

Received: 30.10.2023

Revised: 12.12.2023



Accepted: 29.12.2023


DOI: 10.17804/2410-9908.2023.6.090-097

PROSPECTS FOR IMPROVING THE MECHANICAL PROPERTIES OF AN ALUMINUM-ZIRCONIUM COMPOSITE BY ADDING ULTRAFINE Al_2O_3 POWDER SYNTHESIZED BY NITRATE COMBUSTION

V. I. Pudov^{a),*} and Yu. I. Komolikhov^{b)}

*M. N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
18 S. Kovalevskoy St., Ekaterinburg, 620108, Russia*

a)  <https://orcid.org/0000-0003-3143-7195>  pudov@imp.uran.ru;

b)  yikom@yandex.ru

*Corresponding author. E-mail: pudov@imp.uran.ru

Address for correspondence: ul. S. Kovalevskoy, 18, Ekaterinburg, 620108, Russia

Tel.: +7 (343) 378-3694

The paper presents the results of studying the mechanisms of sintering and properties of an Al_2O_3 - ZrO_2 composite doped with ultrafine Al_2O_3 powder (UFP) synthesized by burning nitrates. The material is sintered at temperatures ranging between 1450 and 1550 °C with the analysis of its physical and mechanical properties. It is shown that, as the sintering temperature and Al_2O_3 UFP concentration increase, linear shrinkage, microhardness, and strength naturally grow (the maximum values at 1550 °C are 27.8%, 19 GPa, and 357 MPa, respectively). The introduction of the Al_2O_3 UFP into the composite makes it possible to achieve an apparent density of 4.20 g/cm³ even at a sintering temperature of 1550 °C.

Keywords: ultrafine powders, zirconium dioxide, aluminum oxide, ceramics, apparent density, microhardness

Acknowledgment

The work was performed under a state assignment from the Russian Ministry of Science and Higher Education, theme Diagnostics, No. 122021000030-1.

References

1. Lukin, E.S., Makarov, N.A., Kozlov, A.I., Popova, N.A., Anufrieva, E.V., Vartanyan, M.A., Kozlov, I.A., Safina, M.N., Lemeshev, D.O., and Gorelik, E.I. Oxide ceramics of the new generation and areas of application. *Glass and Ceramics*, 2008, 65 (9–10), 348–352. DOI: 10.1007/s10717-009-9085-y.
2. Carter, C.B. and Norton, M.G. *Ceramic Materials. Science and Engineering*, Springer, New York, 2007, 716 p.
3. Abyzov, A.M. Aluminium oxide and alumina ceramics (review). Part 2. Foreign manufacturers of alumina ceramics. Technologies and research in the field of alumina ceramics. *Novye Ogneupory*, 2019, 2, 13–22. DOI: 10.17073/1683-4518-2019-2-13-22. (In Russian).
4. Boch, Ph. and Niepce, J.-C., eds. *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications*, ISTE Ltd, 2007, 573 p.
5. Zhang, B., Wang, C., Zhang, Y., Zhang, X., and Yang, J. A novel method for fabricating brick-mortar structured alumina-zirconia ceramics with high toughness. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, 43 (2), 727–732. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.013.

6. Xu, X., Liu, J., Hong, W., Du, H., and Hou, F. Low-temperature fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) nanocomposites through hot pressing of amorphous powders. *Ceramics International*, 2016, 42 (13), 15065–15071. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.168.
7. Zhuravlev, V.D., Vasilyev, V.G., Vladimirova, E.V., Shevchenko, V.G., Grigorov, I.G., Bamburov, V.G., Beketov, A.R., and Baranov, M.V. Glycine-nitrate combustion synthesis of finely dispersed alumina. *Glass Physics and Chemistry*, 2010, 36 (4), 506–512. DOI: 10.1134/S1087659610040164.
8. Komolikhov, Yu.I., Kashcheev, I.D., Khrustov, V.R., and Pudov, V.I. Stability of ceramics based on ZrO_2 doped with Y_2O_3 under hydrothermal action. *Refractories and Industrial Ceramics*, 2020, vol. 61 (4), 424–427. DOI: 10.1007/s11148-020-00497-x.
9. Zhuravlev, V.D., Bamburov, V.G., Beketov, A.R., Perelyaeva, L.A., Baklanova, I.V., Sivtsova, O.V., Vasilyev, V.G., Vladimirova, E.V., Shevchenko, V.G., and Grigorov, I.G. Solution combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using urea. *Ceramics International*, 2013, 39 (2), 1379–1384. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.078.

Подана в журнал: 30.10.2023



УДК 666.3:546.62-31


DOI: 10.17804/2410-9908.2023.6.090-097

ПЕРСПЕКТИВЫ УЛУЧШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМО-ЦИРКОНИЕВОГО КОМПОЗИТА ДОБАВКОЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА Al_2O_3 , СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ НИТРАТОВ

В. И. Пудов^{а)}, Ю. И. Комоликов^{б)}

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Софьи Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Россия*

^{а)}  <https://orcid.org/0000-0003-3143-7195>  pudov@imp.uran.ru;

^{б)}  yikom@yandex.ru

*Ответственный автор. Электронная почта: pudov@imp.uran.ru
Адрес для переписки: ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108, Россия
Тел.: +7 (343)378-36-94

Приведены результаты исследования закономерностей спекания и свойств композита на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2$ с добавкой ультрадисперсного порошка (УДП) Al_2O_3 , синтезированного методом сжигания нитратов. Спекание материала проводили в интервале температур 1450–1550 °С с анализом физико-механических свойств материала. Показано, что с повышением температуры спекания и концентрации УДП Al_2O_3 наблюдается закономерный рост линейной усадки, микротвердости и прочности (максимальные значения при 1550 °С – 27,8 %, 19 ГПа и 357 МПа соответственно). Введение УДП Al_2O_3 в состав композита позволяет уже при температуре спекания 1550 °С достичь кажущейся плотности 4,20 г/см³.

Ключевые слова: ультрадисперсные порошки, диоксид циркония, оксид алюминия, керамика, кажущаяся плотность, микротвердость

1. Введение

Композит на основе системы $Al_2O_3-ZrO_2$ в настоящее время является распространенным конструкционным и функциональным материалом, поскольку обладает хорошим сочетанием свойств: доступностью и относительно невысокой стоимостью, высокой прочностью, термостойкостью, износостойкостью и химической стойкостью [1–3]. Одним из основных технико-экономических факторов, ограничивающих широкое производство изделий из этой керамики, остается высокая температура обжига (1600–1700 °С), необходимая для достижения оптимальной плотности. Традиционно для снижения температуры спекания керамики используют два принципиально разных способа [1, 4]. Один способ – это активизация основного материала, а второй – введение модифицирующих добавок. Вводимые добавки классифицируют по числу компонентов (одно- и многокомпонентные), по механизму спекания (твердофазное или через расплав) и т. д. [4]. В последнее время в качестве добавок для снижения температуры спекания стали использовать высокодисперсные порошки основного материала или других оксидных систем [5]. В этом случае у получаемого материала увеличиваются прочность, плотность и, соответственно, уменьшается пористость. Для снижения температуры спекания композитов на основе корундовой керамики и для сохранения однородного химического состава используют ультрадисперсные порошки (УДП) Al_2O_3 , причем УДП могут применяться как в качестве добавки, так и в качестве основного сырья [4, 6]. Из большого разнообразия способов получения УДП наиболее хорошо изученным является

метод получения чистых и сверхчистых УДП α - Al_2O_3 прокалкой гидроксидов, синтезированных путем осаждения из растворов солей [5]. Однако очевидные недостатки этого метода – трудоемкость, большие объемы используемых растворителей – вынуждают искать более технологичные способы синтеза порошков. Одним из альтернативных методов получения УДП для керамики является метод сжигания нитратов. Он заключается в термическом иницировании реакции в смеси нитратов металлов (окислитель) с «топливом» (мочевина, триэтаноламин, глицин и пр.), в результате чего смесь воспламеняется, образуя твердую пену, состоящую из наноразмерных частиц [7]. Преимущество этого метода состоит в отсутствии ряда традиционных стадий (фильтрование осадков, отмывка, осушка и пр.), что значительно упрощает технологический процесс и снижает вероятность загрязнения порошка за счет сокращения числа технологических стадий и снижения объемов используемых растворителей. Для синтеза добавки УДП Al_2O_3 выбрали метод сжигания нитратов, так как он дает возможность получать порошки с узким диапазоном размеров, управлять их морфологией и фазовым составом.

Цель данной работы – определение влияния условий синтеза и концентрации добавки УДП Al_2O_3 на свойства композитной керамики на основе системы Al_2O_3 – ZrO_2 .

2. Экспериментальная часть

В качестве основного компонента при получении корундового композита использовали смесь порошков состава 80 вес. % Al_2O_3 + 15 вес. % ZrO_2 , стабилизированного 3,5 мол. % Y_2O_3 (3.5YSZ). Процесс синтеза и последовательность получения порошков описаны в работе [8]. УДП Al_2O_3 , были получены в реакциях горения нитрата алюминия с глицином с последующим отжигом при 900–1100 °С в течение 10 ч. Удельную поверхность отожженных порошков измеряли методом БЭТ (сорбция–десорбция азота) на приборе TriStar 3000 V6.03A. Для синтеза использовали $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ реактивной квалификации.

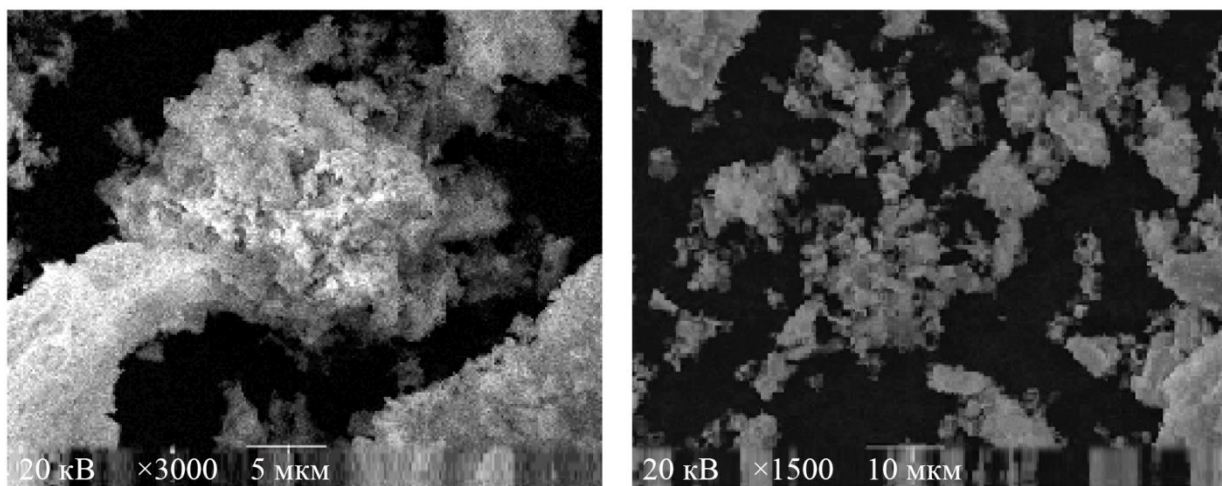


Рис. 1. Морфология порошка оксида алюминия, полученного сжиганием $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ с глицином, после отжига при 900 °С

На рис. 1 показана характерная морфология порошка, получаемого методом сжигания нитратов, которая в основном представлена легко разрушаемыми агрегатами размером 10–20 мкм. Технология получения таких порошков описана в работе [9]. Свойства полученных порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства УДП порошков

Вид компонента	УДП Al ₂ O ₃		
	900	1000	1100
Температура отжига, °С	900	1000	1100
Площадь удельной поверхности, м ² /г	170	92	44
Размер агрегатов, мкм	2–5	3–10	1–5
Содержание α-Al ₂ O ₃ , масс. %	15	35	100

После синтеза порошки основного компонента Al₂O₃–ZrO₂ и спекающей добавки смешивали и измельчали в шаровой мельнице с шарами и барабаном из корунда в течение 20 часов при соотношении материал : вода : шары = 1 : 1 : 3. Композитные смеси содержали от 5 до 15 масс. % УДП Al₂O₃ добавок, прошедших отжиг при разных температурах (табл. 2). Заготовки образцов для исследования в виде пластин 50×50 мм толщиной 9 мм формовали методом шликерного литья в гипсовые формы. После извлечения из формы их сушили и подвергали предварительному обжигу при температуре 1100 °С для достижения минимальной механической прочности. Для физико-механических исследований из этих заготовок вырезали образцы длиной 35 мм и сечением 4×4 мм (рис. 2). Полученные образцы спекали в лабораторной электропечи при температурах 1450, 1500 и 1550 °С в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 °С в минуту и выдержкой при максимальной температуре в течение четырех часов. На полученных спеченных образцах определяли:

- микротвердость на установке Nanotest 600 с использованием алмазной пирамидки Виккерса;
- плотность методом гидростатического взвешивания в спирте на весах Shimadzu AUW-220 D, оснащенных для этих целей специальной приставкой;
- предел прочности на изгиб на установке Instron-1185.

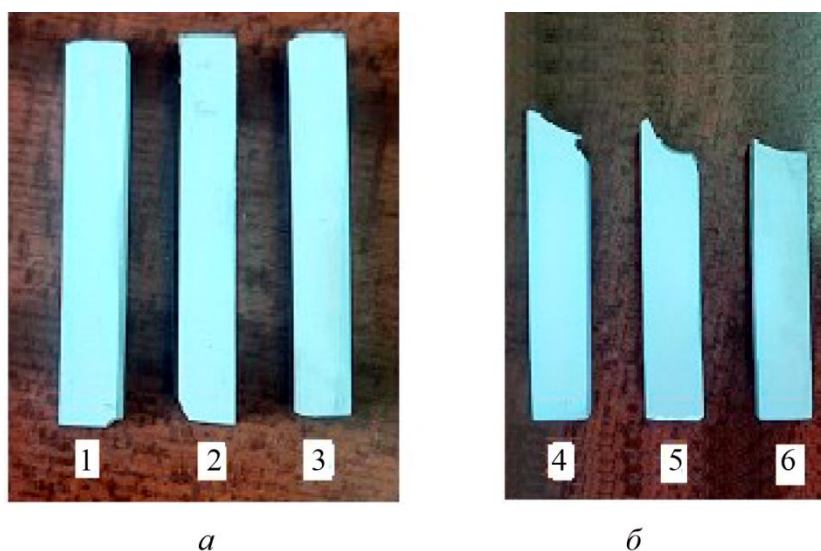


Рис. 2. Стержневые керамические образцы для механических испытаний (а); образцы после механических испытаний (б): 1 – 1450 °С, 2 – 1500 °С, 3 – 1550 °С

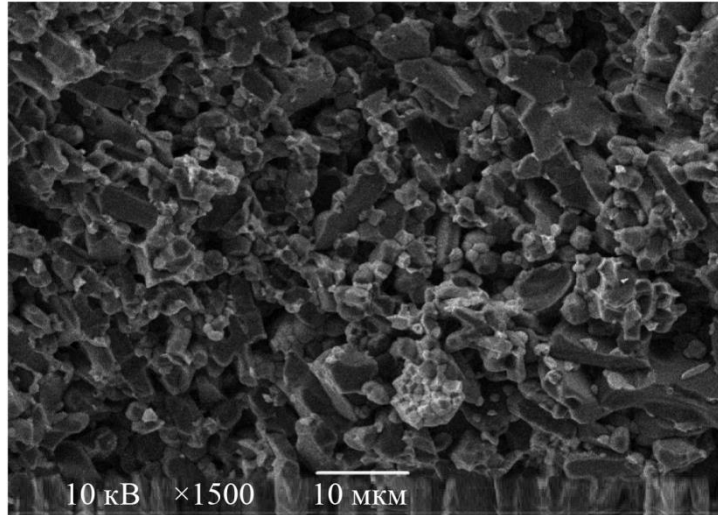


Рис. 3. Микроструктура поверхности излома образца с содержанием 15 % УДП

3. Результаты и их обсуждение

Результаты определения показателей плотности и усадки рассматриваемых образцов, обожженных при различных температурах, в том числе с разным содержанием УДП, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Плотность и усадка образцов, спеченных при разных температурах

Свойства при температуре спекания образцов, °С		Температура отжига, °С								
		900			1000			1100		
		Массовая доля добавки УДП Al ₂ O ₃ , %								
		5	10	15	5	10	15	5	10	15
1450	Плотность кажущаяся, г/см ³	3,22	3,30	3,67	3,26	3,39	3,77	3,16	3,22	3,57
	Усадка, %	5,2	7,8	9,3	5,6	7,8	9,6	4,9	5,9	8,8
1500	Плотность кажущаяся, г/см ³	3,48	3,72	3,95	3,54	3,77	3,94	3,35	3,62	3,68
	Усадка, %	14,4	16,3	17,9	14,1	15,2	18,8	13,9	15,1	16,0
1550	Плотность кажущаяся, г/см ³	3,83	3,98	4,19	3,86	3,97	4,20	3,75	3,91	4,03
	Усадка, %	19,9	21,3	26,8	18,2	23,1	25,5	17,6	20,2	22,3

Из приведенных данных следует, что плотность исследуемых образцов линейно изменяется в пределах от 3,2 до 4,2 г/см³. Она существенно зависит от вида и количества вводимого УДП

Al₂O₃ и от температуры спекания. Активизирующее влияние данной добавки на уплотнение материала объясняется увеличением площади межчастичных контактов, которая возрастает с добавлением УДП Al₂O₃. Механизм активизации спекания обусловлен повышенной поверхностной активностью УДП Al₂O₃, которая определяется дефектностью кристаллического строения, размером и формой частиц. После спекания при 1550 °С максимальное значение плотности композита Al₂O₃–ZrO₂ составляет 4,2 г/см³ при наличии 10 % УДП Al₂O₃, отожженного при 1000 °С. Имеется незначительное падение плотности с увеличением содержания УДП Al₂O₃, отожженного при 900 °С, в образцах, спеченных при 1550 °С. Это падение можно объяснить тем, что УДП Al₂O₃, полученный при 900 °С, представлен гамма-фазой оксида алюминия. С увеличением количества добавки возрастает разрыхляющий эффект перехода γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃, происходящего в образцах при спекании. Усадка образцов с увеличением содержания УДП Al₂O₃ и температуры возрастает. Заметная усадка появляется уже при температуре спекания 1450 °С и достигает 9,6 %. Наблюдается почти линейная зависимость усадки от содержания УДП Al₂O₃, при этом угол наклона линии возрастает с увеличением температуры спекания. В смесях с концентрацией 15 % УДП Al₂O₃, отожженного при 900 °С, наблюдается наибольшая усадка, достигающая 26,8 % при температуре спекания 1550 °С.

Таблица 3

Свойства образцов после спекания при $T \approx 1550$ °С

Свойства	Температура отжига добавки Al ₂ O ₃ , °С								
	900			1000			1100		
Массовая доля добавки, %	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Микротвердость по Виккерсу, ГПа	14,8	15,2	17,6	14,1	16,2	19,0	14,5	14,3	16,9
Предел прочности при изгибе, МПа	180	230	295	210	265	357	174	255	285

В табл. 3 приведены зависимости микротвердости и предела прочности образцов, спеченных при температуре 1550 °С, от концентрации УДП α -Al₂O₃. Можно отметить, что микротвердость и предел прочности увеличиваются с концентрацией УДП. Максимальные значения микротвердости 19 ГПа и прочности 357 МПа достигаются при содержании УДП 15 % и температуре спекания 1550 °С.

4. Заключение

Представленные в статье результаты исследования закономерностей спекания и формирования свойств композита на основе системы Al₂O₃–ZrO₂ с добавкой ультрадисперсного порошка (УДП) Al₂O₃, синтезированного методом сжигания нитратов, показывают, что добавка УДП Al₂O₃ до 15 масс. % в композитный порошок состава Al₂O₃–ZrO₂ активизирует спекание композитной керамики: повышается ее плотность, микротвердость и прочность.

Применение добавки к Al₂O₃ способствует формированию однородной, устойчивой, высокодисперсной кристаллической структуры, а также активизации процессов твердофазного спекания. В результате снижается температура спекания, и возрастают прочностные характеристики до 20 % в сравнении с материалами, полученными по традиционной технологии при более высоких температурах.

Данные результаты свидетельствуют, что добавка УДП Al₂O₃, полученного методом сжигания нитратов, позволяет изготавливать керамику с высокими прочностными характеристиками при температуре спекания 1550 °С.

Эффективность добавки существенным образом зависит от процентного содержания УДП Al₂O₃.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема «Диагностика», № 122021000030-1).

Литература

1. Oxide ceramics of the new generation and areas of application / E. S. Lukin, N. A. Makarov, A. I. Kozlov, N. A. Popova, E. V. Anufrieva, M. A. Vartanyan, I. A. Kozlov, M. N. Safina, D. O. Lemeshev, E. I. Gorelik // *Glass and Ceramics*. – 2008. – Vol. 65 (9–10). – P. 348–352. – DOI: 10.1007/s10717-009-9085-y.
2. Carter C. B., Norton M. G. *Ceramic materials: science and engineering*. – New York : Springer, 2007. – 716 p.
3. Абызов А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (обзор). Ч. 2. Зарубежные производители алюмооксидной керамики. Технологии и исследования в области алюмооксидной керамики. // *Новые огнеупоры*. – Т. 2. – С. 13–22. – DOI: 10.17073/1683-4518-2019-2-13-22.
4. *Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications* / ed. by Ph. Boch, J.-C. Niepce. – ISTE, 2007. – 573 p.
5. A novel method for fabricating brick-mortar structured alumina-zirconia ceramics with high toughness / B. Zhang, C. Wang, Y. Zhang, X. Zhang, J. Yang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2023. – Vol. 43 (2). – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.10.013.
6. Low-temperature fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (Y_2O_3) nanocomposites through hot pressing of amorphous powders / X. Xu, J. Liu, W. Hong, H. Du, F. Hou // *Ceramics International*. – 2016. – Vol. 42 (13). – P. 15065–15071. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.06.168.
7. Glycine-nitrate combustion synthesis of finely dispersed alumina / V. D. Zhuravlev, V. G. Vasilyev, E. V. Vladimirova, V. G. Shevchenko, I. G. Grigorov, V. G. Bamburov, A. R. Beketov, M. V. Baranov // *Glass Physics and Chemistry*. – 2010. – Vol. 36 (4). – P. 506–512. – DOI: 10.1134/S1087659610040164.
8. Stability of ceramics based on ZrO_2 doped with Y_2O_3 under hydrothermal action / Yu. I. Komolikhov, I. D. Kashcheev, V. R. Khrustov, V. I. Pudov // *Refractories and Industrial Ceramics*. – 2020. – Vol. 61 (4). – P. 424–427. – DOI: 10.1007/s11148-020-00497-x.
9. Solution combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ using urea / V. D. Zhuravlev, V. G. Bamburov, A. R. Beketov, L. A. Perelyaeva, I. V. Baklanova, O. V. Sivtsova, E. V. Vasilyev, V. G. Vladimirova, V. G. Shevchenko, I. G. Grigorov // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39 (2). – P. 1379–1384. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.07.078.