

Ляпунова Е.А., Григорьев М.В., Скачков А.П., Наймарк О.Б., Кульков С.Н. Композит на основе диоксида циркония, модифицированного углеродными нанотрубками: структура и механические свойства // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2015. – № 4. – С. 308–316. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.4.18

Lyapunova E.A., Grigoriev M.V., Skachkov A.P., Naimark O.B., Kulkov S.N. Structure and mechanical properties of zirconium oxide modified with carbon nanotubes. *PNRPU Mechanics Bulletin*. 2015. No. 4. Pp. 308-316. DOI: 10.15593/perm.mech/2015.4.18



ВЕСТНИК ПНИПУ. МЕХАНИКА

№ 4, 2015

PNRPU MECHANICS BULLETIN

<http://vestnik.pstu.ru/mechanics/about/inf/>



DOI: 10.15593/perm.mech/2015.4.18

УДК 53.091 620.178.152.341.4

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Е.А. Ляпунова^{1,2}, М.В. Григорьев³, А.П. Скачков²,
О.Б. Наймарк¹, С.Н. Кульков³

¹Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь, Россия

²Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

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

О СТАТЬЕ

Получена: 11 ноября 2015 г.

Принята: 30 ноября 2015 г.

Опубликована: 25 декабря 2015 г.

Ключевые слова:

керамический нанокомпозит,
углеродные нанотрубки,
трансформационно-
упрочняемая керамика,
микроиндентирование,
диссипированная
в материал энергия

АННОТАЦИЯ

Представлены результаты исследования механических свойств синтезированного композита «оксид циркония – многостенные углеродные нанотрубки». Керамический композит получали на основе гидротермального синтеза из суспензии соли циркония с диспергированными углеродными нанотрубками, закритической сушкой гидрогеля и последующей термообработкой аэрогеля. Спекание фрагментов аэрогеля в объемный образец-таблетку производили методом горячего прессования.

Исследование механических свойств композита осуществлялось на базе системы нано- и микроиндентирования NanoTest. Проведены эксперименты по однократному микроиндентированию синтезированного композита для различных значений максимальной приложенной нагрузки в интервале 100–500 мН. По экспериментальным данным «величина нагрузки – глубина индентирования» на основе стандартной модели Оливера–Фарра оценивали упругий модуль материала и твердость; энергию, диссипированную в материал на стадии индентирования, и энергию упругого восстановления материала на стадии разгрузки определяли по площади под соответствующими участками кривой индентирования.

Показано, что зависимость твердости композита от глубины отпечатка носит степенной характер, тогда как модуль упругости линейным образом уменьшается.

© Ляпунова Елена Аркадьевна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник, e-mail: lyapunova@icmm.ru

Григорьев Михаил Владимирович – кандидат технических наук, младший научный сотрудник, e-mail: grv@ispms.tsc.ru

Скачков Андрей Павлович – старший преподаватель, e-mail: skachkov@psu.ru

Наймарк Олег Борисович – доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: naimark@icmm.ru

Кульков Сергей Николаевич – доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: kulkov@ms.tsc.ru

Elena A. Lyapunova – PhD in Physical and Mathematical Sciences, Researcher Associate, e-mail: lyapunova@icmm.ru

Mikhail V. Grigoriev – PhD in Technical Sciences, Junior Researcher, e-mail: grv@ispms.tsc.ru

Andrey P. Skachkov – Assistant Professor, e-mail: skachkov@psu.ru

Oleg B. Naimark – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, e-mail: naimark@icmm.ru

Sergey N. Kulkov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, e-mail: kulkov@ms.tsc.ru

Доля диссипированной в материал в процессе однократного индентирования энергии растет с увеличением глубины отпечатка/прикладываемой нагрузки. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о чувствительности прочностных свойств композита к предварительному нагружению.

Для проведенных экспериментов во всем интервале максимальных приложенных нагрузок формирования трещин в вершинах отпечатков не наблюдалось, что свидетельствует о высокой эффективности синтезированного материала в подавлении формирования и распространения трещин. Данное свойство композита, помимо фазового состава, определяется присутствием и конфигурацией углеродных нанотрубок в керамической матрице.

© ПНИПУ

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM OXIDE MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

E.A. Lyapunova^{1,2}, M.V. Grigoriev³, A.P. Skachkov²,
O.B. Naimark¹, S.N. Kulkov³

¹Institute of Continuous Media Mechanics Ural branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation

²Perm State University, Perm, Russian Federation

³Institute of Strength Physics and Materials Science Siberian branch of Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

ARTICLE INFO

Received: 11 November 2015
Accepted: 30 November 2015
Published: 25 December 2015

Keywords:

ceramic nanocomposite,
carbon nanotubes,
transformation toughening
ceramics, microindentation,
energy dissipated into material

ABSTRACT

Results of experimental investigation of mechanical properties of synthesized composite “zirconium oxide – multiwalled carbon nanotubes” are presented in this paper. Ceramic composite was produced on the basis of hydrothermal synthesis from zirconium salt solution with dispersed carbon nanotubes followed by critical point drying of hydrogel and thermal treatment of obtained aerogel. Zirconium oxide/carbon nanotubes aerogel fragments were then sintered in order to obtain bulk sample in the form of tablet by hot pressing technique.

Mechanical properties of composite were investigated with microindentation system NanoTest. Experiments on single loading with different values of maximum applied load in range 100...500 mN were conducted. Elastic modulus and hardness of the composite were calculated from experimental indentation curves with standard Oliver-Pharr model. Energy dissipated into the material during indentation and energy of elastic recovery during unloading stage were calculated as areas under corresponding parts of indentation curves.

It was found that composite microhardness is a power law function of indentation depth, whereas elastic modulus linearly decreases with increasing indent depth. Synthesized composite exhibits huge fraction of energy dissipated into material which increases with increasing load/indentation depth.

Moreover, for all investigated values of maximum applied loads there were no cracks in the edges of indentation trace. The obtained results have shown that synthesized composite is highly effective in suppressing the cracks growth. Aforementioned regularities of mechanical behavior of composite can be linked with its phase composition as well as with presence and arrangement of carbon nanotubes in ceramic matrix.

© PNRPU

Разработка методов создания керамических композитов, модифицированных углеродными нанотрубками, является одним из интенсивно развиваемых направлений современного материаловедения и механики материалов вследствие их уникальных электромагнитных, механических, теплопроводных и других свойств данных композитов [1–3]. Ранее была обнаружена способность нанотрубок изменять структуру, интенсивность процессов спекания, а также уменьшать размер керамических кристаллитов [4–6]. Нанотрубки, располагаясь по границам зерен, могут блокировать распространение трещин и слу-

жить тем самым дополнительным каналом упрочнения материала [7, 8]. При этом использование трансформационно упрочняемой керамики, в частности оксида циркония, может расширить возможности композита по диссипации энергии и повысить тем самым его прочность в широком диапазоне интенсивностей нагружения. Производство такого композита на основе оксида циркония, модифицированного углеродными нанотрубками, и исследование его механических свойств является целью настоящей работы.

Исследование механических свойств керамик с помощью техники микро- или наноиндентирования позволяет не только оценить твердость и модуль Юнга материала, но и выявить наличие фазовых превращений, индуцированных полями напряжений, а исследование следов, оставленных индентором на поверхности образца, позволяет определить структурные механизмы деформирования материала. С помощью данной методики было установлено влияние стабилизирующей добавки и степени стабилизации высокотемпературной фазы оксида циркония на действующие деформационные механизмы и прочность керамики [9–12]. Проведенные авторами [9] предварительные исследования трансформационно неупрочняемой керамики (карбид кремния, оксид алюминия) выявили интенсивное отслаивание материала вблизи области индентирования, обусловленное ростом большого числа трещин, в то время как в тетрагональном оксиде циркония, стабилизированном 3 % иттрия, напротив, возникновение трещин было затруднено и происходило только при некотором пороговом значении прикладываемой нагрузки.

В настоящей работе изложены результаты экспериментов по микроиндентированию композита на основе оксида циркония, модифицированного углеродными нанотрубками.

Синтез композита и подготовка образцов для микроиндентирования

Методика получения композита, подробно описанная в [13], состояла из следующих этапов: гидротермальный синтез плотного гидрогеля из суспензии соли циркония с углеродными нанотрубками, закритическое удаление жидкости из сформированного гидрогеля, термическая обработка фрагментов аэрогеля. Применение гидротермального синтеза и закритической сушки гидрогеля позволили получить размер керамических кристаллитов ~13–20 нм (рис. 1, *a*). Синтезированный таким образом композит спекали методом горячего прессования в графитовой пресс-форме (температура 1500 °С, давление 53,3 МПа, выдержка 15 мин). Спеченные образцы представляли собой таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1,5 мм, рентгеновская томография одного из таких образцов представлена на рис. 1, *в*.

Рентгеноспектральный анализ спеченных образцов-таблеток косвенно подтвердил сохранение ультрамелкозернистой структуры керамической матрицы после горячего прессования: было показано, что оксид циркония находится в материале исключительно в кубической фазе (рис. 1, *б*), уширения пиков и аморфизации структуры не происходит вследствие влияния нанотрубок на фазовый состав и структуру керамических кристаллитов [14]. Подготовка композита для механических испытаний заключалась в полировке алмазными суспензиями различной градации на тканевых дисках.

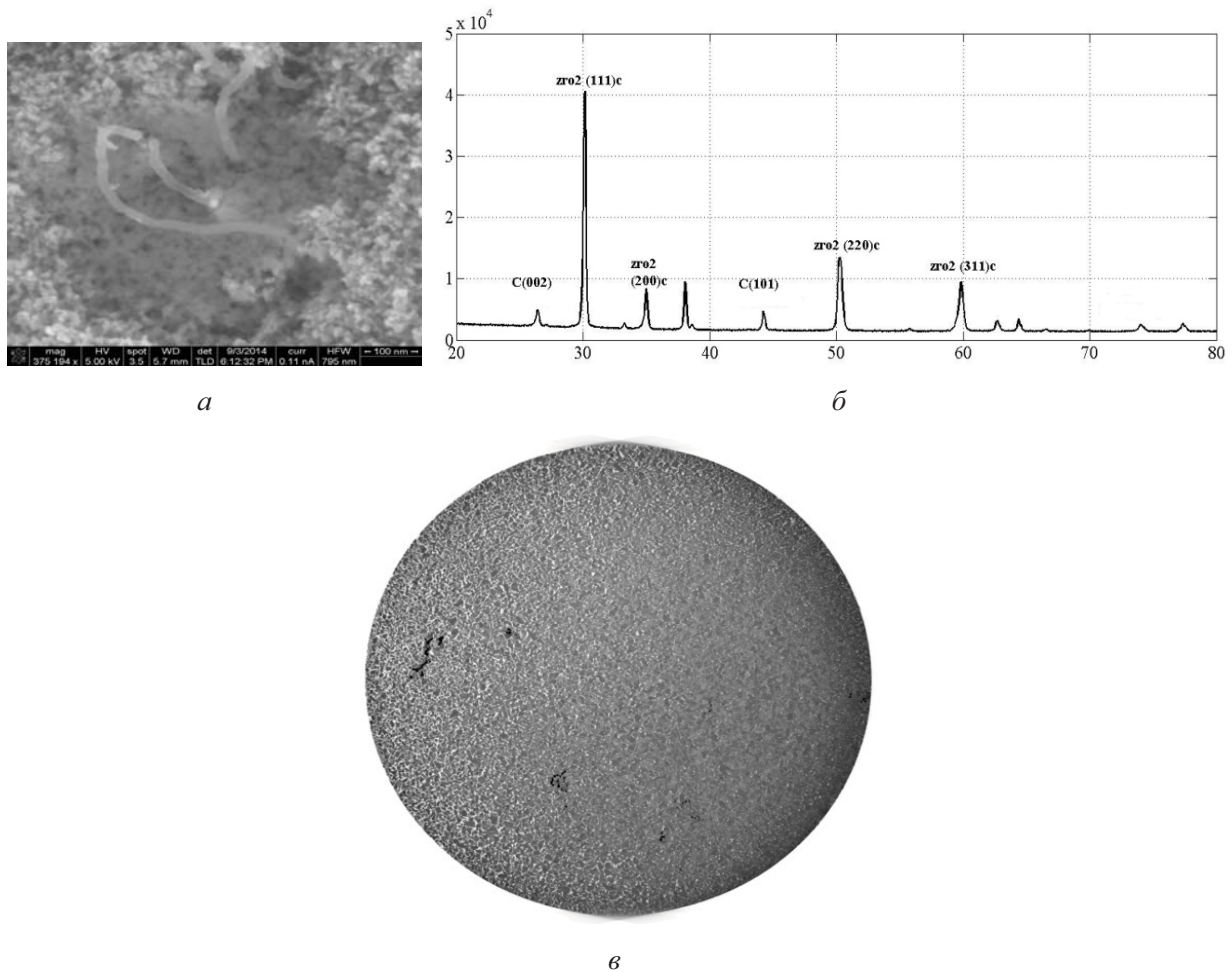


Рис. 1. Структура спеченного аэрогеля оксид циркония – многостенные углеродные нанотрубки (а); рентгенограмма образца-таблетки после горячего прессования (б); результат компьютерной томографии образца диаметром 15 мм (в)

Эксперимент

Были проведены эксперименты по однократному микроиндентированию синтезированного композита с различной величиной максимальной прикладываемой к образцу нагрузки, варьируемой от 100 до 500 мН. Для каждой величины максимальной прикладываемой нагрузки было проведено 40 индентирований для набора статистически значимого результата. В качестве индентора использовалась пирамида Берковича, угол при основании 65° . Скорость нагружения составляла 2 мН/с, время выдержки образца под максимальной нагрузкой 60 с. Сравнение кривых индентирования с СЭМ-изображениями следов индентов (рис. 2) позволило исключить недостоверные эксперименты (попадание индентора в область между кристаллитами или в микронесплошность в материале).

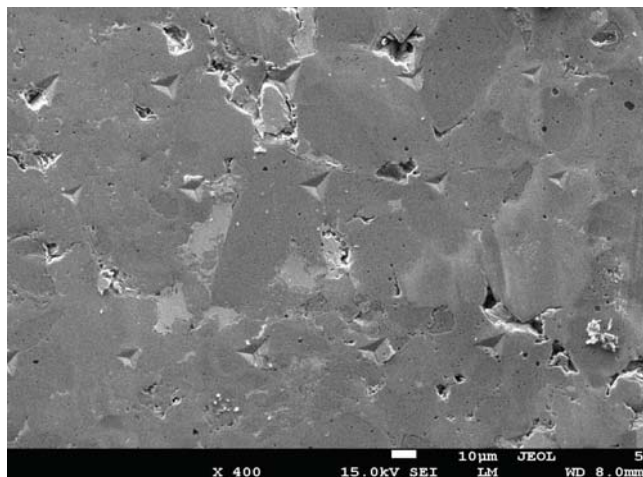


Рис. 2. СЭМ – изображение следов индентирования композита

Результаты и обсуждение

Типичный вид кривых индентирования композита в случае однократного нагружения представлен на рис. 3, *a*. Из экспериментальных данных «величина нагрузки – глубина индентирования» на основе стандартной модели Оливера–Фарра определяли упругий модуль материала и твердость; энергию, диссипированную в материал при индентировании и энергию упругого восстановления материала на стадии разгрузки определяли по площади под соответствующими участками кривой индентирования [15].

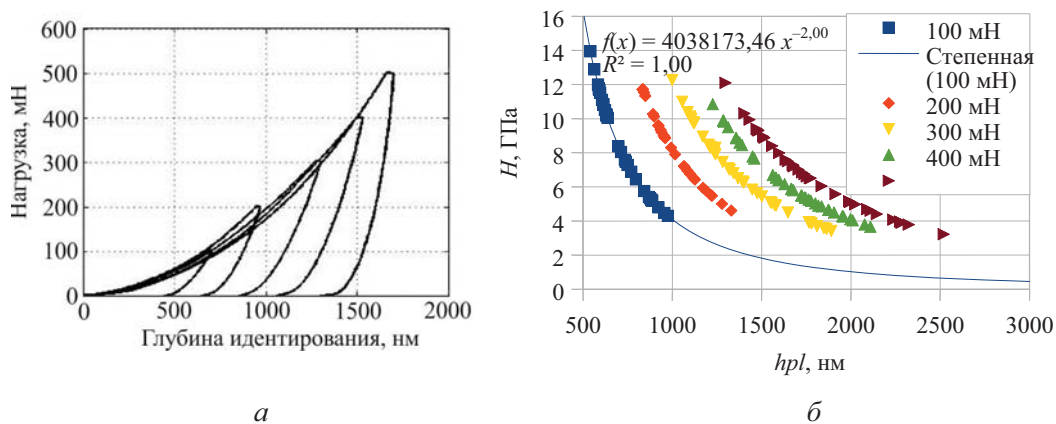


Рис. 3. Типичные кривые индентирования композита по первой схеме нагружения (*a*); зависимость значений нанотвердости H от глубины отпечатка hpl для различных значений максимальных приложенных усилий (*б*)

Экспериментальные данные значений твердости в зависимости от глубины отпечатка при однократном индентировании хорошо описываются степенным законом (рис. 3, *б*), в то время как для модуля упругости E такая зависимость имеет линейный характер (рис. 4, *a*). Степенной характер зависимости $H(hpl)$ может быть связан с размерными эффектами в материале при индентировании [16]. Наблюдающееся увеличение разброса экспериментальных точек с ростом значения максимальной прикладываемой силы для синтезированного композита объясняется структурной неоднородностью материала, получающегося при горячем прессовании неодинаково измельченных фрагментов аэрогеля.

График зависимости энергии, диссипированной в материал в процессе однократного индентирования, отнесенной к энергии упругого восстановления материала, от глубины отпечатка представлен на рис. 4, б. На фоне возрастающего разброса экспериментальных данных с ростом глубины отпечатка видна тенденция к линейному увеличению доли диссипированной в материал энергии.

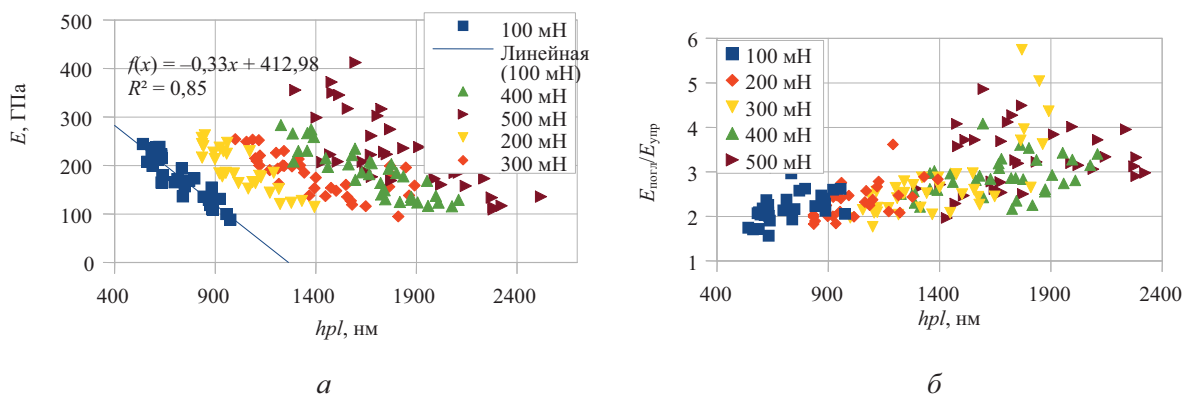


Рис. 4. Зависимость значений модуля упругости E (а) и энергии, диссипированной в материал в процессе индентирования, отнесенной к энергии упругого восстановления, $E_{\text{погл}}/E_{\text{упр}}$, от глубины отпечатка hpl для различных значений максимальных приложенных усилий (б)

При этом для обоих типов экспериментов во всем интервале максимальных приложенных нагрузок формирования трещин в вершинах отпечатков не наблюдалось, что свидетельствует о высокой эффективности синтезированного материала в подавлении формирования и распространения трещин. Данное свойство композита, по-видимому, помимо фазового состава, определяется присутствием и конфигурацией углеродных нанотрубок в керамической матрице: так, при индентировании одной из наиболее трещиностойких керамик на основе оксида циркония, а именно частично стабилизированного 3 % оксида иттрия, происходит формирование и распространение приповерхностных и радиальных трещин, хотя они распространяются гораздо медленнее, чем в оксиде циркония других фазовых составов и с иными стабилизирующими добавками [9]. Сопоставление полученных экспериментальных данных о деформационном поведении синтезированного композита при однократном и многократном индентировании с данными структурных исследований (фазовый состав композита вблизи отпечатка позволит установить структурные механизмы диссипации энергии в материале).

Выводы

Проведены эксперименты по однократному микроиндентированию композита оксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки для различных значений максимальной приложенной нагрузки. Установлено, что зависимость твердости композита от глубины отпечатка носит степенной характер, тогда как модуль упругости линейным образом уменьшается. Показано, что доля диссипированной в материал в процессе однократного индентирования энергии растет с увеличением глубины отпечатка без образования трещин в его вершинах.

Во всем интервале максимальных приложенных нагрузок формирования трещин в вершинах отпечатков не наблюдалось, что может свидетельствовать о высокой эффективности синтезированного материала в подавлении формирования и распространения трещин.

Сопоставление полученных экспериментальных данных о деформационном поведении синтезированного композита при однократном и многократном индентировании с данными структурных исследований (фазовый состав композита вблизи отпечатка) позволит установить структурные механизмы диссипации энергии в материале.

Гидротермальный синтез и закритическая сушка гидрогеля проводились в Университете г. Луисвилля, США, горячее прессование образцов-таблеток осуществлялось в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН. Исследование механических свойств синтезированного материала, сканирующая электронная микроскопия и рентгеновская томография спеченных таблеток проводились в Пермском государственном национальном исследовательском университете.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-19-01173).

Библиографический список

1. Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Carbon nanotubes. Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications // Topics in applied physics. – 2008. – Vol. 111. – 722 p.
2. Дьячков П.Н. Электрические свойства и применение нанотрубок. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 488 с.
3. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites / Z. Xia, L. Riester, W.A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu // Acta Materialia. – 2004. – Vol. 52. – P. 931–944. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.050
4. Структурные особенности композита диоксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки, полученного электрофорезом / Е.А. Ляпунова, О.Б. Наймарк, С.Н. Кульков, Е.С. Дедова, И.А. Соболев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51, № 1. – С. 23–28. DOI: 10.7868/S0002337X14120148
5. Vasiliev A.L., Poyato R., Padture N.P. Single-wall carbon nanotubes at ceramic grain boundaries // Scripta Materialia. – 2007. – Vol. 56. – P. 461–463. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.007
6. The sintering and grain growth behavior of ceramic-carbon nanotube composites / F. Inam, H. Yan, T. Peijs, M.J. Reece // Composites Science and Technology. – 2010. – Vol. 70. – P. 947–952. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.02.010
7. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composite with improved mechanical properties / G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura // Nanotechnology. – 2008. – Vol. 19. – 315708. DOI: 10.1088/0957-4484/19/31/315708
8. Zapata-Solvas E., Gomze-Garsia D., Dominguez-Rodriguez A. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites // Journal of European Ceramic Society. – 2012. – Vol. 32. – P. 3001–3020. DOI: 10.1016/j.eurceramsoc.2012.04.018
9. Matsuzawa M., Yajima N., Horibe S. Damage accumulation caused by cyclic indentation in zirconia ceramics // Journal of materials science. – 1999. – Vol. 34. – P. 5199–5204.
10. Nawa M., Yamada K., Kurizoe N. Effect of the t-m transformation morphology and stress distribution around the crack path on the measured toughness of zirconia ceramics: A case study on Ce-TZP/alumina nanocomposite // Journal of European Ceramic Society. – 2013. – Vol. 33. – P. 521–529. DOI: 10.1016/j.eurceramsoc.2012.10.007
11. Gaillard Y., Anglada M., Jimenez-Pique E. Nanoindentation of yttria-doped zirconia: effect of crystallographic structure on deformation mechanisms // Journal of Material Research. – 2009. – Vol. 24. – No. 3. – P. 719–727. DOI: 10.1557/jmr.2009.0091

12. Characterizing the transformation near indents and cracks in clinically used dental yttria-stabilized zirconium oxide constructs / A. Maerten, P. Zaslansky, C. Mochales, T. Traykova, W.D. Mueller, P. Fatzl, C. Fleck // *Dental Materials*. – 2013. – Vol. 29. – P. 241–251. DOI: 10.1016/j.dental.2012.10.008

13. Структурные особенности композита диоксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки / Е.А. Ляпунова, С.В. Уваров, И.В. Лунегов, С.С. Манохин, О.Б. Наймарк // *Актуальные проблемы физики конденсированных сред*. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2015. – 185 с.

14. Shearer C.J., Cherevan A., Eder D. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids // *Advanced materials*. – 2014. – Vol. 26. – Iss. 15. – P. 2295–2318. DOI: 10.1002/adma.201305254

15. Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А., Головин Ю.И. Использование наноиндентометра для оценки механических свойств материалов: лабораторный практикум. – М.: МИФИ, 2008. – 35 с.

16. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикробъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках // *Физика твердого тела*. – 2008. – Т. 50. – Вып. 12. – С. 2113–2142.

References

1. Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Carbon nanotubes. Advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. *Topics in applied physics*, 2008, 722 p.

2. D'iachkov P.N. Elektricheskie svoistva i primeneniye nanotrubok [Electrical properties and applications of nanotubes]. Moscow: BINOM. Laboratoriia znaniy, 2011. 488 p.

3. Xia Z., Riester L., Curtin W.A., Li H., Sheldon B.W., Liang J., Chang B., Xu J.M. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites. *Acta Materialia*, 2004, vol. 52, pp. 931-944. DOI: 10.1016/j.actamat.2003.10.050

4. Lyapunova E., Naimark O., Kulkov S., Dedova E., Sobolev I. Structure investigation of zirconium oxide/multiwalled carbon nanotubes composite produced by electrophoretic deposition. *Inorganic materials*, 2015, vol. 51, no. 1, pp. 20-24. DOI: 10.1134/s0020168514120140

5. Vasiliev A.L., Poyato R., Padture N.P. Single-wall carbon nanotubes at ceramic grain boundaries. *Scripta Materialia*, 2007, vol. 56, pp. 461-463. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.007

6. Inam F., Yan H., Peijs T., Reece M.J. The sintering and grain growth behavior of ceramic-carbon nanotube composites. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, pp. 947-952. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.02.010

7. Yamamoto G., Omori M., Hashida T., Kimura H. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composite with improved mechanical properties. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, 315708. DOI: 10.1088/0957-4484/19/31/315708

8. Zapata-Solvas E., Gomze-Garsia D., Dominguez-Rodriguez A. Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites. *Journal of European Ceramic Society*, 2012, vol. 32, pp. 3001-3020. DOI: 10.106/j.eurceramsoc.2012.04.018

9. Matsuzawa M., Yajima N., Horibe S. Damage accumulation caused by cyclic indentation in zirconia ceramics. *Journal of materials science*, 1999, vol. 34, pp. 5199-5204.

10. Nawa M., Yamada K., Kurizoe N. Effect of the t-m transformation morphology and stress distribution around the crack path on the measured toughness of zirconia ceramics: A case study on Ce-TZP/alumina nanocomposite. *Journal of European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, pp. 521-529. DOI: 10.1016/j.eurceramsoc.2012.10.007

11. Gaillard Y., Anglada M., Jimenez-Pique E. Nanoindentation of yttria-doped zirconia: effect of crystallographic structure on deformation mechanisms. *Journal of Material Research*, 2009, vol. 24, no. 3, pp. 719-727. DOI: 10.1557/jmr.2009.0091

12. Maerten A., Zaslansky P., Mochales C., Traykova T., Mueller W.D., Fatzl P., Fleck C. Characterizing the transformation near indents and cracks in clinically used dental yttria-stabilized zirconium oxide constructs. *Dental Materials*, 2013, vol. 29, pp. 241-251. DOI: 10.1016/j.dental.2012.10.008

13. Liapunova E.A., Uvarov S.V., Lunegov I.V., Manokhin S.S., Naimark O.B. Strukturnye osobennosti kompozita dioksid tsirkoniia/mnogostennyye uglerodnye nanotrubki [Structural features of composite zirconia / multi-walled carbon nanotubes]. *Aktual'nye problemy fiziki kondensirovannykh sred*, Ekaterinburg, 2015. – 185 p.

14. Shearer C.J., Cherevan A., Eder D. Application and future challenges of functional nanocarbon hybrids. *Advanced materials*, 2014, vol. 26, iss. 15, pp. 2295-2318. DOI: 10.1002/adma.201305254

15. Isaenkova M.G., Perlovich Iu.A., Golovin Iu.I. Ispol'zovanie nanoindentometra dlia otsenki mekhanicheskikh svoystv materialov [Using nanoindentometra to evaluate the mechanical properties of materials]. *Moskovskii inzhenerno-fizicheskii institut*, 2008. 35 p.

16. Golovin Iu.I. Nanoindentirovanie i mekhanicheskie svoystva tverdykh tel v submikroob'emakh, tonkikh pripoverkhnostnykh sloiakh i plenkakh [Nanoindentation and mechanical properties of solids in submicro volumes, thin surface layers and films]. *Fizika tverdogo tela*, 2008, iss. 50, no. 12, pp. 2113-2142.