

Investigation and Manufacturing of Multifunctional Alumina-Based Ceramic Composite Materials Doped with Carbon Nanostructures

Tinatin Kuchukhizde*, Natia Jalagonia*, Leila Kalatozishvili*,
Tamar Archuadze*, Nino Darakhvelidze*, Guram Bokuchava*

**Ilia Vekua Sukhumi Institute of Physics and Technologies, Tbilisi, Georgia*

(Presented by Academy Member Tamaz Natriashvili)

Alumina-based ceramic materials are widely used in technology. Like all ceramic materials they are characterized with low impact viscosity. They are fragile materials and are limited in application. We aimed to improve physical and chemical properties of ceramics in order to wider application. It was known, that usually ceramic composite is used in grain size material and physical-mechanical properties of the materials are improved by reducing grain size of the powder composites to nano-size and by adding reinforcing components. In the present paper we offer simplified technology for obtaining alumina ceramics, reinforced with α -alumina, final powder composite, received with modification of carbon nanostructures during the process of synthesis. It was connected to the matrix substance in charge by C-O-AL bonds providing their homogeneous spatial distribution. In ceramics obtained as a result of consolidation of the powders, carbon fragments were equally distributed in the entire matrix of alumina that caused an increase of flexural strength and crack-resistance of the material. The proposed new way to prepare the charge simplifies technological process, decreases energy consumption, duration of synthesis. It requires less financial expenses. As a result we investigated and obtained alumina based ceramic materials reinforced with graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (RGO) (1.5 wt. %) and with improved microstructure and mechanical characteristics. Modern devices were used: Electronic and optical microscopy, X-ray structural and granulometric analysis, UV, FTIR and Raman spectroscopy. Determination of physical-mechanical characteristics of the reinforced ceramics were carried out according to International Standards (ISO and ASTM). © 2022 Bull. Georg. Natl. Acad. Sci.

ceramic materials, α -Al₂O₃, carbon nanostructures, composites, Characterization, hot-pressing

Alumina-based ceramics is the most widely used material for manufacturing ceramic construction nodes and products for various purposes due to its cheapness, accessible to raw materials, good match of physical-chemical (high thermal and electrical

insulation, corrosion resistant) properties and mechanical characteristics (hardness, high-temperature strength). However, alumina-based ceramics has one disadvantage. Ceramic materials are not plastic and have lower impact strength. Over

the years, the interest of researchers working in the field of production of ceramic composite materials was focused on increasing the plasticity of ceramics and development of energy storage technologies. Transition metal compounds: oxides of magnesium, zirconium, yttrium and titanium, carbides or nitrides of silicon and titanium are most commonly used to durable corundum ceramics [1]. In order to obtain high strength and crack-resistant alumina-based ceramics, it is necessary to have a thoroughly developed methodology for obtaining initial powder composites. The way of obtaining the initial precursors, their purity, sizes of crystallites, etc. have great influence on the physical-mechanical characteristics of the final product (ceramics). Recrystallization of the pressing fine-grained crystalline structure should be excluded during the consolidation of the charge, for which the reinforcement of charge with different dopants is often applied [2]. With confidence that the discovery of 3D and 2D carbon derivatives [3] due to their unique properties – high mechanical properties, thermal and electrical conductivity – has radical impact on the development of technologies of ceramic composite materials for various functional purposes.

The studies showed, that even the addition of carbon nanostructures with small amount dramatically improves the mechanical properties of the product, while maintaining the advantage of alumina ceramics. Graphene acts similarly to inorganic dopants (MgO, ZrO₂, SiC, etc.) in the composite material and also acts as an inhibitor of alumina [3,4], enabling them to reduce the sintering temperature (which is due to the Nano-size of the components of charge). Graphene and graphene oxide due to their high mechanical properties, significantly improve the mechanical properties of the composite [5,6], and in the case of impact deformation they act as an elastic damper, because the shock wave scattering is performed on carbon structures [7,8]. Thus, the reinforcement of alumina oxide with various

structural modifications of carbon (graphene, graphene oxide, nanotubes, etc.) due to the wide range of properties of nano-carbon structures allows creating a new generation multifunctional highly demanding composite ceramic materials based on alumina.

Experimental

Synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide. Synthesis of graphene oxide was conducted by intercalation method from graphite. Graphite flakes (2 g) were mixed in 50 mL of H₂SO₄ (98%) and potassium permanganate (6 g) very slowly during 1 h. The flask is kept under at ice bath (27-35°C) with continuous stirring. After 1 h 100 ml water was added in the mixture. Then stirring continued again about 1 h and 20 mL H₂O₂ was added. After washing and filtration, the mixture centrifugation was done. Stable graphene oxide suspensions were obtained which was used as reinforcement materials in ceramic composite.

Synthesis of reduced graphene oxide. The obtained GO was mixed with 100 mL of water and sonicated for 1 h using an ultrasound homogenizer. The obtained suspension was treated in microwave and reduced graphene oxide powder was collected.

Preparation of pressing powdery composites. Two different composites were prepared separately: mixtures of α -Al₂O₃/ graphene oxide (1.5% mas.) and α -Al₂O₃/ reduced graphene oxide. H₂O was added into mixtures and homogenization was carried out by nanomill during 24 h. Then the mixtures were dried and placed in press form.

The structure of the obtained nanocomposites was studied by XRD (Diffractometer DRON-3M), Ultraviolet–visible “DRAWELL” DU-8600R, Electronic microscope, Raman spectra were registered with a Raman microscope Nano finder High End (Tokyo Instruments). Microhardness and modulus of Al₂O₃ were studied according to ISO-14577

international standard at dynamic ultra-micro hardness tester DUH-211S.

All measurements were conducted at room temperature.

Results and Discussion

Alumina is material which is widely used to obtain ceramic matrix composites. High temperature vacuum furnace (OXY-GON) was used for obtaining of them. Alumina based ceramic composites were obtained in the OXY-GON furnace: α -Al₂O₃, α -Al₂O₃-GO, α -Al₂O₃-RGO. Sintering temperature –1400-1600°C, sintering time was 20-60 min at max temperature. Refrigeration of graphite pressure-shape was conducted in inert atmosphere. The obtained corundum product has black color, due to thermal dissociation and formation of defect

lattice of Al₂O₃ in vacuum. To avoid this, product with defect structure was annealed in high temperature furnace at air (1600°C, 1 h). Physical-mechanical and structural-morphological study of the obtained materials was conducted.

As an electronic micrographs (Fig. 1) show the average number of GO or RGO layers are 10-30 nm and graphene oxide particles sizes are approximately 50-70 nm in suspension.

Ceramic samples with various thickness and cylindrical diameter forms were obtained. (Fig. 2) Their microhardness was established at dynamic and static conditions. Microhardness is relatively high at small load and its value falls when the load increases and achieves at stationary value. Some physical-mechanical parameters of the obtained composite materials are given in the Table.

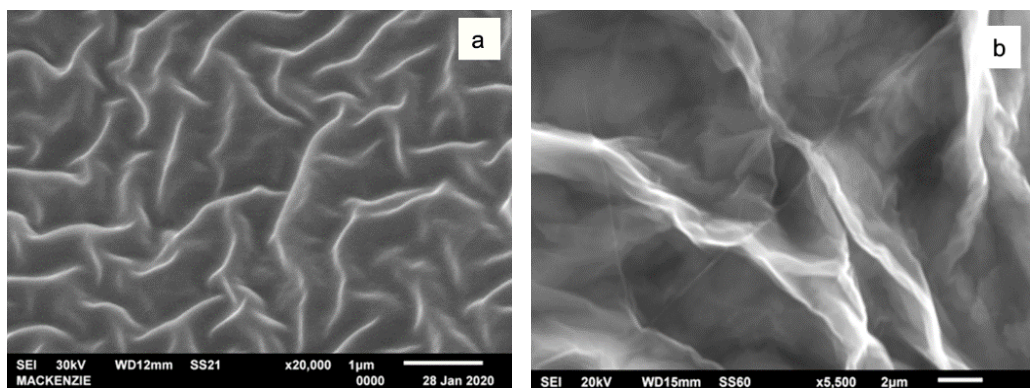


Fig. 1. Micrographs of GO (a) and RGO (b).

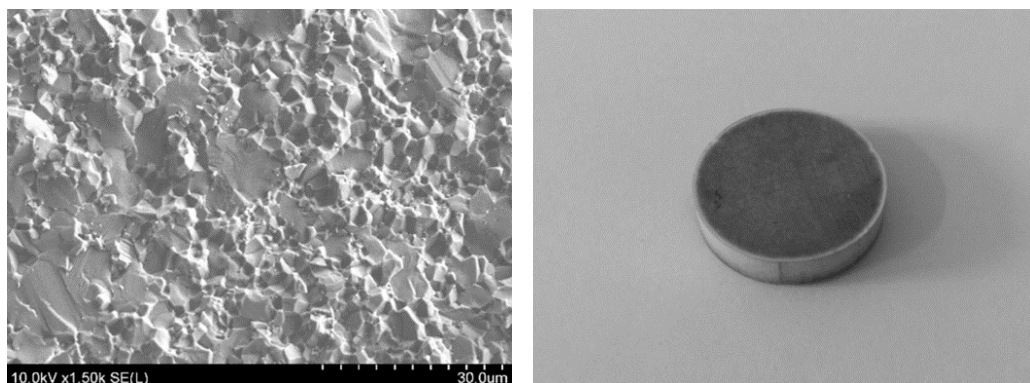


Fig. 2. Micrographs of alumina based ceramic composites.

Table. Physical-mechanical properties of composite ceramics reinforced with graphene oxide and reduced graphene oxide

Sample	Density g/cm ³	Open porosity , %	Water absorption %	Microhardness, GPa (200 g)	Flexural strength GPa
α -Al ₂ O ₃	3.94-3.96	0.08-0.11	0.03-0.05	12	300
α -Al ₂ O ₃ -GO (1.5% mas.)	3.98-4.00	0.02-0.04	0.03-0.05	16.9	385-410
α -Al ₂ O ₃ - RGO (1.5% mas.)	3.95-4.00	0.01-0.03	0.03-0.05	18.4	380-400

Conclusion

Ceramic matrix composites were obtained by consolidation of powder composites in high temperature vacuum furnace OXY-GON. The following powder composites α -Al₂O₃, α -Al₂O₃-GO, α -Al₂O₃-RGO were treated by ball milling. Ceramic products, obtained by sintering at 1400-1600°C (1 h, 50 MPa), are characterized by high

flexural strength (380-450 MPa), microhardness, fracture toughness and with no open porosity. Relative density achieves 99.5% of the TD.

The work was supported by Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (SRNSFG) (Grant number YS-18-181).

მასალათმცოდნეობა

ალუმინის ოქსიდის ფუძეზე ნახშირბადოვანი ნანოსტრუქტურებით დოპირებული მრავალფუნქციური კერამიკული კომპოზიციური მასალების მიღება და კვლევა

თ. კუჭუხიძე*, ნ. ჯალაღონია*, ლ. კალატოზიშვილი*, თ. არჩუაძე*,
ნ. დარახველიძე*, გ. ბოკუჩავა*

**სოხუმის ილია ვეკუას ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი, თბილისი საქართველო*

(წარმოდგენილია აკადემიის წევრის თ. ნატრიაშვილის მიერ)

კერამიკული მასალები ალუმინის ოქსიდის ფუძეზე ფართოდ გამოიყენება მეცნიერებისა და ტექნიკის მრავალი მიმართულებით, რაც განპირობებულია მათი უნიკალური ქიმიური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებებით, მაგრამ, როგორც ყველა კერამიკულ მასალას, მათ ახასიათებთ დაბალი დარტყმითი სიბლანტე, რის გამოც ისინი განეკუთვნება მყიფე მასალებს და მნიშვნელოვნად ზღუდავს მათი გამოყენების არეალს. ამ მასალების ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლების გაუმჯობესება შესაძლებელია დასაწინები ფხვნილოვანი კომპოზიტების მარცვლების ნაწილში ზომებამდე დაყვანით და სხვადასხვა სახის სტრუქტურის მქონე ნაერთების ჩართვით (მარმირებელი კომპონენტები). ნახშირბადოვანი ნანოსტრუქტურების აღმოჩენამ – გრაფენის ოქსიდი(GO) და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდი(RGO), რომლებსაც გააჩნია დღეს-დღეობით ცნობილ მასალებს შორის რეკორდულად მაღალი მექანიკური, ელექტრული და თბური მახასიათებლები, ახალი ბიძგი მისცა კვლევებს გაუმჯობესებული ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების მქონე მრავალფუნქციური დანიშნულების და ამ სტრუქტურებით არმირებული კერამიკული მასალების მისაღებად. წინამდებარე ნაშრომში შემოთავაზებულია ნახშირბადის ნანოსტრუქტურებით არმირებული ალუმინის ოქსიდის კერამიკის მიღების გამარტივებული ტექნოლოგია, რომლის დროსაც საბოლოო ფხვნილოვანი კომპოზიტის – α -ალუმინის ოქსიდის სინთეზის პროცესშივე განხორციელდა მისი ქიმიური მოდიფიცირება მადოპირებელი ნახშირბადოვანი სტრუქტურებით, რომლებიც კაზმში მატრიცულ ნივთიერებას დაუკავშირდა C-O-AL ბმებით, რამაც უზრუნველყო მათი ერთგვაროვანი სივრცული განაწილება. ამ ტიპის ფხვნილების კონსოლიდაციის შედეგად მიღებულ კერამიკაში ნახშირბადოვანი ფრაგმენტები თანაბრად იქნა გადანაწილებული ალუმინის ოქსიდის მთელ მატრიცაში, რამაც გაზარდა მასალების სიმტკიცე ღუნვასა და ბზარ-მედეგობაზე. კაზმის მომზადების შემოთავაზებული გზა ბევრად ამარტივებს ტექნოლოგიურ პროცესს, ამცირებს ენერგოდანახარჯებს, სინთეზის ხანგრძლივობას და, შესაბამისად, მოითხოვს ნაკლებ ფინანსურ დანახარჯებს. წინამდებარე ნაშრომის მიზანს წარმოადგენს გრა-

ფენის ოქსიდითა და აღდგენილი გრაფენის ოქსიდით განმტკიცებული (1.5 მას. %) კერამიკული მასალების მიღება ალუმინის ოქსიდის ფუძეზე, მათი მიკროსტრუქტურისა და მექანიკური მახასიათებლების კვლევა. ექსპერიმენტულ კვლევებში გამოყენებულია თანამედროვე ინსტრუმენტული მეთოდები: ელექტრონული და ოპტიკური მიკროსკოპია, რენტგენოსტრუქტურული და გრანულომეტრული ანალიზი, უი-, იწ- და რამანსპექტროსკოპია. ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლების განსაზღვრა ჩატარდა საერთაშორისო სტანდარტების (ISO და ASTM) შესაბამისად.

REFERENCES

1. Abyzov A. M. (2018) Research on the development of high-quality aluminum oxide ceramic (review). Part 1. Sintering with additives, reactive sintering, production of reinforced composites. *J. Glass and Ceramics*, 75: 293–302.
2. Tkalenko D. M., Voronov V. A. (2019) Synthesis, structure and properties of single- and multicomponent additives for aluminum oxide based ceramic materials (review). *J. Glass and Ceramics*, 76: 290–296.
3. Choi K., Kim J., Lee S., Lee K., Yoon D. (2017) Icheon Branch. Percolative electrical conductivity of oplaty alumina/few-layer graphene multilayered composites, *J. Korean Ceramic Society*, 54(3): 257-260.
4. Kim H. J., Lee S., Yang Y., Lim Y. S., Yoon D. H., Lee Ch., Kim J. and Rodney S. (2014) Unoxidized graphene/alumina nanocomposite: fracture- and wear resistance effects of graphene on alumina matrix. *J. Scientific Reports*, 46: 1-10.
5. Dasaria BL., Morshed M., Nouri JM., Brabazon D., Naher S. (2018) Mechanical properties of graphene oxide reinforced aluminium matrix composites. *J. Composites Part B: Engineering*, 145: 136-144.
6. Garg P., Gupta P., Kumar D and Parkash O. (2016) Structural and mechanical properties of graphene reinforced aluminum matrix composites. *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (5): 1461-1473.
7. Dasari B. L., Brabazon D and Naher S. (2019) Prediction of mechanical properties of graphene oxide reinforced aluminum composites. *J. Metals*, 9(10): 1077-1089.
8. Markandan K., Chin J. K., Tan M. (2017) Recent progress in graphene based ceramic composites: a review. *J. Materials Research*, 32(1):84-106.

Received April, 2022