

УДК 666.762.11.539.4

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ

Матренин Сергей Вениаминович<sup>1</sup>,  
vm-s@mail.ru

Мостовщиков Андрей Владимирович<sup>1,2</sup>,  
avmost@tpu.ru

Мировой Юрий Александрович<sup>1</sup>,  
y.a.mirovoy@gmail.com

Чудинова Александра Олеговна<sup>1</sup>,  
chudinova.1509@mail.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

<sup>2</sup> Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

**Актуальность.** Развитие геологии XXI в. невозможно без решения фундаментальных проблем современного материаловедения, обусловленных задачами создания новых материалов функционального назначения. Несмотря на многообразие методов синтеза оксинитридов алюминия и циркония и консолидирования керамики на их основе, разрабатываемых в настоящее время, научный и практический интерес представляет твердофазный синтез в процессе компактирования соответствующих смесей в инертной атмосфере. При этом порошки могут быть спрессованы в компакты как до спекания, так и в его процессе. Во втором случае могут применяться различные варианты горячего прессования и искрового плазменного спекания. Для тугоплавких ионно-ковалентных оксинитридов переходных металлов активированное спекание является актуальной проблемой, так как оно осуществляется по диффузионному механизму. Для решения этой проблемы необходимо исследование закономерностей и механизмов консолидирования оксинитридных керамических материалов и поиск соответствующих активирующих добавок и методов активирования.

**Цель:** разработать метод получения высокоплотной прочной керамики на основе оксинитрида алюминия и циркония, включающий синтез сжигания порошковых смесей и последующее горячее прессование в инертной атмосфере, и исследовать структуру и физико-механические свойства полученных компактов.

**Методы:** ситовый анализ крупнодисперсных порошков с использованием анализатора А20, рентгенофазовый анализ исследуемых образцов, гидростатическое взвешивание для определения кажущейся плотности спеченных образцов, измерение микротвердости спеченных образцов, растровая электронная микроскопия, Scratch-тестирование.

**Результаты.** Получена керамика на основе оксинитрида алюминия с применением уникального метода, включающего синтез порошка  $Al_2O_3-AlN$  путем сжигания нанопорошка  $Al$  и последующее горячее прессование в инертной атмосфере. Полученная керамика имела следующие физико-механические свойства: модуль упругости при индентировании  $E_H=286537$  МПа, твердость индентирования  $H_{IT}=13160$  МПа, прочность образцов  $\sigma_s=2912$  МПа. Методом горячего прессования получена высокомолекулярная прочная оксинитридная керамика  $ZrO_2-ZrN$  (модуль упругости при индентировании  $E_H=323897$  МПа, твердость индентирования  $H_{IT}=19244$  МПа, прочность образцов  $\sigma_s=3381$  МПа). Полученные материалы предлагаются для использования в технологии функциональной керамики нового поколения.

### Ключевые слова:

Нанопорошок алюминия, диоксид циркония, оксинитрид алюминия, керамика, синтез сжиганием, горячее прессование, наноиндентирование.

### Введение

Развитие геологии XXI в. невозможно без решения фундаментальных проблем современного материаловедения, обусловленных задачами создания новых материалов функционального назначения. Материалы на основе оксинитридных фаз с регулярным распределением компонентов с различной степенью ионности химической связи характеризуются уникальным сочетанием прочностных, электро- и теплофизических свойств: низкой плотностью и высокой твердостью, высокой теплопроводностью и низкой электропроводностью, повышенной термической стабильностью жаропрочностью и др. [1, 2].

Несмотря на многообразие методов синтеза оксинитридов алюминия и циркония и консолидирования керамики на их основе, разрабатываемых в настоящее время, научный и практический интерес представляет твердофазный синтез в процессе компактирования соответствующих смесей в инертной атмосфере. При этом порошки могут быть спрессованы в компакты как до спекания, так и в его процессе. Во втором случае могут применяться различные варианты горячего прессования и искрового плазменного спекания (ИПС). Для тугоплавких ионно-ковалентных оксинитридов переходных металлов активированное спекание является актуальной проблемой, так как оно осуществляется по диффузионному механизму. Для

решения этой проблемы необходимо исследование закономерностей и механизмов консолидирования оксинитридных керамических материалов и поиск соответствующих активирующих добавок и методов активирования. Анализ научно-технической литературы показывает, что варианты активированного спекания с применением добавок, в том числе нанодисперсных порошков, разработаны недостаточно [3–5].

В настоящее время подавляющее большинство исследований оксинитрида алюминия связано с разработкой прозрачной легкой керамики на его основе. В этом классе материалов наиболее перспективной является прозрачная поликристаллическая керамика, обозначаемая общепринятой аббревиатурой AlON. При средней плотности AlON обладает достаточно высокой прочностью, сопоставимой с YAG (алюмоиттриевый гранат) и фианитом (стабилизированный  $ZrO_2$ ), а по уровню ударной вязкости AlON превосходит все прозрачные неорганические материалы [6–9].

Также AlON уже применяется как керамика, прозрачная для инфракрасного излучения миллиметрового диапазона, для окон сканеров. Кроме того, она рассматривается как конкурент полупроводниковым подложкам с высокой теплопроводностью из нитрида алюминия для электронных устройств большой мощности [10].

Введение примесей щелочноземельных, редкоземельных элементов в состав диоксида циркония с образованием твердых растворов является стандартным приемом стабилизации высокотемпературных модификаций  $ZrO_2$ , проявляющих высокую ионную проводимость и в ряде случаев повышенные прочностные свойства. Иным способом стабилизации флюоритоподобной (F) структуры  $ZrO_2$  является гетероэламентное легирование кислородной подрешетки диоксида атомами неметаллов, среди которых наибольшее внимание привлекает азот. Было показано, что частичное замещение ионов  $O^{2-}$  на  $N^{3-}$  позволяет стабилизировать высокотемпературный кубический диоксид циркония при обычных условиях [11, 12].

Более поздними исследованиями в области  $c$ - $ZrO_2$  установлено образование семейства упорядоченных флюоритоподобных фаз. Их общей особенностью является наличие четкого порядка в распределении примесных атомов азота и анионных вакансий по узлам неметаллической подрешетки матрицы [13].

Показано [14], что стабилизация флюоритоподобных диоксинитридов циркония при замещении  $O \rightarrow N$  происходит за счет образования сильных гибридных связей  $Zr\ 4d-N\ 2p$ . Роль анионных вакансий заключается в регулировании степени заполнения валентных зон. Оптимальная устойчивость структуры достигается при содержании дефектов (примесных атомов азота и анионных вакансий) в соотношении  $(2N^{3-} + V_O)$ . Изучение упорядочения дефектов показывает, что энергетический выигрыш достигается при образовании в структуре диоксинитридов компактных ассоциатов атомов азота, при этом дополнительная стабилизация системы происходит при расположении анионной вакансии таким образом, что для ряда катионов атомная конфигурация их ближнего окружения соот-

ветствует условию их «локальной стехиометрии» ( $ZrO_5N_2V_O$ ). Указанные кластеры дефектов можно рассматривать как зародыши нитридной фазы в объеме диоксинитридов циркония.

Целью работы являлось исследование структуры и физико-механических свойств керамики на основе оксинитридов алюминия и циркония, полученной горячим прессованием порошковых смесей.

#### Материалы и методы исследования

Для синтеза оксинитрида алюминия использовали нанокристаллический порошок алюминия, полученный методом электрического взрыва проводников. Процесс взрыва осуществлялся в лабораторной установке УДГ-5 в атмосфере аргона и подробно исследован в работах [15, 16]. Для получения оксинитрида алюминия нанопорошок Al сжигали в атмосфере воздуха. Закономерности и механизмы горения металлических порошков подробно изучены в ряде работ [17–20].

Спёки  $AlO_xN_y$ , полученные сжиганием нанопорошка Al в воздухе, обрабатывали в планетарной мельнице «Активатор SL» в течение 20 мин, скорость вращения размольных стаканов составляла  $20\ c^{-1}$ . Механическую обработку проводили с целью измельчения порошков и их механоактивации. Мелющими телами являлись диоксидциркониевые шары. В результате механического воздействия в приконтактных областях частиц происходила значительная пластическая деформация. Релаксация возникающих напряжений может происходить путем выделения тепла, образования новой поверхности, возникновения различных дефектов в кристаллах, инициирования твердофазных химических реакций [21]. По мере увеличения мощности механического импульса и времени воздействия происходил постепенный переход от релаксации путем выделения тепла к релаксации, связанной с разрушением, диспергированием и пластической деформацией материала и появлением аморфных структур различной природы. Каналом релаксации поля напряжений может быть также химическая реакция, инициируемая разными механизмами, такими как прямое возбуждение и разрыв связи, которые могут реализоваться в вершине трещины. Обработанные порошки  $AlO_xN_y$  просеивали через стандартное сито № 004.

Аналогично подготавливали порошковую смесь оксида и нитрида циркония в соотношении 50 мас. %  $ZrO_2$  – 50 мас. %  $ZrN$ . Для ее получения использовали промышленный нанокристаллический оксидный порошок  $ZrO_2$  с добавкой 3 мол. %  $Y_2O_3$  марки УДПО ВТУ 4-25-90, полученный в условиях плазмохимического синтеза (ПХС), и порошок  $ZrN$  квалификации «ч» ТУ 6-09-4050-75. Наиболее распространенный способ получения оксидных нанопорошков методом плазмохимического синтеза заключается в подаче водных растворов нитратов металлов (Al, Zr, Y) в сопло плазмотрона, генерирующего плазму воздуха. В каплях раствора возникали чрезвычайно высокие температурные градиенты. Происходил очень быстрый процесс синтеза и кристаллизации требуемого оксида или смеси оксидов на поверхности капли с

одновременным испарением воды через кристаллизующуюся сферическую корку. Поэтому оксидные порошки, полученные ПХС, имеют характерную форму полых сфер, состоящих из нанокристаллитов и аморфизированной межкристаллитной фазы [22]. Размер сфер зависит от скорости подачи раствора через форсунку в плазму от температуры и варьируется в пределах 100...1000 нм, размер кристаллитов, образующих сферу, составляет 50...100 нм. Следует отметить высокую гомогенность плазмохимических порошков твердых растворов  $ZrO_2$  [23].

Для идентификации кристаллических фаз, присутствующих в исходном нанопорошке, продуктах сгорания нанопорошка алюминия в различных условиях, а также его смесей с добавками оксидов проводили рентгенофазовый анализ, который был выполнен с использованием дифрактометра Дифрей-401 с анодом из железа. Излучение рентгеновской трубки  $\lambda(Fe_{K\alpha})=0,193$  нм.

Обработанные в планетарной мельнице порошковые смеси консолидировали с использованием метода горячего прессования (ГП) в графитовой пресс-форме в атмосфере аргона в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Метод ГП является эффективной технологией, позволяющей получать высокоплотные тугоплавкие материалы с высокими физико-механическими характеристиками. Режимы ГП указаны в табл. 1.

**Таблица 1.** Режимы горячего прессования

**Table 1.** Modes of hot pressing

| Состав порошка<br>Powder composition   | Давление прессования, МПа<br>Pressure, MPa | Время изотермической выдержки, мин<br>Time of isothermal holding, min | Температура спекания, °C<br>Sintering temperature, °C |
|----------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $(AlN)_x(Al_2O_3)_{1-x}$               | 40                                         | 20                                                                    | 1600                                                  |
| 50 мас. % $ZrO_2$ –<br>50 мас. % $ZrN$ | 40                                         | 20                                                                    | 1700                                                  |

Примечание:  $x$  варьируется в пределах от 0 до 1.

Note:  $x$  varies in the range from 0 to 1.

Горячее прессования в закрытых пресс-формах представляет собой процесс консолидации порошковых материалов посредством одновременного приложения осевого давления и спекания порошкового тела. Метод ГП эффективен для получения различных типов керамик, в том числе высокотемпературных. Главными достоинствами метода являются высокие прочностные характеристики получаемых изделий и сокращение времени процесса благодаря объединению процессов спекания и прессования [24, 25].

Процесс горячего прессования осуществлялся по схеме одностороннего сжатия [26]. Пресс-формы выполнены из графита высокой плотности. Во избежание спекания пресс-формы и пуансонов с образцом использовали графитовую бумагу в качестве прокладочного материала. Прессование проведено в атмосфере аргона с величиной давления 1 атм при предварительном вакуумировании до 0,1 атм. Температурный режим выполнен следующим образом: нагрев

линейно осуществлялся в течение 10 минут; выдержка в течение 20 минут при заданной температуре и давлении 40 МПа; охлаждение в течение 15 минут до температуры около 400 °C; естественное охлаждение в течение 15 минут в рабочей камере.

Горячепрессованные образцы представляли собой цилиндры диаметром  $15,0 \pm 0,1$  мм и высотой  $5,0 \pm 0,2$  мм.

Плотность спеченных образцов  $\rho$  определяли гидростатическим взвешиванием в 96%-м этиловом спирте ( $\rho_{\text{сп}}=0,807$  г/см<sup>3</sup> при 20 °C) с погрешностью  $\pm 0,001$  г. Рассчитывали также относительную плотность образцов  $\Theta$  в соответствии с выражением:

$$\Theta = \frac{\rho}{\rho_t} \cdot 100 \%,$$

где  $\rho_t$  – теоретическая плотность керамики.

Образцы шлифовали и полировали с применением алмазных паст с целью получения полированных поверхностей, обладающих шероховатостью, допустимой для проведения последующего индентирования и Scratch-тестирования.

Индентирование осуществляли с помощью прибора Nano Indenter G200 в соответствии со стандартом ISO 14577. Прочность спеченной керамики определяли по методике «Scratch Testing» также с помощью прибора Nano Indenter G 200. Суть метода заключается в нанесении на исследуемую поверхность царапины длиной 500 мкм под действием линейно возрастающей нагрузки (от 0 до 100 мН) и последующем определении глубины и ширины профиля царапины на дистанции 40 мкм. Прочность образцов  $\sigma_s$  рассчитывалась по формулам:

$$\sigma_s = \frac{F_n}{A_s \sin \alpha} \text{ и } A_s = \frac{a^2}{2\sqrt{3} \sin \alpha} + \frac{ah}{\cos \alpha},$$

где  $F_n$  – нормальная нагрузка;  $A_s$  – проекционная площадь отпечатка от пирамиды Берковича;  $a$  и  $h$  – ширина и глубина профиля царапины на дистанции 40 мкм соответственно;  $\alpha$  – угол, для пирамиды Берковича равный 65°.

Микроструктуру микрошлифов горячепрессованных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии с использованием приборов JSM-840 фирмы «Jeol» и CM-12 фирмы «Philips».

### Результаты и их обсуждение

Для изучения продуктов сгорания исследуемого НП алюминия образец массой 4 г был сожжен в воздухе. Состав продуктов сгорания был представлен следующими кристаллическими фазами (рис. 1): нитрид алюминия, оксинитрид алюминия, остаточный алюминий, оксид алюминия.

Содержание компонентов рассчитывали по формуле:

$$C_n = I_i / \sum_{i=1}^n I_i,$$

где  $I_i$  – интенсивность максимального пика  $i$ -й фазы.

В продуктах сгорания НП алюминия рассчитанное содержание нитрида, оксида и оксинитрида алюминия составило 45, 27,5 и 27,5 % соответственно.

В табл. 2 и на рис. 2 приведены физико-механические свойства горячепрессованной керамики и результаты проведения Scratch-тестирования.

Для расчета относительной плотности спеченной керамики использовали известную формулу аддитивности, с помощью которой определяется теоретическая плотность многокомпонентных фаз [27].

Необходимо отметить, что при внедрении пирамиды Берковича в поверхность исследуемого материала вокруг отпечатка образуется объёмное сложнопостоянное и сложное деформированное состояние, близкое к всестороннему сжатию, причем значения компонент соответствующих тензоров различны.

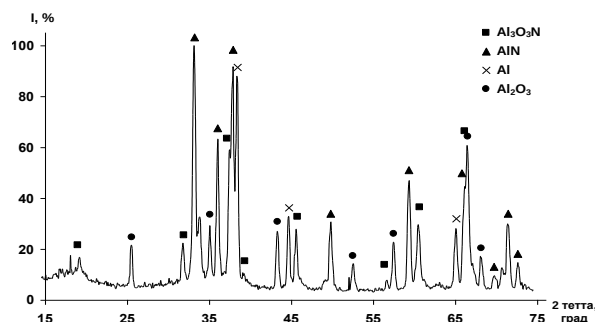


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов сгорания в воздухе нанопорошка алюминия

Fig. 1. Diffractogram of combustion products in air of aluminum nanopowder

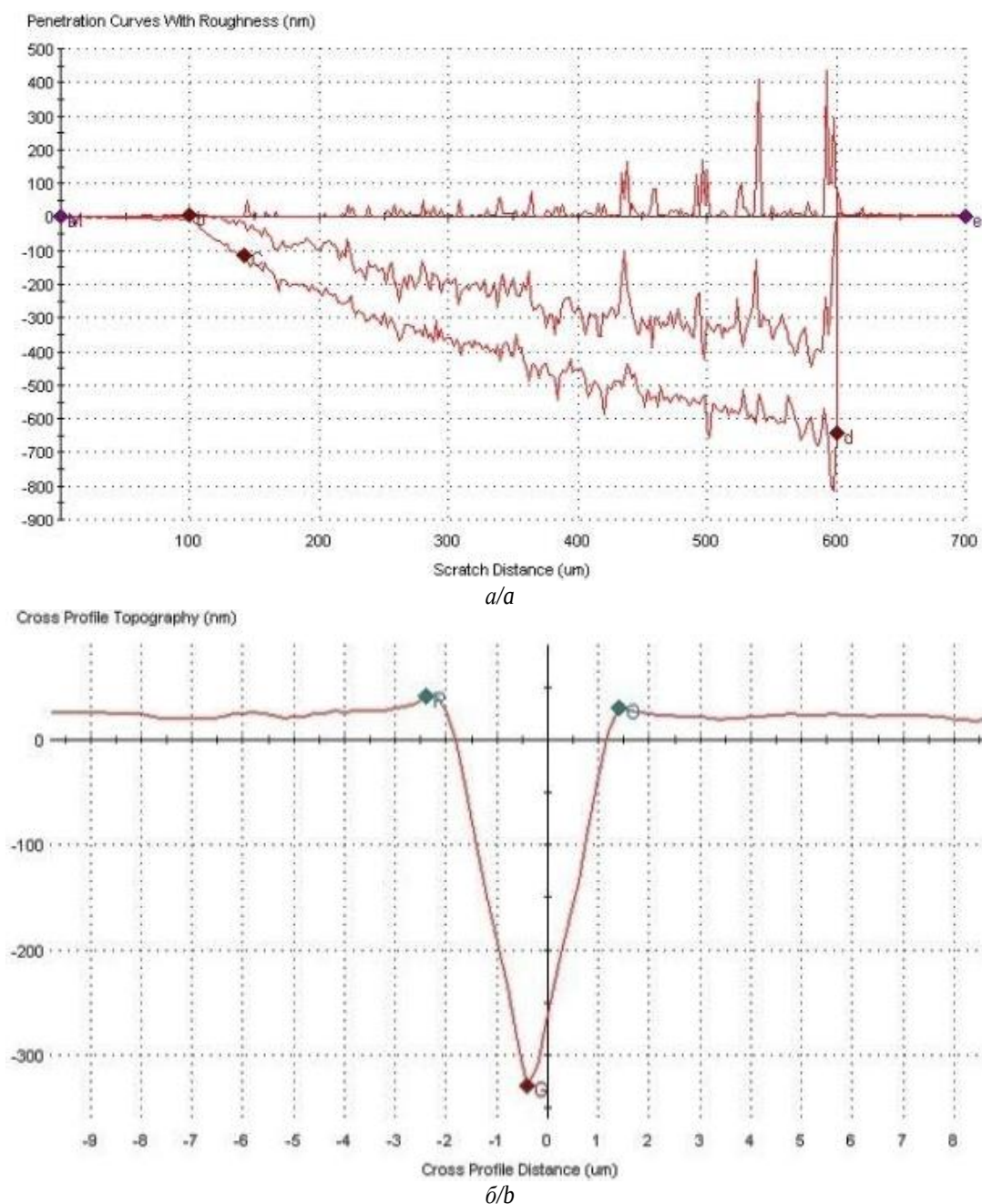


Рис. 2. Схема царапины (а) и ее профиль (б) на поверхности образца состава 50%  $ZrO_2$ –50 %  $ZrN$

Fig. 2. Scratch pattern (a) and profile (b) on the sample surface 50 %  $ZrO_2$ –50 %  $ZrN$

**Таблица 2.** Физико-механические свойства спеченной керамики

**Table 2.** Physical and mechanical properties of sintered ceramics

| Состав<br>Composition                  | Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup><br>Density $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> | Теоретическая плотность керамики $\rho_t$ , г/см <sup>3</sup><br>Theoretical density of ceramics $\rho_t$ , g/cm <sup>3</sup> | Плотность образцов $\theta$ , %<br>Sample density $\theta$ , % | Модуль упругости при индентировании $E_H$ , МПа<br>Modulus of elasticity during indentation $E_H$ , MPa | Твердость индентирования $H_H$ , МПа<br>Indentation hardness $H_H$ , MPa | Прочность образцов $\sigma_s$ , МПа<br>Specimen strength $\sigma_s$ , MPa |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| $(AlN)_x(Al_2O_3)_{1-x}$               | 3,25                                                                       | 3,58                                                                                                                          | 90,86                                                          | 286537                                                                                                  | 13160                                                                    | 2912                                                                      |
| 50 мас. % $ZrO_2$ –<br>50 мас. % $ZrN$ | 5,88                                                                       | 6,41                                                                                                                          | 91,73                                                          | 323897                                                                                                  | 19244                                                                    | 3381                                                                      |

Примечание:  $x$  варьируется в пределах от 0 до 1.

Note:  $x$  varies in the range from 0 to 1.

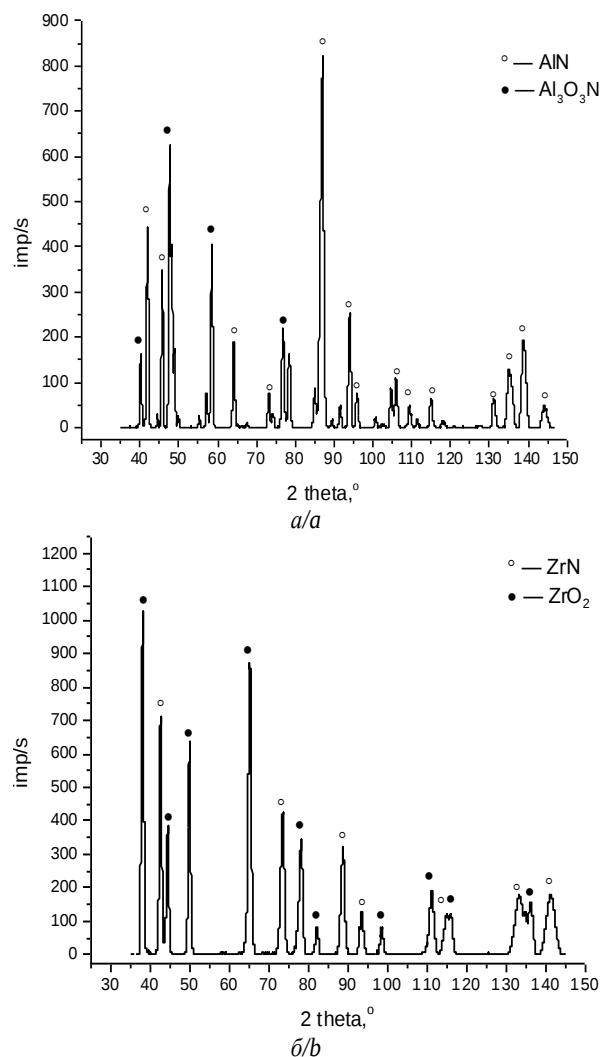
На рис. 2 приведены результаты нанесения и профилирования царапины на полированную поверхность образцов состава 50 мас. %  $ZrO_2$ –50 мас. %  $ZrN$ , выдаваемые прибором Nanoindenter G200 автоматически. По оси  $x$  отмечена длина царапины поверхности образца, составляющая 500 мкм.

На первой стадии (верхняя кривая) происходит сканирование поверхности образцов без нагрузки. Затем происходит нанесение царапины (нижняя кривая). В точке, соответствующей 100 мкм, к индентору Берковича прикладывается усилие, которое линейно возрастает, достигая максимального значения в точке  $d$ , соответствующей дистанции 600 мкм. Таким образом, длина царапины составляет 500 мкм. На третьей стадии прибор сканирует нанесенную царапину без нагрузки для определения остаточной деформации (средняя кривая).

На рис. 2, б приведены результаты поперечного сканирования профилей царапин на расстоянии 300 мкм от момента приложения нагрузки. Эта операция дает возможность определить глубину и ширину царапины, количественные значения которых необходимы для расчета прочности образцов. Следует иметь в виду, что профиль и глубина царапин по оси  $y$  отсчитываются в нанометрах, в отличие от их длины, поэтому первичные кривые имеют выраженные пики.

После Scratch-тестирования поверхности микрошлифов горячепрессованного оксинитрида алюминия получены аналогичные результаты.

На рис. 3 приведены результаты рентгенофазового анализа горячепрессованных образцов из оксинитридов алюминия и циркония. Длина волны излучения составляла 0,193 нм.

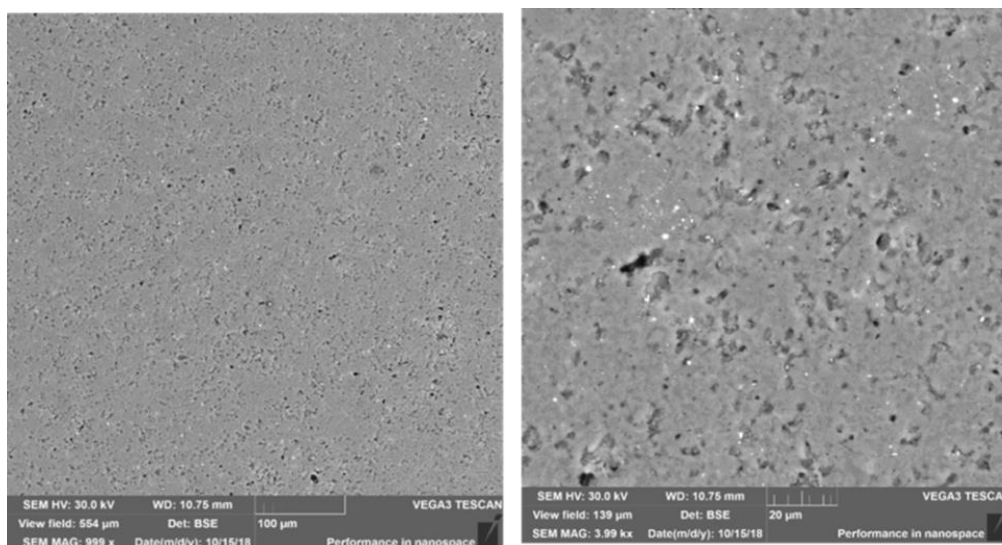


**Рис. 3.** Дифрактограммы горячепрессованной керамики на основе оксинитридов алюминия (а) и циркония (б)

**Fig. 3.** Diffraction patterns of hot-pressed ceramics based on aluminum (a) and zirconium oxynitrides (b)

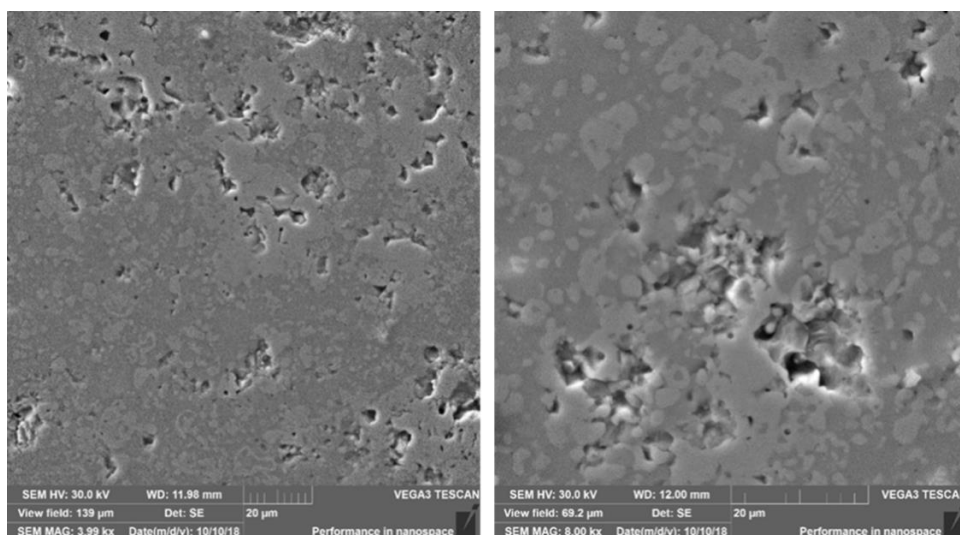
Из дифрактограмм (рис. 3) видно, что оксинитрид алюминия по преимуществу состоит из оксинитридной и нитридной фаз алюминия. Исходя из пиков интенсивностей, данные фазы представлены примерно в равном соотношении.

В горячепрессованной смеси диоксида и нитрида циркония оксинитридных фаз не обнаруживается. Это подтверждается данными растровой электронной микроскопии: структура спеченной керамики на основе смеси диоксида и нитрида циркония гетерогенна. Если растворимость компонентов и имеет место быть, то она весьма незначительна. Это может быть объяснено тем, что цирконий является сильным нитридообразующим элементом в условиях высоких температур и инертной атмосферы, в которых осуществляется процесс горячего прессования керамических материалов. На рис. 4, 5 приведены фотографии микроструктур горячепрессованной керамики.



**Рис. 4.** Фотографии микрошлифов поверхности образца керамики  $Al_{23}O_{27}N_5$

**Fig. 4.** Photographs of microsections of the surface of a ceramic sample  $Al_{23}O_{27}N_5$



**Рис. 5.** Фотографии микрошлифов поверхности образца керамики 50 %  $ZrO_2$ –50 %  $ZrN$

**Fig. 5.** Photos of microsections of the surface of a ceramic sample 50 %  $ZrO_2$ –50 %  $ZrN$

Микроструктура оксинитрида алюминия однородна, наблюдается некоторая пористость, не превышающая 3–5 %. Оксинитрид циркония имеет двухфазную структуру: светлая составляющая представлена нитридом циркония, серая составляющая – оксинитридом циркония. Физико-механические характеристики, полученные методами наноиндентирования и Scratch-тестирования, относятся к локальным беспористым участкам материала.

#### Заключение

Показано, что методики наноиндентирования и Scratch-тестирования являются эффективными средствами оценки физико-механических характеристик спеченных керамических материалов, обладающим высокой степенью достоверности результатов.

Была определена плотность спеченных образцов, измерены модуль упругости, нанотвердость и предел прочности с использованием методик наноиндентро-

вания и Scratch-тестирования, исследованы фазовый состав и микроструктура спеченных образцов.

Разработан уникальный метод получения высокоплотной прочной керамики на основе оксинитрида алюминия, включающий синтез порошка  $Al_2O_3$ – $AlN$  путем сжигания нанопорошка  $Al$  и последующее горячее прессование в инертной атмосфере. Полученная керамика имела следующие физико-механические свойства:  $E_{IT}=286537$  МПа,  $H_{IT}=13160$  МПа,  $\sigma_s=2912$  МПа.

Методом горячего прессования получена высокомодульная прочная оксинитридная керамика  $ZrO_2$ – $ZrN$  (модуль упругости при индентировании  $E_{IT}=323897$  МПа, твердость индентирования  $H_{IT}=19244$  МПа, прочность образца  $\sigma_s=381$  МПа).

Полученные материалы предлагаются для использования в технологии функциональной керамики нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ: проект № 19-03-00160.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Theoretical study on composition- and pressure-dependent mechanical properties of AlON solid solution / L. Ren, H. Wang, B. Tu, X. Zong, W. Wang, Z. Fu // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – V. 103 (8). – P. 4390–4401.
2. Akopdzhanyan T.G., Rupasov S.I., Vorotilo S. Chemically activated combustion synthesis of AlON under high nitrogen pressure // Combustion and Flame. – 2021. – V. 232. – № 11560. – P. 1–7.
3. Synthesis of aluminium oxynitride (AlON) and study of the properties of ceramics based on it / A.S. Lysenkov, I.A. Timoshkin, Y.F. Kargin, D.D. Titov, A.Y. Fedotov, A.A. Ashmarin, A.E. Baranchikov // Inorganic Materials. – 2016. – V. 7 (4). – P. 517–519.
4. Synthesis of aluminium oxynitride nanopowders in a plasma reactor with a confined jet flow / A.V. Samokhin, A.G. Astashov, N.V. Alekseev, M.A. Sinaysky, Yu.V. Tsvetkov // Inorganic Materials. – 2018. – V. 9 (3). – P. 393–398.
5. AlON: synthesis and thermal properties / N.A. Gribchenkova, E.N. Beresnev, K.G. Smorchkov, M.A. Mikhailov, A.V. Shcherbakov, T.A. Ivanova, A.S. Alikhanyan // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2015. – V. 60 (9). – P. 1137–1142.
6. Parauha Y.R., Sahu V., Dhoble S.J. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: a challenge // Materials Science and Engineering: B. – 2021. – V. 267. – 115054. – P. 1–29.
7. Feng Z., Qi J., Lu T. Highly-transparent AlON ceramic fabricated by tape-casting and pressureless sintering method // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – V. 40 (4). – P. 1168–1173.
8. A new and highly active sintering additive: SiO<sub>2</sub> for highly-transparent AlON ceramic / Z. Feng, J. Qi, X. Guo, Y. Wang, X. Cao, Y. Yu, C. Meng, T. Lu // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 787. – P. 254–259.
9. Min J.-H., Lee J., Yoon D.-H. Fabrication of transparent  $\gamma$ -AlON by direct 2-step pressureless sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN using an AlN-deficient composition // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39 (15). – P. 4673–4679.
10. New method of free silicon determination in pressureless sintered silicon nitride by Raman spectroscopy and XRD / O.A. Lukianova, A.A. Parkhomenko, V.V. Krasilnikov, A.N. Khmara, A.P. Kuzmenko // Ceramics International. – 2019. – V. 45 (11). – P. 14338–14346.
11. Galakhov A.V., Zelenskii V.A. Sintering of aluminium oxynitride powder prepared by self-propagating // High-Temperature synthesis, Refractories and Industrial Ceramics. – 2018. – V. 59 (1). – P. 25–26.
12. Kolmakov A.G., Prosvirnin D.V., Larionov M.D., Alikhanyan A.S., Prutskov M.E., Pivovarchik S.V. Effect of sintering parameters on the phase composition of ceramic based on aluminium oxynitride // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – V. 10 (2). – P. 416–419.
13. Van Tendeloo G., Thomas G. Electron microscopy investigation of the ZrO<sub>2</sub>-ZrN system-I. Formation of an incommensurate superstructure ZrON<sub>6</sub> // Acta Metallurgica. – 1983. – V. 31. – P. 1611–1618.
14. Synthesis and thermal behavior of zirconium oxynitride / J. Ando, K. Shinozaki, N. Mizutani, M. Kato // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 1988. – V. 96 (12). – P. 1157–1162.
15. Recherches sur les oxynitrides metalliques / R. Collongues, J.C. Gilles, A.M. Lejus, M.P. Jorba, D. Michel // Materials Research Bulletin. – 1967. – V. 2. – P. 837–848.
16. Ивановский А.Л., Зайнуллина В.М., Окатов С.В. Химическая связь и электронное строение оксинитридов циркония // Журнал структурной химии. – 2000. – Т. 41. – № 4. – С. 679–687.
17. On the effects of powder morphology on the post-comminution ballistic strength of ceramics / G.J. Appleby-Thomas, D.C. Wood, A. Hameed, J. Painter, B. Fitzmaurice // International Journal of Impact Engineering. – 2017. – V. 100. – P. 46–55.
18. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zakharova M.A. Structural and energy state of electroexplosive aluminum nanopowder // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 712. – P. 261–266.
19. Facile synthesis of powder-based processing of porous aluminum nitride / K. Nam, K. Hong, H. Park, H. Choe // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38 (4). – P. 1164–1169.
20. Трушин Ю.В. Физическое материаловедение. – СПб.: Наука, 2000. – 286 с.
21. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
22. Матренин С.В., Ильин А.П., Кулявцева С.В. Низкотемпературное спекание корундовых порошков // Известия ТПУ. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 2. – С. 127–135.
23. Маслюк В.А., Львова Г.Г. Перспективные тенденции развития методов получения порошковых конструкционных материалов // Порошковая металлургия. – 2006. – № 5 (6). – С. 92–100.
24. Adaptation and self-healing effect of tribo-oxidizing in high-speed sliding friction on ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic composite / N.L. Savchenko, Y.A. Mirovoj, A.S. Buyakov, A.G. Burlachenko, M.A. Rudmin, I.N. Sevostyanova, S.P. Buyakova, S.Y. Tarasov // Wear. – 2020. – V. 446–447. – 203204.
25. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. – М.: Наука, 2007. – 169 с.
26. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.
27. Золоторевский В.С. Механические свойства металлов. – М.: МИСиС, 1998. – 400 с.

Поступила 26.01.2022 г.

## Информация об авторах

**Матренин С.В.**, кандидат технических наук, доцент отделения материаловедения в машиностроении Инженерной школы новых производственных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Мостовщиков А.В.**, доктор технических наук, старший научный сотрудник Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета; доцент кафедры физической электроники Факультета электронной техники Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники.

**Мировой Ю.А.**, аспирант Национального исследовательского Томского политехнического университета.

**Чудинова А.О.**, инженер отделения естественных наук школы базового инженерного образования Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 666.762.11.539.4

## RESEARCH OF STRUCTURE AND PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON ALUMINUM AND ZIRCONIUM OXYNITRIDES

**Sergey V. Matrenin<sup>1</sup>,**  
vm-s@mail.ru

**Andrey V. Mostovshchikov<sup>1,2</sup>,**  
avmost@tpu.ru

**Yuriy A. Mirovoy<sup>1</sup>,**  
y.a.mirovoy@gmail.com

**Alexandra O. Chudinova<sup>1</sup>,**  
chudinova.1509@mail.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk Polytechnic university,  
30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>2</sup> Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics,  
40, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**Relevance.** The development of geology in the XXI century is impossible without solving the fundamental problems of modern materials science, caused by the tasks of creating new materials for functional purposes. Despite the variety of methods for aluminum and zirconium oxynitride synthesis and consolidating ceramic based on them, currently being developed, scientific and practical interest is the solid phase synthesis during compaction of corresponding mixtures in inert atmosphere. In this case, powders can be pressed into compacts, both before and during sintering. In the latter case various variants of hot pressing and spark plasma sintering can be applied. For refractory ionic-covalent transition metal oxynitrides, the activated sintering is an urgent problem, since it is carried out by a diffusion mechanism. To solve this problem, it is necessary to study the patterns and mechanisms of consolidation of oxynitride ceramic materials and to search for appropriate activating additives and activation methods.

**The main aim** of the research is to develop a method for obtaining high-density durable ceramics based on aluminum and zirconium oxynitride, including the synthesis of combustion of powder mixtures followed by hot pressing in inert atmosphere and to investigate the structure and physico-mechanical properties of the resulting compacts.

**The methods:** sieve analysis of coarse powders using the A20 analyzer, X-ray phase analysis of the samples under study, hydrostatic weighing to determine the apparent density of sintered samples, measurement of the microhardness of sintered samples, scanning electron microscopy, scratch testing.

**The results.** Using a unique method, including the synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  powder by burning Al nanopowder and subsequent hot pressing in inert atmosphere, an oxynitride ceramic based on aluminum oxynitride was obtained. The resulting ceramics had the following physical and mechanical properties: modulus of elasticity during indentation  $E_{IT}=286537$  MPa, indentation hardness  $H_{IT}=13160$  MPa, specimen strength  $\sigma_s=2912$  MPa. The ultra-high solid oxynitride ceramic  $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}$  (modulus of elasticity during indentation  $E_{IT}=323897$  MPa, indentation hardness  $H_{IT}=19244$  MPa, specimen strength  $\sigma_s=3381$  MPa) was obtained by hot pressing. The obtained materials are proposed for use in the technology of new generation functional ceramics.

### Key words:

Aluminum nanopowder, zirconium dioxide, aluminum oxynitride, ceramics, combustion synthesis, hot pressing, nanoindentation.

The research was financially supported by RFBR: project no. 19-03-00160.

### REFERENCES

- Ren L., Wang H., Tu B., Zong X., Wang W., Fu Z. Theoretical study on composition- and pressure-dependent mechanical properties of AlON solid solution. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, vol. 103 (8), pp. 4390–4401.
- Akopdzhanyan T.G., Rupasov S.I., Vorotilo S. Chemically activated combustion synthesis of AlON under high nitrogen pressure. *Combustion and Flame*, 2021, vol. 232, 11560, pp. 1–7.
- Lysenkov A.S., Timoshkin I.A., Kargin Y.F., Titov D.D., Fedotov A.Y., Ashmarin A.A., Baranchikov A.E. Synthesis of aluminium oxynitride (AlON) and study of the properties of ceramics based on it. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 7 (4), pp. 517–519.
- Samokhin A.V., Astashov A.G., Alekseev N.V., Sinaysky M.A., Tsvetkov Yu.V. Synthesis of aluminium oxynitride nanopowders in a plasma reactor with a confined jet flow. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 9 (3), pp. 393–398.
- Gribchenkova N.A., Beresnev E.N., Smorchkov K.G., Mikhailov M.A., Shcherbakov A.V., Ivanova T.A., Alkhanyan A.S. AlON: synthesis and thermal properties. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, vol. 60 (9), pp. 1137–1142.
- Parauha Y.R., Sahu V., Dhoble S.J. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: a challenge. *Materials Science and Engineering: B*, 2021, vol. 267, 115054, pp. 1–29.
- Feng Z., Qi J., Lu T. Highly-transparent AlON ceramic fabricated by tape-casting and pressureless sintering method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, vol. 40 (4), pp. 1168–1173.
- Feng Z., Qi J., Guo X., Wang Y., Cao X., Yu Y., Meng C., Lu T. A new and highly active sintering additive:  $\text{SiO}_2$  for highly-transparent AlON ceramic. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 787, pp. 254–259.
- Min J.-H., Lee J., Yoon D.-H. Fabrication of transparent  $\gamma$ -AlON by direct 2-step pressureless sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and AlN using an AlN-deficient composition. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, vol. 39 (15), pp. 4673–4679.
- Lukianova O.A., Parkhomenko A.A., Krasilnikov V.V., Khmara A.N., Kuzmenko A.P. New method of free silicon determination in pres-

- sureless sintered silicon nitride by Raman spectroscopy and XRD. *Ceramics International*, 2019, vol. 45 (11), pp. 14338–14346.
11. Galakhov A.V., Zelenskii V.A. Sintering of aluminium oxynitride powder prepared by self-propagating. *High-Temperature synthesis, Refractories and Industrial Ceramics*, 2018, vol. 59 (1), pp. 25–26.
  12. Kolmakov A.G., Prosvirnin D.V., Larionov M.D., Alikhanyan A.S., Prutskov M.E., Pivovarchik S.V. Effect of sintering parameters on the phase composition of ceramic based on aluminium oxynitride. *Inorganic Materials: Applied Research*, 2019, vol. 10 (2), pp. 416–419.
  13. Van Tendeloo G., Thomas G. Electron microscopy investigation of the  $\text{ZrO}_2\text{-ZrN}$  system-I. Formation of an incommensurate superstructure  $\text{ZrON}_6$ . *Acta Metallurgica*, 1983, vol. 31, pp. 1611–1618.
  14. Ando J., Shinozaki K., Mizutani N., Kato M. Synthesis and thermal behavior of zirconium oxynitride. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1988, vol. 96 (12), pp. 1157–1162.
  15. Collongues R., Gilles J.C., Lejus A.M., Jorba P.M., Michel D. Recherches sur les oxynitrides métalliques. *Materials Research Bulletin*, 1967, vol. 2, pp. 837–848.
  16. Ivanovskiy A.L., Zainullina V.M., Okatov S.V. Chemical bond and electronic structure of zirconium oxynitrides. *Journal of Structural Chemistry*, 2000, vol. 41, no. 4, pp. 553–559.
  17. Appleby-Thomas G.J., Wood D.C., Hameed A., Painter J., Fitzmaurice B. On the effects of powder morphology on the post-comminution ballistic strength of ceramics. *International Journal of Impact Engineering*, 2017, vol. 100, pp. 46–55.
  18. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Zakharova M.A. Structural and energy state of electroexplosive aluminum nanopowder. *Key Engineering Materials*, 2016, vol. 712, pp. 261–266.
  19. Nam K., Hong K., Park H., Choe H. Facile synthesis of powder-based processing of porous aluminum nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, vol. 38 (4), pp. 1164–1169.
  20. Trushin Yu.V. *Fizicheskoe materialovedenie* [Physical materials]. St-Petersburg, Nauka Publ. 2000. 286 p.
  21. Matrenin S.V., Slosman A.I. *Tekhnicheskaya keramika* [Technical ceramics]. Tomsk, TPU Publ. house, 2004. 75 p.
  22. Matrenin S.V., Ilyin A.P., Kulyavtseva S.V. Low-temperature sintering of corundum powders. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 2, pp. 127–135. In Rus.
  23. Maslyuk V.A., Lvova G.G. Perspective tendencies in the development of methods for obtaining powder constructional materials. *Powder metallurgy*, 2006, no. 5 (6), pp. 92–100. In Rus.
  24. Savchenko N.L., Mirovoj Y.A., Buyakov A.S., Burlachenko A.G., Rudmin M.A., Sevostyanova I.N., Buyakova S.P., Tarasov S.Y. Adaptation and self-healing effect of tribo-oxidizing in high-speed sliding friction on  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ceramic composite. *Wear*, 2020, vol. 446–447, 203204.
  25. Alymov M.I. *Poroshkovaya metallurgiya nanokristallicheskih materialov* [Powder metallurgy of nanocrystalline materials]. Moscow, Nauka Publ., 2007. 169 p.
  26. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Bikbaeva Z.G. *Metody kompaktirovaniya i konsolidatsii nanostrukturnykh materialov i izdely* [Methods of compaction and consolidation of nanostructured materials and products]. Tomsk, Tomsk Polytechnic University Publ. house, 2008. 212 p.
  27. Zolotarevsky V.S. *Mekhanicheskie svoystva metallov* [Mechanical properties of metals]. Moscow, MISiS Publ., 1998. 400 p.

Received: 26 January 2022.

#### Information about the authors

**Sergey V. Matrenin**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Andrey V. Mostovshchikov**, Dr. Sc., senior researcher, National Research Tomsk Polytechnic University; associate professor, Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics.

**Yuriy A. Mirovoy**, postgraduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

**Alexandra O. Chudinova**, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.