics; irradiation fluences were selected in the range from 10^{11} to 10^{14} ion/cm². According to the data obtained, a change in the ratio of components during mixing leads to the formation of two-phase ceramics, in which the main phase is ZnTiO_3 , and impurities in the form of ZnO and TiO_2 are also present, depending on the weight contributions of the initial components. It was determined that the phase composition alteration associated with an increase in the ZnTiO_3 phase in the composition results in hardness and cracking resistance growth, which is due to a combination of changes in phase composition and size effects. During experiments related to the ion modification of the studied $x\text{ZnO} - (1-x)\text{TiO}_2$ ceramics, it was established that at irradiation fluences of 10^{11} – $5 \cdot 10^{12}$ ion/cm², the formation of a strengthening effect of the near-surface layer, caused by the effect of ions on the crystal structure, and the associated effects of dislocation strengthening, is observed. At fluences above $5 \cdot 10^{12}$ ion/cm², a decrease in the degree of strengthening of ceramics, associated with an increase in the density of structural defects, their agglomeration and subsequent destabilization of the near-surface layer, which reduces resistance to external influences, including mechanical pressure, leading to crack formation, is observed.

Keywords: titanates, ion modification, strengthening, radiation-induced modification, resistance to thermal shock.