

相变辅助闪烧制备 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ 纳米非晶复合材料

王竖淮, 王江林, 杨永康, 贾子祺, 苏兴华, 许西庆

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘 要: 纳米非晶复合材料是以纳米非晶材料为基体并析出一定纳米晶相的新型材料, 具有很多特殊性能, 但其制备需要庞大且昂贵的烧结设备, 相比之下闪烧设备简单经济, 可在较低温度实现快速致密化, 为纳米非晶复合材料的制备提供新的途径。采用溶胶凝胶法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3(\text{AL})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2(\text{ALZ})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2(\text{AZ})$ 3 种纳米非晶粉体, 通过闪烧技术制备了纳米非晶复合材料。3 种体系在 1000 V/cm 下发生闪烧后, AZ 纳米非晶复合材料具有最大结晶度(69.82%)和最高相对密度(89%)的均匀显微组织。将电场强度提升至 1600 V/cm , AZ 的结晶度和相对密度进一步提高至 74.11%和 96%。研究表明, 闪烧可以加速非晶样品粉体向晶态的转变, 同时相变过程促进了原子扩散和颗粒重排, 对闪烧过程中的致密化起到了改善作用。AZ 闪烧样品的 HRTEM 证实了纳米非晶结构的存在, $t\text{-ZrO}_2$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $m\text{-ZrO}_2$ 纳米晶相在非晶基质中均匀析出, 纳米晶和非晶区域的平均粒径分别为 8.74 nm 和 3.15 nm , 表明相变辅助闪烧致密化可实现纳米非晶复合陶瓷材料的低温快速制备。

关键词: 纳米非晶材料; 闪烧; 低温烧结; 氧化铝-氧化锆; 相变

中图分类号: TB32 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)03-0658-08

网络出版时间: 2025-01-07



纳米非晶材料是由纳米级的非晶颗粒以及颗粒与颗粒之间的非晶界面构成的一类新型材料, 由于兼具纳米尺度特征和非晶无序结构, 纳米非晶材料表现出很多不同于现有材料的独特性能^[1-2]。近期学者们发现, 以纳米非晶材料为基体并析出一定纳米晶粒的复合材料具有更优异的力学性能。Ming 等^[3]制备了一种由三维双连续晶态-非晶态纳米结构组成 Ti-Zr 基合金。该晶态-非晶态纳米复合材料具有超高屈服强度(1.80 GPa)、极限抗拉强度(2.3 GPa)和优异延展性(7.0%)。Wang 等^[4]通过两步固相转变, 制备了一种纳米结构的 $15\text{Cr--}2\text{Ni}$ 铁基合金的结晶-非晶复合材料。在微观结构上存在局部超纳米结构, 其非晶基体和小于 6 nm 的纳米晶夹杂物含量几乎相等。然而纳米晶/纳米非晶复合材料的研究均为金属材料领域, 陶瓷领域目前鲜有报道。

纳米非晶陶瓷材料的烧结通常需要在较低温度进行以控制其析晶状态和晶粒粗化^[5-6]。为了降低烧

结温度, 目前, 广泛采用热压烧结(HP)、放电等离子烧结(SPS)和微波烧结, 利用应力场或微波场促进烧结中的传质过程以排出气孔。热压烧结由于过程中施加压力, 材料的致密度较高, 晶粒间结合紧密, 通常具有较高的强度和硬度^[7-8]。放电等离子烧结具备快速的升温、降温过程以及特殊的烧结机制。因此, 材料晶界清晰, 能够较好的兼顾强度和韧性^[9-10]。微波烧结过程中对材料进行整体均匀加热, 减少了温度梯度导致的热应力, 材料的内部缺陷相对较少, 有较好的力学性能稳定性^[11-12], 上述烧结方法均可以在低温条件下制备性能优异的致密化纳米非晶材料。但这些方法需要庞大而昂贵的烧结设备, 增加了纳米非晶陶瓷的制备成本。相比之下闪烧设备简单且经济, 可以在较低的炉温下(甚至在室温下)实现快速致密化。闪烧是一种新型的电场/电流辅助烧结方法, 最初由 Raj 等^[13]于 2010 年提出, 在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结氧化锆陶瓷在 5 s 内即可完成

收稿日期: 2024-09-01。 修订日期: 2024-09-20。

基金项目: 国家自然科学基金(52102062); 中央高校基础研究基金(CHD300102313204); 西安市科技计划项目(23LLRH0004)资助。

第一作者: 王竖淮(2001—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 许西庆(1990—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2024-09-01. Revised date: 2024-09-20.

First author: WANG Shuhuai (2001—), male, Master candidate.

E-mail: wshuhuai0118@163.com

Correspondent author: XU Xiqing (1990—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xiqingxu@chd.edu.cn

烧结。该方法可以在较低的炉温下(甚至在室温下)快速致密化^[14-15]。

近年来,学者们以非晶粉体为原料进行了闪烧研究, McLaren 等^[16]在含碱硅酸盐玻璃的大块样品上报了闪烧现象,展示了类似于结晶陶瓷的闪烧特征。Pinter 等^[17]证明钠钙硅酸盐玻璃在闪烧过程中电场增强,这归因于在阳极区形成了贫钠区域。相变辅助烧结是实现陶瓷材料低温烧结的有效技术,其原理是利用烧结过程中亚稳相向稳定相转变的过程,促进原子扩散和粒子重排,从而促进了烧结过程中的结构致密化^[18-19]。相变辅助烧结致密化在闪烧领域亦有报道, Zhang 等^[20]指出, Al_2O_3 和 Y_2O_3 之间的固相反应有利于闪烧过程。非晶相向晶相转变是最常见的相变之一,然而非晶粉末相变与闪烧致密化过程的相互关系却鲜有报道。

本工作以 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ (AL)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AZ)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (ALZ) 3 种体系为研究对象,采用溶胶凝胶法制备纳米非晶粉末并利用闪烧制备纳米非晶复合材料,对比 3 种体系纳米非晶陶瓷的闪烧行为,揭示析晶与闪烧致密化的相互促进关系,对于纳米非晶复合陶瓷材料的低温制备具有重要意义。

1 实验

1.1 样品制备

采用溶胶凝胶法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-22.5\%}$ (摩尔分数,下同) La_2O_3 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40\%}$ ($\text{ZrO}_2\text{-3\%La}_2\text{O}_3$)、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-19.7\%La}_2\text{O}_3\text{-23\%ZrO}_2$ 3 种体系的纳米非晶粉体,分别记为样品 AL、样品 AZ、样品 ALZ。将异丙醇铝($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{AlO}_3$, 纯度 94%, 上海麦克林)、氧氯化锆($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99.7%, 阿拉丁工业)、氯化镧($\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 纯度 99.9%, 上海麦克林)和葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O}$, 纯度 99.7%, 上海麦克林)溶解在去离子水中制备离子浓度为 0.02 mol/L 的前驱体溶液。待原料和络合剂完全溶解后,将配置好的前驱体溶液在 70 °C 的水浴锅中搅拌,转速 100 r/min,水浴搅拌至药品完全溶解,伴随着水分的蒸发和有机物聚合后得到胶体固体。胶体在烘箱中 80 °C 条件下干燥 48 h 得到蓬松的前驱体,然后将干燥的前驱体用马弗炉在空气中 600 °C 煅烧 1 h,研磨后得到 3 种体系的非晶粉体。

在闪烧之前,通过单轴冷静压成型在 500 MPa 的压力下将粉末固结成圆柱形生坯($\phi 8\text{ mm}\times 3\text{ mm}$)。采用铂丝和电极将直流电源(HPS0614, China)连接到样品,并在样品上施加 1000 V/cm 和 1600 V/cm

的电场。随后以 10 °C/min 的速率加热样品。当电流达到预设最大值 0.26 A/cm² 时,电源控制模式迅速从电压控制切换到电流控制。使用数字万用表(DMM 4040, Tektronix, USA)测量电压和电流。继续通电 60 s 后,关闭炉子和电源,将陶瓷自然冷却至环境温度。

1.2 样品表征

采用 Sartorius-BSA224S 型电子分析天平通过 Archimedes 法测定样品的气孔率,进而计算样品的相对密度。采用 D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪分析产物物相组成,测试条件: Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 30 mA。用 TAQ600 型热重分析仪在氮气气氛下研究前驱体的热质量损失过程,升温速率为 5 °C/min。通过 S-4800 扫描电子显微镜观察了样品的显微形貌,通过 FEI Tecnai-G2 F20 透射电子显微镜观察了样品的显微组织和物相组成。采用 HV-1000A 显微硬度仪对陶瓷样品进行 Vickers 硬度测试。应力 4.9 N,保压时间 15 s,每个试样选取 10 个点以上进行测量后取平均值。

2 结果与讨论

2.1 粉末表征

图 1 为 3 种体系前驱体煅烧 1 h 后粉体的 XRD 谱。由图 1 可以看出,3 种粉末的 XRD 谱均只存在 1 个微弱而宽阔的散射峰,没有发现明显的晶化峰,表明 3 种粉体均表现出非晶态性质。

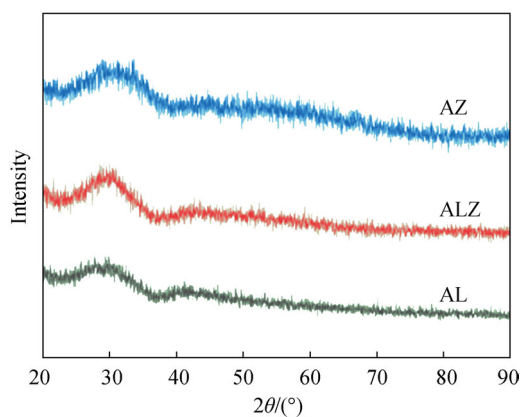


图 1 3 种体系前驱体煅烧 1 h 后粉体的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of the powders after 1 h calcination of the precursor of the three systems

图 2 为 3 种体系前驱体煅烧 1 h 后粉体的 SEM 照片。由图 2 可以看出,3 种体系粉末呈现出均为类球型的颗粒。其中,样品 AL 体系粉末粒度分布较大,平均颗粒尺寸约为 13.7 nm。而样品 AZ 和样品 ALZ 体系粉末粒度分布较窄、平均颗粒尺寸约为

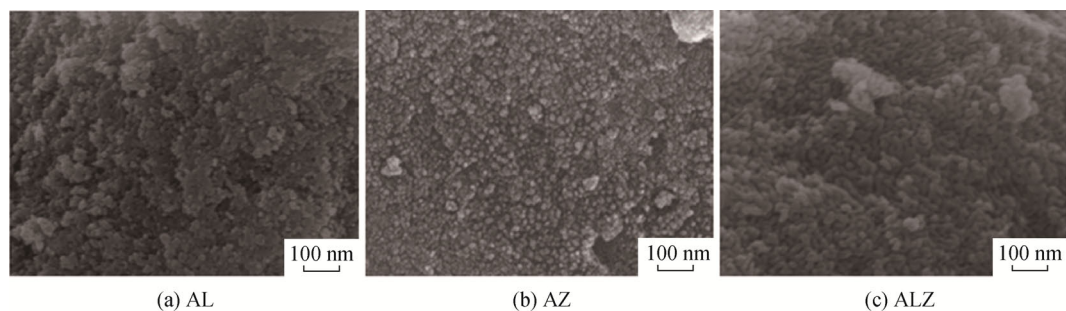


图 2 3 种体系先驱体煅烧 1h 后粉体的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the powders after 1h calcination of the precursor of the three systems

6.7 nm 和 11.6 nm。相较于其它 2 种体系，样品 AZ 体系粉体的分散性更好，团聚性更低。

2.2 闪烧行为

图 3 为电场强度为 1000 V/cm 和 1600 V/cm 的电流密度曲线和功率耗散 Arrhenius 曲线。由图 3 可见，当炉温升至临界温度时，电流密度骤升，功率从线性到非线性转变，表明闪烧发生。线性到非线性的转变实质上是瞬时的，且导电性是强非线性的，即 J 随着 E 的增加超出了线性欧姆定律的预计。相反，在晶体材料的典型闪烧实验中，Arrhenius 行为的偏

离更为连续和缓慢^[21–22]。1000 V/cm 闪烧后样品体积收缩率分别为样品 AL(16%)，样品 ALZ(24%)，样品 AZ(25%)，AZ 在 1600 V/cm 电场强度下闪烧后体积收缩率为 33%。较大收缩率一方面是由于闪烧过程中气孔的排除和样品相对密度增大所致；另一方面，根据文献[19]报道，非晶相的密度 (3.09 g/cm^3) 显著低于同组成多晶相 (4.53 g/cm^3)，因此，在亚稳态向稳态转变的过程中会伴随明显的体积收缩，这一效应会增强扩散传质从而促进颗粒重排，进一步的促进烧结过程中结构致密化。

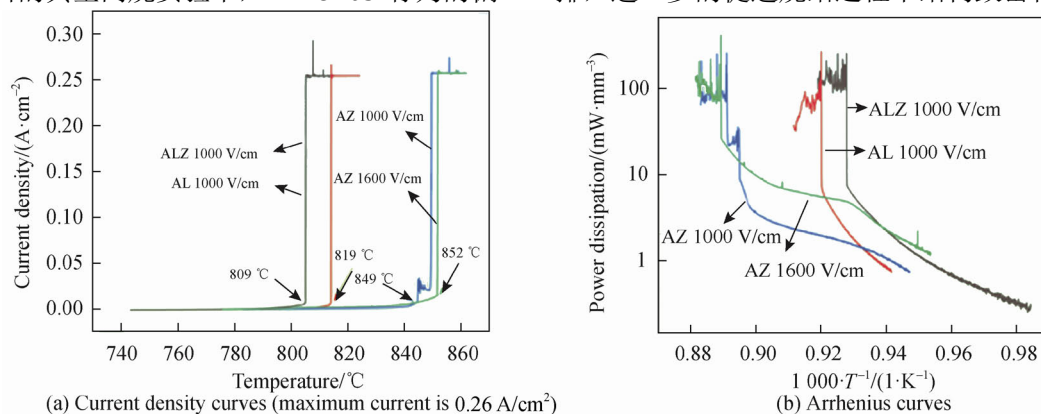


图 3 非晶粉体闪烧的电流密度曲线和功率耗散 Arrhenius 曲线

Fig. 3 Current density and power dissipation Arrhenius curve in FS of amorphous powders

图 4 为闪烧样品的 XRD 谱。由图 4 可以看出，样品 AL 和样品 ALZ 体系在闪烧中分别结晶析出 LaAlO_3 (JCPDS97-017-0772) 和 $\text{La}_2(\text{Zr}_2\text{O}_7)$ (JCPDS 97-015-3814)。而 AZ 体系主要由 t-ZrO_2 (JCPDS 97-009-7004)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (JCPDS97-016-0901) 和 m-ZrO_2 (JCPDS#97-001-8190) 构成。对比 3 种体系经过 1000 V/cm 闪烧后的 XRD 谱，根据 Jade 的标准操作手册，可以由衍射峰强度与总强度之比来计算样品结晶度，得出样品 AZ 结晶度(69.82%)明显高于样品 AL(61.48%)和 ALZ(63.01%)。对比 AZ 粉体在 1000 V/cm 与 1600 V/cm 闪烧后的 XRD 谱，发现当电场强度提高后，样品 AZ 体系的结晶度进一步提高至 74.11%，这是由于闪烧过程中的 Joule

热效应容易使样品发生结晶和快速相变。

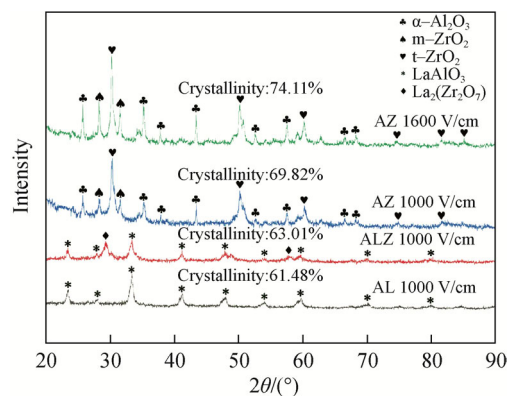


图 4 闪烧样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of the FS samples

图 5 为 3 种体系在不同条件下闪烧制备样品的 SEM 照片。由图 5 可见, 经过 1000 V/cm 闪烧后, 样品 AL 和样品 ALZ 中存在较多的气孔, 未实现较高程度致密化, 而样品 AZ 的孔隙较少, 致密度明

显高于样品 AL 和样品 ALZ。样品 AZ 在 1600 V/cm 闪烧样品中, 观察到类似河流状的熔融区(见图 5d 虚线)。从高倍 SEM 照片可知(见图 5e), 样品在闪烧后呈现出均匀致密的微观结构。

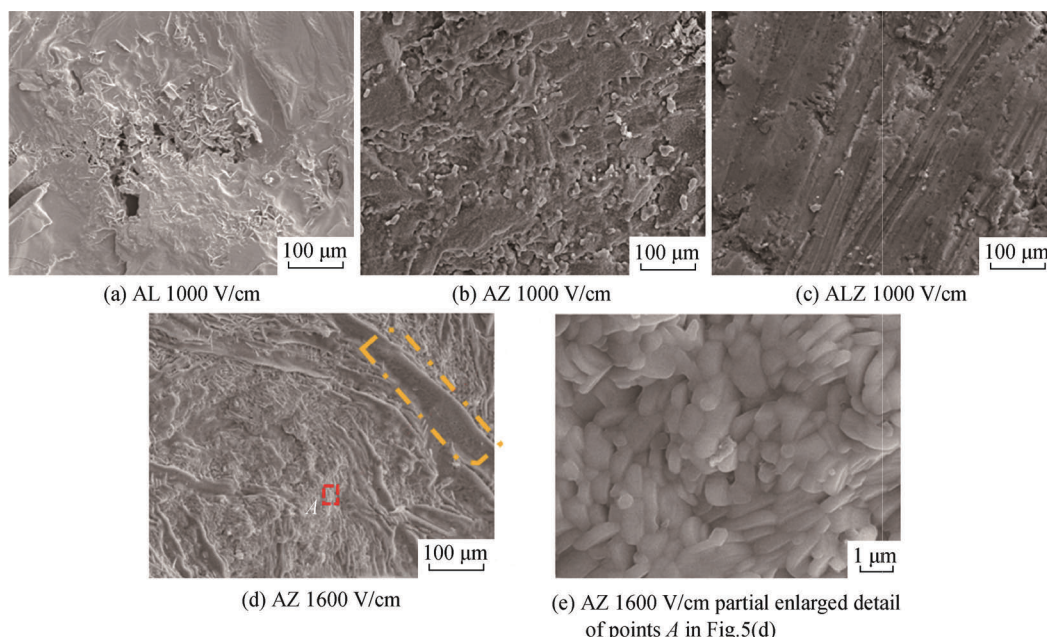


图 5 3 种体系在不同条件下闪烧制备样品的 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of FS samples with three systems under different conditions

图 6 为不同闪烧样品的相对密度随结晶度的变化。由图 6 可见, 闪烧过程中析晶与致密化存在正相关关系, 3 种体系经 1000 V/cm 闪烧后, 样品 AZ 表现出最高的结晶度(69.82%)和相对密度(89%), 当电压为 1600 V/cm 时, AZ 结晶度和相对密度分别提升至 74.11%和 96%, 表明闪烧过程中的析晶对于样品致密化起到促进作用, 这是由于相变加快了原子扩散速率并促进了颗粒重排, 从而有助于材料内部致密化。

3 种体系中, 样品 AZ 在相同闪烧条件下表现出最高的结晶度。一方面, 样品 AZ 具有最不稳定的非晶网络, 根据 Rosenflanz^[23]提出利用氧化物杂质调节 Al—O 多面体结构, 由于离子半径由大到小依次为 La^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Al^{3+} , La^{3+} 、 Zr^{4+} 对 O^{2-} 的引力小于 Al^{3+} , 取代 Al^{3+} 会导致 Al—O 多面体网络中离子堆积密度降低, 弱化 Al—O 多面体结构, 从而阻止析晶形核。根据这一理论, 离子半径差异越大, 其非晶相稳定性越强。根据离子半径差异, 样品 AL 非晶相稳定性最高, 样品 AZ 非晶相稳定性最低, 这与图 6 中不同体系的结晶度差异相一致。

图 6 为不同条件闪烧样品的相对密度、结晶度和 Vickers 硬度。由图 6 可以看出, 样品 Vickers 硬度随着结晶度和相对密度的增大而增大。一方面,

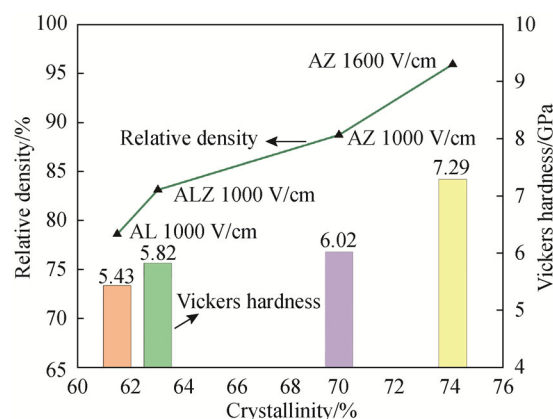


图 6 不同条件闪烧样品的相对密度、结晶度和 Vickers 硬度
Fig. 6 Relative density, crystallinity and Vickers hardness of samples under different conditions

在烧结过程中, 相对密度增加同时气孔率降低, 较高气孔率的样品结构相对松散, 减小材料的实际承载面积, 导致承受的载荷降低因而表现出硬度降低^[24-25]; 另一方面, Vickers 硬度的大小与样品的结晶度密切相关, 相比于具有规则有序结构的晶相, 非晶相的原子排列是不规则和松散的, 具有大量的自由体积。因而非晶相比晶相具有更低的 Vickers 硬度^[26]。随着样品结晶度的增加, 更多的非晶相转化为晶相, 因而 Vickers 硬度不断提高。

由于样品 AZ 粉体具有最小的平均粒径, 表明较高的表面自由能, 因而成核过程面临着更低的热力学势垒。同时, 由于颗粒尺寸的减小, 原子间的扩散路径变得更加短, 从而需要更低的能量来克服扩散激活能^[27–28]。这些因素的共同作用, 使得样品 AZ 体系在烧结过程中能够达到更高的结晶度, 而结晶相变进一步促进了闪烧中的致密化。事实上, 相变促进致密化在多种陶瓷体系中已有报道^[29–32]。Yavetskiy 等^[31]研究发现, $c\text{-Y}_2\text{O}_3$ 到 $m\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的转变促进了原子的扩散迁移以及纳米颗粒重排, 提高了样品致密度。Bowen 等^[32]发现, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相转变促进了颗粒重排和聚结, 在陶瓷烧结中起到重要作用。非晶相到多晶相的转变对于陶瓷材料的烧结起到了类似的促进作用。首先, 烧结前的非晶粉体处于热力学亚稳态具有更高的自由能, 这种化学能差异使得非晶到晶相的转变很容易发生, 相变过程中的原子运动提高了扩散传质, 进而促进颗

粒重排, 促进了样品致密化; 同时, 根据样品 AZ 非晶粉体(3.09 g/cm^3)与多晶粉体(4.53 g/cm^3)的密度差异^[19], 样品 AZ 体系在析晶过程中会伴随 33% 的体积收缩, 这一体积收缩伴随着大量的原子迁移, 有利于颗粒重排, 进一步促进了非晶粉体在闪烧过程中的快速致密化。

图 7 为 1600 V/cm 闪烧样品 AZ 透射图。由图 7a 和图 7b 可见, 较暗区域存在明显的晶格条纹, 应为纳米晶区域; 较亮的区域表现为典型非晶状的迷宫状形状。HRTEM 照片揭示了晶相在非晶态基质中的均匀分布, 析出的纳米晶为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ (见图 7d), 这与 XRD 谱结果一致。纳米晶的平均晶粒尺寸约为 8.74 nm , 非晶区域的平均颗粒尺寸约为 3.15 nm 。图 7c 为图 7a 的快速 Fourier 变换图, 由图 7c 可见, 一些较亮的斑点环叠加在广泛的扩散背景上, 证实了非晶的短程有序结构和晶相的长程有序结构的存在。

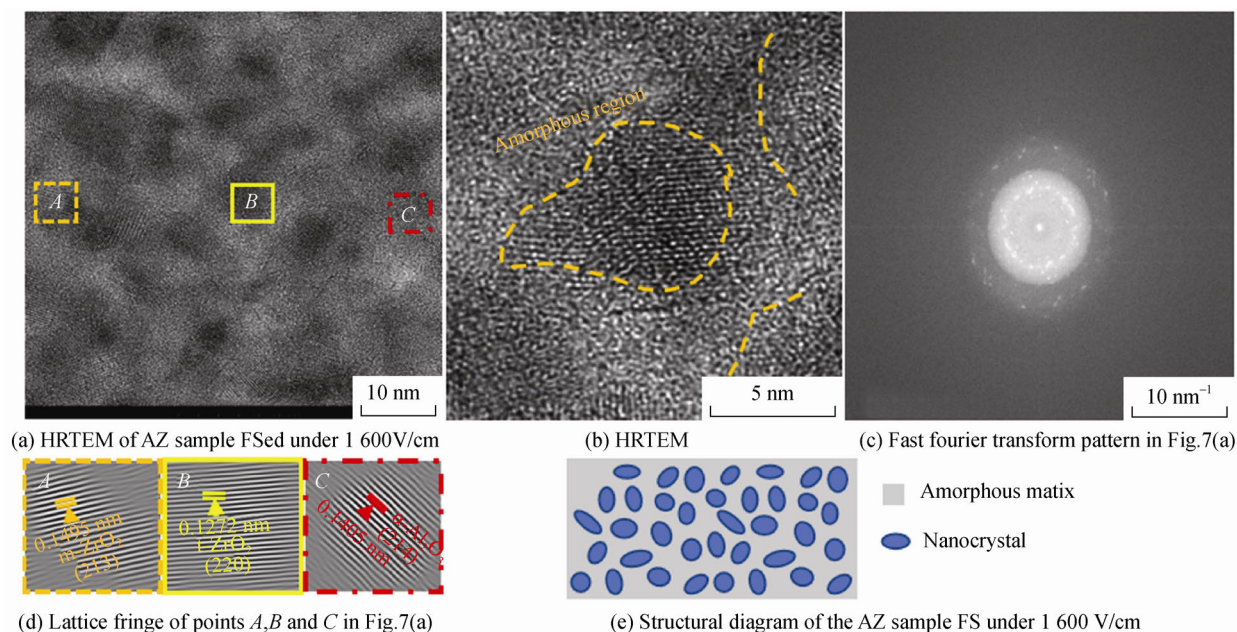


图 7 1600 V/cm 闪烧 AZ 样品的 HRTEM 照片及结构示意图

Fig. 7 HRTEM diagram and structure diagram of 1600 V/cm FScd AZ sample

图 8 为 1600 V/cm 闪烧样品 AZ 的 STEM-EDS 能谱分析结果。由图 8 可见, EDS 线扫和面扫均表明暗区富含 Zr 和 La 元素, 亮白色区域富含 Al 元素, O 元素在样品中均匀分布, 这表明析出的晶体大部分为 La_2O_3 稳定 ZrO_2 , 而析出的 Al_2O_3 含量较少。

总之, 闪烧过程中, 在电场/电流和温度场的共

同作用下, 由于 Joule 加热效应促进了非晶态到晶相的转变, 这一过程中伴随着颗粒重排和原子扩散对闪烧过程中的致密化起到促进作用, 因而使样品 AZ 纳米非晶体系在闪烧条件下能实现低温快速致密化, 表现出较高的致密度和结晶度(74.11% 和 96%), 最终表现出纳米晶相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 在非晶基质中均匀分布的微观结构。

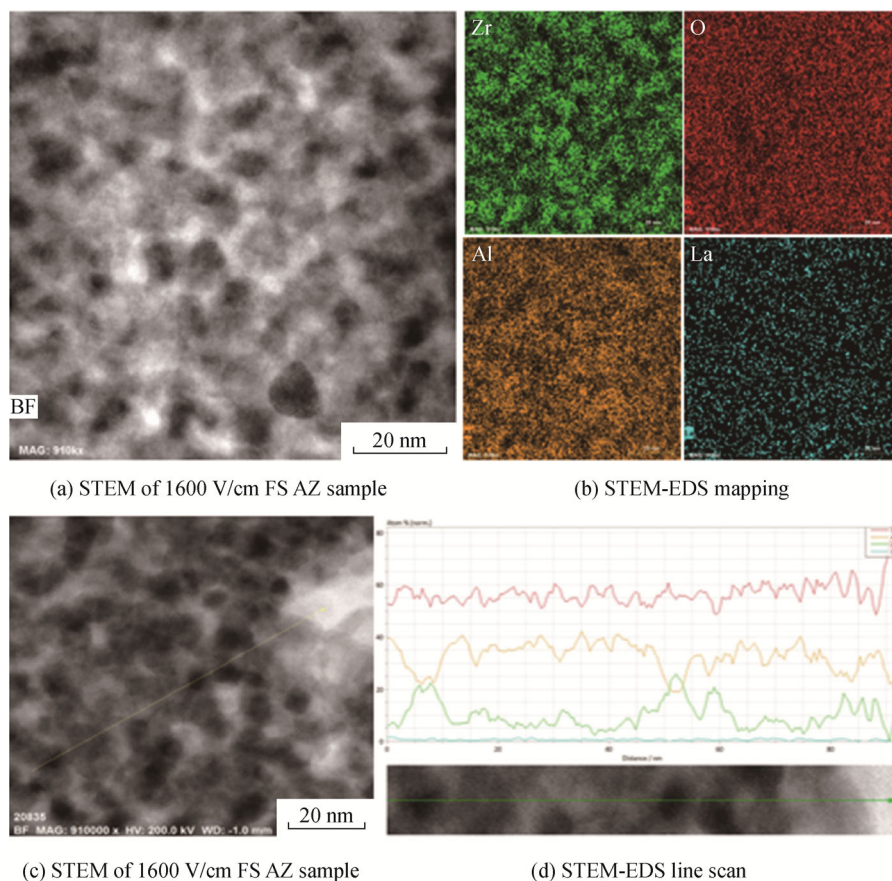


图 8 1600 V/cm 闪烧 AZ 样品的 STEM-EDS 能谱

Fig. 8 STEM-EDS spectrum analysis of AZ sample FSed under 1600 V/cm

3 结论

本工作研究了 AL、AZ、ALZ 3 种纳米非晶粉末的闪烧, 探究了闪烧过程中相变与致密化的相互关系, 总结如下:

1) AL、AZ、ALZ 3 种非晶粉末均在 1000 V/cm 下发生闪烧, 其中 AZ 体系表现出最高的致密度和结晶度 69.82% 和 89%, 增大电场强度至 1600 V/cm, AZ 体系在闪烧中结晶度和致密度进一步提高至 74.11% 和 96%。

2) 试样致密度与结晶度表现出正相关关系, 是由于闪烧可以加速非晶样品粉体向晶态的转变, 同时相变过程促进了原子扩散和颗粒重排, 对闪烧过程中的致密化起到了改善作用。

3) 1600 V/cm 闪烧的 AZ 样品 HRTEM 证实了纳米非晶结构的存在, 纳米晶相 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $m\text{-ZrO}_2$ 和 $t\text{-ZrO}_2$ 在非晶基质中均匀析出, 表明相变辅助闪烧致密化可实现纳米非晶复合陶瓷材料的低温快速制备。

参考文献:

- [1] BERGMANN H W, SPRINGERLINK. Optimization: Methods and Applications, Possibilities and Limitations: Proceedings of an

International Seminar Organized by Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt (DLR), Bonn, June 1989[M]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1989.

- [2] ZHAN C C, HUANG D D, HU X F, et al. Mechanical property enhancement of NbTiZr refractory medium-entropy alloys due to Si-induced crystalline-to-amorphous transitions[J]. Surf Coat Technol, 2022, 433: 128144.
- [3] MING K S, ZHU Z W, ZHU W Q, et al. Enhancing strength and ductility via crystalline-amorphous nanoarchitectures in TiZr-based alloys[J]. Sci Adv, 2022, 8(10): eabm2884.
- [4] WANG X, FU Y Q, WU Y D, et al. Crystalline-amorphous-crystalline two-step phase transformation and the resulting supra-nano structure in a metastable iron-based alloy[J]. Acta Mater, 2024, 266: 119690.
- [5] SALMA U, RAFFERTY A, HASANUZZAMAN M. Microstructural development for optimum fracture toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3YSZ}$ composites[J]. Adv Mater Process Technol, 2022, 8(4): 4229-4243.
- [6] BASHA S A, CHANDRA K S, SARKAR D. Salient features of SrO doping in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5wt.}\%\text{ZrO}_2$ reaction sintered composite ceramics[J]. J Alloys Compd, 2020, 829: 154559.
- [7] FU L, LI L, CHENG Y X, et al. Influences of powder morphology on the densification and microstructure of a ZrO_2 -based nanocrystalline glass-ceramic[J]. J Am Ceram Soc, 2023, 106(1): 722-737.
- [8] FU L, WANG Y R, RIEKEHR L, et al. Observation of yttrium oxide segregation in a $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass-ceramic at nanometer dimensions[J]. J Am Ceram Soc, 2020, 103(12): 7147-7158.
- [9] RADINGOANA P M, GUILLEMET-FRITSCH S, NOUDEM J, et al. Microstructure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO ceramic

- prepared by spark plasma sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(3): 1009–1016.
- [10] XU C L, UAHENGO G, RUDNICKI C, et al. Nanocrystalline yttria-stabilized zirconia ceramics for cranial window applications[J]. *ACS Appl Bio Mater*, 2022, 5(6): 2664–2675.
- [11] ZHANG Y T, HUANG Z Y, QI J Q, et al. Rapid fabrication of fine-grained $\text{Gd}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Zr}_{12-5x}\text{Ce}_{5x}\text{O}_7$ ceramics by microwave sintering[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 781: 710–715.
- [12] SUMITHRA S, ANNAPOORANI K, ELLMORE A, et al. Microwave assisted processing of X8R nanocrystalline BaTiO_3 based ceramic capacitors and multilayer devices[J]. *Open Ceram*, 2022, 9: 100214.
- [13] COLOGNA M, RASHKOVA B, RAJ R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C[J]. *J Am Ceram Soc*, 2010, 93(11): 3556–3559.
- [14] 罗帅, 于成伟, 鲁仰辉, 等. 四方相氧化锆分步加压辅助闪烧烧结制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(4): 702–707.
LUO Shuai, YU Chengwei, LU Yanghui, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(4): 702–707.
- [15] 苏兴华, 吴亚娟, 安盖, 等. 陶瓷材料闪烧机理研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(12): 1872–1879.
SU Xinghua, WU Yajuan, AN Gai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(12): 1872–1879.
- [16] MCLAREN C, HEFFNER W, TESSAROLLO R, et al. Electric field-induced softening of alkali silicate glasses[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(18): 4101–4105.
- [17] PINTER L, BIESUZ M, SGLAVO V M, et al. DC-electro softening in soda lime silicate glass: An electro-thermal analysis[J]. *Scr Mater*, 2018, 151: 14–18.
- [18] XU X Q, YANG Y, WANG X G, et al. Low-temperature preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ nanoceramics *via* pressureless sintering assisted by amorphous powders[J]. *J Alloys Compd*, 2019, 783: 806–812.
- [19] XU X J, XU X Q, LIU J C, et al. Low-temperature fabrication of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (Y_2O_3) nanocomposites through hot pressing of amorphous powders[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(13): 15065–15071.
- [20] ZHANG H, WANG Y G, LIU J L, et al. Reaction assisted flash sintering of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}$ ceramic composites with eutectic composition[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(10): 13551–13555.
- [21] YAO S, LIU Y S, LIU D G, et al. Effect of the Al_2O_3 content on the microstructure evolution of flash-sintered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}8\text{YSZ}$ ceramics[J]. *Open Ceram*, 2023, 16: 100468.
- [22] ZHU F X, PENG X Y, LIU J L, et al. Surface temperature distribution on dense 8YSZ ceramics during the steady stage in AC flash sintering[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(2): 2884–2887.
- [23] ROSENFLANZ A, FREY M, ENDRES B, et al. Bulk glasses and ultrahard nanoceramics based on alumina and rare-earth oxides[J]. *Nature*, 2004, 430(7001): 761–764.
- [24] JANG B K, MATSUBARA H. Influence of porosity on hardness and Young's modulus of nanoporous EB-PVD TBCs by nanoindentation[J]. *Mater Lett*, 2005, 59(27): 3462–3466.
- [25] ZHANG W, ZHANG J. Effect of sintering additives of carbon black, SiC, Al_2O_3 , and $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ on microstructure and mechanical properties of B_4C ceramics[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2024: 1–12.
- [26] WANG J L, WANG S H, YANG Y K, et al. Nanostructured amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (La_2O_3) ceramics with plastic deformation *via* interface inducing hierarchical shear bands[J]. *Int J Plast*, 2024, 181: 104103.
- [27] XU X Q, LIU J C, WANG Y, et al. Preparation of dense amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ by two-step hot pressing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(13): 3755–3759.
- [28] WANG Y, LIU J C, GUO A R, et al. High pressure crystallization of amorphous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ ceramics[J]. *RARE METAL MATER ENGINEERING*, 2013, 42: 366–369.
- [29] AZAR M, PALMERO P, LOMBARDI M, et al. Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2008, 28(6): 1121–1128.
- [30] KUMAR K N P, KEIZER K, BURGGRAAF A J, et al. Densification of nanostructured titania assisted by a phase transformation[J]. *Nature*, 1992, 358: 48–51.
- [31] YAVETSKIY R P, BAUMER V N, DANYLENKO M I, et al. Transformation-assisted consolidation of Y_2O_3 : Eu^{3+} nanospheres as a concept to optical nanograined ceramics[J]. *Ceram Int*, 2014, 40(2): 3561–3569.
- [32] BOWEN P, CARRY C. From powders to sintered pieces: Forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides[J]. *Powder Technol*, 2002, 128(2/3): 248–255.

Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ Nanostructured Amorphous Composites by Phase Transformation Assisted Flash Sintering

WANG Shuhuai, WANG Jianglin, YANG Yongkang, JIA Ziqi, SU Xinghua, XU Xiqing
(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Extended Abstract

Introduction Nanostructured amorphous composites are novel materials composed of nanostructured amorphous matrix and precipitated nanocrystalline phases. However, their preparation requires large and expensive equipment. Flash sintering (FS) ensures a rapid densification at low temperatures and offers an effective approach for the preparation of nanostructured amorphous composites with simple and economical equipment. The amorphous powders by FS show denser microstructures, compared to the crystalline powders by FS. The phase transition from a metastable phase to a stable phase during the sintering process can expedite atomic diffusion and particle rearrangement, thereby promoting structural densification. In this paper, nanostructured amorphous powders in three systems, *i.e.*, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3$ (AL), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (ALZ) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ (AZ), were prepared by a sol-gel method and densified into dense bulks *via* flash sintering. The flash sintering behaviors of these different systems were compared, and the promotion of phase transformation on the densification was discussed.

Methods The three systems of amorphous powders, *i.e.*, AL, ALZ, and AZ, were synthesized *via* a sol-gel method and subsequently calcined at 600 °C for 1 h. Before flash sintering, the powders were consolidated into cylindrical green bodies ($\phi 8$ mm $\times$ 2.3 mm) through uniaxial compression molding at 500 MPa. A platinum wire and electrodes were used to establish electrical connections between a DC power supply and the sample in electric fields of 1000 V/cm and 1600 V/cm, and a heating rate of 10 °C/min. At a predetermined maximum current of 0.26 A/cm², the control mode of the power supply was swiftly switched from voltage control to current control. The voltage and current both were measured by a digital electrical multimeter. After continuous energizing for 60 s, the furnace and power supply both were powered off and naturally cooled to ambient temperature.

Results and discussion The powders of AL, AZ and ALZ all exhibit weak and broad scattering peaks without any detectable crystallization peaks, indicating their amorphous nature. The average particle sizes of the AL, AZ and ALZ powders are 13.7, 6.7 nm and 11.6 nm, respectively. Flash sintering occurs in each system at an electric field intensity of 1000 V/cm with increasing current density. Among the flash-sintered ceramics samples, the sample AZ shows the maximum crystallinity of 69.82% and the relative density of 89%. The crystallinity and relative density of the sample AZ further increase when the electric field intensity increases to 1600 V/cm. The densification during flash sintering is enhanced by crystallization as crystallization promotes the atomic diffusion and particle rearrangement. Based on the high-resolution transmission electron microscopy images, the uniform precipitation of nanocrystalline phases within an amorphous matrix in the flash-sintered sample AZ with the average particle sizes of 8.74 nm for nanocrystalline regions and 3.15 nm for amorphous regions.

Conclusions This study conducted an investigation on the flash sintering behavior of three amorphous nanopowders (*i.e.*, AL, AZ and ALZ), and examined the relationship between densification and phase transition. Flash sintering occurred in each nanopowder at an electric field intensity of 1000 V/cm, and the sample AZ exhibited the maximum crystallinity of 69.82% and relative density of 89%. The crystallinity and relative density of the AZ sample further increased to 74.11% and 96%, respectively, when the electric field intensity increased to 1600 V/cm. This study confirmed a positive correlation between crystallization and densification during flash sintering as crystallization and phase transition accelerated atomic diffusion and particle rearrangement, thereby enhancing ceramic densification. The HRTEM images of the sample AZ after flash sintering at 1600 V/cm revealed the uniform precipitation of nanocrystalline phases within an amorphous matrix, indicating that low-temperature rapid preparation of nanostructured amorphous composites was achieved *via* phase transformation-assisted flash sintering.

Keywords nanostructured amorphous materials; flash sintering; low temperature sintering; alumina-zirconia; phase transition