

FRI-LCR-1-CT(R)-02

INVESTIGATION AND CHARACTERIZATION OF CORUNDUM CERAMICS WITH ADDED NANOSTRUCTURES

Assoc. prof. Adriana Georgieva, PhD

Eng. Margarita Georgieva, PhD student

Ch. Assistant Prof. Krasi Panayotova, PhD

Department of Chemical Technology,

Burgas State University “Prof. Dr. Assen Zlatarov”, Bulgaria

E-mail: adriana_georgieva79@yahoo.com

E-mail: margaritageorgieva727@gmail.com

E-mail: krasi2502@gmail.com

Ch. Assistant Prof. Miroslava Valchanova, PhD

Department of Preclinical and Therapeutic disciplines,

Burgas State University “Prof. Dr. Assen Zlatarov”, Bulgaria

E-mail: m.a.valchanova@abv.bg

Abstract: The study and characterization of corundum ceramics with added nanostructures is a current scientific task aimed at revealing the relationship between composition, structure and properties, as well as its potential application in modern high-tech fields. The aim of the present work is the study and characterization of corundum ceramics with added nanostructures. By means of the methods of FT-IR, X-ray diffraction and SEM, corundum ceramics synthesized by the solid-state sintering method at relatively low temperatures for corundum materials of 1300°C, 1450°C and 1500°C, through specially introduced additives of: 3 wt. % TiO₂, graphene nanostructures - 2 wt. % GnP or 20 wt. % G3 and nanosized Al₂O₃, have been studied and characterized. The results of the conducted study indicate that the introduction of certain additives by type and quantity affects the sintering temperature and recrystallization processes. The most important physicomechanical indicators of the synthesized corundum samples with included additives were also determined, such as: water absorption, apparent density and apparent porosity.

Keywords: Corundum ceramics, Porous ceramic samples, Nanostructured additives, Physicomechanical characteristics

ВЪВЕДЕНИЕ

Керамичните материали представляват една от най-динамично развиващите се групи инженерни материали благодарение на уникалните си физико-химични свойства - висока твърдост, термична и химична устойчивост, както и стабилност при екстремни условия. Сред този клас материали, корундовата (Al₂O₃) керамика заема особено важно място поради комбинацията от механична здравина, устойчивост на износване и достъпност на суровинната база (Galusek, D., & Galusková, D., 2015), (Wu, J., Zheng, H., Tang, M., Yu, Z., & Pan, Z., 2023).

През последните години нараства интересът към разработването на порести керамични образци, които съчетават предимствата на традиционната керамика с допълнителни функционални свойства, произтичащи от наличието на контролирана порьозност. Порестата структура придава на материала ниска плътност, повишена топлоизолационна способност, добра пропускливост и увеличена специфична повърхност, което отваря възможности за широк спектър приложения - от катализаторни носители и филтрационни системи до биомедицински импланти и енергийно-ефективни технологии (Liu, J., Song, C., Liu, W., Han, Y., & Wang, Y., 2018), (Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS). Допълнителен импулс за развитието на този клас материали дава включването на наноструктурни добавки. Те оказват влияние върху процесите на синтероване, микроструктурата и механичните свойства, като позволяват целенасочено модифициране на функционалните характеристики. Наночастиците могат да подобрят здравината и устойчивостта, да оптимизират порьозността и да разширят областите на приложение на порестата корундова керамика (Khandan, A., Abdellahi, M., & Ozada, N., 2017).

В този контекст изследването и охарактеризирането на корундова керамика с добавени наноструктури представлява актуална научна задача, насочена към разкриване на връзката между състав, структура и свойства, както и към потенциалното ѝ приложение в съвременни високотехнологични области (Li, H., Chen, Z., & Zhang, X., 2025).

Във връзка с горе изложеното, целта на настоящата работа е изследване и охарактеризиране на корундова керамика с добавени наноструктури.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Плътността, порьозността и микроструктурата на керамиката са тясно свързани с метода на получаване (Moulson, A.J. & Herbert, J.M., 2003). Чистотата на изходните реактиви, степента на смесване, температурата на калциниране и синтероване и тяхната продължителност, размерът на зърната, концентрацията на дефекти, порите, формата на зърната и др., в голяма степен влияят върху физичните свойства на синтезираните материали (Saravanan, R. & Phil, M., 2018).

Традиционно, изпичането на корундова керамика става при сравнително високи температури. Както дифузионният механизъм, така и рекристализационният процес, зависят от температурата и продължителността на изпичане, дисперсността на корунда, активността или кристалохимичното състояние на материала, началната плътност на суровото изделие, използване на органични пластификатори при получаване на формовъчните маси, наличието на онечистващи или специално въведени добавки и газовата среда при изпичането (Герасимов, Е. и колектив, 2003).

Състав	- Изходни суровини, [мас.%] - Температура на изпичане на образците, [°C]
A1	Al_2O_3 - 77.0 мас.%, G3 - 20.0 мас.%, TiO_2 - 3.0 мас.% 1450°C
A2	Al_2O_3 - 77.0 мас.%, GnP - 20.0 мас.%, TiO_2 - 3.0 мас.% 1450°C
C0	Al_2O_3 - 95.0 мас.%, GnP - 2.0 мас.%, TiO_2 - 3.0 мас.% 1500°C
G1	Al_2O_3 - 91.0 мас.%, нано Al_2O_3 - 4.0 мас.%, GnP - 2.0 мас.%, TiO_2 - 3.0 мас.% 1300°C

Фиг. 1 Състави на шихти за синтез на корундова керамика с добавени наноструктури

Фино зърнестата, пореста корундова керамика е получена по метода на твърдофазно спичане. Детайлно описание на вида, дисперсността и количествата на изходните суровини, както и основните стъпки за реализиране на твърдофазния синтез при съответните температури, са описани в (Georgieva, A., Yovkova, F., Georgieva, M. & Markovska, I., 2023), (Georgieva, Yovkova, F., Panayotova, K. & Georgieva, M., 2023). На Фиг.1 са представени съставите на шихтите за синтез на корундовите образци - A1, A2, C0, G1.

За охарактеризиране на синтезираната корундовата керамика с добавени наноструктури, са използвани основно методите на Рентгеноструктурния анализ, Инфрачервената спектроскопия и Сканиращата електронна микроскопия.

Инфрачервена спектроскопия. FT-IR - изследванията са извършени на инфрачервен спектрофотометър Tensor 27 Fourier FT-IR (Bruker, Германия) в интервала 400 - 4000 cm^{-1} с разделителна способност 1 cm^{-1} . Измерванията са извършени при стайна температура. Пробата (0,3 mg) е таблетирена с KBr (100 mg) при налягане от 2 - 4 atm.

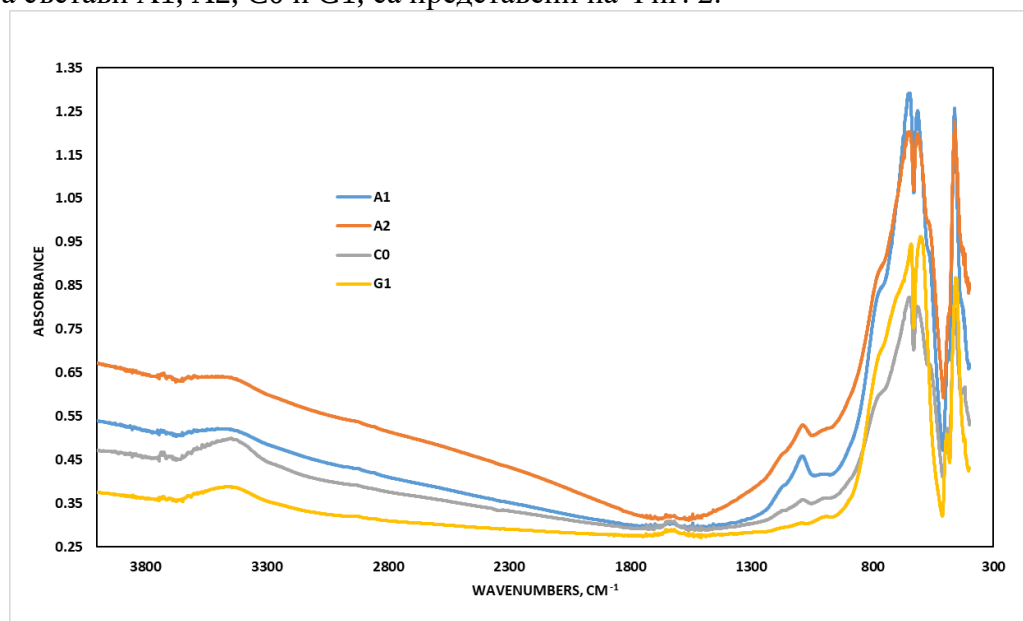
Рентгеноструктурен анализ. XRD анализа и измерването на рентгеновата прахова дифракционна картина са реализирани с помощта на автоматизирана рентгенова дифракционна

система с компютърно управление D500 Siemens (Германия) при следния режим: 40 kV, 30 mA, монохроматично медно лъчение.

Сканираща електронна микроскопия. СЕМ анализът на синтезираните керамични материали с изходен състав G1 и C0 е извършен на сканиращ електронен микроскоп Tabletop SEM HIROX SH-4000M, 30x - 60000x, SE&BSE детектор, напрежение 5 kV - 30 kV, резолюция 15 nm. Пробите за анализ, предварително са опроводени със злато. СЕМ анализа на синтерованата керамика със състав A1 и A2 е проведен на сканиращ електронен микроскоп JEOL - JSM 6390 с EDS анализатор INCA на Oxford instruments, при ускоряващо напрежение 20 kV. Предварително пробите отново са опроводени със злато на апарат JEOL JSF - 1200 за 40 секунди.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

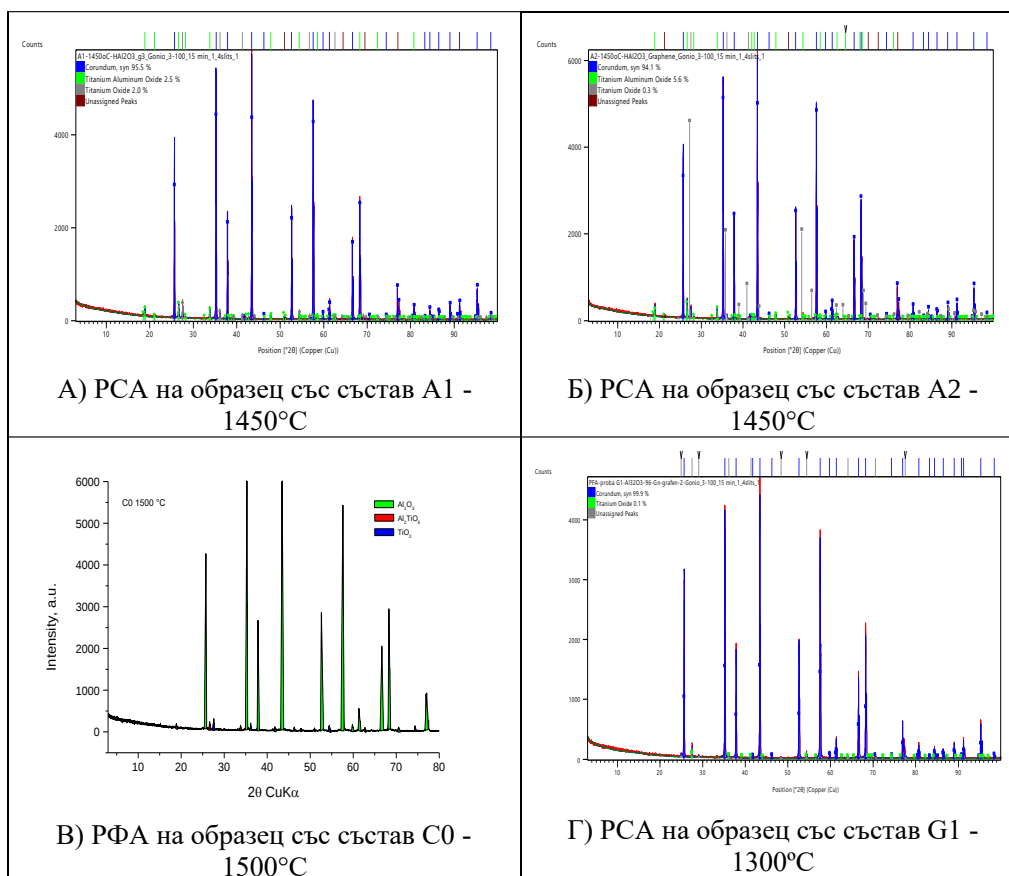
Спечените керамични образци са изследвани посредством инфрачервена спектроскопия. Установени са основните функционални групи в състава на корундовите образци. Резултатите от ИЧЕ анализа за състави A1, A2, C0 и G1, са представени на Фиг. 2.



Фиг. 2 FT-IR спектри на синтезирани при 1300°C, 1450°C и 1500°C корундови образци

Ивиците на поглъщане, които се наблюдават при $\sim 3448,42 \text{ cm}^{-1}$ можем да ги припишем на C-H връзката. Трептенията от $\sim 1631,49 \text{ cm}^{-1}$ до $\sim 1651,37 \text{ cm}^{-1}$, могат да се отнесат за C=C връзката, което означава, че след изпичането при максималните температури, една част от въглеродните структури се запазват и остават в корундовата керамика, а друга изгарят, вследствие на което могат да придадат известна порестост на получената керамика. Пиковите, които се регистрират в интервала $\sim 1070,71 \text{ cm}^{-1} \div \sim 1089,22 \text{ cm}^{-1}$ са характерни за трептенията на C-O връзката. Резултатите от ИЧ анализа свидетелстват за големи пикове в честотната област от $\sim 500 \text{ cm}^{-1}$ до $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$. Те са характерни за трептенията на връзките Al-O в Al_2O_3 . Повечето от пиковите, които са регистрирани при спечените корундови образци ги отнасяме към трептенията на връзките Al-O във високотемпературната α -модификация на Al_2O_3 (корунд). Абсорбцията в интервала от $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$ до $\sim 460,08 \text{ cm}^{-1}$ е характерна за трептенията на връзката Ti-O. Присъствието на тези фази се доказва и от PCA.

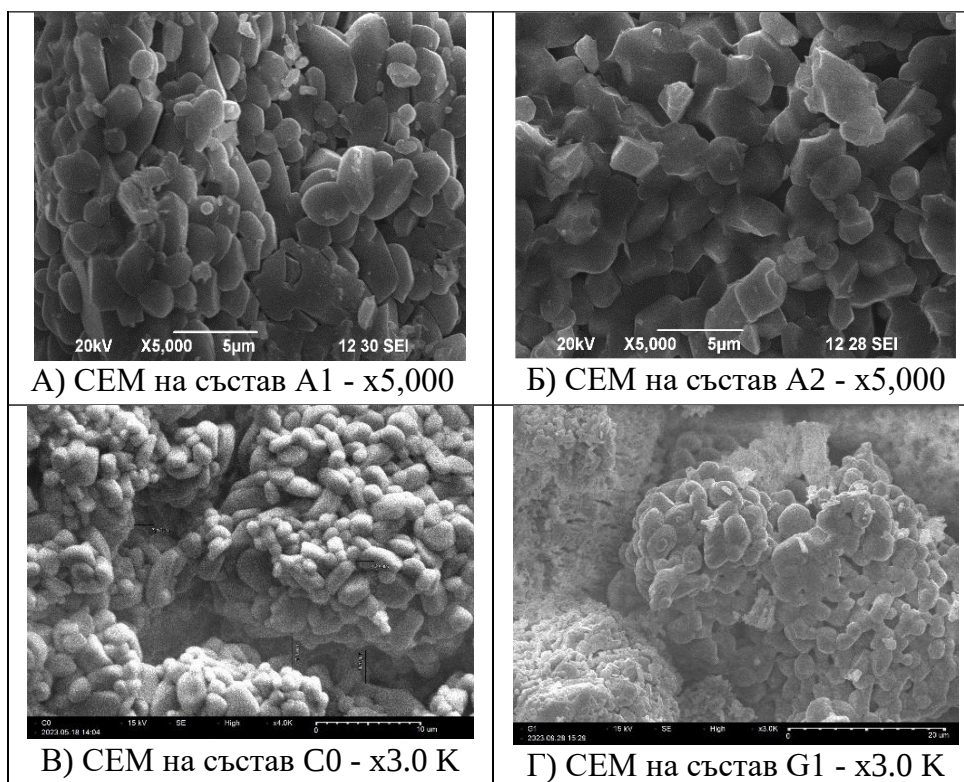
Чрез PCA е доказано, че кристални фази в синтезираната керамика са три на брой: Al_2O_3 , Al_2TiO_5 и TiO_2 (Фиг. 3), като основната фаза е корунд.



Фиг. 3 Рентгенови дифракционни картини на прахови проби от корундова керамика с добавени наноструктури

Въвеждането на определени по вид и количество добавки може да повлияе върху температурата на спичане и рекристализацията. От добавките, силно понижаващи температурата на спичане, най-силно се изразява въздействието, когато се използва TiO_2 . В конкретния случай понижената температура на синтез на керамиката основно се дължи на въведената в изходната шихта добавка от TiO_2 (3 mass%) и високата дисперсност на изходните суровини. Влиянието на добавения TiO_2 се обяснява с образуването на твърд разтвор с корунда, така спомага за дефектиране на решетката му, понижава чувствително температурата на спичане, респективно допринася за полесното спичане на керамиката при по-ниска температура. Най-вероятно, добавките от TiO_2 и графенови наноструктури към пробите, спомагат и инициират ускоряване на процесите на рекристализация в керамиката. От друга страна с повишаване фиността на корундовите зърна, се увеличава тяхната сумарна повърхностна енергия и контактна площ на допир, нараства дефектната структура и се благоприятстват условията на твърдофазовото спичане. Най-чувствително влиянието на дисперсността на корундовия материал се усеща при образци със състав G1, синтезирани при 1300°C, в които е въведен и наноразмерен Al_2O_3 .

СЕМ анализа на получените керамични образци свидетелства за финозърнеста и финопореста микроструктура с размер на корундовите зърна от 0,2 до 2 μm (Фиг. 4). Електронोगрами на керамиката с добавени 2% графенови нанопластинки GnP, показват, че повърхността на последните е по-хомогенна и финозърнеста. Структурата им е по-еднородна в сравнение със съставите, включващи 20 % графен G3. Също така порестостта им е по-фина и по-равномерно разпределена в целия обем.



Фиг. 4 Микрофотографии от CEM на керамични образци на основа корунд

На част от синтезираните корундови образци с включени добавки са определени по-важните физикомеханични показатели, като: водопогълщаемост (ВП, %), привидна плътност ($\rho_{пр}$, g/cm³) и привидна порестост ($\Pi_{пр}$, %). За образци със състави A1 и C0, резултатите от хидростатичното претегляне на водонаситените образци са представени в Табл. 1. Плътността на образци със състав G1 е определена по пикнометричния метод. Изчислената плътност на корундовата керамика, спечена при 1300°C е $\rho = 3,798$ g/cm³.

Таблица 1 Физикомеханични показатели на керамични образци при 1400°C и 1500°C

Състав	ВП, %	$\rho_{пр}$, g/cm ³	$\Pi_{пр}$, %
A1	15.52	2.91	45.16
C0	8.43	3.26	27.48

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Посредством методите на ИЧС, РСА и CEM е изследвана и охарактеризирана корундова керамика, синтезирана по метода на твърдофазно спичане при относително ниски за корундовите материали температури от 1300°C, 1450°C и 1500°C, чрез специално въведени добавки от: 3 мас. % TiO₂, графенови наноструктури - 2 мас.% GnP или 20 мас.% G3 и наноразмерен Al₂O₃. Чрез РСА е доказано, че основните кристални фази в синтезираната керамика, със състави A1, A2, C0 и G1 са: Al₂O₃, Al₂TiO₅ и TiO₂, като основната фаза е корунд. С помощта на ИЧС са установени основните функционални групи в състава на синтезираните керамични образци, а морфологията и строежа им са изследвани посредством CEM. Резултатите от проведеното изследване сочат, че въвеждането на определени по вид и количество добавки влияе върху температурата на спичане и рекристализационните процеси. Добавеният при всички образци TiO₂ образува твърд разтвор с корунда, спомага за дефектиране на решетката му и допринася за по-лесното спичане на керамиката при по-ниска температура. С помощта на CEM е доказано, че въведените нано-добавки инициират получаването на финозърнеста и пореста структура с размер на корундовите зърна от 0,2 до 2 µm.

На синтезираните корундови образци с включени добавки са определени и по-важните физикомеханични показатели, като: водопоглъщаемост (ВП, %), привидна плътност ($\rho_{пр}$, g/cm³) и привидна порестост ($\Pi_{пр}$, %). Установено е, че с въвеждането на графенови наноструктури в изходните състави в минимално количество - 2 мас.% и последващото изпичане при максимална температура, керамичните образци се характеризират със задоволителна плътност - 3,26 g/cm³, известна водопоглъщаемост - 8,43 % и значителна привидна порестост - 27,48 %. Плътността на образци със състав G1 е определена посредством пикнометричен метод. Получената стойност $\rho = 3,798$ g/cm³ е съпоставима с теоретичната за корундовата керамика. Най-вероятно този резултат се дължи на въведения в изходните шихти наноразмерен Al₂O₃, който допълнително повишава дисперсността на корундовия материал.

Благодарности: Авторите изказват своята благодарност към Научноизследователския институт при Бургаски държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“ (Договор №НИХ-498/2024) за оказаната финансова подкрепа при реализирането на настоящото изследване.

REFERENCES

- Galusek, D., & Galusková, D. (2015). Alumina matrix composites with non-oxide nanoparticle addition and enhanced functionalities. *Nanomaterials*, 5 (1), 115-143.
- Wu, J., Zheng, H., Tang, M., Yu, Z., & Pan, Z. (2023). SiC nanoparticles strengthened alumina ceramics prepared by extrusion printing. *Materials*, 16 (6), 2483.
- Liu, J., Song, C., Liu, W., Han, Y., & Wang, Y. (2018). Optimal design on the mechanical and thermal properties of porous alumina ceramics based on fractal dimension analysis. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15 (6), 1333-1342.
- Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems IKTS. Mesoporous corundum ceramics. https://www.ikts.fraunhofer.de/en/departments/structural_ceramics/nonoxide_ceramics/materials
- Khandan, A., Abdellahi, M., & Ozada, N. (2017). An investigation on microstructural and mechanical properties of porous zirconia-alumina nanocomposite prepared by solid state sintering method. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 64 (4), 379-384.
- Li, H., Chen, Z., & Zhang, X. (2025). Properties and advanced applications of porous ceramic composites. *Open Ceramics*, 15, 100365.
- Moulson, A.J. & Herbert, J.M. (2003). *Electroceramics: materials, properties and applications*, 2nd edition, Wiley, New York.
- Saravanan, R. & Phil, M. (2018). *Titanate Based Ceramic Dielectric Materials*, Published by Materials Research Forum LLC, Millersville, PA 17551, USA.
- Gerasimov, E., et al., 2003. *Technology of ceramic wares and materials*. Sofia: Sarasvati Publishing House (**Оригинално заглавие:** Герасимов, Е., и колектив, 2003. *Технология на керамичните изделия и материали*. София: ИК „Сарасвати“.)
- Georgieva, Yovkova, F., Panayotova, K. & Georgieva, M. (2023). Studying the effect of nano-additives in the lowtemperature synthesis of corundum ceramics, *Proceedings of University of Ruse*, volume 62, book 10.1., Chemical technologies, 123-128.
- Georgieva, A., Yovkova, F., Georgieva, M. & Markovska, I. (2023). Low-temperature synthesis of fine-porous corundum based on incorporated graphene nanostructures, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 59 (6), 1415-1420.