**Кириллов Н. Мк-10 Перевод на 20 страниц:**

**CARBON NANOTUBE–METAL–OXIDE NANOCOMPOSITES: MICROSTRUCTURE, ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND MECHANICAL PROPERTIES**

**Abstract**

Carbon nanotube–metal–oxide composites (metal=Fe, Co or Fe/Co alloy; oxide=Al2O3, MgO or MgAl2O4) have been prepared by hot-pressing the corresponding composite powders, in which the carbon nanotubes, mostly single or double-walled, are very homogeneously dispersed between the metal–oxide grains. For the sake of comparison, ceramic and metal–oxide nanocomposites have also been prepared. The microstructure of the specimens has been studied and discussed in relation to the nature of the matrix, the electrical conductivity, the fracture strength and the fracture toughness. The carbon nanotube–metal–oxide composites are electrical conductors owing to the percolation of the carbon nanotubes.

**1. INTRODUCTION**

Amongst the works actually devoted to the possible applications of carbon nanotubes (CNTs), their incorporation in a polymer, metal or ceramic matrix and the characterization of the microstructure and properties of these materials are investigated.

**Металлоксидные нанокомпозиты с углеродными нанотрубками: микроструктура, электропроводность и механические свойства**

**Аннотация**

Металлоксидные композиты с углеродными нанотрубками (металл = Железо, Кобальт или их сплав, оксид = Al2O3 (оксид алюминия, MgO (оксид магния) или MgAl2O4 (шпинель)) были получены(приготовлены) путем горячего прессования соответствующих композиционных порошков, в которых углеродные нанотрубки, в основном одиночные или с двойными стенками, гомогенно диспергированы между металлоксидными зернами. Для сравнения также были получены(приготовлены) керамические и металлоксидные нанокомпозиты. Микроструктура образцов изучалась и обсуждалась в зависимости от природы матрицы, электропроводности, прочности на разрыв и вязкости разрушения. Металлоксидные композиты с углеродными нанотрубками являются электрическими проводниками вследствие перколяции углеродных нанотрубок.

1. **Введение**

Среди работ, посвященных возможным применениям углеродных нанотрубок (УНТ), исследованы их включения в полимерную, металлическую или керамическую матрицу и характеристика микроструктуры и свойств этих материалов.

Indeed, it is proposed that owing to their remarkable mechanical properties [19–21], the CNTs could advantageously substitute for carbon fibers as reinforcing elements in composites. Other important particularities of CNTs are their very high aspect ratio and their metallic or semiconducting character [22, 23]. Thus, their addition to a polymer matrix leads to a very low electrical percolation threshold [3] and allows one to obtain, with only very small amounts of CNTs, an electrical conductivity sufficient to provide an electrostatic discharge [7].

CNT–SiC composites have been prepared by Ma et al. [15], who mixed large multiwall carbon nanotubes (MWNTs: 30–40 nm in diameter) with SiC powder and hot-pressed the mixture. These authors reported an improvement of about 10% over monolithic SiC both in bending strength and fracture toughness, but the microstructure of the dense materials was not fully investigated. Therefore, the contribution of the CNTs to the mechanical properties was not clearly established in this work. The present authors have reported a novel catalytic route for the formation in a composite powder based on alumina, of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) and thin MWNTs [16, 24].

The microstructure and mechanical properties of dense CNT–Fe–Al2O3 materials prepared by hot-pressing the nanocomposite powders have been investigated [17, 18].

В самом деле, предлагается, что благодаря их замечательным механическим свойствам [19-21], УНТ могут выгодно заменить углеродные волокна в качестве упрочняющих элементов в композитах. Другими важными особенностями УНТ являются их очень высокое соотношение сторон и их металлический или полупроводниковый характер [22, 23]. Таким образом, их добавление к полимерной матрице приводит к очень низкому порогу электрической перколяции [3] и позволяет получать при очень малых количествах УНТ электропроводность, достаточную для обеспечения электростатического разряда [7].

Композиты УНТ-Карбид кремния были подготовлены Ma и другими [15], которые смешивали большие многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ: 30-40 нм в диаметре) с порошком карбида кремния и горячей прессованной смесью. Эти авторы сообщили об улучшении примерно на 10% по сравнению с монолитным карбидом кремния как по прочности на изгиб, так и по вязкости разрушения, но микроструктура плотных материалов не была полностью исследована. Поэтому вклад УНТ в механические свойства в этой работе не был четко установлен. Представленные авторы сообщили о новом каталитическом пути образования одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и тонких МУНТ [16, 24] в композитном порошке на основе оксида алюминия.

Исследованы микроструктура и механические свойства плотных материалов УНТ-Железо-Оксид алюминия, полученных горячим прессованием нанокомпозитных порошков [17, 18].

In comparison to similar carbon-free nanocomposites, the relative densities are lower, the matrix grains are smaller and the fracture strength and fracture toughness are generally markedly lower. Nevertheless, SEM observations of composite fractures indicated that the CNT bundles, which are very flexible, locally act to dissipate some of the fracture energy. Amongst the reasons which could explain the lack of mechanical reinforcement at the macroscopic scale, we reported the too-low volume fraction of CNTs and the presence of others species, notably large diameter (>15 nm) filamentous carbon that we call nanofibres. It was also pointed out that the influence of the nature of the ceramic matrix in which the CNTs are dispersed was to be investigated.

Working on the powder synthesis, the present authors have greatly enhanced both the quantity of CNTs and the quality of carbon (much less nanofibers) in the CNT–Fe–Al2O3 powders [25, 26]. Furthermore, novel composite powders, CNT–Fe/Co–MgAl2O4 and CNT–Co–MgO, have been synthesized [27–30]. The aims of this work are to prepare dense CNT–Fe–Al2O3 composites containing higher quantities of CNTs and much less nanofibers than those previously investigated [17, 18] and novel dense CNT–Fe/Co–MgAl2O4 and CNT–Co–MgO composites.

По сравнению с аналогичными нанокомпозитами, не содержащими углерод, относительные плотности ниже, матричные зерна меньше, и прочность на разрыв и вязкость разрушения обычно значительно ниже. Тем не менее, наблюдения композитных трещин через сканирующий микроскоп показали, что пучки УНТ, которые являются очень гибкими, локально действуют на рассеивание некоторой энергии разрушения. Среди причин, которые могли бы объяснить отсутствие механической арматуры (укрепления) в макроскопическом масштабе, мы сообщали о слишком низкой объемной доли УНТ и о наличии других видов, в частности крупного диаметра (> 15 нм) нитевидного углерода, который мы называем нановолокнами. Было также указано, что необходимо исследовать влияние природы керамической матрицы, в которой рассеиваются УНТ.

Работая над синтезом порошка, авторы настоящего изобретения значительно увеличили как количество УНТ, так и качество углерода (много меньше нановолокон) в порошках УНТ-Железо-Оксид алюминия [25, 26]. Кроме того, были синтезированы новые композиционные порошки, УНТ-Железо / Кобальт-Шпинель и УНТ-Кобальт-Оксид магния [27-30]. Целью этой работы является подготовка плотных композитов УНТ-Железо-Оксид алюминия, содержащих более высокое количество УНТ и гораздо меньшее количество нановолокна, чем ранее исследованные [17, 18] и новые плотные композиты УНТ-Железо / Кобальт-Шпинель и УНТ-Кобальт-Оксид магния.

For the sake of comparison, ceramics (MgAl2O4 and MgO) and composites without CNTs (Fe/Co–MgAl2O4 and Co–MgO) are also prepared. The microstructure and mechanical properties of these dense materials are investigated. The electrical conductivity at room temperature is also measured, correlated to the apparent quantity of CNTs and compared with values obtained by other authors for CNT–polymer composites.

**2. EXPERIMENTAL**

The preparation of oxide solid solution and CNT–metal–oxide composite powders was described in previous papers [24–29]. By heating up to 1000°C in the atmosphere, monophased oxide solid solutions are submitted to a selective reduction which leads to the formation of transition metal particles, a few nanometers in diameter, both inside and at the surface of each grain of the powder. When they reach the required size, the surface metal particles catalyze the in situ formation of SWNTs and thin MWNTs which gather in extensively branched bundles and are extremely well dispersed as a web-like network between the matrix agglomerates (Fig. 1a–f). In addition, some carbons are also found in the form of graphene layers wrapping the metal particles which have not catalyzed the formation of CNTs.

Для сравнения также подготовлена керамика (Шпинель и Оксид алюминия) и композиты без УНТ (Железо / Шпинель и Оксид магния). Исследованы микроструктура и механические свойства этих плотных материалов. Также измеряется электропроводность при комнатной температуре, коррелируется с кажущимся количеством УНТ и сравнивается со значениями, полученными другими авторами для полимерных композитов с углеродными нанотрубками.

1. **Экспериментальная часть**

Получение оксидных твердых растворов и композитных порошков металлоксидов с УНТ было описано в предыдущих работах [24-29]. При нагревании до 1000 ° С в атмосфере однофазные оксидные твердые растворы подвергаются селективному восстановлению, что приводит к образованию частиц переходного металла диаметром несколько нанометров как внутри, так и на поверхности каждого зерна порошка. Когда они достигают требуемого размера, частицы поверхностного металла катализируют образование однослойных УНТ и тонких многослойных УНТ, которые собираются в сильно разветвленных пучках и чрезвычайно хорошо диспергированы в виде сетки между матричными агломератами (рис.1a-f). В дополнение, некоторые углероды также находятся в виде графеновых слоев, обертывающих металлические частицы, которые не катализируют образование УНТ.

Statistical studies on HREM images of individual CNTs have shown than over 80% have only one or two walls, and that most diameters are smaller than 6 nm [26,30]. Carbon-free metal–oxide powders are similarly prepared by heating up to 1000°C in the atmosphere. For the sake of brevity, the powders are labeled CMA1, CMA2 (CNT–Fe–Al2O3), B, MB and CMB (MgO, Co–MgO and CNT–Co–MgO, respectively) and D, MD and CMD (MgAl2O4, Co–MgAl2O4 and CNT–Co–MgAl2O4, espectively). Note that attrition-milling was conducted on the D powder and on the oxide solid solutions used as precursors for the CMA2, MD and CMD composite powders. This attrition-milling leads to a contamination of the corresponding powders by some ZrO2 particles, about 1 µm in size.

The powders were uniaxially hot-pressed at 43 MPa in graphite dies, in a primary vacuum, at 1500°C (MgAl2O4 ceramic, Al2O3– and MgAl2O4–matrix composites) or 1600°C (MgO ceramic) with a dwell time fixed at 15 min. The dense specimens (20 mm in diameter and 2 mm thick) for mechanical tests were ground with diamond suspensions. Surfaces were polished to an optical finish and thermal and/or chemical etching treatments were adjusted to reveal the grain boundaries.

Статистические исследования хромотографических изображений отдельных УНТ показали, что более 80% имеют только одну или две стенки и что большинство диаметров меньше 6 нм [26,30]. Несодержащие углерод металлоксидные порошки аналогичным образом получают нагреванием до 1000 ° С в атмосфере. Для краткости порошки обозначены CMA1, CMA2 (УНТ-Железо-Оксид алюминия), B, MB и CMB (Оксид магния, Кобальт-Оксид магния и УНТ-Кобальт-оксид магния соответственно) и D, MD и CMD (Шпинель, Кобальт-Шпинель и УНТ- Кобальт-Шпинель, соответственно). Отметим, что истирание-измельчение проводили на порошке D и на твердых растворах оксида, используемых в качестве предшественников композиционных порошков CMA2, MD и CMD. Это истирание-измельчение приводит к загрязнению соответствующих порошков некоторыми частицами оксида циркония размером около 1 мкм.

Порошки были под одноосным горячим прессованием при 43 МПа в графитовых матрицах, в первичном вакууме, при 1500 ° C (керамические композиты с шпинелем, композиты на основе Оксида алюминия и шпинеля) или 1600 ° C (керамические композиты оксида магния) с фиксированным временем пребывания в 15 мин. Плотные образцы (диаметром 20 мм и толщиной 2 мм) для механических испытаний шлифуют алмазными суспензиями. Поверхности были отполированы до оптической отделки, а термическая и / или химическая обработки травлением были скорректированы с учетом границ зерен.

Starting powders, polished surfaces, etched surfaces and fracture profiles of dense specimens were observed by scanning electron microscopy (SEM). The average grain size of the oxide (Gm) was determined by the linear intercept method [31]. The maximal size of the metal and ZrO2 particles (dmetal and dZrO2, respectively) were measured on back-scattered electron images of polished specimens. Relative densities (d%) were calculated from measurements obtained by the Archimedes method, using the density of graphite (dgraphite=2.25 g/cm3) for CNTs. The powders and the hot-pressed materials were also studied by X-ray diffraction(XRD).

The transverse fracture strength (sf) was determined by the three-point-bending test on parallelepipedic specimens (1.6×1.6×18 mm3) machined with a diamond blade. The fracture toughness (KIc) was measured by the SENB method on similar specimens notched using a diamond blade 0.3 mm in width. The calibration factor proposed by Brown and Srawley [32] was used to calculate the SENB toughness from the experimental results. Cross-head speed was fixed at 0.1 mm/min. The values given for sf and KIc are the average of measures on seven and six specimens, respectively.

Начальные порошки, полированные поверхности, вытравленные поверхности и профили трещин плотных образцов рассматривались с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Средний размер зерна оксида (Gm) определялся методом линейного перехвата [31]. Максимальные размеры частиц металла и оксида циркония (dmetal и dZrO2 соответственно) измерялись на обратных рассеянных электронных изображениях полированных образцов. Относительные плотности (d%) рассчитывались по измерениям, полученными методом Архимеда, с использованием плотности графита (dgraphite = 2,25 г / см3) для УНТ. Порошки и материалы под горячим прессованием также изучались с помощью рентгеновской дифракции (XRD).

Прочность поперечного разрушения (sf) определялась методом трехточечного изгиба на образцах параллелепипеда (1,6 × 1,6 × 18 мм3), обработанных алмазным лезвием. Ударная вязкость разрушения (KIc) измерялась методом SENB на аналогичных образцах, вырезанных с использованием алмазного лезвия шириной 0,3 мм. Калибровочный коэффициент, предложенный Брауном и Сроули [32], использовался для расчета вязкости методом SENB по результатам эксперимента. Скорость поперечной головки фиксировалась со скоростью 0,1 мм / мин. Значения, приведенные для sf и KIc, являются средними величинами для семи и шести образцов соответственно.

The electrical conductivity of dense specimens was measured at room temperature with currents on parallelepipedic specimens (1.6×1.6×8 mm3), parallel to their length, i.e. perpendicular to the hot-pressing axis. The current densities used were lower than 160 mA/cm2

**3. RESULTS AND DISCUSSION**

**3.1. Powder characterization**

It is first important to note that the metal content has been chosen in order to optimize both the quality of carbon and the quantity of CNTs in the different powders. Thus, depending on the nature of the matrix, a specific metal content was used (Table 1). The XRD patterns (not shown) of the composite powders reveal the peaks of a-Fe, e-Co or cubic-Fe/Co alloy besides those of the involved matrix, a-Al2O3, MgO or MgAl2O4, respectively. For CMA1 and CMA2, cementite Fe3C is also detected. In powders CMA2, D, MD and CMD, which derive from attrition-milled oxides, some of the different forms of ZrO2 (cubic, tetragonal and/or monoclinic) are detected, howing some contamination from the ZrO2 balls, which is of the order of a few wt%.

Macroscopic parameters related to the presence of carbon are reported in Table 1. The carbon content (Cn) is slightly lower for CMA1 (4.8 wt%) than for CMA2 (5.7 wt%).

Электропроводность плотных образцов измеряли при комнатной температуре с помощью токов на параллелепипедных образцах (1,6 × 1,6 × 8 мм3), параллельных их длине, то есть перпендикулярно оси горячего прессования. Используемые плотности тока были ниже 160 мА / см2

1. **Результаты и обсуждение**

**3.1. Порошковая характеристика**

Прежде всего важно отметить, что содержание металла было выбрано для оптимизации как качества углерода, так и количества УНТ в разных порошках. Таким образом, в зависимости от природы матрицы использовалось конкретное содержание металла (таблица 1). Образцы XRD (не показаны) композитных порошков показывают пики сплава a-Железо, e-Кобальт или кубической-Железо / Кобальт, кроме образцов вовлеченной матрицы, a-Оксид алюминия, Оксид магния или Шпинель соответственно. Для CMA1 и CMA2 обнаружен также цементит Fe3C. В порошках CMA2, D, MD и CMD, которые получены из измельченных оксидов, обнаруживаются некоторые из различных форм оксида циркония (кубический, тетрагональный и / или моноклинный), в которых происходит некоторое загрязнение шаров оксида циркония, которое имеет порядок в несколько мас.%.

Макроскопические параметры, связанные с присутствием углерода, приведены в таблице 1. Содержание углерода (Cn) несколько ниже для CMA1 (4,8 мас.%), Чем для CMA2 (5,7 мас.%).

Probably owing to the presence of more catalytic particles on the matrix grain surfaces for the latter powder. Indeed, CMA1 and CMA2 powders were prepared from the same oxide solid solution, except that it was attrition-milled prior to reduction for CMA2, resulting in a finer agglomerate size. The carbon content for CMD (Cn=4.9 wt%) is similar to that measured for CMA1, but it is notably lower in the case of CMB (Cn=2.8 wt%). As proposed elsewhere [25, 26], the surface area of carbon found in 1 g of composite powder (∆S — Table 1) is a good representation of the quantity of CNTs in the powder. ∆S is about 1.5 times higher in Al2O3–matrix composites than in MgO– and MgAl2O4–matrix composites. From Cn and ∆S, one obtains the specific surface area of the carbon (∆S/Cn — Table 1) which represents what we call the quality of carbon in the powder. A higher figure for ∆S/Cn denotes more carbon in the form of CNTs, or CNTs with a smaller diameter and/or less walls, or bundles of CNTs with smaller diameter, i.e. made up of less CNTs [25,26,33]. The CMB powder presents the higher quality of carbon (∆S/Cn=370 m2 /g) whereas the CMD powder presents the lower one (∆S/Cn=210 m2/g).

Вероятно, из-за наличия более каталитических частиц на поверхностях зерна матрицы для последнего порошка. В самом деле, порошки CMA1 и CMA2 были приготовлены из того же твердого раствора оксида, за исключением того, что он был измельчен до CMA2, что привело к более мелкому размеру агломерата. Содержание углерода для CMD (Cn = 4,9 вес.%) аналогично тому, что измерено для CMA1, но оно заметно ниже в случае CMB (Cn = 2,8 мас.%). Как было предложено в другом месте [25, 26], площадь поверхности углерода, найденная в 1 г композиционного порошка (∆S - таблица 1), является хорошим представлением количества УНТ в порошке. ΔS примерно в 1,5 раза выше в композитах на основе оксида алюминия, чем в композитах оксида магния и шпинеля. Из Cn и ΔS получается удельная площадь поверхности углерода (ΔS / Cn - Таблица 1), которая представляет то, что мы называем качеством углерода в порошке. Более высокий показатель для ΔS / Cn означает больше углерода в виде УНТ или УНТ с меньшим диаметром и / или меньшим количеством стенок, или пучков УНТ с меньшим диаметром, то есть состоящих из меньших УНТ [25, 26, 33]. Порошок CMB представляет более высокое качество углерода (ΔS / Cn = 370 м2 / г), тогда как порошок CMD представляет собой качество ниже (ΔS / Cn = 210 м2 / г).

**3.2. Microstructure of the hot-pressed specimens**

Comparing with the XRD patterns recorded on the powders, the XRD patterns of the hot-pressed composites show only a few minor differences. Firstly, dense CMA1 and CMA2 contain more cementite than the corresponding powders. At a high temperature, the larger Fe surface particles probably react with the graphene layers which generally cover them [16,17,25,29] and some CNTs may also react with the Fe particles. This phenomenon is more clearly marked in CMA2 because the powder contains more Fe surface particles owing to the attrition-milling of its precursor oxide powder. Traces of cementite are also detected in CMD. Secondly, in CNT-containing composites, a wide peak corresponding to the distance between graphene layers (d002=0.34 nm) appears, which reflects a higher crystallization level of the graphenic species than in the powders. Finally, in all dense composites, the width of the metal peaks decreases, compared to the powders, reflecting the growth of the intergranular metal particles upon hotpressing.

However, this phenomenon is less marked in CNT–metal–oxide composites, probably because it is inhibited by the presence of graphene layers covering most metal particles in the powders, as well as by the carburization in the case of Fe particles.

**3.2. Микроструктура образцов горячего прессования**

Сравнивая с образцами XRD (рентгеновской дифракции), записанными на порошках, образцы XRD композитов горячего прессования показывают лишь незначительные отличия. Во-первых, плотные CMA1 и CMA2 содержат больше цементита, чем соответствующие порошки. При высокой температуре более крупные поверхностные частицы железа, вероятно, реагируют с слоями графена, которые обычно покрывают их [16,17,25,29], и некоторые УНТ также могут реагировать с частицами железа. Это явление более четко выражено в CMA2, потому что порошок содержит больше поверхностных частиц железа из-за истирания-измельчения порошка оксида его предшественника. В CMD также обнаружены следы цементита. Во-вторых, в композитах, содержащих УНТ, появляется широкий пик, соответствующий расстоянию между слоями графена (d002 = 0,34 нм), что отражает более высокий уровень кристаллизации графеновых видов, чем в порошках. Наконец, во всех плотных композитах ширина металлических пиков уменьшается по сравнению с порошками, отражая рост межзеренных металлических частиц при горячем прессовании.

Однако это явление менее выражено в металлоксидных композитах с УНТ, вероятно, потому, что оно ингибируется наличием графеновых слоев, покрывающих большинство частиц металла в порошках, также как науглероживание в случае частиц железа.

All the CNT-containing composites present unachieved densifications, with relative densities (d — Table 2) 5–8% below those of the corresponding carbon-free metal–oxide composites. The MgO ceramic also presents a fairly poor relative density. Some microstructural characteristics were determined from SEM observations of etched and unetched polished surfaces (Table 2). In the case of Al2O3– and MgAl2O4–matrix composites, the matrix grain size (Gm) is very small (0.3–0.8 µm) and the metal particles size (dmetal) is not higher than 0.5 µm. Both Gm and dmetal are higher for MgO–matrix composites (3–7 µm and 1.5–2 µm, respectively).

Note that previous works [34] on carbon-free metal–oxide nanocomposites have shown that the metal nanoparticles (<10 nm) located within the matrix grains in the powder remain in intragranular position in the dense material and therefore are protected against excessive growth upon hot-pressing. Thus, the metal–oxide and CNT–metal–oxide specimens are hybrid micro/nanocomposites [35] containing both micrometer-sized metal particles which are at intergranular positions and nanometer-sized intragranular metal particles.

Все содержащие УНТ композиты представляют собой несъемные уплотнения с относительной плотностью (d - Таблица 2) на 5-8% ниже, чем у соответствующих углеродонесодержащих металлоксидных композитов. Керамика в виде оксида магния также характеризуется довольно низкой относительной плотностью. Некоторые микроструктурные характеристики были определены из наблюдений электронного микроскопа для вытравленных и необработанных полированных поверхностей (таблица 2). В случае композитов на основе оксида алюминия и шпинеля, матричный размер зерна (Gm) очень мал (0,3-0,8 мкм), а размер частиц металла (dmetal) не превышает 0,5 мкм. Как размер зерна, так и размер частиц металла выше для композитов на основе оксида магния (3-7 мкм и 1,5-2 мкм соответственно).

Отметим, что предыдущие работы [34] по углеродонесодержащим металлооксидным нанокомпозитам показали, что наночастицы металла (<10 нм), расположенные внутри зерен матрицы в порошке, остаются во внутригранулярном положении в плотном материале и поэтому защищены от чрезмерного роста при горячем прессовании. Таким образом, металлоксидные и УНТ-металлоксидные образцы представляют собой гибридные микро / нанокомпозиты [35], содержащие как металлические частицы размером в микрометр, находящиеся в межзеренных положениях, так и внутригранулярные металлические частицы нанометрического размера.

The comparison of the matrix grain size for the MgAl2O4 ceramic (Gm=13.0 µm) and for the MgAl2O4–matrix composites (Gm=0.5–0.8 µm) shows that the matrix grain growth during hot-pressing is hampered by the metal particles (inter- and intragranular) and by the CNTs. Moreover, the specific role of the CNTs in the inhibition of matrix grain growth is confirmed by the average matrix grain size in CMA1 and CMA2 (Gm=0.3 µm), which is much smaller than that (ca. 2 µm) reported for Fe–Al2O3 nanocomposites [34]. This is in agreement with our previous results [17, 18].

However, this effect of CNTs is markedly lower in the CMB composites (Table 2), probably because, as will be shown hereafter, most CNTs are destroyed during hot-pressing. Furthermore, SEM observations also reveal that the ZrO2 particles present as a contamination in the CMA2, D, MD and CMD powders are found as slightly submicronic particles in the hot-pressed materials. In addition, it is observed that the CNT containing composites present pores which are generally larger than the matrix grains and are sometimes elongated.

This is a consequence of the presence of agglomerates in the powders, which are only partially crushed during hot-pressing.

Сравнение размера зерен матрицы для керамики на основе шпинеля (Gm = 13,0 мкм) и матричного композита шпинеля (Gm = 0,5-0,8 мкм) показывает, что рост зерна матрицы при горячем прессовании затруднен металлическими частицами (меж - и внутригранулярными), так и углеродными нанотрубками. Более того, удельная роль УНТ в ингибировании роста зерен матрицы подтверждается средним размером зерна матрицы в CMA1 и CMA2 (Gm = 0,3 мкм), который намного меньше, чем (2 мкм) сообщается для нанокомпозитов на основе железо-оксид алюминия [34]. Это согласуется с нашими предыдущими результатами [17, 18].

Однако этот эффект УНТ заметно ниже в композитах CMB (таблица 2), вероятно, потому, что, как будет показано ниже, большинство УНТ разрушаются во время горячего прессования. Кроме того, наблюдения электронного микроскопа также показывают, что частицы оксида циркония, присутствующие в качестве загрязнений в порошках CMA2, D, MD и CMD, находятся в виде слегка субмикронных частиц в материалах горячего прессования. В дополнение, отмечается, что композиты, содержащие УНТ, представляют собой поры, которые обычно больше чем зерна матрицы и иногда удлиняются.

Это является следствием наличия агломератов в порошках, которые только частично измельчаются во время горячего прессования.

The SEM observations of the fracture surface of CNT–metal–oxide composites (Fig. 2a–d) show the presence of CNT bundles in the materials but in very different quantities from one sample to another. For CMA1 (Fig. 2a), a few long CNT bundles emerge from the fracture surface but most seem to be cut near the surface, perhaps after some pull-out. More very long CNT bundles appear for CMA2 (Fig. 2b), and much more for CMD (Fig. 2d). On the contrary, it is very difficult to observe even a few CNTs on the surface fracture of CMB (A in Fig. 2c). However, some deposits probably composed of carbon are also observed (B in Fig. 2c).

Thus, it clearly appears that many CNT bundles remain in CMA1, CMA2 and CMD, whereas most of the CNTs have been destroyed during the hot-pressing of CMB. This could be a consequence either of a specific chemical interaction between the CNTs and the MgO matrix or of the higher hot-pressing temperature used for the MgO-based specimens (1600°C vs 1500°C for the other materials), owing to the difficulty in densifying them. A high temperature chemical interaction between the CNTs and the residual gas in the furnace is also a possibility. The densification of the material was very low (82%) but the quantity of CNT bundles was similar or higher than that observed for CMA2 or CMD (Fig. 2b, d).

Наблюдения электронным микроскопом поверхности разлома композитов на основе металлоксидов с УНТ (рис.2a-d) показывают наличие пучков УНТ в материалах, но в очень разных количествах от одного образца к другому. Для CMA1 (рис. 2а) из поверхности трещины появляется несколько длинных пучков УНТ, но большинство из них, по-видимому, прерываются вблизи поверхности, возможно, после некоторого выталкивания. Более длинные пучки УНТ появляются для CMA2 (рис. 2b) и много больше для CMD (рис.2d). Напротив, очень трудно наблюдать даже несколько УНТ на поверхностном разломе CMB (A на рис. 2c). Однако некоторые отложения, вероятно, состоящие из углерода, также наблюдаются (B на фиг.2c).

Таким образом, очевидно, что многие пучки УНТ остаются в порошках CMA1, CMA2 и CMD, тогда как большинство УНТ было разрушено во время горячего прессования порошка CMB. Это может быть следствием либо специфического химического взаимодействия между УНТ и матрицей оксида магния, либо более высокой температурой горячего прессования, используемой для образцов на основе оксида магния (1600 ° C против 1500 ° C для других материалов), благодаря трудности в их уплотнении. Также возможно высокотемпературное химическое взаимодействие между УНТ и остаточным газом в печи. Уплотнение материала было очень низким (82%), но количество пучков УНТ было таким же или выше, чем наблюдаемые у CMA2 или CMD (рис. 2b, d).

The presence of carbon deposits (B in Fig. 2c) points towards a thermal instability of CNTs in the primary vacuum at 1600°C rather than towards a chemical reaction with MgO.

For Al2O3– and MgAl2O4–matrix materials, a comparison on SEM images of the quantities of CNTs between the powders and dense specimen is difficult, because in the powders many superimposed CNTs appear on a depth of several micrometers (three dimensions), whereas for the hot-pressed specimen, only the CNTs at the fracture surface are observed (two dimensions). This can lead to an underestimation of the CNTs quantity in the latter case. However, it seems that the quantity of CNTs is significantly decreased during the hot-pressing, particularly for Al2O3-based composites.

**3.3. Mechanical properties and fracture surface characteristics**

Compared to previously studied CNT–Fe–Al2O3 composites [17, 18], CMA1 and CMA2 differ both by a higher quantity of CNTs in the starting powder and a better quality of carbon (much less nanofibers).

Наличие углеродных отложений (B на рис. 2c) указывает на термическую неустойчивость УНТ в первичном вакууме при 1600°C, а не на химическую реакцию с оксидом магния.

Для материалов с матрицей из оксида алюминия и шпинеля сравнение на СЭМ-изображениях количества УНТ между порошками и плотным образцом затруднено, поскольку в порошках много наложенных УНТ появляется на глубине в несколько микрометров (три измерения), тогда как для образцов горячего прессования, УНТ наблюдается только на поверхности трещины (два измерения). Это может привести к недооценке количества УНТ в последнем случае. Однако кажется, что количество УНТ значительно уменьшается во время горячего прессования, особенно для композитов на основе оксида алюминия.

**3.3. Механические свойства и характеристики поверхности трещины**

По сравнению с ранее изученными композитами УНТ-Железо-Оксид алюминия [17, 18], порошки CMA1 и CMA2 отличаются как большим количеством УНТ в исходном порошке, так и лучшим качеством углерода (гораздо меньше нановолокна).

The characteristics of CMA1 (Table 3) can be compared with those of the composite reported in Ref. [17], both having been prepared from powders with micrometer-sized agglomerates: the fracture strength of CMA1 is lower but its fracture toughness is higher, which could be correlated to some differences in the microstructure, the densification is lower for CMA1 (88.7% vs 91%) and the matrix grains are smaller (0.3 vs about 1 µm). The higher quantity of CNTs in CMA1 seems to favor the inhibition of matrix grain growth and to hamper the densification. Consequently, more elongated pores subsist in the present composite, which could explain the lower value of fracture strength (Table 3). On the contrary, the increase in the quantity of CNTs in CMA1 may result in an easier transfer of the stress and thus could account for the significant increase in the fracture toughness (from 3.6 MPa m1/2 for [17] to 5.0 MPa m1/2 for CMA1).

It has been shown [34, 35] that the hybridization of microcomposites and nanocomposites could result in a further improvement in both the fracture strength and fracture toughness, which was associated with a mixed inter/trans-granular fracture mode. The fracture strength and fracture toughness of CMA1 are higher than those of the Al2O3 ceramic prepared by the same route [34], but are lower than those of Fe–Al2O3 composites [34].

Характеристики CMA1 (таблица 3) можно сравнить с характеристиками композита, представленного в работе [17], оба из которых были получены из порошков с микрометровыми агломератами: прочность на разрыв CMA1 ниже, но его вязкость разрушения выше, что может быть коррелировано с некоторыми различиями в микроструктуре, уплотнение ниже для CMA1 (88,7% против 91%), а зерна матрицы меньше (0,3 против около 1 мкм). Более высокое количество УНТ в CMA1, по-видимому, способствует ингибированию роста зерен матрицы и препятствует их уплотнению. Следовательно, в настоящем композите существуют более удлиненные поры, которые могут объяснить более низкое значение прочности на разрыв (таблица 3). Напротив, увеличение количества УНТ в CMA1 может привести к более легкой передаче напряжения и, следовательно, может объяснить значительное увеличение вязкости разрушения (от 3,6 МПа м1 / 2 для [17] до 5,0 МПа м1 / 2 для CMA1).

Было показано [34, 35], что гибридизация микрокомпозитов и нанокомпозитов может привести к дальнейшему улучшению как прочности на разрыв, так и вязкости разрушения, что было связано со смешанным режимом межфазного / гранулированного разрушения. Прочность на разрыв и вязкость разрушения CMA1 выше, чем у керамики оксида алюминия, полученной по тому же маршруту [34], но ниже, чем у композитов Железо-Оксид алюминия [34].

Taking into account that CMA1 is poorly densified (only 88.7% vs about 98% [34]), the mechanical properties can be considered as not so poor and a possible contribution of the CNTs to the reinforcement is not to be ruled out. However, it is not clearly demonstrated.

The characteristics of CMA2 (Table 3) are comparable to those of the composite reported in Ref. [18], both having been prepared from powders derived from attrition-milled oxide precursors. Compared to CMA1 and the composite in Ref. [17], it appears that the attrition-milling is detrimental to sf and KIc in the resulting composites (Table 3). Firstly, less intragranular Fe particles are obtained upon reduction in the composite powders because the oxide agglomerates in the precursor powders are submicronic, and thus their proportion is also lower in the dense specimens. In these nanocomposites, the intragranular nanoparticles generally induce the transgranular fracture mode, which contributes to the mechanical reinforcement [34]. In contrast, for CMA2 and for the composite in Ref. [18], the fracture mode is intergranular probably in part because there are too few intragranular Fe nanoparticles. Secondly, in the CMA2 powder the CNT bundles are more intimately dispersed in the matrix than in CMA1 and in the dense CMA2 specimen, the pores are smaller, less elongated but more numerous than in CMA1. Consequently, it is observed that in CMA2 (Fig. 2b), more CNT bundles are located into the pores and are thus not constrained and damaged during the fracture.

Принимая во внимание, что CMA1 плохо уплотнен (только 88,7% против 98% [34]), механические свойства можно считать не столь плохими, и нельзя исключать возможный вклад УНТ в армирование. Однако это не четко продемонстрировано.

Характеристики CMA2 (таблица 3) сопоставимы с характеристиками композита, представленного в работе [18], оба были получены из порошков, полученных из измельченного оксида предшественников. По сравнению с CMA1 и композитом в работе [17], оказывается, что истирание-измельчение вредно для sf и KIc в полученных композитах (табл. 3). Во-первых, после восстановления составных порошков получают меньше внутригранулярных частиц железа, поскольку оксидные агломераты в порошках-предшественниках являются субмикронными, таким образом их доля также ниже у плотных образцов. В этих нанокомпозитах внутригранулярные наночастицы обычно провоцируют трансгранулярный режим разрушения, что способствует механическому усилению [34]. Напротив, для CMA2 и для композита в [18], режим разрыва является межкристаллитным, вероятно, частично потому, что слишком мало внутригранулярных наночастиц железа. Во-вторых, в порошке CMA2 пучки УНТ более плотно диспергированы в матрице, чем в CMA1 и в плотном образце CMA2, поры меньше, менее удлинены, но более многочисленны, чем в CMA1. Следовательно, наблюдается, что в CMA2 (рис.2, б) больше пучков УНТ расположено в порах и, таким образом, не ограничены и не повреждены во время разлома.

In contrast, a higher proportion of CNT bundles are included in the dense parts of CMA1 and SEM observations (Fig. 2a) reveal that these CNTs have been damaged during the fracture. Thus if CNTs could contribute to any reinforcement in this kind of nanocomposite, they would be efficient only in CMA1. Moreover, the presence in CMA2 of a small quantity of micrometric ZrO2 particles, which usually reinforce the material, cannot explain the low values of sf and KIc for CMA2.

Despite an uncompleted densification (90.1%), the fracture strength measured for the MgO ceramic (σf=202 MPa — Table 3) is comparable to the valuesreported by Rice et al. [36] for non-annealed hotpressed MgO with a similar average grain size (5 µm). The comparison with MgO–matrix nanocomposites shows an evolution of sf similar to that between Al2O3 and the Al2O3–matrix composites (Table 3). Indeed, sf is higher for Co–MgO (MB) than for MgO (B) but slightly lower for CNT–Co–MgO (CMB) than for MB. Comparing B and MB, the improvement of the densification (96.6% vs 90.1% — Table 2) may be sufficient to explain the increase in sf, but it is also associated with a transition of the fracture mode from purely intergranular to mixed inter/transgranular (Fig. 2e, f).

Напротив, более высокая доля пучков УНТ включена в плотные части CMA1 и наблюдения электронного микроскопа (рис.2a), показывают, что эти УНТ были повреждены во время перелома. Таким образом, если УНТ могли бы способствовать любому усилению в этом виде нанокомпозита, они были бы эффективны только в CMA1. Более того, присутствие в CMA2 небольшого количества микрометрических частиц оксида циркония, которые обычно усиливают материал, не может объяснить низкие значения sf и KIc для CMA2.

Несмотря на незавершенное уплотнение (90,1%), прочность на разрыв, измеренная для керамики на основе оксида магния (σ = 202 МПа - таблица 3), сравнима со значениями, представленными Райсом и др. [36] для необожжённого горячего оксида магния с аналогичным средним размером зерна (5 мкм). Сравнение с нанокомпозитами оксидно-магниевой матрицы показывает эволюцию sf, аналогичную эволюции между оксидом алюминия и композитами оксидно-алюминиевой матрицы (табл. 3). Действительно, sf выше для композита Кобальт-Оксид магния (MB), чем для оксида магния (B), но немного ниже для композита УНТ-Кобальт-Оксид магния (CMB), чем для MB. Сравнивая B и MB, улучшение уплотнения (96,6% против 90,1% - Таблица 2) может быть достаточным для объяснения увеличения sf, но оно также связано с переходом режима разлома из чисто межгранулярного в смешанный меж / трансгранулярный (Рис.2е, f).

This may be provoked by the presence of intragranular metal nanoparticles, as in the Al2O3–matrix nanocomposites [34]. The lower value of sf for CMB, compared to MB, associated with the transition to a fully intergranular fracture mode, could be correlated with its lower densification but it may also result from the presence of the disordered graphene sheets derived from damaged CNTs. The possible contribution of non-damaged CNTs to the mechanical properties of these MgO–matrix nanocomposites are to be ruled out.

The fracture strength equal to 308 MPa obtained for the MgAl2O4 ceramic (D) is higher than the values previously reported by other authors [37, 38], probably as a consequence of the high densification of the present specimen (99.7%) but also possibly owing to a beneficial effect of the micrometric tetragonal ZrO2 particles [39], a contamination which occurred during the attrition-milling of the starting oxide powder. The fracture mode in D is clearly transgranular (Fig. 2g) showing that for the present material, the critical grain size related to the change of fracture mode is below 13 µm (Table 2). Both MgAl2O4–matrix composites (MD and CMD) have a lower fracture strength than the ceramic D (Table 3) despite a great refinement of the matrix grain size (Gm — Table 2).

Это может быть вызвано наличием внутригранулярных металлических наночастиц, как в нанокомпозитах оксидно-алюминиевой матрицы [34]. Более низкое значение sf для CMB по сравнению с MB, связанное с переходом в полностью межгранулярный режим разрушения, может быть скоррелировано с его более низкой уплотняемостью, но оно также может быть обусловлено наличием неупорядоченных графеновых листов, полученных из поврежденных УНТ. Следует исключить возможный вклад неповрежденных УНТ в механические свойства этих нанокомпозитов оксидно-магниевой матрицы.

Прочность на разрыв, равная 308 МПа, полученная для керамики шпинеля (D), выше, чем значения, ранее сообщенные другими авторами [37, 38], вероятно, из-за высокого уплотнения данного образца (99,7%), а также, возможно, благодаря положительному эффекту микрометрических тетрагональных частиц оксида циркония [39], загрязнение, которое произошло во время истирания-измельчения исходного оксидного порошка. Режим разрушения в D, очевидно, трансгранулярный (фиг.2g), показывающий, что для настоящего материала критический размер зерна, связанный с изменением режима разрушения, ниже 13 мкм (таблица 2). Оба композита шпинель-матрица (MD и CMD) имеют меньшую прочность на разрыв, чем керамика D (таблица 3), несмотря на значительное увеличение размера зерен матрицы (Gm - таблица 2).

However, their fracture mode remains partially transgranular (Fig. 2d, h) owing to the metal nanoparticles, a strong proportion of which are included inside the matrix grain in these nanocomposites as reported by Que´nard et al. [40].

The CMD composite, which is very incompletely densified (90.6%), shows a fracture strength similar to that of MD but presents a much lower fracture toughness. Indeed, many CNTs appear on the fracture surface of CMD (Fig. 2d) but most emerge from pores, as in CMA1 (Fig. 2b) and do not seem to have been constrained during the fracture. Only a few CNTs, included in the densified parts of the material, have been cut near the fracture surface. Thus, we infer that in CMD, as in CMA2, most CNTs cannot be efficient for an eventual reinforcement of the material.

The SEM observations show: (1) that pull-out phenomena occur in CNT–Fe–Al2O3 composites; (2) that CNT bundles may be wetted by the matrix at the grain boundaries; or (3) have been included inside the matrix grains during hot-pressing. These microscopic observations show that some of the CNT bundles, probably weakly bonded to Al2O3, could act to reinforce the ceramic.

Однако их режим разрушения остается частично трансгранулярным (рис. 2d, h) благодаря металлическим наночастицам, значительная часть которых входит в зерно матрицы в этих нанокомпозитах, как сообщает Que'nard и другие. [40].

Композит CMD, который не полностью уплотнен (90,6%), демонстрирует прочность на разрыв, аналогичную прочности MD, но имеет значительно более низкую вязкость разрушения. Действительно, многие УНТ появляются на поверхности трещины CMD (рис.2d), но большинство из них выходят из пор, как в CMA1 (фиг.2b), и, кажется, не были ограничены во время разрыва. Только несколько УНТ, включенных в уплотненные части материала, были разрезаны вблизи поверхности трещины. Таким образом, мы делаем вывод, что в CMD, как и в CMA2, большое количество УНТ не может быть эффективно для возможного усиления материала.

Наблюдения электронного микроскопа показывают: (1) что явления выталкивания происходят в композитах УНТ-Железо-Оксид алюминия; (2) что пучки УНТ могут быть увлажнены матрицей на границах зерен; или (3) были включены внутрь зерен матрицы во время горячего прессования. Эти микроскопические наблюдения показывают, что некоторые из пучков УНТ, вероятно слабо связанных с оксидом алюминия, могут действовать для усиления керамики.

However, some CNTs are located in the pores and therefore cannot contribute to the reinforcement of the material. Another important point for achieving a reinforcement is to have a sufficient volume fraction of tubular carbon. This parameter seems to be rather high in the powders: it has been previously estimated to be of the order of 20 vol% [18] and could be higher in the present CNT–Fe–Al2O3 powders. However, on SEM images of the dense composites (Fig. 2a–d), the volume fractions seem to be much lower and SEM-FEG images furthermore show a lot of carbon deposits at the matrix grain junctions (Fig. 3e, f) arising from the damage of CNTs upon hot-pressing, producing disordered graphene sheets which gather at grain junctions.

**4. CONCLUSIONS**

CNT–Fe–Al2O3 composites have been prepared by hot-pressing composite powders where the quantity of CNTs has greatly been increased in comparison with previous works. Novel dense CNT–Co–MgO and CNT–Fe/Co–MgAl2O4 composites have also been prepared. The CNTs, mainly single or double-walled, have grown in the starting powders and thus are very homogeneously dispersed between the metal–oxide grains.

Однако некоторые УНТ расположены в порах и, следовательно, не могут способствовать усилению материала. Другим важным моментом для достижения усиления является наличие достаточной объемной доли трубчатого углерода. Этот параметр, по-видимому, довольно высок в порошках: он был ранее оценен порядком 20 об.% [18] и может быть выше в настоящих порошках УНТ-Железо-Оксид алюминия. Однако на микроскопических изображениях плотных композитов (рис. 2a-d) объемные фракции, по-видимому, значительно ниже, и изображения микроскопии также показывают множество углеродных отложений на матричных зерновых переходах (рис. 3e, f), возникающих от повреждения УНТ при горячем прессовании, создавая неупорядоченные графеновые листы, которые собираются на зерновых переходах.

**4. Выводы**

Композиты УНТ-Железо-Оксид алюминия были получены с помощью композиционных порошков при горячем прессовании, где количество УНТ значительно увеличилось по сравнению с предыдущими работами. Также были подготовлены новые плотные композиты УНТ-Кобальт-Оксид магния и УНТ-Железо/Кобальт-Шпинель. УНТ, в основном однослойные или двухслойные, вырастали в исходных порошках и, таким образом, очень гомогенно диспергировались между металлоксидными зернами.

With the Al2O3 matrix, the increase of the quantity of CNTs in the powder leads to a refinement of the microstructure of the hot-pressed specimen but without a significant gain in the volume fraction of CNTs. With both the Al2O3 and the MgAl2O4 matrix, a fraction of the CNTs seems to be destroyed during the hot-pressing at 1500°C. When using the MgO matrix, most CNTs are destroyed during a hot-pressing at 1600°C, but the CNTs are not damaged if the treatment is limited to 1200°C. It seems that the quantity of CNTs retained in the massive composite is more dependant of the treatment temperature than of the nature of the oxide matrix.

Probably owing to a too-low relative density (87– 93%), the fracture strength and the fracture toughness of the CNT-containing composites are generally lower than those of the carbon-free metal–oxide composites and higher than those of the ceramics. Microscopical observations show that some CNTs are trapped inside the matrix grains or at grain boundaries and seem to be wetted by the matrix in the case of alumina. Most of these CNTs are cut near the fracture surface after some pull-out and could contribute to a mechanical reinforcement. However, this is not demonstrated at a macroscopic scale. It is necessary in future works to improve the preparation process to obtain composites with a higher densification and including a higher volume fraction of CNTs.

Для матрицы оксида алюминия увеличение количества УНТ в порошке приводит к уточнению микроструктуры образца горячего прессования, но без значительного увеличения объемной доли УНТ. Как с матрицей оксида алюминия, так и с матрицей шпинеля, фракция УНТ, по-видимому, разрушается во время горячего прессования при 1500 ° C. При использовании матрицы оксида магния большинство УНТ разрушаются во время горячего прессования при 1600 ° C, но УНТ не повреждаются, если обработка ограничена 1200 ° C. Похоже, что количество УНТ, сохраненных в массивном композите, в большей степени зависит от температуры обработки, чем от природы оксидной матрицы.

Вероятно, из-за слишком низкой относительной плотности (87- 93%), прочность на разрыв и вязкость разрушения композитов, содержащих УНТ, как правило, ниже, чем у углеродсодержащих металлоксидных композитов и выше, чем у керамики. Микроскопические наблюдения показывают, что некоторые УНТ задерживаются внутри зерен матрицы или на границах зерен и, кажется, смачиваются матрицей в случае оксида алюминия. Большинство этих УНТ вырезаются вблизи поверхности трещины после некоторого вытаскивания и могут способствовать механическому усилению. Однако это не продемонстрировано в макроскопическом масштабе. В будущих работах необходимо улучшить процесс подготовки, чтобы получить композиты с более высокой плотностью и в том числе более высокую объемную долю УНТ.