



Single-walled carbon nanotube-reinforced composites based on ZrO_2 obtained by vacuum pressureless sintering

A. A. Leonov^{†,1,2}, E. V. Abdulmenova^{1,3}, M. A. Rudmin¹, J. Li¹

[†]laa-91@yandex.ru

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050, Russia

²Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, 634055, Russia

³Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634055, Russia

The results of a study of sintered composites based on yttria-stabilized zirconia (ZrO_2) reinforced with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) are presented in this paper. Mixing of ZrO_2 nanopowder with SWCNTs was carried out in ethanol using an ultrasonic bath and a magnetic stirrer. Composite powders with 0.1, 0.5 and 1 wt.% SWCNTs and ZrO_2 nanopowder were pressed into compacts at a pressure of 100 MPa, and then they were sintered in a high temperature vacuum furnace for 2 h at a temperature of 1500°C with a heating rate of 300°C/h. Changes in the microstructure, phase composition, and mechanical properties were investigated depending on the SWCNT content in the samples. It was found that in the selected sintering mode, high density samples (99.2–97.5%) were obtained. It was found by scanning electron microscopy that undivided, entangled SWCNT bundles/aggregates and individual nanotubes, which together formed a continuous reinforcing structure, were observed in the microstructure of the composites. Moreover, SWCNTs led to the refinement of the microstructure of composites; the average grain size of composites was 16% lower than that of ZrO_2 ceramics. It was found by X-Ray diffraction that only high temperature modifications of zirconia (cubic and tetragonal) were present in ZrO_2 ceramics and composites, and SWCNTs led to a slight decrease in the size of coherent scattering domain. It was found by the Vickers indentation method that the composite based on ZrO_2 with 0.5 wt.% SWCNT was optimal in terms of mechanical properties, since it had the highest microhardness (13.6 GPa, which was 6% higher than that of ZrO_2 ceramics) and had a 12% higher fracture toughness.

Keywords: composite, zirconia, carbon nanotubes, mechanical properties.

УДК: 666.3.017

Армированные одностенными углеродными нанотрубками композиты на основе ZrO_2 , полученные свободным вакуумным спеканием

Леонов А. А.^{†,1,2}, Абдульменова Е. В.^{1,3}, Рудмин М. А.¹, Ли Ц.¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, Россия

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, 634055, Россия

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634055, Россия

В данной работе представлены результаты исследования спеченных композитов на основе частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (ZrO_2), армированных одностенными углеродными нанотрубками (ОУНТ). Смешивание нанопорошка ZrO_2 с ОУНТ производили в среде этилового спирта с использованием ультразвуковой ванны и магнитной мешалки. Композиционные порошки с 0.1, 0.5 и 1 мас.% ОУНТ и нанопорошок ZrO_2 прессовали в компакты при давлении 100 МПа, а затем их спекали в высокотемпературной вакуумной печи в течение 2 ч при температуре 1500°C со скоростью нагрева 300°C/ч. В зависимости от содержания ОУНТ в образцах исследовали изменения микроструктуры, фазового состава и физико-механических свойств. Установлено, что при выбранном режиме спекание получают высокоплотные образцы (99.2–97.5%). Методом сканирующей электронной микроскопией было обнаружено, что в микроструктуре композитов наблюдаются как неразделенные, запутанные пучки/агрегаты ОУНТ, так и отдельные нанотрубки, которые вместе образуют непрерывную армирующую структуру. Кроме того, ОУНТ приводят к измельчению микроструктуры композитов,

средний размер зерна композитов на 16% ниже, чем у керамики ZrO_2 . Методом рентгенофазового анализа было установлено, что в керамике ZrO_2 и композитах с ОУНТ присутствуют только высокотемпературные модификации диоксида циркония (кубическая и тетрагональная) и, что ОУНТ приводят к незначительному уменьшению размеров областей когерентного рассеяния. Методом индентирования по Виккерсу установлено, что композит на основе ZrO_2 с 0.5 мас.% ОУНТ является оптимальным по физико-механическим свойствам, так как он обладает самой высокой микротвердостью (13.6 ГПа, что на 6% выше, чем у керамики ZrO_2) и имеет повышенную на 12% трещиностойкость.

Ключевые слова: композит, диоксид циркония, углеродные нанотрубки, физико-механические свойства.

1. Введение

В настоящее время бурно развиваются технологии получения армированных керамических композитов с улучшенными функциональными свойствами [1,2]. Широкую популярность среди армирующих добавок завоевали углеродные нанотрубки (УНТ), т.к. они имеют высокий модуль Юнга и предел прочности при растяжении [3], исключительную гибкость, высокую электропроводность и др. Композиты с керамической матрицей, в которой распределены УНТ, могут обладать повышенной трещиностойкостью [4–6], износостойкостью [7,8] и электропроводностью [9]. Циркониевая керамика (ZrO_2) является наиболее востребованным и применяемым керамическим материалом в промышленности и медицине, а композиты на ее основе с улучшенными свойствами всегда будут актуальными для исследований [2,4–8,10]. Согласно литературным данным, композиты ZrO_2 /УНТ преимущественно синтезируются электроимпульсным плазменным спеканием (spark plasma sintering — SPS) и горячим прессованием (hot pressing — HP) [4–8]. Однако высокая стоимость оборудования, невозможность непрерывного производства и изготовление только мелкогабаритных изделий простой формы ограничивают методы SPS и HP для создания изделий различной геометрии, с удовлетворительными характеристиками и по доступной цене. Свободное спекание (pressureless sintering — PLS) — это традиционный метод получения спеченных изделий сложной формы и любых размеров в промышленных масштабах, являющийся наиболее дешевым по сравнению с SPS и HP. Тем не менее, имеется лишь ограниченное количество научных работ по исследованию композитов ZrO_2 /УНТ, полученных свободным спеканием [11–13].

Цель работы: исследовать влияние одностенных УНТ на уплотнение, микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе диоксида циркония, полученных свободным вакуумным спеканием.

2. Материалы и методы исследования

В качестве материала матрицы композитов использовали нанопорошок частично стабилизированного иттрием (3 мол.%) диоксида циркония (TZ-3YS) коммерческой марки Tosoh (Япония). Армирующей добавкой являлись одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) «Tuball» (OCSiAl, г. Новосибирск, Россия). Смешивание нанопорошка ZrO_2 с нанотрубками производили в среде этилового спирта с использованием ультразвуковой

ванны и магнитной мешалки. Аналогичную обработку, включающую ультразвуковое диспергирование и перемешивание проводили и для исходного нанопорошка ZrO_2 . Детальная методика приготовления композиционных порошков была описана в следующих работах [14,15]. Относительное содержание ОУНТ в композиционных порошках составляло 0.1, 0.5 и 1 мас.%. Из приготовленных композиционных порошков и обработанного нанопорошка ZrO_2 изготавливали компакты одноосным односторонним прессованием в стальной пресс-форме диаметром 10 мм при давлении 100 МПа, используя пресс ИП-500М-авто (ЗИПО, Россия). Спрессованные компакты спекали в высокотемпературной вакуумной печи VHT 8/22-GR (Nabertherm, Германия) в течение 2 ч при температуре 1500°C со скоростью нагрева 300°C/ч. Плотность спеченных образцов определяли гидростатическим взвешиванием, используя в качестве иммерсионной среды дистиллированную воду. Теоретическую плотность композиционных образцов рассчитывали по правилу смесей, используя следующие теоретические плотности: 6.1 г/см³ — для ZrO_2 и 1.8 г/см³ для ОУНТ. Относительную плотность рассчитывали, как отношение плотности спеченных образцов к теоретической плотности. Микроструктуру спеченных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU (Tescan, Чехия). Эквивалентный диаметр D зерен ZrO_2 каждого из образцов определяли по результатам статистического анализа трех СЭМ изображений. Микротвердость H_v спеченных образцов измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М (ЛОМО, Россия). Образцы индентировали алмазной пирамидкой Виккерса при нагрузке 4.9 Н. Для получения достоверных данных, отпечатки наносились вдоль линии с шагом 0.5 мм. Для каждого образца было сделано по 15 измерений. Твердомер ТП-7Р-1 (ЗИП, СССР) использовали для измерения критического коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} (нагрузка 49 Н). Значения K_{IC} рассчитывали с использованием уравнения Anstis [16]. Для определения фазового состава исследуемых образцов использовали метод рентгенофазового анализа (РФА). Эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) при следующих параметрах: Cu-K α ($\lambda=1.54056$ Å); шаг 0.05°; экспозиция 3 сек; интервал углов от 10° до 130°. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уравнению Шеррера по первой линии. Для количественной оценки относительного содержания фаз были определены значения интегральных интенсивностей кристаллических фаз с индексами плоскости t- ZrO_2 (101), c- ZrO_2 (111), m- ZrO_2 (-111) и (111).

3. Результаты исследования и их обсуждение

В предыдущей нашей работе [17] исследовался композиционный порошок на основе ZrO_2 с 1 мас.% ОУНТ, где было показано, что даже после смешивания ОУНТ с нанопорошком, нанотрубки, преимущественно, остаются в пучках/агрегатах, но в некоторых случаях встречаются отдельные ОУНТ. Было показано, что ОУНТ и их пучки/агрегаты достаточно равномерно распределены среди наночастиц ZrO_2 , нанотрубки опутывают наночастицы ZrO_2 и образуют непрерывную армирующую структуру.

В Табл. 1 представлены абсолютная теоретическая ($\rho_{теор}$) и относительная ($\rho_{отн}$) плотности, средние размеры зерен (D) исследуемых образцов в зависимости от содержания ОУНТ. При использованном режиме спекания получены плотноспеченные образцы керамики ZrO_2 и композита с 0.1 мас.% ОУНТ, которые имеют одинаковую относительную плотность (около 99.3%), что указывает на то, что небольшие добавки ОУНТ, до 0.1 мас.%, не влияют на плотность композитов на основе ZrO_2 , получаемых свободным вакуумным спеканием. Можно заметить, что дальнейшее увеличение содержания ОУНТ до 1 мас.% приводит к плавному снижению относительной плотности с 99.2% до 97.5% (Табл. 1). Вследствие того, что ОУНТ обладают рекордной удельной поверхностью (546 м²/г [17]) и могут быть длиной более 5 мкм, высокое содержание ОУНТ в композитах, более 0.5 мас.%, влечет за собой дополнительную агломерацию нанотрубок в запутанные пучки, что приводит к формированию дополнительных пор в структурах композитов. Следует отметить, что

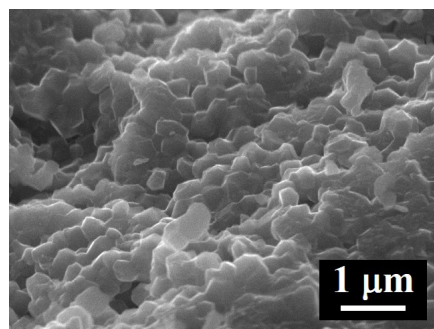
значения размера зерен композитов ниже значения характерного для неармированной керамики ZrO_2 , в среднем на 16%, что указывает на измельчение структуры в присутствии ОУНТ, что может сказаться на физико-механических свойствах. Однако размер зерен в композитах практически одинаков и не зависит от массового содержания ОУНТ (Табл. 1).

На Рис. 1 показаны СЭМ изображения поперечных сколов исследуемых образцов, которые иллюстрируют микроструктурные особенности. В неармированной керамике ZrO_2 и композитах ZrO_2 /ОУНТ наблюдается разрушение смешанного характера (межкристаллитное и транскристаллитное). Концентрация ОУНТ фактически не влияет на характер разрушения керамических материалов. Зерна ZrO_2 всех образцов имеют форму близкую к равноосной. Из Рис. 1b видно, что в структуре композита с 0.1 мас.% ОУНТ не обнаруживаются нанотрубки, в силу их малого содержания. В микроструктуре композитов с 0.5 мас.% и 1 мас.% ОУНТ

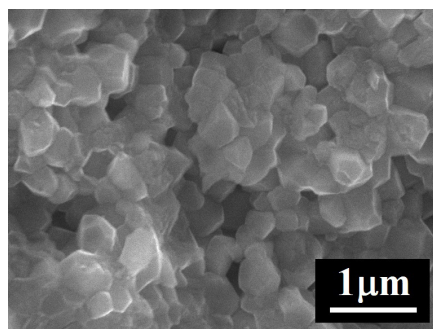
Табл. 1. Массовое и объемное содержание ОУНТ в образцах; теоретическая и относительная плотности исследуемых образцов; средний размер зерен ZrO_2 .

Table 1. Weight and volume content of SWCNTs in the samples; theoretical and relative density of the studied samples; average grain size of ZrO_2 .

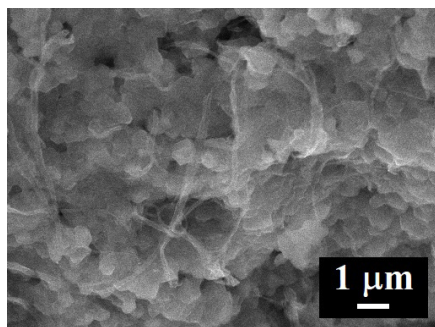
C, мас.% C, wt.%	C, об.% C, vol.%	$\rho_{теор}$, г/см ³ $\rho_{теор}$, g/cm ³	$\rho_{отн}$, % ρ_{rel} , %	D, нм D, nm
0	0	6.10	99.2	329 ± 79
0.1	0.3	6.09	99.3	281 ± 88
0.5	1.7	6.03	98.4	264 ± 79
1	3.3	5.96	97.5	284 ± 82



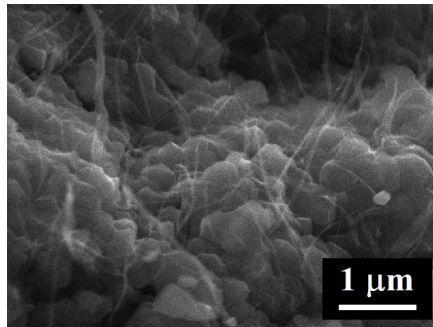
a



b



c



d

Рис. 1. СЭМ изображения поперечных сколов исследуемых образцов: ZrO_2 (a), ZrO_2 с 0.1 мас.% ОУНТ (b), ZrO_2 с 0.5 мас.% ОУНТ (c) и ZrO_2 с 1 мас.% ОУНТ (d).

Fig. 1. SEM images of cross-sections of the studied samples: ZrO_2 (a), ZrO_2 with 0.1 wt.% SWCNT (b), ZrO_2 с 0.5 wt.% SWCNT (c) and ZrO_2 with 1 wt.% SWCNT (d).

(Рис. 1с,д) отчетливо видны неразделенные, запутанные пучки/агрегаты ОУНТ, которые присутствовали в композиционных порошках до спекания; наблюдается формирование непрерывной армирующей структуры ОУНТ. Количество нанотрубок и их пучков на поверхности скола увеличивается при увеличении относительного содержания ОУНТ в композитах. Обнаружено, что ОУНТ располагаются по границам зерен ZrO_2 , некоторые нанотрубки встроены в объем зерна [17,18].

На Рис. 2 показаны рентгеновские дифрактограммы исходного нанопорошка ZrO_2 , спеченной керамики ZrO_2 и спеченных композитов с различным содержанием ОУНТ. Фазовый состав нанопорошка ZrO_2 в исходном состоянии был представлен тетрагональной $t-ZrO_2$ (81%) и моноклинной $m-ZrO_2$ (19%) фазами. После свободного вакуумного спекания компакта из нанопорошка ZrO_2 пики, соответствующие $m-ZrO_2$ фазы, полностью исчезают (Рис. 2), происходит трансформация моноклинной фазы в высокотемпературные фазы диоксида циркония, где тетрагональной $t-ZrO_2$ — 80% и кубической $c-ZrO_2$ — 20% (Табл. 2). Фазовый состав композитов практически аналогичен фазовому составу керамики

ZrO_2 , т.е. в композитах присутствуют только высокотемпературные фазы диоксида циркония с разным процентным содержанием фаз, зависящим от концентрации ОУНТ в композитах. Примесных фаз, которые могут образовываться при реакции ОУНТ с диоксидом циркония во время спекания, не обнаруживается. Однако в ряде работ было показано, что углеродные нанотрубки присутствующие в матрице ZrO_2 , могут приводить к формированию карбида циркония ZrC [6,12,19,20].

Из Табл. 2 видно, что добавки 0.1 и 0.5 мас.% ОУНТ приводят к снижению количества $c-ZrO_2$ фазы с 20% до 17%, однако, максимальная добавка ОУНТ (1 мас.%) позволяет увеличивать $c-ZrO_2$ до 28%. Таким образом, варьируя относительное содержание ОУНТ в композитах на основе ZrO_2 , можно управлять фазовым составом образцов. В предыдущей нашей работе было показано, что в композитах на основе этого же нанопорошка ZrO_2 , армированных нановолокнами Al_2O_3 , спеченных в аналогичных условиях, содержание $c-ZrO_2$ фазы может быть увеличено до 35% [21]. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) $t-ZrO_2$ и $c-ZrO_2$ фаз незначительно уменьшаются с увеличением содержания ОУНТ в образцах (Табл. 2), с 61 до 55 нм и с 18 до 10 нм, соответственно. Зависимость ОКР от массового содержания ОУНТ в образцах коррелирует со средним размером зерна и, что еще раз подтверждает, что нанотрубки в некоторой мере измельчают структуру композитов ZrO_2 .

На Рис. 3 представлены зависимости микротвердости (H_v) и трещиностойкости (K_{IC}) исследуемых образцов от массового содержания ОУНТ. Из Рис. 3 видно, что значения микротвердости композитов с ОУНТ выше такового для керамики ZrO_2 , что вызвано более мелкой зеренной структурой композитов (Табл. 1 и Рис. 1). Максимальное значение микротвердости равно 13.6 ГПа получено для композита с 0.5 мас.% ОУНТ, что на 6% выше значения для керамики ZrO_2 .

Трещиностойкость (критический коэффициент интенсивности напряжений — K_{IC}) композитов с ОУНТ превышала таковую для керамики ZrO_2 , но значения K_{IC} композитов имели более высокий разброс значений (Рис. 3), что типично для такого вида композиционных материалов [4–7,14,19]. Трещиностойкость композитов

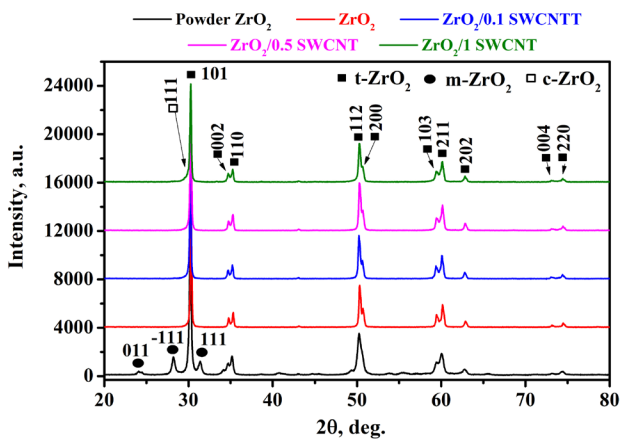


Рис. 2. (Color online) Рентгеновские дифрактограммы порошка ZrO_2 , спеченной керамики ZrO_2 и композитов с различным содержанием ОУНТ.

Fig. 2. (Color online) X-ray diffraction patterns of ZrO_2 powder, sintered ZrO_2 ceramics and composites with different SWCNT contents.

Табл. 2. Фазовый состав исследуемых образцов.

Table 2. Phase composition of the studied samples.

Образец Sample	Относительное содержание фаз, % (ОКР, нм) Relative phase content, % (CSR, nm)		
	$t-ZrO_2$	$c-ZrO_2$	$m-ZrO_2$
Порошок ZrO_2 Powder ZrO_2	81 (29)	-	19 (18)
ZrO_2	80 (61)	20 (18)	-
$ZrO_2/0.1$ ОУНТ $ZrO_2/0.1$ SWCNT	82 (58)	18 (13)	-
$ZrO_2/0.5$ ОУНТ $ZrO_2/0.5$ SWCNT	83 (60)	17 (13)	-
$ZrO_2/1$ ОУНТ $ZrO_2/1$ SWCNT	72 (55)	28 (10)	-

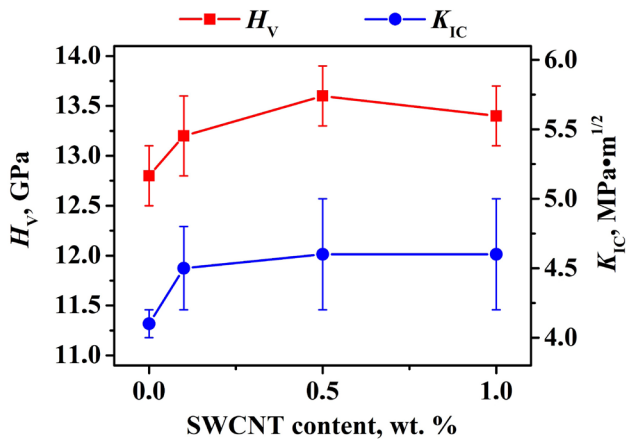


Рис. 3. (Color online) Зависимости микротвердости (H_V) и трещиностойкости (K_{IC}) образцов от относительного содержания ОУНТ.

Fig. 3. (Color online) Dependences of microhardness (H_V) and fracture toughness (K_{IC}) of samples on the SWCNTs content.

с 0.5 и 1 мас.% ОУНТ составляла $4.6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что на 12% выше значения ($4.1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) характерного для керамики ZrO_2 . Следует отметить, что значения трещиностойкости композитов практически одинаковые и не зависят от концентрации ОУНТ (Рис. 3).

4. Выводы

Исследовано влияние ОУНТ на уплотнение, микроструктуру, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе диоксида циркония, полученных свободным вакуумным спеканием. Установлено, что в выбранном режиме спекание получают плотноспеченные образцы (99.2–97.5%). Было обнаружено, что в микроструктуре композитов наблюдаются как неразделенные, запутанные пучки/агрегаты ОУНТ, так и отдельные нанотрубки, которые вместе образуют непрерывную армирующую структуру, что приводит к измельчению размера зерна композитов, в среднем на 16%. Установлено, что после свободного вакуумного спекания в керамике ZrO_2 и композитах с ОУНТ присутствуют только высокотемпературные модификации диоксида циркония и, что ОУНТ приводят к незначительному уменьшению размеров ОКР. Установлено, что композит на основе ZrO_2 с 0.5 мас.% ОУНТ является оптимальным по физико-механическим свойствам, так как он обладает самой высокой микротвердостью и имеет повышенную на 12% трещиностойкость.

Литература/References

1. Y. Arai, R. Inoue, K. Goto, Y. Kogo. *Ceram. Int.* 45, 14481 (2019). [Crossref](#)

2. N. Yu. Cherkasova, A. A. Bataev, S. V. Veselov, R. I. Kuzmin, N. S. Stukacheva, T. A. Zimoglyadova. *Letters on Materials.* 9 (2), 179 (2019). (in Russian) [Н. Ю. Черкасова, А. А. Батаев, С. В. Веселов, Р. И. Кузьмин, Н. С. Стукачева, Т. А. Зимоглыдова. *Письма о материалах.* 9 (2), 179 (2019).] [Crossref](#)

3. M. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff. *Science.* 287, 637 (2000). [Crossref](#)

4. A. Leonov, M. Kalashnikov, J. Li, E. Abdulmenova, M. Rudmin, Y. Ivanov. 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). Tomsk, Russia (2020) 1169. [Crossref](#)

5. A. S. Buyakov, Y. A. Mirovoy, A. Yu. Smolin, S. P. Buyakova. *Ceram. Int.* 47, 10582 (2021). [Crossref](#)

6. R. Hassan, A. Nisar, S. Ariharan, F. Alam, A. Kumar, K. Balani. *Mater. Sci. Eng. A.* 704, 329 (2017). [Crossref](#)

7. S. Lamnini, C. Balázs, K. Balázs. *Wear.* 430–431, 280 (2019). [Crossref](#)

8. F. Rodríguez-Rojas, R. Cano-Crespo, O. Borrero-López, A. Domínguez-Rodríguez, A. L. Ortiz. *J. Eur. Cer. Soc.* 41, 3595 (2021). [Crossref](#)

9. I. Momohjimoh, N. Saheb, M. A. Hussein, T. Laoui, N. Al-Aqeeli. *Ceram. Int.* 46, 16008 (2020). [Crossref](#)

10. V. B. Kul'met'eva, S. E. Porozova, V. G. Gilev, D. S. Vokhmyanin. *Refract. Ind. Ceram.* 59, 599 (2019). [Crossref](#)

11. N. E. Hamidon, S. A. Molok, H. Manshor, A. Z. A. Azhar, N. A. Rejab, Z. A. Ahmad, A. M. Ali. *AIP Conf. Proc.* 2068, 020005 (2019). [Crossref](#)

12. A. A. Leonov, J. Li, M. P. Kalashnikov, M. A. Rudmin, O. L. Khasanov. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 1100, 012049 (2021). [Crossref](#)

13. A. Reyes-Rojas, C. Dominguez-Rios, A. Garcia-Reyes, A. Aguilar-Elguezabal, M. H. Bocanegra-Bernal. *Mater. Res. Exp.* 5, 105602 (2018). [Crossref](#)

14. A. A. Leonov, E. V. Abdulmenova. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 511, 012001 (2019). [Crossref](#)

15. A. Leonov. *Mater. Today Proc.* 11, 66 (2019). [Crossref](#)

16. G. R. Anstis, P. Chantikul, B. N. Lawn, D. B. Marshall. *J. Am. Ceram. Soc.* 64, 533 (1981). [Crossref](#)

17. A. A. Leonov, E. S. Dvilis, O. L. Khasanov, V. D. Paygin, M. P. Kalashnikov, M. S. Petukevich, A. A. Panina. *Nanotechnol. Russia.* 14, 118 (2019). [Crossref](#)

18. A. A. Leonov, A. O. Khasanov, V. A. Danchenko, O. L. Khasanov. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 286, 012034 (2017). [Crossref](#)

19. A. A. Leonov, E. V. Abdulmenova, M. P. Kalashnikov. *Inorg. Mater. Appl. Res.* 12, 482 (2021). [Crossref](#)

20. A. A. Leonov, Yu. F. Ivanov, M. P. Kalashnikov, E. V. Abdulmenova, V. D. Paygin, A. D. Teresov. *J. Phys.: Conf. Ser.* 1393, 012106 (2019). [Crossref](#)

21. A. A. Leonov, E. V. Abdulmenova, M. P. Kalashnikov, Ts. Li. *Voprosy Materialovedeniya.* 4 (104), 132 (2020). (in Russian) [А. А. Леонов, Е. В. Абдульменова, М. П. Калашников, Ц. Ли. *Вопросы материаловедения.* 4 (104), 132 (2020).] [Crossref](#)