

Структура, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе ZrO_2 и многостенных углеродных нанотрубок

А. А. Леонов, Е. В. Абдульменова, М. П. Калашников

Исследованы композиты на основе стабилизированного иттрием диоксида циркония (ZrO_2) с добавками 1, 5 и 10 масс. % многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Образцы получали электроимпульсным плазменным спеканием (ЭИПС) (spark plasma sintering — SPS) при температуре 1500 °С. При исследовании микроструктуры композитов было обнаружено, что МУНТ сохраняют свою структуру после высокотемпературного спекания, они располагаются по границам зерен ZrO_2 , образуя сетчатую структуру. Установлено, что добавка 1 масс. % МУНТ способствует повышению относительной плотности композита с 98,3 % до 99,0 %. Отмечено, что нанотрубки могут существенно влиять на фазовый состав композитов. Добавка 5 масс. % МУНТ частично ограничивает моноклинно-тетрагональный фазовый переход ZrO_2 , а добавка 10 масс. % МУНТ приводит к образованию кубической фазы карбида циркония. Установлено, что трещиностойкость композита с 10 масс. % МУНТ возрастает с 4,0 до 5,7 МПа·м^{1/2}.

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

DOI: 10.30791/1028-978X-2020-10-56-68

Введение

Керамические материалы на основе диоксида циркония (ZrO_2) занимают достойное место в различных отраслях промышленности и медицины [1 – 4]. Керамику ZrO_2 используют для производства мельящих шаров, режущих инструментов, элементов запорной арматуры, термобарьерных покрытий, эндопротезов, зубных имплантатов и т.д. В некотором аспекте еще более широкому применению керамики ZrO_2 препятствуют недостаточная по сравнению с металлическими и композиционными материалами трещиностойкость или критический коэффициент интенсивности напряжений и относительно высокая стоимость. Таким образом, разработка методов повышения трещиностойкости керамических материалов, а также их удешевление, продолжают оставаться актуальными задачами.

Одно из перспективных направлений в области современного материаловедения является разработка и внедрение инновационных технологий

создания упрочненных керамик, путем наноструктурирования [5 – 7] и армирования их наночастицами, нанотрубками и нановолокнами [8 – 10]. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются перспективным армирующим наполнителем, так как имеют невероятную гибкость, низкую плотность (2,1 г/см³), высокое соотношение сторон (10^3 – 10^8) и выдающиеся физико-механические и прочностные свойства. В частности, модуль Юнга МУНТ может достигать 950 ГПа, а предел прочности при растяжении — 63 ГПа [11]. К примеру, модуль Юнга и прочность при растяжении керамики ZrO_2 стабилизированной 3 мол. % иттрия составляют около 200 ГПа и 700 МПа [12], соответственно. Ежегодное увеличение и удешевление производства МУНТ, позволяет расширить спектр и объемы их применения в качестве армирующих добавок. Добавление таких прочных, гибких, наноразмерных агентов в хрупкую керамическую матрицу должно приводит к повышению физико-механических свойств композитов, а также к их

удешевлению, так как стоимость МУНТ невелика. В работе [13] показано, что добавка 12 об. % МУНТ в керамику ZrO_2 приводит к повышению трещиностойкости на 102 %. Однако такой композит имел низкую относительную плотность, порядка 89,5 %, что возможно, и привело к такой высокой трещиностойкости. Тем не менее, вклад МУНТ был решающим в повышение трещиностойкости композита ZrO_2 /МУНТ и хорошо аргументирован авторами. В работе [14] установлено, что прочность на изгиб характерная для керамики ZrO_2 без МУНТ увеличивается с ~ 260 до ~ 312 МПа, присущей для композита на основе ZrO_2 с 4 мас. % МУНТ. В работе [15] установлено, что добавка 5 мас. % МУНТ в композит на основе ZrO_2 приводит к увеличению модуля Юнга и трещиностойкости с 198 до 258 ГПа (рост на 30 %) и с 5,8 до 10,9 МПа $\cdot$ м^{1/2} (рост на 88 %), соответственно.

Цель данной работы — анализ влияния относительного содержания многостенных углеродных нанотрубок на микроструктуру, уплотнение, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе диоксида циркония.

Материалы и методы исследования

В настоящей работе в качестве материала матрицы композитов использовали нанопорошок частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (TZ-3YS) коммерческой марки Tosoh (Япония), в качестве армирующей добавки — многостенные углеродные нанотрубки “Таунит” производства НаноТехЦентра (г. Тамбов, Россия). Смешивание нанопорошка ZrO_2 с МУНТ проводили в среде этилового спирта с использованием ультразвуковой ванны и магнитной мешалки. Детальная методика приготовления композиционных порошков была описана в работах [16, 17]. Морфологию исходных МУНТ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) JEM-2100F (JEOL, Япония). Характер распределения частиц по размерам порошка МУНТ изучали методом лазерной дифракции с помощью анализатора SALD-7101 (Shimadzu, Япония). Синтез керамики ZrO_2 и композитов ZrO_2 /МУНТ осуществляли электроимпульсным плазменным спеканием (ЭИПС) (Spark plasma sintering — SPS) на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония), используя графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 14 мм. Спекание проводили в вакууме при следующих условиях: температура спекания — 1500 °C, скорость нагрева — 100 °C/мин, время выдержки — 10 мин, давление прессования —

40 МПа. Спеченный образец диоксида циркония без добавок обозначен как Z0M, а композиты с 1, 5 и 10 мас. % МУНТ — как Z1M, Z5M и Z10M, соответственно. Плотность спеченных образцов определяли гидростатическим взвешиванием, используя в качестве иммерсионной среды дистиллированную воду. Относительную плотность образцов рассчитывали по правилу смесей, используя следующие теоретические плотности: для ZrO_2 — 6,1 г/см³ [18], для МУНТ — 2,1 г/см³ [19]. Микроструктуру спеченного образца Z10M исследовали методом ПЭМ, анализируя фольги, изготовленные методами ионного утонения пластинок. Кроме того, микроструктуру композита Z5V исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi S-3400N (Япония). Микротвердость H_v спеченных образцов измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М (ЛМО, Россия). Образцы индентировали алмазной пирамидкой Виккерса при нагрузке 4,9 Н. Для получения достоверных данных, отпечатки наносили вдоль линии с шагом 0,5 мм. Для каждого образца было сделано по 26 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 [20]. Оптические изображения отпечатков индентора и образованных трещин получали с помощью металлографического микроскопа марки Альтами МЕТ 1М. Для определения фазового состава и параметров тонкой кристаллической структуры исследуемых образцов использовали методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа. Эксперименты проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония) при следующих параметрах: $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,54056$ Å); шаг 0,05°; экспозиция 3 с; интервал углов от 10° до 130°. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уравнению Шеррера [21] по первой линии. Величины микродисторсии определяли по формуле Стокса – Уилсона по последней различимой линии (213) фазы *t*- ZrO_2 [22]. Для количественной оценки относительного содержания фаз были определены значения интегральных интенсивностей кристаллических фаз с индексами плоскости *t*- ZrO_2 (101), *c*- ZrO_2 (111), *c*-ZrC (111), *m*- ZrO_2 (-111) и (111).

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ изображения исходных МУНТ, показывающие морфологию и

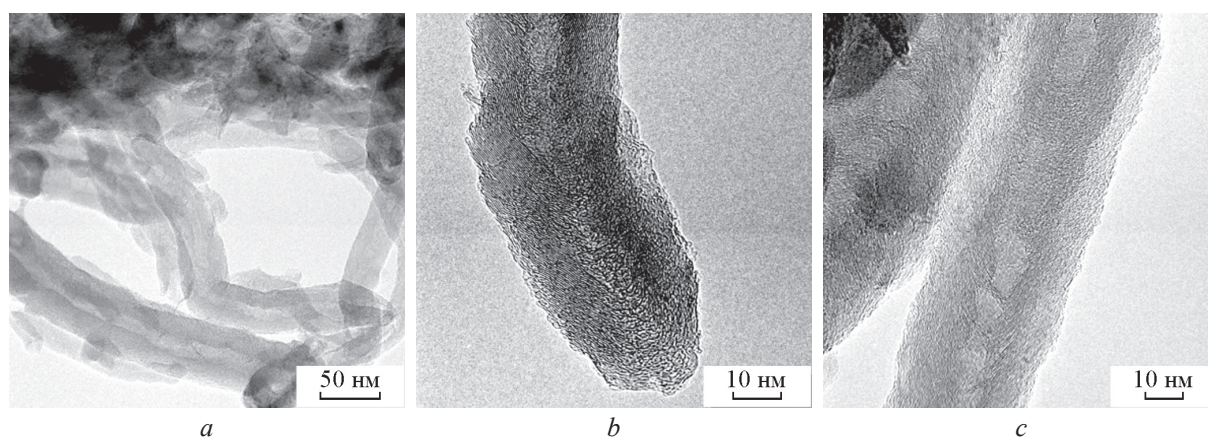


Рис. 1. ПЭМ изображения исходных МУНТ.

Fig. 1. TEM images of the initial MWCNTs.

особенности структуры МУНТ. Из рис. 1а видно, что диаметр отдельной нанотрубки варьируется от 20 до 50 нм. Исследуемые МУНТ имеют “бамбуковую” структуру нескольких видов. Встречаются многослойные структуры, в которых графеновые конусы вложены друг в друга (рис. 1b). Также обнаруживаются нанотрубки с внутренними изолированными отсеками, образованными изогнутыми графеновыми слоями (рис. 1с).

Каждая стенка МУНТ состоит из нескольких десятков графеновых слоев. Такие “бамбуковые” МУНТ обладают лучшими механическими свойствами, чем МУНТ типа “русская матрешка”, в которых графеновые цилиндры коаксиально вложены друг в друга и внутренние цилиндры могут перемещаться относительно внешних, практически без трения, проявляя “телескопический эффект” [23]. Нанотрубки имеют неровные и поврежденные внешние слои, что должно улучшить адгезионную связь с матричным материалом. Видно, что МУНТ изогнуты и переплетены между собой, что приводит к формированию пучков/агрегатов МУНТ (в верхней части рис. 1а). Удельная поверхность МУНТ, измеренная методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), составляет $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Методом лазерной дифракции определен гранулометрический состав исходных МУНТ в дистиллированной воде, для того, чтобы понять насколько агрегированы нанотрубки. Навеску порошка нанотрубок помещали в ванну смесителя анализатора SALD-7101 с дистиллированной водой и проводили ультразвуковое диспергирование (40 Вт, 40 кГц). Измерения были выполнены в проточной ячейке. На рис. 2а представлено полученное методом лазерной дифракции количественное рас-

пределение частиц/агрегатов МУНТ по размерам. Установлено, что распределение находится в широком диапазоне — от 5,38 до 118,63 мкм со средним диаметром агрегатов $d_{\text{ср}}$ равным 11,57 мкм. Данной ультразвуковой обработки недостаточно для того, чтобы полностью разбить спутанные пучки/агрегаты МУНТ.

Определен гранулометрический состав порошка нанотрубок на промежуточном этапе смешивания их с нанопорошком ZrO_2 . Навеску порошка МУНТ засыпали в бюкс с этиловым спиртом, которая располагалась в ультразвуковой ванне Град

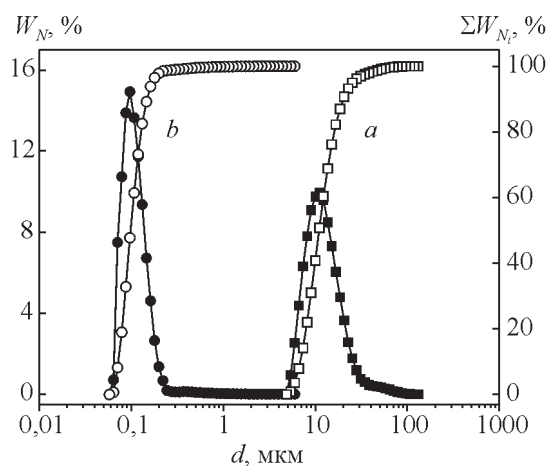


Рис. 2. Количественные распределения частиц/агрегатов по размерам суспензии МУНТ на основе: а — дистиллированной воды; б — этилового спирта, предварительно обработанной ультразвуком мощностью 110 Вт.

Fig. 2. Quantitative size distributions of particles/aggregates for a suspension of MWCNTs based on: а — distilled water; б — ethanol preliminarily treated with 110 W ultrasound.

28-35 (110 Вт, 35 кГц) и проводили ультразвуковое диспергирование в течение 30 мин. Данную методику ультразвуковой обработки использовали для приготовления композиционных порошков ZrO_2 /МУНТ [16, 17]. По истечению времени ультразвукового диспергирования МУНТ в ультразвуковой ванне, обработанную суспензию переливали в ванну смесителя анализатора SALD-7101 и проводили измерения размеров частиц/агрегатов МУНТ. На рис. 2*b* представлено количественное распределение частиц/агрегатов по размерам суспензии МУНТ после обработки более мощным ультразвуком. Видно, что распределение смещается в область меньших размеров и находится в диапазоне от 0,06 до 5,97 мкм со средним диаметром 0,10 мкм. Стоит отметить, что преобладающее большинство частиц/агрегатов находится в диапазоне от 0,06 до 0,24 мкм, что свидетельствует о достаточно эффективной разбивке пучков/агрегатов МУНТ. Однако часть крупных агрегатов МУНТ ($d < 5,97$ мкм), хоть и в малых количествах (не более 1,3 %), все же остается не разрушенной.

Результаты исследования размерных и морфологических характеристик нанопорошка ZrO_2 представлены в работах [24, 25]. Было показано, что нанопорошок состоит из первичных наночастиц равноосной формы и содержит их агрегаты нерегулярной формы. Средний диаметр частиц $d_{ср}$ порошка, измеренный методом СЭМ, составлял 0,11 мкм (анализировали только отдельные наночастицы), а с учетом агрегатов наночастиц, $d_{ср}$ составил 0,31 мкм. Согласно результатам метода лазерной дифракции, $d_{ср}$ имел значение 0,17 мкм (данный метод позволяет регистрировать как отдельные наночастицы, так и их агрегаты).

На рис. 3*a* представлено ПЭМ изображение микроструктуры спеченного композита Z10M и соответствующие изображения (рис. 3*b* – 3*f*) данного участка образца, полученные в характеристическом рентгеновском излучении. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, установлено, что МУНТ сохраняют свою структуру после вакуумного ЭИПС-спекания (рис. 3*b*), обнаружена углеродная нанотрубка в поперечном

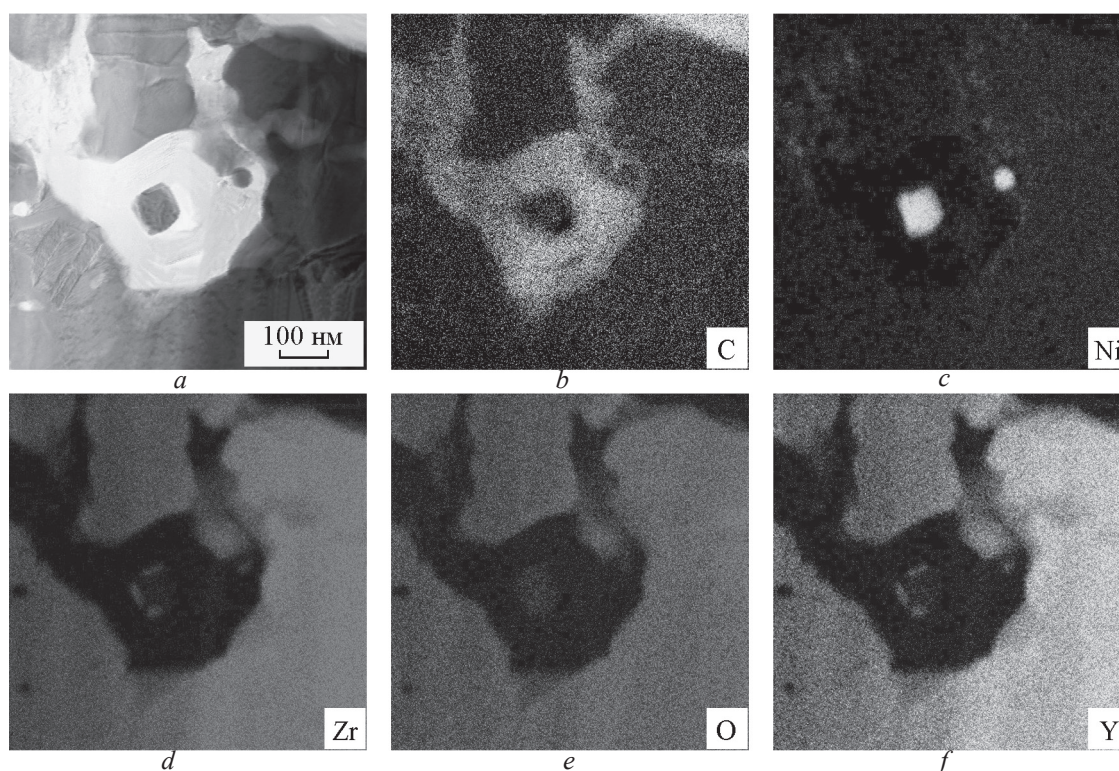


Рис. 3. ПЭМ изображение структуры композита Z10M (*a*) и изображения данного участка образца, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов: *b* — углерода, *c* — никеля, *d* — циркония, *e* — кислорода, *f* — иттрия.

Fig. 3. TEM image of the structure of the Z10M composite (*a*) and images of this portion of the sample obtained in the characteristic X-ray emission of atoms: *b* — carbon, *c* — nickel, *d* — zirconium, *e* — oxygen, *f* — yttrium.

сечении, в центре которой, располагается никелевая частица катализатора (рис. 3с).

Граница раздела между МУНТ и зернами ZrO_2 (рис. 3а) бездефектная (нет пористости по границам), наблюдается тесный контакт в интерфейсе, что указывает на прочную связь двух разнородных фаз. При более детальном исследовании структуры композита Z10M (рис. 4а) и композита Z5M (рис. 4б) обнаружено, что нанотрубки опутывают зерна ZrO_2 , формируя сетчатую структуру [26, 27]. Кроме того, в структурах композитов встречаются агрегаты МУНТ (рис. 4а), размер которых варьируется от 130 до 400 нм, что согласуется с результатами лазерной дифракции, где было показано, что на стадии приготвления композиционных порошков, при ультразвуковом диспергировании, сохраняется часть агрегированных МУНТ. Нанотрубки и их пучки/агрегаты произвольно ориентированы в матрице ZrO_2 , наблюдаются продольное и поперечное сечения пучков МУНТ.

В табл. 1 представлены абсолютная теоретическая ($\rho_{теор}$) и относительная ($\rho_{отн}$) плотности исследуемых образцов в зависимости от содержания МУНТ. Видно, что добавка 1 масс. % МУНТ приводит к повышению относительной плотности композита Z1M по сравнению с керамикой Z0M. Аналогичный результат в композитах ZrO_2 /УНТ был получен в работах [13, 25, 28, 29]. Повышение плотности при небольших добавках УНТ в керамику ZrO_2 , авторы работ объясняли тем, что при консолидации композиционного порошка, УНТ заполняют пустоты/поры. Кроме того, абсолютная теоретическая плотность композитов ниже абсолютной теоретической плотности ZrO_2 , что тоже

Таблица 1

Содержание МУНТ (массовое и объемное), теоретическая и относительная плотности исследуемых образцов

Table 1

Content of MWCNTs (weight and volume), theoretical and relative density of the studied samples

Образец	Содержание МУНТ		Плотность образцов	
	C, масс. %	C, об. %	$\rho_{теор}$, г/см ³	$\rho_{отн}$, %
Z0M	0	0	6,1	98,3
Z1M	1	2,8	6,0	99,0
Z5M	5	13,2	5,6	98,1
Z10M	10	24,5	5,1	96,1

может сыграть важную роль. Можно заметить, что увеличение содержания МУНТ в композитах приводит к постепенному снижению относительной плотности [30].

Спекание армированных вискерами или волокнами композитов, чаще всего ограничивается скоростью уплотнения. Подобную проблему можно ожидать и для композитов с углеродными нанотрубками. Согласно работе [31] консолидация керамических порошков в жесткой пресс-форме включает в себя: 1) проскальзывание и перегруппировку частиц; 2) упругое сжатие частиц в местах контакта, пластическую деформацию и разрушение хрупких частиц. При низком давлении прессования (например, ниже 370 МПа для ZrO_2 [32]) проскальзывание и перегруппировка частиц являются доминирующими механизмами консолидации нанопорошков. Следовательно, чтобы объяснить

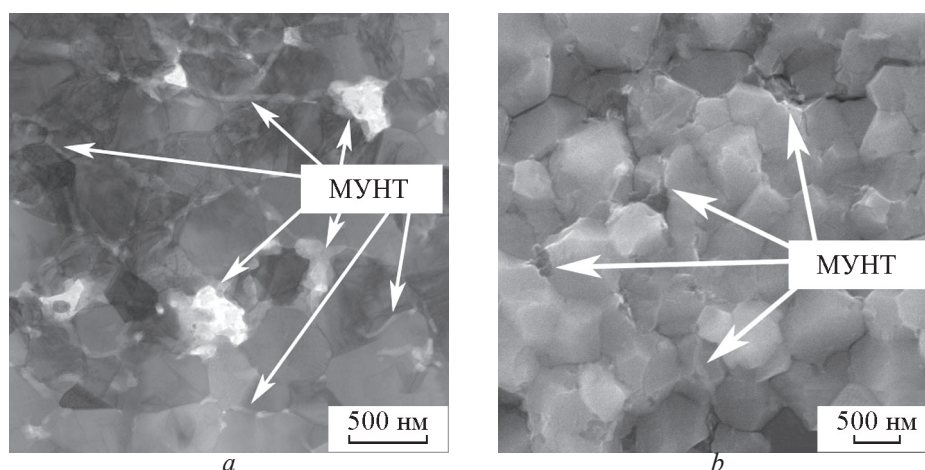


Рис. 4. ПЭМ изображение структуры композита Z10M (а); СЭМ изображение структуры композита Z5M (б).

Fig. 4. TEM image of the structure of the Z10M composite (a); SEM image of the structure of the Z5M composite (b).

более низкое уплотнение нанопорошка диоксида циркония в присутствии МУНТ, можно утверждать, что проскальзывание и перегруппировка частиц керамического нанопорошка ZrO_2 были подавлены. Это согласуется с результатами исследования микроструктуры композитов (рис. 4), где показано, что нанотрубки располагаются по границам зерен ZrO_2 , что может препятствовать перегруппировке наночастиц во время уплотнения. Например, ЭИПС-спекание при 1350 °С с выдержкой 5 мин позволило получить полностью плотную керамику ZrO_2 с относительной плотностью 99,4 %, в то время как композиты на основе ZrO_2 с добавкой 2 мас. % МУНТ и 4 мас. % МУНТ имели относительную плотность 96,6 % и 91,9 %, соответственно [33]. В работах [34 – 37], в которых исследованы композиты ZrO_2 /МУНТ также показано, что МУНТ замедляют процесс уплотнения. Керамику ZrO_2 и композиты ZrO_2 /МУНТ спекали при одинаковых условиях и получали более низкую плотность в композитах. Поэтому, чтобы получить полностью плотный композит ZrO_2 /МУНТ, требуется более длительное спекание при более высоких температурах по сравнению с условиями для спекания керамики ZrO_2 без добавок.

На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы исходного нанопорошка ZrO_2 , спеченной керамики ZrO_2 (Z0M) и спеченных композитов с разным содержанием МУНТ. Видно, что нанопорошок ZrO_2 состоит из смеси фаз: тетрагональной ($t-ZrO_2$) и моноклинной ($m-ZrO_2$) модификации

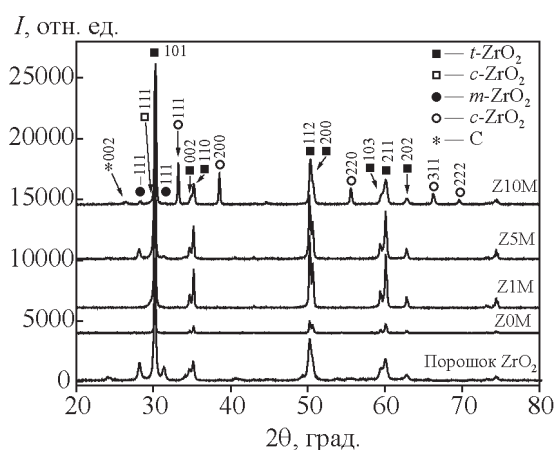


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы порошка ZrO_2 , спеченной керамики ZrO_2 (Z0M) и композитов с разным содержанием МУНТ.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the initial ZrO_2 nanopowder, sintered ZrO_2 ceramics (Z0M), and composites with various MWCNT contents.

Таблица 2

Фазовый состав исследуемых образцов

Table 2

Phase composition of the studied samples

Образец	Относительное содержание фаз, % (ОКР, нм)			
	$t-ZrO_2$	$c-ZrO_2$	$m-ZrO_2$	$c-ZrC$
Порошок ZrO_2	81 (29)	—	19 (18)	—
Z0M	91 (64)	9 (29)	—	—
Z1M	70 (71)	30 (22)	—	—
Z5M	67 (56)	19 (22)	13 (21)	—
Z10M	65 (50)	9 (20)	5 (19)	18 (57)

диоксида циркония, в процентном соотношении 81/19 (табл. 2).

После ЭИПС-спекания нанопорошка ZrO_2 , в полученной керамике происходит полная трансформация $m-ZrO_2$ фазы в $t-ZrO_2$, при этом появляется дополнительный пик на $2\theta = 30,056^\circ$ с индексом плоскости (111), который характерен фазе кубического диоксида циркония ($c-ZrO_2$), содержание которой, не более 9 %. Наблюдаемые фазовые превращения хорошо согласуются с данными [38], где было показано, что метастабильная $t-ZrO_2$ фаза может разлагаться на $t-ZrO_2$ фазу с низким содержанием иттрия и $c-ZrO_2$ фазу или $t-ZrO_2$ фазу с высоким содержанием иттрия без присутствия $m-ZrO_2$ фазы. При введении МУНТ в матрицу ZrO_2 , происходят различные фазовые превращения, зависящие от количества вводимой добавки. Так, в композите с 1 мас. % МУНТ количество $c-ZrO_2$ фазы возрастает до 30 %, по-видимому, небольшие добавки МУНТ стабилизируют высокотемпературную фазу, однако при более высоком содержании МУНТ в композитах, 5 и 10 мас. %, количество фазы $c-ZrO_2$ уменьшается до 19 % и 9 %, соответственно. С другой стороны, в композите Z5M наблюдается частичное ограничение моноклинно-тетрагонального перехода диоксида циркония и в композите остаётся 13 % $m-ZrO_2$ фазы. Аналогичные явления ограничения моноклинно-тетрагонального перехода в композитах ZrO_2 /УНТ наблюдали в ранее опубликованных работах [25, 29, 39]. Композит Z10M состоит из смеси фаз: $t-ZrO_2$ — 65 %; $c-ZrO_2$ — 9 % и $m-ZrO_2$ — 5 %, при этом появляются дополнительные пики на углах $33,224^\circ$, $38,531^\circ$, $55,540^\circ$, $66,210^\circ$ и $69,551^\circ$, которые можно идентифицировать, как принадлежащие кубической фазе карбида циркония ($c-ZrC$). Формирование фазы ZrC в композитах ZrO_2 /УНТ отмечали в нескольких работах [13, 40]. Кроме того, в работах [41, 42] было обнаружено,

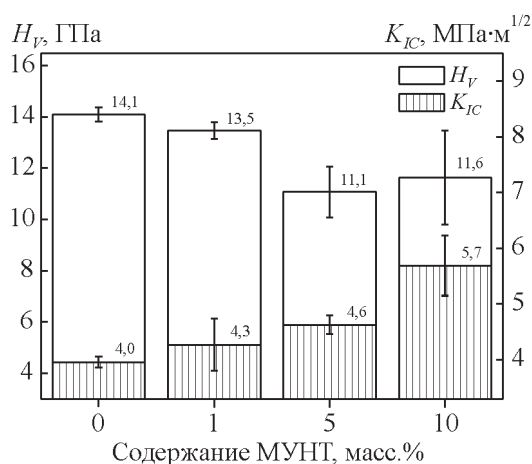


Рис. 6. Зависимости микротвердости (H_V) и трещиностойкости (K_{IC}) образцов от относительного содержания МУНТ.

Fig. 6. Dependences of microhardness (H_V) and fracture toughness (K_{IC}) of samples on the content of MWCNTs.

что ZrC может образовываться при спекании композита ZrO_2/WC при температурах выше 1750 °C. К тому же, на дифрактограмме Z10M регистрируется пик, характерный для МУНТ.

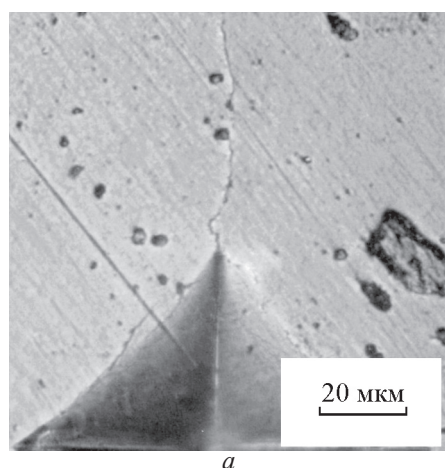
Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) $t-ZrO_2$ фазы изменяется незначительно с увеличением содержания МУНТ, с 64 ± 10 до 50 ± 10 нм. Микродисторсия кристаллической решётки фазы $t-ZrO_2$ увеличивается с $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $2,9 \cdot 10^{-3}$ при повышении содержания МУНТ в композитах. По-видимому, уровень микродисторсии кристаллической решётки может определяться фазовым

составом [43, 44], вследствие различия атомных радиусов углерода, циркония и кислорода, а также непостоянством концентрации углерода в масштабах отдельных элементарных ячеек, что согласуется с работой [45].

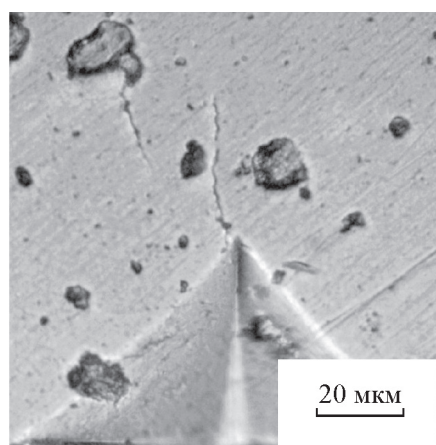
Микротвердость исследуемых образцов (рис. 6) плавно снижается по мере увеличения относительного содержания МУНТ в композитах.

Пониженную микротвердость композитов $ZrO_2/МУНТ$ можно объяснить следующим: 1) низкая относительная плотность; 2) макрообласти агломератов МУНТ, присутствующие в структуре композита, являются “мягкой” фазой; 3) присутствие $m-ZrO_2$ фазы; 4) нанотрубки могут создавать растягивающие напряжения в кристаллах матрицы и на их границах. Однако стоит отметить, что композит Z10M имеет высокие значения микротвердости (например, 14 ГПа), которые практически сопоставимы со значениями H_V для керамики ZrO_2 (рис. 6). Вероятно, это связано с тем, что в композите формируется фаза кубического карбида циркония $c-ZrC$, микротвердость которого составляет порядка 25 ГПа [46].

Тенденцию к снижению микротвердости композитов $ZrO_2/УНТ$ наблюдали в работах [25, 37, 47, 48]. Например, в [13] показано, что композит на основе ZrO_2 , содержащий 18 об. % (~ 7 масс. %) МУНТ, имел значение H_V равное 6,5 ГПа, что на 43 % ниже значений, характерных для керамики ZrO_2 (11,5 ГПа). В работе [33] композит ZrO_2 с 4 масс. % МУНТ обладал более чем 2,5 раза пониженной микротвердостью по сравнению с керамикой ZrO_2 без добавок (5,5 ГПа против 14,21 ГПа). Однако в ряде работ показано, что УНТ практи-



a



b

Рис. 7. Оптические изображения трещин, формирующихся при индентировании композитов: a — отклонение трещины, b — разветвление трещины.

Fig. 7. Optical images of cracks formed during indentation of composites: a — deflection of the crack, b — branching of the crack.

чески не влияют на микротвердость композитов на основе ZrO_2 [14, 49]. Авторы объясняли это приемлемым разбиением пучков/агрегатов УНТ и однородным распределением нанотрубок в матрице композита, либо уменьшением размеров зерна композитов.

Максимальное увеличение трещиностойкости (на 43 %) наблюдается для композита Z10M (рис. 6). Роль МУНТ в композитах является действительно существенной в повышении трещиностойкости. Например, на оптических изображениях отпечатков индентора Виккерса, наблюдаются такие особенности образованных трещин, как отклонение траектории распространяющейся трещины (рис. 7a), в частности, дальнейшее зигзагообразное распространение; разветвление трещины (рис. 7b). Причина отклонения трещины — поле напряжения вокруг армирующей фазы, вызванное разницей величины коэффициента термического расширения [1]. Растягивающие напряжения отклоняют трещину в сторону армирующей фазы, сжимающие — от нее (рис. 7a). Разное поведение распространяющихся трещин в композитах указывает на эффективную передачу нагрузки от матрицы к армирующим нанотрубкам и действенной диссипации энергии разрушения. Как было показано на ПЭМ изображениях (рис. 1), нанотрубки имеют неровные и поврежденные внешние слои, а при спекании композита, когда происходит процесс массопереноса, эти неровности и дефекты заполняются матричным материалом, что приводит к хорошей адгезионной связи.

Выводы

Исследовано влияние МУНТ на микроструктуру, уплотнение, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе диоксида циркония, полученных электроимпульсным плазменным спеканием.

Методом микрорентгеноспектрального анализа было обнаружено, что МУНТ сохраняют свою структуру после высокотемпературного спекания, они располагаются по границам зерен ZrO_2 , образуя сетчатую структуру.

С увеличением содержания МУНТ относительная плотность композитов сначала увеличивается с 98,3 % до 99,0 %, а затем уменьшается до 96,1 %, поскольку более высокие концентрации МУНТ подавляют проскальзывание и перегруппировку наночастиц ZrO_2 , что приводит к более низкой уплотняемости композиционного порошка. Методом рентгенофазового анализа установлено,

что добавка 5 масс. % МУНТ частично ограничивает моноклинно-тетрагональный фазовый переход ZrO_2 , а добавка 10 масс. % МУНТ, помимо ограничения $m-t$ фазового перехода, приводит к образованию кубической фазы карбида циркония. При добавлении 10 масс. % МУНТ в матрицу ZrO_2 трещиностойкость композита достигает максимального значения $5,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, что на 43 % выше, чем у керамики ZrO_2 без добавок. Было обнаружено два механизма упрочнения композитов: отклонение трещины и разветвление трещины.

Авторы выражают благодарность Е.В. Галунину, А.В. Мележику и А.Г. Ткачеву за предоставленные многостенные углеродные нанотрубки "Таунит".

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных научных исследований на 2019–2021 гг. (тема № 0291-2019-0002).

Литература

1. Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В., Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А. Керамические материалы на основе диоксида циркония. М.: Техносфера, 2018, 358 с.
2. Yin L., Nakanishi Y., Alao A.R., Song X.F., Abduo J., Zhang Y. A review of engineered zirconia surface in biomedical applications. *Procedia CIRP*, 2017, v. 65, p. 284 – 290.
3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, v. 83, p. 461 – 487.
4. Буяков А.С., Зенкина Ю.А., Буякова С.П., Кульков С.Н. Фрактальная размерность поверхности разрушения пористого $ZrO_2 - MgO$ композита. *Перспективные материалы*, 2020, № 1, с. 74 – 82.
5. Leonov A.A., Kuzichkin E.E., Shugurov V.V., Teresov A.D., Kalashnikov M.P., Petyukevich M.S., Polisadova V.V., Ivanov Yu.F. Structure and properties of the surface layer of "Ti/SiC-ceramic" system irradiated by low-energy pulsed electron beam. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2018, v. 1115, p. 032040.
6. Ivanov Yu., Shugurov V., Kalashnikov M., Leonov A., Teresov A., Petyukevich M., Polisadova V. Multilevel hierarchical structure formed in the film (Ti)/substrate (SiC-ceramics) system under irradiation by an intense pulsed electron beam. *AIP Conference Proceedings*, 2018, v. 2051, p. 020110.
7. Leonov A.A., Ivanov Yu.F., Kalashnikov M.P., Abdulmenova E.V., Shugurov V.V., Teresov A.D. Improving the mechanical properties of SiC-ceramics by means of vacuum electron-ion-plasma alloying with titanium. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, v. 731, p. 012015.

8. Mallakpour S., Khadem E. Carbon nanotube-metal oxide nanocomposites: fabrication, properties and applications. *Chem. Eng. J.*, 2016, v. 302, p. 344 – 367.
9. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites, a review of properties and powders' synthesis methods. *Nanomaterials*, 2015, v. 5, p. 656 – 696. doi:10.3390/nano5020656
10. Silvestre J., Silvestre N., Brito J. An overview on the improvement of mechanical properties of ceramics nanocomposites. *J. Nanomater.*, 2015, v. 2015, p. 106494.
11. Yu M., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000, v. 287, p. 637 – 640.
12. Kondoh J., Shiota H., Kawachi K., Nakatani T. Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia. *J. Alloy. Comp.*, 2004, v. 365, p. 253 – 258.
13. Hassan R., Nisar A., Ariharan S., Alam F., Kumar A., Balani K. Multi-functionality of carbon nanotubes reinforced 3 mol% yttria stabilized zirconia structural biocomposites. *Mater. Sci. Eng. A*, 2017, v. 704, p. 329 – 343.
14. Datye A., Wu K., Gomes G., Monroy V., Lin H., Vleugels J., Vanmeensel K. Synthesis, microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia (3YTZP)-multi-walled nanotube (MWNTs) nanocomposite by direct in-situ growth of MWNTs on zirconia particles. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, v. 70, p. 2086 – 2092.
15. Mazaheri M., Mari D., Schaller R., Bonnefont G., Fantozzi G. Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2011, v. 31, p. 2691 – 2698.
16. Leonov A.A., Abdulmenova E.V. Alumina-based composites reinforced with single-walled carbon nanotubes. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019, v. 511, p. 012001.
17. Leonov A. Effect of alumina nanofibers content on the microstructure and properties of ATZ composites fabricated by spark plasma sintering. *Materials Today: Proceedings*, 2019, v. 11, p. 66 – 71.
18. Cano-Crespo R., Moshtaghion B. M., Gómez-García D., Moreno R., Domínguez-Rodríguez A. Graphene or carbon nanofiber-reinforced zirconia composites: Are they really worthwhile for structural applications? *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2018, v. 38, p. 3994 – 4002.
19. Poyato R., Morales-Rodríguez A., Gutiérrez-Mora F., Muñoz A., Gallardo-López Á. Effect of acid-treatment and colloidal-processing conditions on the room temperature mechanical and electrical properties of 3YTZP/MWNT ceramic nanocomposites. *Ceram. Int.*, 2017, v. 43, p. 16560 – 16568.
20. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.N., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, v. 64, p. 533 – 538.
21. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1918, v. 2, p. 98-100.
22. Stokes A.R., Wilson A.J.C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates. *Proceedings of the Physical Society*, 1944, v. 56, p. 174 – 181.
23. Olek M., Ostrander J., Jurga S., Mohwald H., Kotov N., Kempa K., Giersig M. Layer-by-layer assembled composites from multiwall carbon nanotubes with different morphologies. *Nano Lett.*, 2004, v. 4, p. 1889 – 1895.
24. Леонов А.А., Лю Х.Ц. Исследование размерных характеристик нанопорошка диоксида циркония. *Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. Томск, 27 – 29 ноября 2017. Томск: Издательство ТПУ, с. 72 – 73.*
25. Леонов А.А., Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Пайгин В.Д., Калашников М.П., Петюкевич М.С., Панина А.А. Керамический композит на основе диоксида циркония, армированный одностенными углеродными нанотрубками. *Российские нанотехнологии*, 2019, т. 14, № 3 – 4, с. 32 – 38.
26. Leonov A.A., Khasanov A.O., Danchenko V.A., Khasanov O.L. Spark plasma sintering of ceramic matrix composite based on alumina, reinforced by carbon nanotubes. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2017, v. 286, p. 012034.
27. Жариков Е.В., Зыонг Ч.Т.Т., Файков П.П., Попова Н.А., Совык Д.М. Упрочнение многослойными углеродными нанотрубками композиционных материалов системы $Al_2O_3 - MgO$. *Перспективные материалы*, 2015, № 12, с. 5 – 14.
28. Shim D.H., Jung S.S., Kim H.S., Cho H., Kim J.K., Kim T.G., Yoon S.J. Effect of carbon nanotubes on the properties of spark plasma sintered ZrO_2/CNT composites. *Arch. Metall. Mater.*, 2015, v. 60, p. 1315 – 1318.
29. Poyato R., Macías-Delgado J., Gallardo-López A., Muñoz A., Domínguez-Rodríguez A. Microstructure and impedance spectroscopy of 3YTZP/SWNT ceramic nanocomposites. *Ceram. Int.*, 2015, v. 41, p. 12861 – 12868.
30. Шутилов Р.А., Мызь А.Л., Кузнецов В.Л., Карагедов Г.Р. Токопроводящие керамические композиты на основе Al_2O_3 , модифицированные многослойными углеродными нанотрубками. *Перспективные материалы*, 2016, № 8, с. 64 – 73.
31. Bowen P., Carry C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. *Powder Technology*, 2002, v. 128, p. 248 – 255.
32. Mazaheri M., Valefi M., Hesabi Z.R., Sadrnezhad S.K. Two-step sintering of nanocrystalline $8Y_2O_3$ stabilized

- ZrO₂ synthesized by glycine nitrate process. *Ceram. Int.*, 2009, v. 35, p. 13 – 20.
33. Melk L., Antti M.L., Anglada M. Material removal mechanisms by EDM of zirconia reinforced MWCNT nanocomposites. *Ceram. Int.*, 2016, v. 42, p. 5792 – 5801.
 34. Mohapatra P., Rawat S., Mahato N., Balani K. Restriction of phase transformation in carbon nanotube–reinforced yttria–stabilized zirconia. *Metall. Mater. Trans. A*, 2015, v. 46A, p. 2965 – 2974.
 35. Yi J., Xue W., Wang T., Xie Z. Mechanical and electrical properties of chemically modified MWCNTs/3Y-TZP composites. *Ceram. Int.*, 2015, v. 41, p. 9157 – 9162.
 36. Sun J., Gao L., Iwasa M., Nakayama T., Niihara K. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. *Ceram. Int.*, 2005, v. 31, p. 1131 – 1134.
 37. Ahmadi A., Youzbashi A.A., Golikand A.N., Ebadzadeh T., Maghsoudipour A. To evaluate the application of alkoxide sol-gel method in fabrication of 3YSZ-MWCNTs nanocomposites, in an attempt to improve its mechanical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2014, v. 2014, p. 867367.
 38. Schulz U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, v. 83, p. 904 – 910.
 39. Bocanegra-Bernal M.H., Reyes-Rojas A., Aguilar-Elguézabal A., Torres-Moye E., Echeberria J. X-ray diffraction evidence of a phase transformation in zirconia by the presence of graphite and carbon nanotubes in zirconia toughened alumina composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, v. 35, p. 315 – 318.
 40. Leonov A.A., Ivanov Yu.F., Kalashnikov M.P., Abdulmenova E.V., Paygin V.D., Teresov A.D. Effect of electron beam irradiation on structural phase transformations of zirconia-based composite reinforced by alumina nanofibers and carbon nanotubes. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, v. 1393, p. 012106.
 41. Malek O., Lauwers B., Perez Y., Baets P., Vleugels J. Processing of ultrafine ZrO₂ toughened WC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, v. 29, p. 3371 – 3378.
 42. Moskala N., Pyda W. Thermal stability of tungsten carbide in 7 mol% calcia-zirconia solid solution matrix heat treated in argon. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, v. 26, p. 3845 – 3851.
 43. Kulkov S.N. The structure transformations in nanocrystalline zirconia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2007, v. 575, p. 109 – 112.
 44. Buyakov A.S., Kulkov S.N. Abnormal behavior of ZrO₂-MgO porous ceramic composite under compression. *AIP Conf. Proceed.*, 2017, v. 1882, p. 020010.
 45. Шаров М.К., Кабанова К.А. Микродеформация кристаллической решетки твердых растворов PbTe_{1-x}Br_x. *Физика и техника полупроводников*. 2014, т. 48, с. 1441 – 1443.
 46. Sciti D., Guicciardi S., Nygren M. Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites. *Scr. Mater.*, 2008, v. 59, p. 638 – 641.
 47. Kim D.I., Vu D.T., Zhang T., Li M., Shen L., Zhou X., Jeong M.Y., Han Y.H., Kim S., Yun J., Huang Q., Lee D.Y. Transition in micro/nano-scale mechanical properties of ZrO₂/multi-wall carbon nanotube composites. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2014, v. 122, p. 1028 – 1031.
 48. Головин Ю.И., Тюрин А.И., Коренков В.В., Родаев В.В., Жигачев А.О., Умрихин А.В., Пирожкова Т.С., Разливалова С.С. Влияние углеродных нанотрубок на прочностные характеристики наноструктурированных керамических композитов для биомедицины. *Российские нанотехнологии*, 2018, т. 13, № 3-4, с. 64 – 68.
 49. Wu W., Xie Z., Xue W., Cheng L. Toughening effect of multiwall carbon nanotubes on 3Y-TZP zirconia ceramics at cryogenic temperatures. *Ceram. Int.*, 2015, v. 41, p. 1303 – 1307.

References

1. Zhigachev A.O., Golovin YU.I., Umrikhin A.V., Korenkov V.V., Tyurin A.I., Rodayev V.V., D'yachek T.A. *Keramicheskiye materialy na osnove dioksida tsirkoniya* [Ceramic materials based on zirconia]. Moscow, Technosphere, 2018, 358 p.
2. Yin L., Nakanishi Y., Alao A.R., Song X.F., Abduo J., Zhang Y. A review of engineered zirconia surface in biomedical applications. *Procedia CIRP*, 2017, vol. 65, pp. 284 – 290.
3. Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, pp. 461 – 487.
4. Buyakov A.S., Zenkina YU.A., Buyakova S.P., Kul'kov S.N. Fraktal'naya razmernost' poverkhnosti razrusheniya poristogo ZrO₂ – MgO kompozita [Fractal dimension of fracture surface of porous ZrO₂ – MgO composite]. *Perspektivnyye materialy – Advanced materials* (in Russ), 2020, no. 1, pp. 74 – 82.
5. Leonov A.A., Kuzichkin E.E., Shugurov V.V., Teresov A.D., Kalashnikov M.P., Petyukevich M.S., Polissadova V.V., Ivanov Yu.F. Structure and properties of the surface layer of “Ti/SiC-ceramic” system irradiated by low-energy pulsed electron beam. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2018, vol. 1115, p. 032040.
6. Ivanov Yu., Shugurov V., Kalashnikov M., Leonov A., Teresov A., Petyukevich M., Polissadova V. Multilevel hierarchical structure formed in the film (Ti)/substrate (SiC-ceramics) system under irradiation by an intense pulsed electron beam. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 2051, p. 020110.
7. Leonov A.A., Ivanov Yu.F., Kalashnikov M.P., Abdulmenova E.V., Shugurov V.V., Teresov A.D. Improving the mechanical properties of SiC-ceramics by means of vacuum electron-ion-plasma alloying with titanium. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, vol. 731, p. 012015.
8. Mallakpour S., Khadem E. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: fabrication, properties

- and applications. Chem. Eng. J., 2016, vol. 302, pp. 344 – 367.
9. Palmero P. Structural ceramic nanocomposites, a review of properties and powders' synthesis methods. Nanomaterials, 2015, vol. 5, pp. 656 – 696, doi:10.3390/nano5020656.
10. Silvestre J., Silvestre N., Brito J. An overview on the improvement of mechanical properties of ceramics nanocomposites. J. Nanomater., 2015, vol. 2015, p. 106494.
11. Yu M., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. Science, 2000, vol. 287, pp. 637 – 640.
12. Kondoh J., Shiota H., Kawachi K., Nakatani T. Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia. J. Alloy. Comp., 2004, vol. 365, pp. 253 – 258.
13. Hassan R., Nisar A., Ariharan S., Alam F., Kumar A., Balani K. Multi-functionality of carbon nanotubes reinforced 3 mol % yttria stabilized zirconia structural biocomposites. Mater. Sci. Eng. A, 2017, vol. 704, pp. 329 – 343.
14. Datye A., Wu K., Gomes G., Monroy V., Lin H., Vleugels J., Vanmeensel K. Synthesis, microstructure and mechanical properties of yttria stabilized zirconia (3YTZP)–multi-walled nanotube (MWNTs) nanocomposite by direct in-situ growth of MWNTs on zirconia particles. Compos. Sci. Technol., 2010, vol. 70, pp. 2086 – 2092.
15. Mazaheri M., Mari D., Schaller R., Bonnefont G., Fantozzi G. Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties. J. Eur. Ceram. Soc., 2011, vol. 31, pp. 2691 – 2698.
16. Leonov A.A., Abdulmenova E.V. Alumina-based composites reinforced with single-walled carbon nanotubes. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2019, vol. 511, p. 012001.
17. Leonov A. Effect of alumina nanofibers content on the microstructure and properties of ATZ composites fabricated by spark plasma sintering. Materials Today: Proceedings, 2019, vol. 11, pp. 66 – 71.
18. Cano-Crespo R., Moshtaghioun B. M., Gómez-García D., Moreno R., Domínguez-Rodríguez A. Graphene or carbon nanofiber-reinforced zirconia composites: Are they really worthwhile for structural applications? J. Eur. Ceram. Soc., 2018, vol. 38, pp. 3994 – 4002.
19. Poyato R., Morales-Rodríguez A., Gutiérrez-Mora F., Muñoz A., Gallardo-López Á. Effect of acid-treatment and colloidal-processing conditions on the room temperature mechanical and electrical properties of 3YTZP/MWNT ceramic nanocomposites. Ceram. Int., 2017, vol. 43, pp. 16560 – 16568.
20. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.N., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. J. Am. Ceram. Soc., 1981, vol. 64, pp. 533 – 538.
21. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der gesellschaft der wissenschaften zu göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, 1918, vol. 2, pp. 98 – 100.
22. Stokes A.R., Wilson A.J.C. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates. Proceedings of the Physical Society, 1944, vol. 56, pp. 174 – 181.
23. Olek M., Ostrander J., Jurga S., Mohwald H., Kotov N., Kempa K., Giersig M. Layer-by-layer assembled composites from multiwall carbon nanotubes with different morphologies. Nano Lett., 2004, vol. 4, pp. 1889 – 1895.
24. Leonov A.A., Lyu Kh.Ts. *Issledovaniye razmernykh kharakteristik nanoporoshka dioksida tsirkoniya* [Study of dimensional characteristics of zirconia nanopowder]. *Vysokiytehnologii v sovremennoy nauke i tekhnike: sbornik nauchnykh trudov VI Mezhdunarodnoy nauchno-tehnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh, aspirantov i studentov* [High technologies in modern science and technology: a collection of scientific papers of the VI International scientific and technical conference of young scientists, graduate students and students]. Tomsk, November 27 – 29, 2017, TPU Publishing House, pp. 72 – 73.
25. Leonov A.A., Dvilis E.S., Khasanov O.L., Paygin V.D., Kalashnikov M.P., Petukevich M.S., Panina A.A. Ceramic composite based on zirconia reinforced by single-walled carbon nanotubes. Nanotechnologies in Russia, 2019, vol. 14, pp. 118 – 124.
26. Leonov A.A., Khasanov A.O., Danchenko V.A., Khasanov O.L. Spark plasma sintering of ceramic matrix composite based on alumina, reinforced by carbon nanotubes. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2017, vol. 286, p. 012034.
27. Zharikov Ye.V., Zyong CH.T.T., Faykov P.P., Popova N.A., Sovyk D.M. Uprochneniye mnogoslownymi uglerodnymi nanotrubkami kompozitsionnykh materialov sistemy $Al_2O_3 - MgO$ [Hardening by multi-walled carbon nanotubes of composite materials of the $Al_2O_3 - MgO$ system]. *Perspektivnyye materialy — Advanced materials* (in Russ), 2015, no. 12, pp. 5 – 14.
28. Shim D.H., Jung S.S., Kim H.S., Cho H., Kim J.K., Kim T.G., Yoon S.J. Effect of carbon nanotubes on the properties of spark plasma sintered ZrO_2/CNT composites. Arch. Metall. Mater., 2015, vol. 60, pp. 1315 – 1318.
29. Poyato R., Macías-Delgado J., Gallardo-López A., Muñoz A., Domínguez-Rodríguez A. Microstructure and impedance spectroscopy of 3YTZP/SWNT ceramic nanocomposites. Ceram. Int., 2015, vol. 41, pp. 12861 – 12868.
30. Shutilov R.A., Myz' A.L., Kuznetsov V.L., Karagedov G.R. Tokoprovodyashchiye keramicheskiye kompozity na osnove Al_2O_3 , modifitsirovannyye mnogoslownymi uglerodnymi nanotrubkami [Conducting ceramic composites based on Al_2O_3 , modified with multi-walled carbon nanotubes].

- Perspektivnyye materialy — Advanced materials* (in Russ), 2016, no. 8, pp. 64 – 73.
31. Bowen P., Carry C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. *Powder Technology*, 2002, vol. 128, pp. 248 – 255.
 32. Mazaheri M., Valefi M., Hesabi Z.R., Sadrnezhad S.K. Two-step sintering of nanocrystalline $8Y_2O_3$ stabilized ZrO_2 synthesized by glycine nitrate process. *Ceram. Int.*, 2009, vol. 35, pp. 13 – 20.
 33. Melk L., Antti M.L., Anglada M. Material removal mechanisms by EDM of zirconia reinforced MWCNT nanocomposites. *Ceram. Int.*, 2016, vol. 42, pp. 5792 – 5801.
 34. Mohapatra P., Rawat S., Mahato N., Balani K. Restriction of phase transformation in carbon nanotube-reinforced yttria-stabilized zirconia. *Metall. Mater. Trans. A*, 2015, vol. 46A, pp. 2965 – 2974.
 35. Yi J., Xue W., Wang T., Xie Z. Mechanical and electrical properties of chemically modified MWCNTs/3Y-TZP composites. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41, pp. 9157 – 9162.
 36. Sun J., Gao L., Iwasa M., Nakayama T., Niihara K. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. *Ceram. Int.*, 2005, vol. 31, pp. 1131 – 1134.
 37. Ahmadi A., Youzbashi A.A., Golikand A.N., Ebadzadeh T., Maghsoudipour A. To evaluate the application of alkoxide sol-gel method in fabrication of 3YSZ-MWCNTs nanocomposites, in an attempt to improve its mechanical properties. *Journal of Nanomaterials*, 2014, vol. 2014, p. 867367.
 38. Schulz U. Phase transformation in EB-PVD yttria partially stabilized zirconia thermal barrier coatings during annealing. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83, pp. 904 – 910.
 39. Bocanegra-Bernal M.H., Reyes-Rojas A., Aguilar-Elguézabal A., Torres-Moye E., Echeberria J. X-ray diffraction evidence of a phase transformation in zirconia by the presence of graphite and carbon nanotubes in zirconia toughened alumina composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2012, vol. 35, pp. 315 – 318.
 40. Leonov A.A., Ivanov Yu.F., Kalashnikov M.P., Abdulmenova E.V., Paygin V.D., Teresov A.D. Effect of electron beam irradiation on structural phase transformations of zirconia-based composite reinforced by alumina nanofibers and carbon nanotubes. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, vol. 1393, p. 012106.
 41. Malek O., Lauwers B., Perez Y., Baets P., Vleugels J. Processing of ultrafine ZrO_2 toughened WC composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2009, vol. 29, pp. 3371 – 3378.
 42. Moskala N., Pyda W. Thermal stability of tungsten carbide in 7 mol % calcia-zirconia solid solution matrix heat treated in argon. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, vol. 26, pp. 3845 – 3851.
 43. Kulkov S.N. The structure transformations in nanocrystalline zirconia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2007, vol. 575, pp. 109 – 112.
 44. Buyakov A.S., Kulkov S.N. Abnormal behavior of ZrO_2 -MgO porous ceramic composite under compression. *AIP Conf. Proceed.*, 2017, vol. 1882, p. 020010.
 45. Sharov M.K., Kabanova K.A. Mikrodeformatsiya kristallicheskoj reshetki tverdykh rastvorov $PbTe_{1-x}Br_x$ [Microdeformation of the crystal lattice of $PbTe_{1-x}Br_x$ solid solutions]. *Fizika i tekhnika poluprovodnikov — Semiconductor Physics and Technology*, 2014, vol. 48, pp. 1441 – 1443.
 46. Sciti D., Guicciardi S., Nygren M. Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites. *Scr. Mater.*, 2008, vol. 59, pp. 638 – 641.
 47. Kim D.I., Vu D.T., Zhang T., Li M., Shen L., Zhou X., Jeong M.Y., Han Y.H., Kim S., Yun J., Huang Q., Lee D.Y. Transition in micro/nano-scale mechanical properties of ZrO_2 /multi-wall carbon nanotube composites. *J. Ceram. Soc. Japan*, 2014, vol. 122, pp. 1028 – 1031.
 48. Golovin YU.I., Tyurin A.I., Korenkov V.V., Rodayev V.V., Zhigachev A.O., Umrikhin A.V., Pirozhkova T.S., Razlivalova S.S. Vliyaniye uglerodnykh nanotrubok na prochnostnyye kharakteristiki nanostrukturirovannykh keramicheskikh kompozitov dlya biomeditsiny [The effect of carbon nanotubes on the strength characteristics of nanostructured ceramic composites for biomedicine]. *Rossiyskiye nanotekhnologii — Russian nanotechnology*, 2018, vol. 13, no. 3 – 4, pp. 64 – 68.
 49. Wu W., Xie Z., Xue W., Cheng L. Toughening effect of multiwall carbon nanotubes on 3Y-TZP zirconia ceramics at cryogenic temperatures. *Ceram. Int.*, 2015, vol. 41, pp. 1303 – 1307.

Статья поступила в редакцию — 6.02.2020 г.
 после доработки — 3.07.2020 г.
 принята к публикации — 6.07.2020 г.

Леонов Андрей Андреевич — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, инженерная школа новых производственных технологий (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), инженер; Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук (634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3), младший научный сотрудник; специализируется в области керамических и композиционных материалов. E-mail: laa91@tpu.ru.

Абдульменова Екатерина Владимировна — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, инженерная школа новых производственных технологий (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), инженер; Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4), инженер; специализируется в области порошковой металлургии и рентгенофазового анализа. E-mail: ekaterina.v.abdulmenova@yandex.ru.

Калашников Марк Петрович — Национальный исследовательский Томский политехнический университет, инженерная школа новых производственных технологий (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), инженер; Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, г. Томск, пр. Академический, 2/4), ведущий технолог; специализируется в области электронной микроскопии. E-mail: kmp1980@mail.ru.

Structure, phase composition and mechanical properties of composites based on ZrO_2 and multi-walled carbon nanotubes

A. A. Leonov, E. V. Abdulmenova, M. P. Kalashnikov

In this work, composites based on yttria-stabilized zirconia (3Y-TZP), with additives of 1, 5 and 10 wt. % multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were investigated. Samples were obtained by spark plasma sintering at a temperature of 1500 °C. It was found that MWCNTs retain their structure after high-temperature sintering, they are located along the grain boundaries of ZrO_2 , forming a network structure. Found that the addition of 1 wt. % MWCNTs increase the relative density of the composite from 98.3 % to 99.0 %. It is noted that nanotubes can significantly affect the phase composition of composites. Additive 5 wt. % MWCNT partially limits the monoclinic-tetragonal phase transition of ZrO_2 , and the addition of 10 wt. % MWCNTs leads to the formation of a cubic phase of zirconium carbide. It was found that the fracture toughness of the composite with 10 wt. % MWCNTs increases from 4.0 to 5.7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

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

Leonov Andrey — National Research Tomsk Polytechnic University, School of Advanced Manufacturing Technologies (634050, Tomsk, Lenin Ave., 30), engineer; Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (634055, Tomsk, Akademicheskij ave., 2/3), junior researcher; specializes in ceramic and composite materials. E-mail: laa-91@yandex.ru.

Abdulmenova Ekaterina — National Research Tomsk Polytechnic University, School of Advanced Manufacturing Technologies (634050, Tomsk, Lenin Ave., 30), engineer; Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (634055, Tomsk, Akademicheskij ave., 2/4), engineer; specializes in powder metallurgy and X-ray phase analysis. E-mail: ekaterina.v.abdulmenova@yandex.ru.

Kalashnikov Mark — National Research Tomsk Polytechnic University, School of Advanced Manufacturing Technologies (634050, Tomsk, Lenin Ave., 30), engineer; Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (634055, Tomsk, Akademicheskij ave., 2/4), lead technologist, specializes in electron microscopy. E-mail: kmp1980@mail.ru.