



POLITECHNIKA POZNAŃSKA

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I FIZYKI
TECHNICZNEJ**

mgr inż. Maria Wiśniewska

ROZPRAWA DOKTORSKA

***Opracowanie technologii wytwarzania metodą
FAST/SPS kompozytów ZrO_2 -CNTs przeznaczonych
na osłony termiczne***

Promotor: dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. PP

Promotor pomocniczy: dr hab. inż. Dariusz Garbiec

Dyscyplina: Inżynieria materiałowa

Poznań, 2024

*Pragnę wyrazić ogromne podziękowania
wszystkim Tym, którzy byli przy mnie w czasie
doktoratu. Dziękuję za Wasze wsparcie, dobre
słowo, a czasem po prostu bycie obok.
Dobrze, że Was mam i dziękuję, że jesteście.*

*Badania współfinansowane ze środków programu
ramowego Unii Europejskiej w zakresie badań
naukowych i innowacji „Horyzont 2020”, na podstawie
umowy o udzielenie dotacji nr **814632***

*Badania są częścią programu „Doktorat wdrożeniowy”
Ministerstwa Edukacji i Nauki, realizowanego w latach
2020–2024: numer grantu **DWD/4/23/2020***

ABSTRACT

The work consists of 3 scientific publications, which collectively form a series, presenting the developed technology allowing the production of ZrO_2 -CNTs composites for heat shields using the FAST/SPS method. Heat shields are one of the key components of vehicles traveling outside the Earth's atmosphere, hence it is so crucial that they meet a number of requirements, especially those related to thermal properties. FAST/SPS technology is one of the unconventional powder material sintering technologies and allows for the production of materials with unique properties. This paper presents the methodology by which it was possible to produce a monolithic heat shield using FAST/SPS technology. Zirconium dioxide – ZrO_2 is characterized by properties that make it applicable in a wide range of areas, and carbon nanotubes – CNTs are an allotropic variety of carbon. ZrO_2 and CNTs have similar thermal conductivity values, while the electrical conductivity of MWCNTs is significantly higher than that of ZrO_2 . These properties make the combination of these materials, with a final composition of 3YSZ-10MWCNT, a favorable choice for producing a thermal shield demonstrator.

The first paper collects the results of thermal and electrical properties for ZrO_2 composites with the at 3, 5 10, and 20 vol% addition of MWCNTs. The second article reports the results of FEM modeling and sintering of the 3YSZ-10MWCNT heat shield demonstrator, and the determinate thermal properties, mechanical properties and phase structure, which showed homogeneity of properties across the demonstrator's diameter. The series closes with the third paper, which presents the technology of aerosol deposition of a protective coating that protects the demonstrator surface from the oxidation of nanotubes.

The developed technology makes it possible to produce a monolithic heat shield, which is an achievement on a global scale. In order to scaling up that methodology, it is necessary to overcome technological limitations, which for now include the limited diameter of samples that can be produced using FAST/SPS technology.

STRESZCZENIE

Niniejszą pracę stanowią 3 publikacje naukowe, które zbiorczo tworzą cykl, przedstawiający opracowaną technologię pozwalającą na wytworzenie metodą FAST/SPS kompozytów ZrO_2 -CNTs przeznaczonych na osłony termiczne. Osłony termiczne są jednym z kluczowych elementów pojazdów poruszających się poza atmosferą ziemską, stąd tak kluczowe jest, by spełniały szereg wymagań, szczególnie tych związanych z właściwościami termicznymi. Technologia FAST/SPS należy do niekonwencjonalnych technologii spiekania materiałów proszkowych i pozwala wytwarzać materiały o unikatowych właściwościach. W niniejszej pracy została przedstawiona metodyka, dzięki której możliwe było wytworzenie monolitycznej osłony termicznej za pomocą technologii FAST/SPS. Dwutlenek cyrkonu – ZrO_2 charakteryzuje się właściwościami, dzięki którym znajduje zastosowanie w bardzo wielu obszarach, a nanorurki węglowe – CNT są alotropową odmianą węgla. ZrO_2 i CNT charakteryzują się zbliżoną wartością przewodności cieplnej, natomiast przewodność elektryczna MWCNT jest wielokrotnie większa niż ZrO_2 . Te właściwości sprawiają, że połączenie tych materiałów o finalnym składzie 3YSZ-10MWCNT, jest korzystnym wyborem do wytworzenia demonstratora osłony termicznej.

W pierwszej publikacji zebrano wyniki właściwości termicznych oraz elektrycznych dla kompozytów ZrO_2 z dodatkiem MWCNT w ilości 3, 5 10 i 20% objętościowo. Drugi artykuł przedstawia wyniki modelowania MES oraz spiekania demonstratora osłony termicznej 3YSZ-10MWCNT wraz z wyznaczonymi właściwościami termicznymi, mechanicznymi oraz strukturą fazową, które wykazały jednorodność właściwości w przekroju demonstratora. Cykl zamyka publikacja trzecia, przedstawiająca technologię osadzania aerozolu ochronnej powłoki pozwalającej zabezpieczyć powierzchnie demonstratora przed utlenieniem nanorurek.

Opracowana technologia pozwala na wytworzenie monolitycznej osłony termicznej, co jest osiągnięciem na skalę światową. By możliwe było przeskalowanie opracowanej metodyki konieczne jest pokonanie ograniczeń technologicznych, do których na dziś należy ograniczona średnica próbek możliwych do wytworzenia w technologii FAST/SPS.

SPIS TREŚCI

DORBEK NUKOWY	13
WSTĘP	17
OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW	21
Skład kompozytu	21
Mieszanie	22
Spiekanie FAST/SPS	24
Skalowanie procesu/Konstrukcja narzędzi	26
Problemy ze stabilnością parametrów procesowych podczas skalowania	27
Testy w tunelu aerodynamicznym	28
WYNIKI BADAŃ	32
Modelowanie	32
Mikrostruktura	32
Gęstość	33
Przewodność elektryczna	34
Właściwości termiczne	35
Struktura fazowa	37
Charakterystyka demonstratora	39
Właściwości mechaniczne i struktura naniesionej powłoki	41
PODSUMOWANIE	42
BIBLIOGRAFIA	44
WYKAZ PRAC WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ	47
OŚWIADCZENIA WSPÓŁAUTORÓW	81

DORBEK NUKOWY

Edukacja

- 10.2020 – 09.2024 Studia III stopnia w dyscyplinie Inżynieria Materiałowa w ramach IV Edycji Programu Doktoratów Wdrożeniowych, Szkoła Doktorska Politechniki Poznańskiej, Polska
- 03.2017 – 07.2018 Studia II stopnia na kierunku Fizyka Techniczna (specjalizacja: Nanotechnologie i Materiały Funkcjonalne), Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Polska
- 10.2013 – 02.2017 Studia I stopnia na kierunku Fizyka Techniczna (specjalizacja: Nanotechnologie i Materiały Funkcjonalne), Wydział Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Polska

Publikacje

1. **M. Wiśniewska**, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-deposited 8YSZ coating for thermal shielding of 3YSZ/CNT composites*, Coatings, vol. 14, 2024, 1186 (MNiSW: 100, IF: 2,900, liczba cytowań: 0) <https://doi.org/10.3390/coatings14091186>
2. **M. Wiśniewska**, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, Journal of the European Ceramic Society, vol. 44, nr 12, 2024, s. 7139–7148 (MNiSW: 140, IF: 5,800, liczba cytowań: 0) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
3. I. D. Olumor, **M. Wiśniewska**, E. Torresani, E.A. Olevsky: *Additive Manufacturing and Spark Plasma Sintering as Effective Routes for Manufacturing of AISI 316L Austenitic Stainless Steel-WC Composites*, Journal of Materials Research and Technology, vol. 26, 2023, s. 3234–3244, (MNiSW: 100, IF: 6,400, liczba cytowań: 7) <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.125>
4. J. Wiśniewski, **M. Wiśniewska**, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, P. Siwak, J. Jakubowicz, D. Garbiec: *Microstructure and properties of MAX-based composites manufactured from Ti₃SiC₂-based and Ti/SiC powders by FAST/SPS in vacuum*, Vacuum vol. 216, 2023, 112425, (MNiSW: 70, IF: 4,000, liczba cytowań: 2) <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112425>

5. **M. Wiśniewska**, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, *Ceramics International*, vol 49, nr 10, 2023, s. 15442–15450 (MNiSW: 100, IF: 5,532, liczba cytowań: 7) <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
6. T. Mościcki, J. Chrzanowska-Giżyńska, R. Psiuk, P. Denis, K. Mulewska, Ł. Kurpaska, **M. Wiśniewska**, D. Garbiec: *Thermal and mechanical properties of (W,Zr)B_{2-z} coatings deposited by RF magnetron sputtering method*, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 105, 2022, 105811 (MNiSW: 140, IF: 4,804, liczba cytowań: 5) <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105811>
7. D. Garbiec, A. M. Laptev, V. Leshchynsky, M. **Wiśniewska**, P. Figiel, A. Biedunkiewicz, P. Siwak, J. Räthel, J. Pötschke, M. Herrmann: *Spark plasma sintering of WC-Ti powder mixtures and properties of obtained composites*, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, nr 5, 2022, s. 2039–2047, (MNiSW: 140, IF: 6,364, liczba cytowań: 11) <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.002>
8. G. Kubicki, V. Leshchynsky, A. Elseddawy, **M. Wiśniewska**, R. Maev, J. Jakubowicz, J. Sulej-Chojnacka: *Microstructure and Properties of Hydroxyapatite Coatings Made by Aerosol Cold Spraying–Sintering Technology*, *Coatings*, vol. 12, nr 4, 2022, 535 (MNiSW: 100, IF: 3,236, liczba cytowań: 4) <https://doi.org/10.3390/coatings12040535>
9. T. Mościcki, R. Psiuk, J. Radziejewska, **M. Wiśniewska**, D. Garbiec: *Properties of spark plasma sintered compacts and magnetron sputtered coatings made from Cr, Mo, Re and Zr alloyed tungsten diboride*, *Coatings*, vol. 11, nr 11, 2021, 1378 (MNiSW: 100, IF: 3,236, liczba cytowań: 6) <https://doi.org/10.3390/coatings11111378>
10. D. Garbiec, **M. Wiśniewska**, R. Psiuk, P. Denis, N. Levintant-Zayonts, V. Leshchynsky, R. Rubach, T. Mościcki: *Zirconium alloyed tungsten borides synthesized by spark plasma sintering*, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, vol. 21, nr 1, 2021, 370 (MNiSW: 140, IF: 4,042, liczba cytowań: 10) <https://doi.org/10.1007/s43452-021-00188-5>
11. D. Garbiec, V. Leshchynsky, T. Wiśniewski, R. Rubach, **M. Wiśniewska**: *Powder metallurgy in Łukasiewicz Research Network – Metal Forming Institute*, *Metal Forming*, vol. XXX, nr 3, 2019, s. 189–200

Artykuły w materiałach konferencyjnych:

1. D. Garbiec, **M. Wiśniewska**, M. Marczewski, T. Mościcki, R. Psiuk, J. Chrzanowska-Giżyńska, A. Krawczyńska, B. Adamczyk-Cieślak; M. Lewandowska: *Spark plasma sintering of tungsten boride with transition metals admixture*, World PM2022 Proceedings, European Powder Metallurgy Association, Lyon 2022, ID 5371814, ISBN 978-1-899072-55-2
2. M. Laptev, **M. Wiśniewska**, D. Garbiec: *Optimization of FAST/SPS tool design towards reduction of thermal gradients and energy consumption*, World PM2022 Proceedings, European Powder Metallurgy Association, Lyon 2022, ID 5369307, ISBN 978-1-899072-55-2
3. **M. Wiśniewska**, A. Sullivan, L. Celotti, D. Garbiec: *Spark plasma sintering of ceramic-based materials for application in hypersonic and re-entry vehicles*, Aplikacja konferencji FAR 2022, Heilbronn 2022, s. 1–7
4. C. Hantz, A. Marwege, S. Paixao, L. Celotti, **M. Wiśniewska**: *Thermal characterization of cork- and ceramics-based TPS in DLRs arc-heated wind tunnel L2K*, Aplikacja konferencji FAR 2022, Heilbronn 2022, s. 1–8

Staże

01.10–31.12.2021 San Diego State University (Stany Zjednoczone), The Powder Technology Lab, opiekun naukowy: prof. Eugen Olevsky

Międzynarodowe projekty B+R:

1. Projekt nr 814632 (Horyzont 2020: H2020-NMBP-TO-IND-2018-2020/H2020-NMBP-HUBS-2018) realizowany w latach 2019-2023: *Budowa ekosystemu do zwiększania skali produkcji lekkich wielofunkcyjnych materiałów ceramicznych i betonu (LightCocce)* – członek zespołu B+R
2. Projekt nr 814552 (Horyzont 2020: NMBP-07-2018) realizowany w latach 2019–2023: *Otwarty innowacyjny ekosystem do skalowania procesów produkcyjnych kompozytów na osnowie stopów metali lekkich (LightMe)* – członek zespołu B+R

Krajowe projekty B+R:

1. Projekt TECHMATSTRATEG III nr TECHMATSTRATEGIII/0017/2019 (NCBR) realizowany w latach 2021–2023: *Nowe powłoki zwiększające trwałość narzędzi w procesach kucia i wyciskania (SuperCoats)* – członek zespołu B+R

2. Projekt LIDER XI nr 0071/L-11/2019 (NCBR) realizowany w latach 2021–2023: *Materiał narzędziowy nowej generacji na osnowie tytanu wytwarzany w szybkim procesie spiekania iskrowo-plazmowego* – członek zespołu B+R
3. Projekt aplikacyjny nr POIR.04.01.04-00-0074/17 (NCBR) realizowany w latach 2018–2021: *Kompleksowe opracowanie i przygotowanie do wdrożenia nowatorskich rozwiązań implantów w leczeniu zwierząt, narzędzi chirurgicznych do ich implantacji oraz chirurgicznych nici biodegradowalnych dla weterynarii* – członek zespołu B+R

Konferencje międzynarodowe: 6 – wystąpień ustnych
2 – postery
5 – udział bierny

Dane bibliometryczne:

WSTĘP

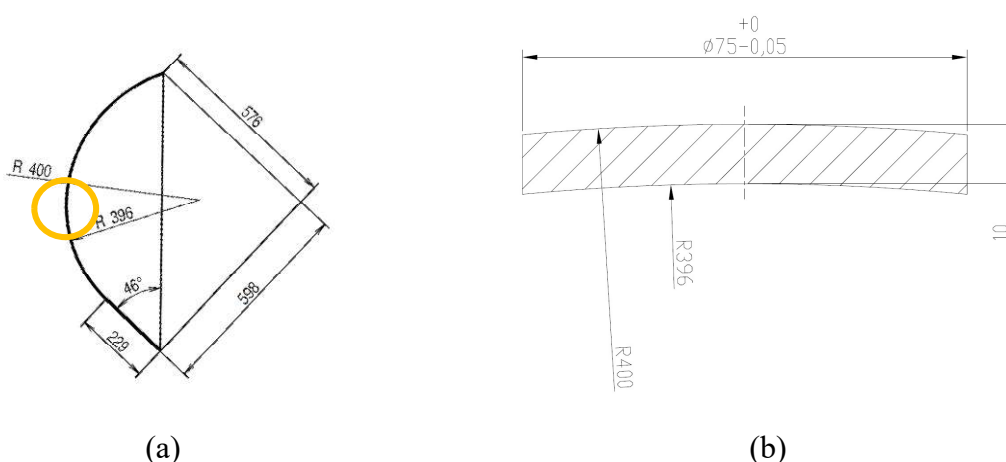
Odpowiedzią na pojawiające się wciąż wyzwania technologiczne jest rozwój dyscypliny nauki jaką jest inżynieria materiałowa. Materiały od zawsze były i wciąż będą tym, co otacza człowieka każdego dnia, zarówno w czynnościach codziennych jak i w przemyśle zaawansowanych technologii. W związku z tym pojawiają się kolejne programy finansujące badania w tym obszarze, tak by ludzkość jak najefektywniej mogła korzystać z tego co nas otacza i pokonywać coraz to nowe bariery. Jednym z takich programów był program Horyzont 2020, w ramach którego finansowany był projekt: *Budowa ekosystemu do zwiększenia skali produkcji lekkich wielofunkcyjnych materiałów ceramicznych i betonu* o akronimie LightCocce [1], w którym jednym z głównych celów było zwiększenie skali procesów produkcyjnych wielofunkcyjnych lekkich kompozytów ceramicznych. Podjęte działania stanowią odpowiedź na dynamiczny rozwój sektora kosmicznego, w którym lekka ceramika jest szeroko stosowanym materiałem.

Istotnym elementem każdego z pojazdów przeznaczonych do poruszania się poza obszarem ziemskim jest osłona termiczna, mająca pełnić funkcję ochronną w momencie przejścia pojazdu przez atmosferę ziemską. Obecnie osłony te wykonuje się głównie z materiałów ceramicznych, np. Al_2O_3 [2]. Technologie stosowane do produkowania tych osłon nie umożliwiają wytworzenia osłony monolitycznej, a jedynie takiej składającej się z szeregu połączonych różnymi metodami płytek [3-5]. Technologia opracowana w ramach realizacji doktoratu ma pozwolić na wytworzenie monolitycznej osłony termicznej. Dzięki współpracy z niemiecką firmą z sektora kosmicznego – Azimut Space GmbH – opracowano w ramach tego projektu kształt monolitycznej osłony termicznej mogącej znaleźć zastosowanie w przemyśle kosmicznym (Rys. 1a).

Zastosowanie technologii FAST/SPS (technologia spiekania wspomagana polem/spiekanie iskrowo-plazmowe, z ang. field assisted sintering technology/spark plasma sintering) do produkcji monolitycznych osłon termicznych jest innowacją na skalę światową. Technologia ta należy do niekonwencjonalnych technik spiekania, w której materiałem proszkowym zasypuje się zestaw narzędzi grafitowych, który następnie umieszcza się w komorze spiekania między dwoma elektrodami. W czasie procesu, przeprowadzanego w kontrolowanej atmosferze (najczęściej próżni lub gazie ochronnym) dzięki przyłożonej sile prasowania oraz przepływowi prądu elektrycznego przez elektrody oraz narzędzia grafitowe, następuje proces równoczesnego, jednoosiowego prasowania oraz konsolidacji materiału

proszkowego wskutek wydzielania się ciepła Joule’a. Proces spiekania, który zachodzi bez zastosowania żadnego zewnętrznego źródła ciepła, jest procesem relatywnie szybkim, co bardzo korzystnie wpływa na właściwości wytworzonych spieków [6, 7]. Pomimo wielu zalet technologii FAST/SPS istnieje kilka ograniczeń, wśród których istotnym jest ograniczenie wymiarowe i geometryczne [8-10].

W zdecydowanej większości prac laboratoryjnych wytwarza się próbki cylindryczne, których maksymalna średnica jest determinowana możliwościami danego urządzenia FAST/SPS. Obecnie większość jednostek naukowo-badawczych posiada urządzenie mogące spiekać próbki o maksymalnej średnicy od kilkudziesięciu do 250 mm [11]. Obecnie największe urządzenie FAST/SPS jest produkowane przez amerykańską firmę Thermal Technology i umożliwia wytwarzanie spieków o średnicy 560 mm [12]. Aby możliwe było wykonanie próbki odpowiadającej wymiarom wskazanym przez firmę Azimut Space, to jest średnicy 830 mm (Rys. 1a), istnieć musiałoby urządzenie z możliwością wytwarzania próbek o maksymalnej średnicy prawie 1,5 razy większej od tej dostępnej na rynku. W laboratorium Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznańskiego Instytutu Technologicznego, w którym realizowane były prace badawcze w ramach doktoratu wdrożeniowego, znajduje się urządzenie FAST/SPS HP D 25/3 wyprodukowane przez niemiecką firmę FCT Systeme, które zgodnie ze specyfikacją pozwala na wytwarzanie próbek o średnicy do 80 mm. Biorąc pod uwagę powyższe ograniczenia, zdecydowano się opracować technologię pozwalającą na wykonanie demonstratora osłony termicznej, o kształcie odpowiadającym wycinkowi całej osłony (Rys. 1a, żółty okrąg) i średnicy 75 mm. Przekrój poprzeczny demonstratora przedstawiono na Rys. 1b.



Rys. 1. Schemat osłony termicznej, geometria opracowana przez Azimut Space GmbH. Żółtym okręgiem oznaczono wycinek, który stanowi demonstrator (a), przekrój poprzeczny demonstratora (b), wszystkie wymiary podano w mm

Ze względu na warunki panujące poza atmosferą ziemską jak i podczas ponownego przejścia przez tę atmosferę, materiały z których wykonuje się wszystkie elementy mające zastosowanie w przemyśle kosmicznym muszą spełniać szereg wymagań [3-5, 13]. W ramach niniejszej pracy doktorskiej zdecydowano się na zastosowanie dwutlenku cyrkonu jako materiału wyjściowego. Należy on do nieprzewodzącej prąd elektryczny ceramiki tlenkowej i jest materiałem, który ze względu na szereg wyjątkowych właściwości, takich jak niska przewodność cieplna, wysoka odporność na kruche pękanie oraz odpowiednia biokompatybilność, jest stosowany w wielu obszarach [14-17]. Tlenek cyrkonu występuje w trzech układach fazowych: faza jednoskośna ($m\text{-ZrO}_2$) przekształca się w fazę tetragonalną ($t\text{-ZrO}_2$) w temperaturze 1170°C , natomiast w 2370°C obserwowane jest przejście w fazę kubiczną ($c\text{-ZrO}_2$) [14]. Podczas procesów technologicznych związanych z poddawaniem tlenku cyrkonu działaniu temperatury powyżej 1170°C , a następnie chłodzeniu poniżej tej temperatury, obserwuje się występowanie pęknięć. Jest to spowodowane faktem, iż podczas przemiany fazy tetragonalnej w fazę jednoskośną, dochodzi do kilkuprocentowej zmiany objętości komórki elementarnej, co prowadzi do powstawania naprężeń wewnętrznych w materiale i może być przyczyną pęknięcia spiekanych próbek. Domieszkowanie wybranymi tlenkami, najczęściej tlenkiem itru (Y_2O_3), pozwala na stabilizację tlenku cyrkonu i uniknięcie niepożądanego pęknięcia [14].

Technologia FAST/SPS opiera się na przepływie prądu elektrycznego, jednak dzięki zastosowaniu narzędzi wykonanych z grafitu, będącego dobrym przewodnikiem elektrycznym, umożliwia również spiekanie materiałów nie będących przewodnikami elektrycznymi [18]. Podczas spiekania materiałów przewodzących prąd elektryczny płynie on zarówno przez narzędzia jak i materiał spiekany, natomiast podczas spiekania materiałów nieprzewodzących, prąd przepływa jedynie przez narzędzia, a proces spiekania materiału proszkowego następuje dzięki transferowi ciepła od narzędzi do konsolidowanej próbki wskutek przewodnictwa cieplnego [19]. W przypadku próbek o niewielkiej średnicy (rzędu 10–40 mm) nie obserwuje się znaczących różnic pomiędzy procesami spiekania materiałów przewodzących i nieprzewodzących. Natomiast w przypadku materiałów nieprzewodzących bądź słabo przewodzących prąd elektryczny, spiekanie próbek o większej średnicy jest wyzwaniem, gdyż obserwowany jest znaczny gradient temperatury między krawędziami, a środkiem próbki [20]. Gradient ten ma bezpośredni wpływ na niejednorodność właściwości na przekroju otrzymanej próbki. Stąd, aby możliwe było spiekanie próbek na bazie dwutlenku cyrkonu technologią FAST/SPS zdecydowano o zastosowaniu dodatku nanorurek węglowych (CNT, z ang. carbon

nanotubes), które są alotropową odmianą węgla, powstającą ze zwinięcia pojedynczej warstwy grafitu, tworząc pusty wewnątrz cylinder [21]. W przypadku kilku warstw zwiniętych wokół tej samej osi mamy do czynienia z wielościeniowymi nanorurkami węglowymi (MWCNT, z ang. multiwall carbon nanotubes). Pojedyncza nanorurka wykazuje szereg unikatowych właściwości, które chociaż dużo gorsze w przypadku grupy nanorurek, nadal są bardzo obiecujące pod względem wielu zastosowań [22]. Ze względu na bardzo dużą przewodność elektryczną przyjęto, że dodatek MWCNT do ZrO_2 , pozytywnie wpłynie na proces spiekania kompozytu metodą FAST/SPS.

Proces opracowywania technologii wytwarzania metodą FAST/SPS kompozytów ZrO_2 -CNTs przeznaczonych na osłony termiczne obejmował szereg etapów, wśród których kluczowe okazały się: i) dobór ZrO_2 (w formie jednoskośnej bądź stabilizowany dodatkiem Y_2O_3), ii) opracowanie metody mieszania proszków, iii) optymalizacja parametrów procesu FAST/SPS oraz składowych regulatora proporcjonalno-całkująco-różniczkującego (PID, z ang. Proportional-integral-derivative).

OPRACOWANIE TECHNOLOGII WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW

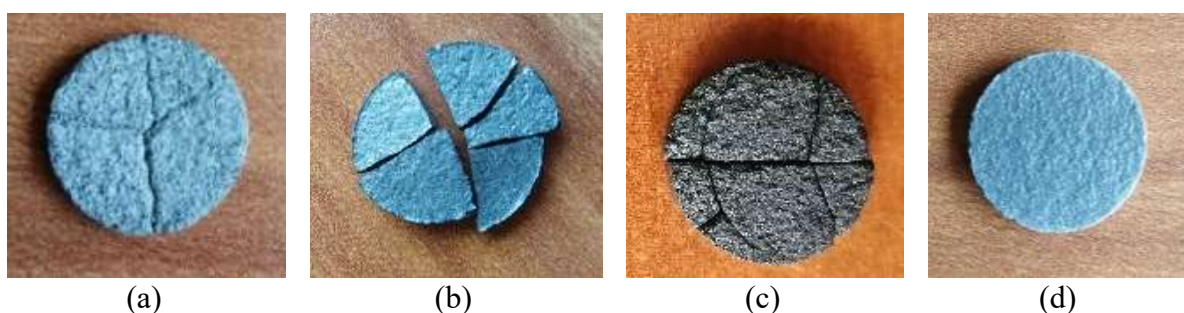
Skład kompozytu

Materiały wyjściowe do badań stanowiły następujące proszki:

- tlenek cyrkonu jednoskośny ($m\text{-ZrO}_2$) o czystości 99,9% i wielkości cząstek 50–100 nm w postaci aglomeratów o wielkości 1–2 μm (KAMB Import-Export, Polska);
- całkowicie stabilizowany proszek tlenku cyrkonu o jednorodnej dyspersji 8 mol% tlenku itru (8YSZ) (Tosoh, Japonia) o średnim rozmiarze cząstek (APS) 40 nm;
- częściowo stabilizowany proszek tlenku cyrkonu o jednorodnej dyspersji 3 mol% tlenku itru (3YSZ) (Tosoh, Japonia) o średnim rozmiarze cząstek (APS) 40 nm;
- wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs) (Nanocyl SA, Belgia) o średnich wymiarach: średnica 9,5 nm, długość 1,5 μm i o czystości 90%;
- proszek tantalu (Ta) (KAMB Import-Export, Polska) o średniej wielkości cząstek (APS) 40–80 nm i o czystości 99,99%.

Weryfikacja trzech wspomnianych wyżej postaci proszku cyrkonowego była kluczowym krokiem służącym opracowaniu składu materiałów proszkowych na bazie ceramiki ZrO_2 . Weryfikację zaczęto od jednoskośnego proszku cyrkonu $m\text{-ZrO}_2$ z dodatkiem nanorurek węglowych w ilościach 3, 5, 10 i 20% obj. MWCNT, co stanowi odpowiednio 0,69; 1,17; 2,46 oraz 5,55% udziału masowego. Gęstość teoretyczna próbek wynosi odpowiednio 5,55; 5,46; 5,24 oraz 4,8 g/cm^3 . Wszystkie mieszaniny spiekane były z wykorzystaniem technologii FAST/SPS, a następnie badano ich właściwości termiczne i elektryczne [1]. Przegląd literatury dokonany przed podjęciem prac pozwolił na wstępne założenie, iż dodatek MWCNT pozwoli na ustabilizowanie proszku ZrO_2 (z fazy jednoskośnej na tetragonalną bądź kubiczną) i uniknięcie pękania próbek. Przeprowadzone testy wykazały, iż niezależnie od zawartości MWCNT, próbki charakteryzowały się bardzo wysoką kruchością. Ze względu na pękanie większości spieczonych próbek (Rys. 2a), zdecydowano o rozpoczęciu pracy z dwoma innymi proszkami, w pełni i częściowo stabilizowanych tlenkiem cyrkonu, o handlowych nazwach odpowiednio 8YSZ i 3YSZ. Na podstawie wyników otrzymanych dla próbek $m\text{-ZrO}_2$ dalsze badania przeprowadzano dla próbek z dodatkiem 10 i 20% obj. MWCNT. Jednocześnie testowano próbki z dodatkiem 5% obj. Ta, aby sprawdzić, czy dodatek Ta poprawi właściwości mechaniczne. W przypadku próbek na bazie 8YSZ obserwowane zachowanie było podobne do tych wytworzonych z $m\text{-ZrO}_2$ (Rys. 2b), a większość próbek po procesie spiekania była

pęknięta. Badania przewodności cieplnej nie wykazały znaczącej różnicy między próbkami zawierającymi 10 i 20% obj. MWCNT, natomiast próbki 10% obj. MWCNT wykazały znacznie bardziej obiecujące wyniki w odniesieniu do gęstości względnej i twardości. Dodatek tantalu tylko nieznacznie wpłynął na polepszenie uzyskanych wyników właściwości mechanicznych, nie stanowił jednak rozwiązania problemu pęknięcia próbek podczas procesu spiekania (Rys. 2c). W oparciu o wszystkie te wyniki do dalszych badań wybrano materiał o kompozycji 3YSZ–10% obj. MWCNT (Rys. 2d) [2], dalej określany jako 3YSZ-10MWCNT, w przypadku którego nie zaobserwowano problemu pęknięcia próbek podczas spiekania.



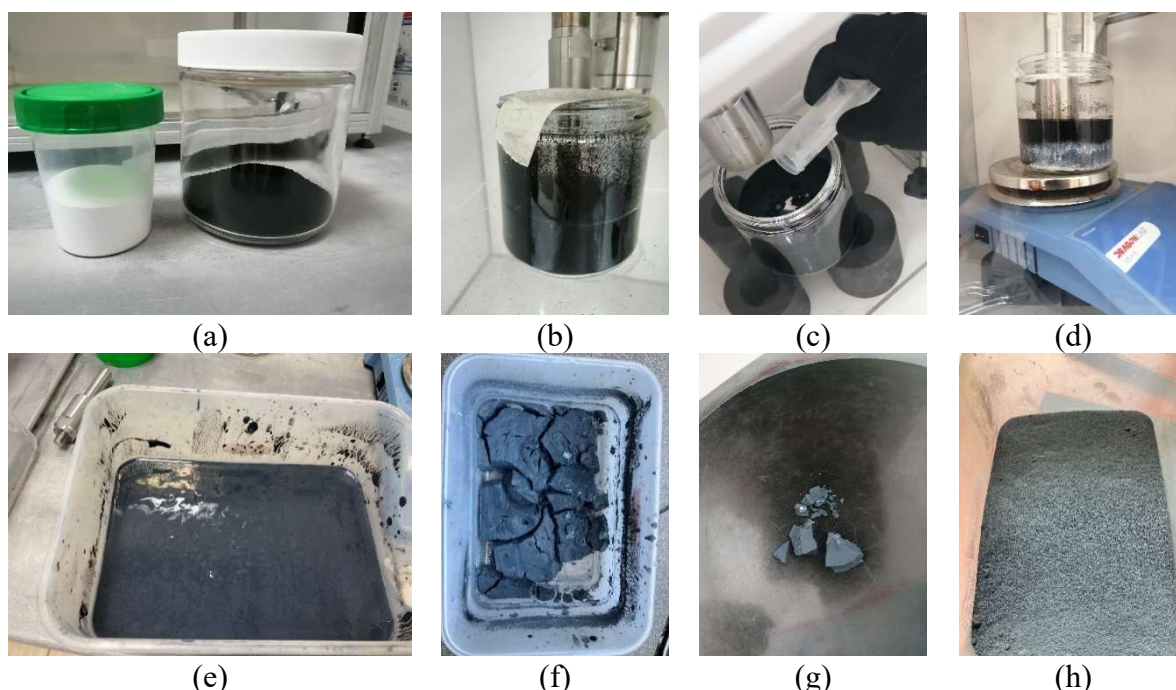
Rys. 2. Przykładowe zdjęcia wytworzonych próbek ($\varnothing 20$ mm) ukazujące problem z pękaniem próbek w czasie procesu FAST/SPS: m-ZrO₂-10CNT (a), 8YSZ-10MWCNT (b), 8YSZ-20MWCNT-5Ta (c), 3YSZ-10MWCNT (d)

Mieszanie

Uzyskanie jednorodnej mieszaniny proszkowej złożonej z dwutlenku cyrkonu oraz nanorurek węglowych okazało się dużym wyzwaniem technologicznym. Pierwsze próby wykonywane były z wykorzystaniem mieszalnika turbulentnego Turbula T2F. Odważone ilości proszku m-ZrO₂ oraz MWCNT mieszano przez 3 h z prędkością obrotową 23,4 obr/min, dodatkowo po każdych 60 min mieszania, rozbijano i kruszono powstałe aglomeraty z użyciem ręcznego moździerza agatowego. Metoda ta była skuteczna, jednak jedynie dla m-ZrO₂, w przypadku wykorzystania 8YSZ i 3YSZ, powstała mieszanina proszkowa nie wykazywała jednorodności. Dodatkowo wraz z potrzebą przygotowania ilości materiału proszkowego potrzebnego do wytworzenia demonstratora, etap z użyciem moździerza był bardzo czasochłonny. Istotnym jest tutaj fakt, iż wytworzenie jednego demonstratora o wymiarach $\varnothing 75 \times 10$ mm, wymaga ponad 35 razy więcej materiału proszkowego w porównaniu do wytworzenia próbki o standardowych wymiarach $\varnothing 20 \times 5$ mm. W związku z powyższym przetestowane zostały dwie kolejne metody z wykorzystaniem planetarnego młynka kulowego oraz mieszalnika ultradźwiękowego. W pierwszym przypadku, oba materiały umieszczone zostały w misie młynka wraz z kulkami mielącymi, a następnie zostały poddane mieleniu przez 30 min z szybkością obrotową 300 obr/min. Należy pamiętać, że celem tego procesu nie było

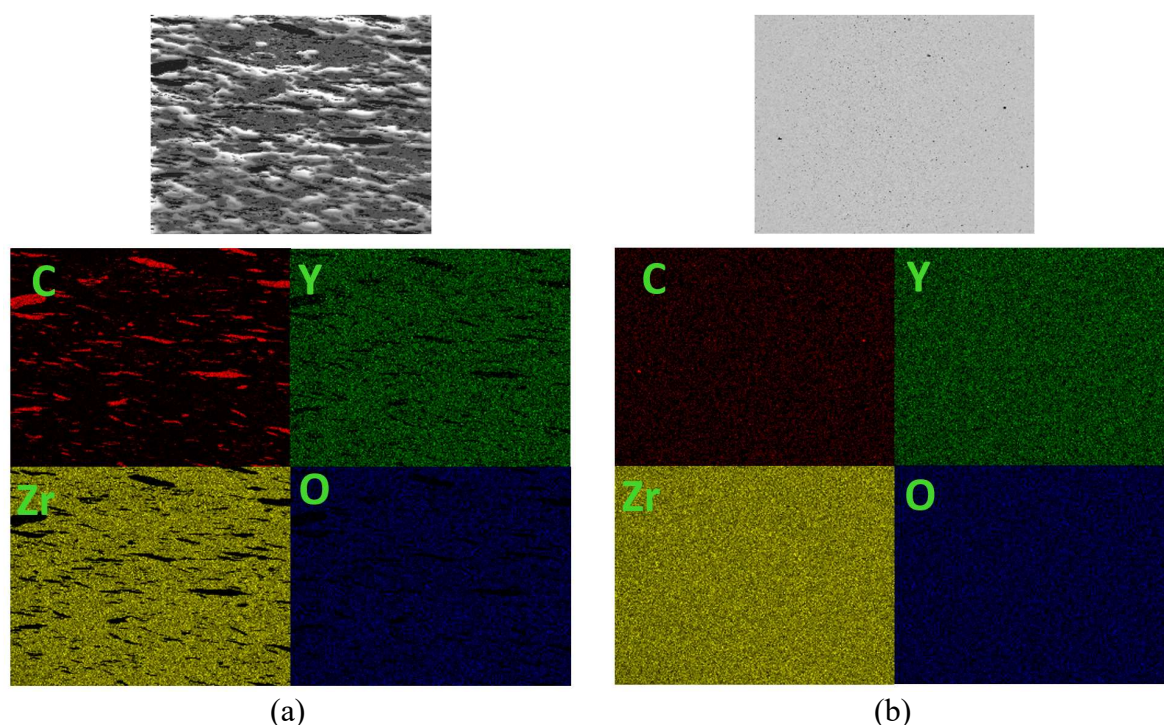
doprowadzenie do mechanicznej syntezy, a jedynie uzyskanie jednorodnej mieszaniny proszkowej. Z tego powodu nie uznano za konieczne wykonania standardowej optymalizacji parametrów mielenia polegającej na każdorazowej weryfikacji struktury fazowej uzyskanej po różnych czasach mielenia.

Równolegle z próbami mielenia wykonywane było mieszanie proszków z wykorzystaniem dyspersji ultradźwiękowej (Rys. 3a–h). W pierwszym kroku MWCNT zdyspergowano w izopropanolu (czystość > 99%) przez 30 min za pomocą sonotrody H14 o gęstości siły akustycznej 105 W/cm^2 . Następnie dodawano małymi porcjami proszek 3YSZ, a dyspersję ultradźwiękową kontynuowano przez kolejne 30 min. Aby uzyskać homogeniczną mieszaninę zdyspergowanych proszków, proces wspomagano poprzez dodatkowe mieszanie z zastosowaniem mieszadła magnetycznego (15 min przy 500 obr/min). W celu odparowania izopropanolu przygotowaną zawiesinę suszono przez 24 h w temperaturze 100°C w cieplarni laboratoryjnej, a następnie proszki rozdrabniano ręcznie w moździerzu agatowym i przesiewano przez zestaw sit laboratoryjnych. W przypadku przygotowywania większej ilości proszku, czas dyspersji nanorurek węglowych ulegał wydłużeniu, a ze względu na wydzielanie się znacznych ilości ciepła, zlewkę z zawiesiną umieszczano w dodatkowym zbiorniku wypełnionym zimną wodą.



Rys. 3. Kolejne etapy mieszania za pomocą ultradźwięków: proszki wyjściowe (a), dyspersja MWCNT w izopropanolu (b), dodanie proszku 3YSZ (c), wspomaganie mieszania mieszadłem magnetycznym (d), gotowa zawiesina przed odparowaniem (e), wysuszony materiał (f), kruszenie materiału (g), gotowy proszek przed procesem spiekania (h)

Celem weryfikacji skuteczności zastosowanych metod mieszania, wykonano spieki z obu przygotowanych mieszanin proszkowych, a następnie za pomocą obrazowania SEM oraz analizy EDS wykonano mapę rozkładu pierwiastków (Rys. 4). W przypadku materiału spieczonego z proszku mieszanego z użyciem młyna kulowego (Rys. 4a) zaobserwowano aglomeraty węgla (C), świadczące o niehomogenicznym rozłożeniu MWCNT, natomiast w przypadku wykorzystania proszku wymieszanego w procesie dyspersji ultradźwiękowej wszystkie pierwiastki były rozłożone równomiernie (Rys. 4b). Wyniki te jednoznacznie wskazały metodę mieszania ultradźwiękami za najbardziej skuteczną w procesie przygotowywania jednorodnej mieszaniny proszkowej na bazie tlenku cyrkonu z dodatkiem nanorurek węglowych.



Rys. 4. Mapa rozkładu pierwiastków w spieku 3YSZ-10MWCNT: spiek z proszku wymieszanego w planetarnym młynie kulowym (a), spiek z proszku wymieszanego za pomocą dyspersji ultradźwiękowej (b)

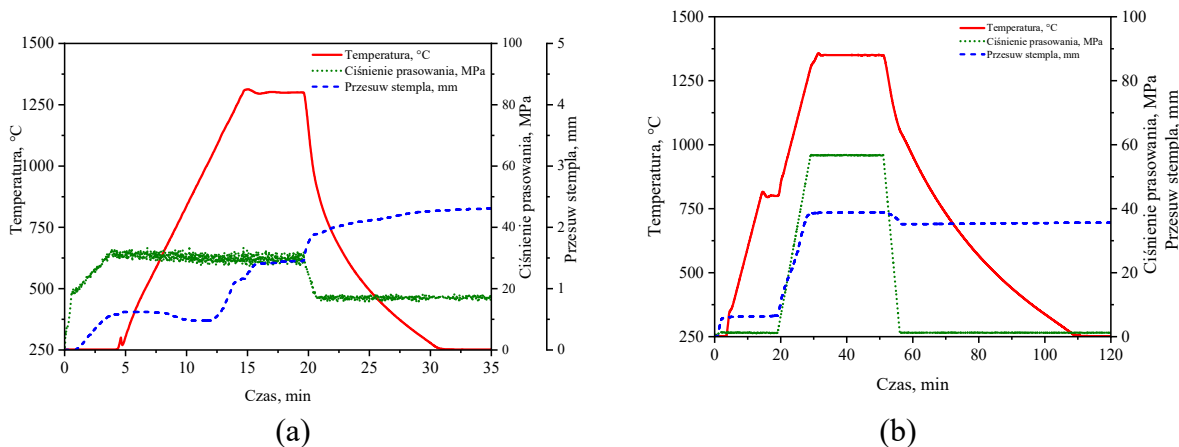
Spiekanie FAST/SPS

Równoległe z procesem doboru składu mieszaniny jak i metody jej skutecznego mieszania, następowała optymalizacja parametrów procesu FAST/SPS, w szczególności temperatury spiekania, ciśnienia prasowania, szybkości nagrzewania oraz czasu spiekania. Spośród zaproponowanych na początkowym etapie prac zakresów wartości, wyłoniono parametry procesowe optymalne dla spiekania badanego materiału (Tabela 1).

Tabela 1. Testowane parametry spiekania wraz z wartością optymalną.

Parametr	Weryfikowane wartości	Wartość optymalna
Temperatura spiekania, °C	1300/1325/1350/1375/1400	1350
Ciśnienie prasowania, MPa	30/60	1/60
Szybkość nagrzewania, °C/min	100/50/25	50/25
Czas spiekania, min	5/10/15/20/30	20

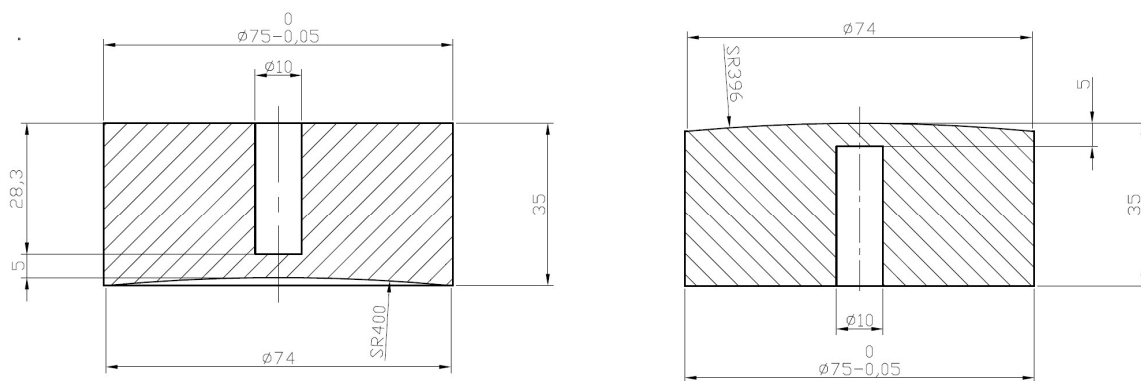
Proces spiekania FAST/SPS składa się z następujących etapów: i) obciążenieadaną siłą prasowania, ii) nagrzewanie do docelowej temperatury spiekania, iii) wytrzymanie w niej przez określony czas spiekania, iv) a następnie równoczesne odciążenie wraz ze swobodnym chłodzeniem. Pierwsze procesy FAST/SPS, przeprowadzane na etapie doboru składu mieszaniny przeprowadzane były w powyższy sposób (Rys. 5a). Ze względu na brak pełnego zagęszczenia próbek, ciśnienie prasowania zwiększono z 30 do 60 MPa. Mimo niewielkich rozmiarów próbek spiekanych podczas weryfikacji parametrów procesu i składu mieszaniny, stosowano szybkość nagrzewania wynoszącą 100°C/min, mając na uwadze fakt, iż docelowo proces ten powinien być także możliwy do przeprowadzenia spiekania próbek o większych gabarytach (demonstrator o średnicy 75 mm). Ze względu na początkowo występujące trudności przy otrzymywaniu niepopękanych próbek, proces spiekania został częściowo zmodyfikowany (Rys. 5b). Po obciążeniu próbki minimalną siłą wynoszącą 5 kN, próbki nagrzewano do temperatury 800°C i wytrzymywano przez 5 min. Następnie równocześnie zwiększono temperaturę do 1350°C i siłę prasowania do wartości równej ciśnieniu prasowania 60 MPa. Szybkość nagrzewania wynosiła 50°C/min, przy czym, celem uniknięcia przegrzania próbki, ostanie 50°C (od 1300 do 1350°C) osiągnęte było z szybkością 25°C/min. Dla każdego z wykonanych procesów spiekania wykonywane i analizowane były krzywe przesuwu stempla w czasie. Skorelowanie tych krzywych wraz z wynikami gęstości względnej danych próbek pozwoliło dokonać optymalizacji temperatury i czasu spiekania.



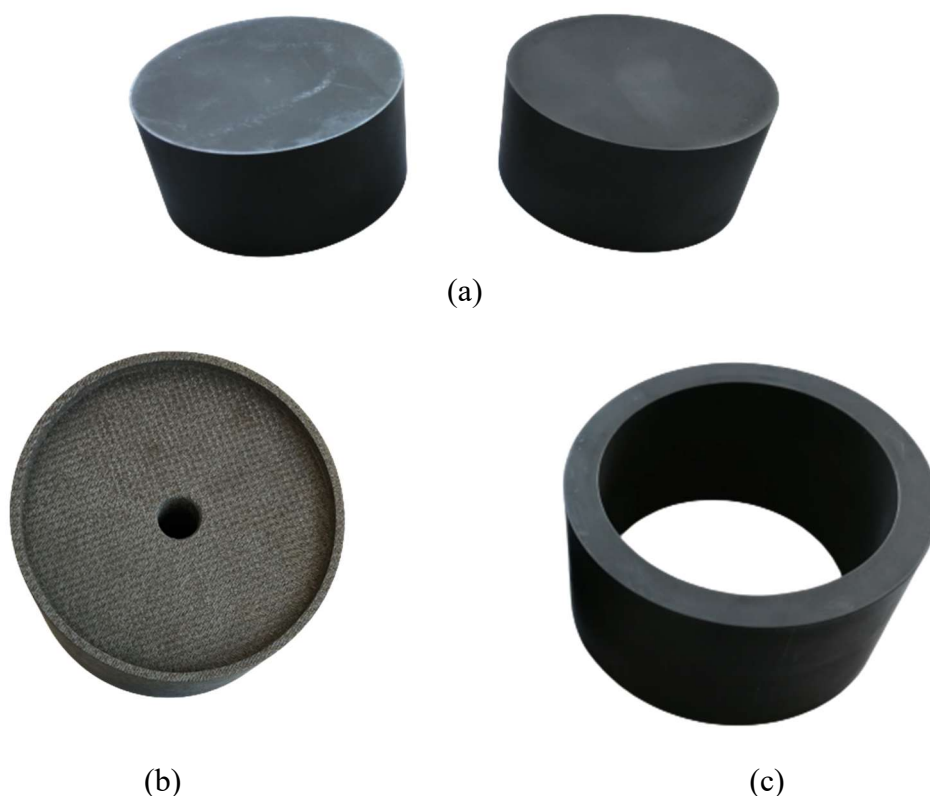
Rys. 5. Wykresy przedstawiające przebieg procesów FAST/SPS: proces standardowy (próbka Ø20mm, czas spiekania 5 min) (a), po zmodyfikowaniu o dodatkowy etap wytrzymania w 800°C (b)

Skalowanie procesu/Konstrukcja narzędzi

Jak wspomniano wcześniej technologia FAST/SPS niesie za sobą ograniczenie jakim jest geometria próbek. Kształt cylindryczny, ze względu na najkorzystniejszy rozkład naprężeń, jest najprostszym, a przez to też najpowszechniej wytwarzanym kształtem. Każda inna geometria wymaga wytworzenia dedykowanych narzędzi. Aby umożliwić wykonanie demonstratora w technologii FAST/SPS o geometrii niewymagającej późniejszej obróbki mechanicznej, konieczne było zaprojektowanie dedykowanych stempli pozwalających na uzyskanie powierzchni czołowej odpowiednio wklęsłej i wypukłej (Rys. 6). Ze względu na zakrzywioną powierzchnię czołową stempli zamiast zazwyczaj stosowanej folii grafitowej, powierzchnię tę pokryto grafitem koloidalnym w sprayu. Pomiędzy wewnętrzną częścią matrycy, a powierzchniami bocznymi stempli zastosowano folię grafitową. Przekładki stosowane pomiędzy elektrodami, a stemplami zostały wykonane z kompozytu CFRC (carbon fiber-reinforced composite), którego przewodność cieplna jest znacznie niższa niż grafitu, co wraz z odpowiednią izolacją termiczną zestawu narzędziowego za pomocą otuliny grafitowej, znacząco zmniejszyło gradient temperatury pomiędzy krawędziami a środkiem próbki. Pozostałe elementy zestawu narzędziowego – matryca i stemple wykonane zostały z grafitu (Rys. 7a–c).



Rys. 6. Rysunki techniczne zaprojektowanych stempli

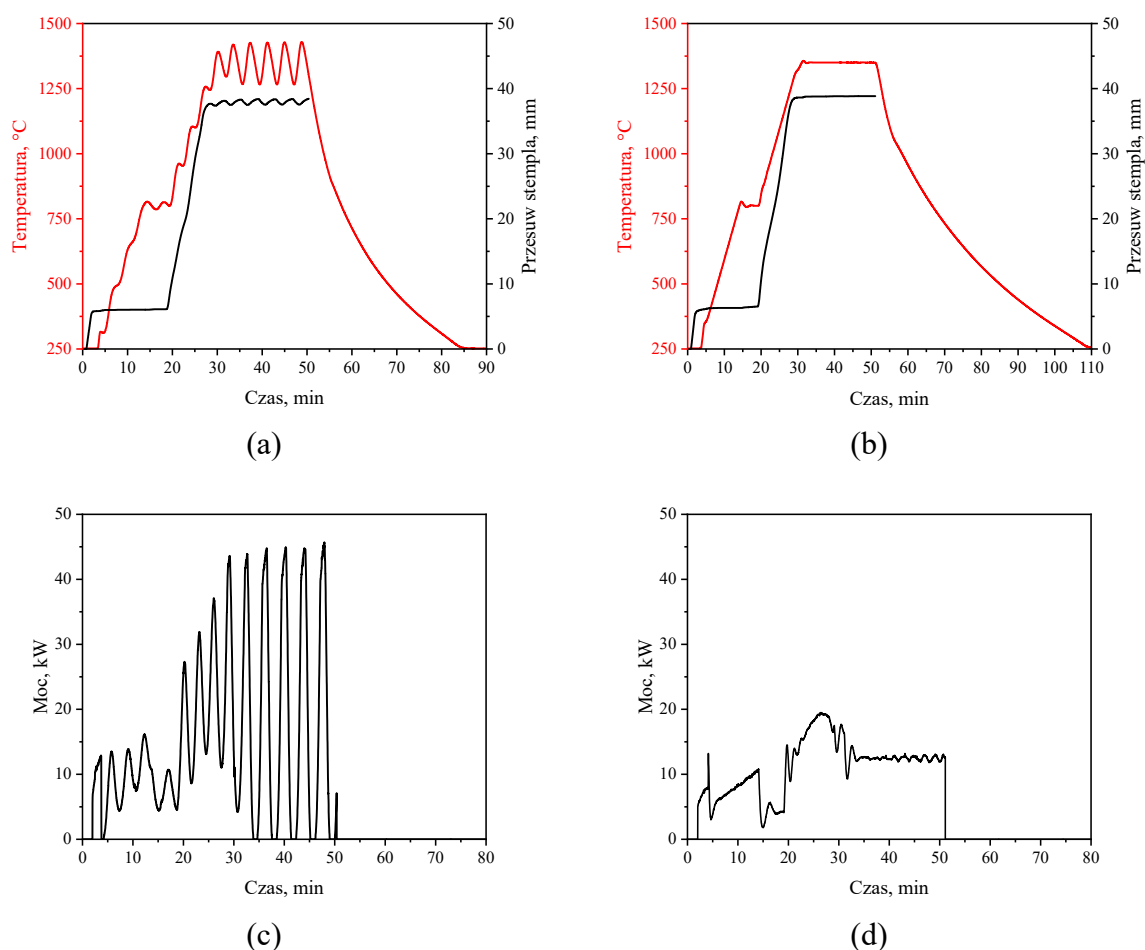


Rys. 7. Narzędzia FAST/SPS: stempel górny i dolny (a), przekładka wykonana z CFRC (b), matryca wykonana z grafitu (c)

Problemy ze stabilnością parametrów procesowych podczas skalowania

Już podczas pierwszych procesów spiekania demonstratorów, zaobserwowano problem ze stabilnością mocy grzania, widoczny szczególnie w czasie etapu wytrzymania w temperaturze spiekania. Jak można zaobserwować na wykresach na Rys. 8a i c, temperatura osiągała amplitudy dochodzące do 200°C, związane bezpośrednio z występującymi amplitudami mocy grzania, które wynosiły do 50 kW. Niestabilność mocy grzania

spowodowana była przeprowadzeniem procesu w dużo większej skali (przejście ze średnicy 20 na 75 mm) oraz ze względu na spiekanie niestandardowego kształtu (powierzchnie czołowe wklęsłe oraz wypukłe zamiast płaskich). Konieczne okazało się zastosowanie optymalizacji składowych regulatora PID. Dzięki przeprowadzonej optymalizacji składowych PID zmniejszono oscylacje mocy grzania, a w konsekwencji temperatury, podczas etapu wytrzymania do jedynie niewielkich, akceptowanych oscylacji odpowiednio na poziomie 2–3 kW oraz 1–4°C (Rys. 8b i d). Dobór odpowiednich wartości składowych PID umożliwił opracowanie powtarzalnego i stabilnego procesu spiekania FAST/SPS.



Rys. 8. Wykresy przebiegu procesu FAST/SPS podczas spiekania demonstratora: zależność temperatury i przesuwu stempla w czasie (a i b), zależność mocy w czasie (c i d). Wykresy przebiegu procesu FAST/SPS przed optymalizacją składowych PID (a i c) i po dokonaniu optymalizacji składowych PID (b i d)

Testy w tunelu aerodynamicznym

Dzięki współpracy nawiązanej pomiędzy konsorcjami realizującymi projekt LightCoco oraz RETALT możliwe było wykonanie testów eksploatacyjnych w tunelu aerodynamicznym L2K znajdującym się w Kolonii w laboratorium należącym do Niemieckiej Agencji Kosmicznej (DLR, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt). Panujące podczas testu

symulowane były warunki występujące podczas ponownego wejścia w atmosferę ziemską dla weryfikowanego w projekcie RETALT układu nośnego [23]. Wytworzono serię próbek cylindrycznych 3YSZ-10MWCNT o zewnętrznych wymiarach $\varnothing 50 \times 12$ mm, które następnie poddano obróbce skrawaniem celem uzyskania zadanej geometrii (Rys. 9a) wynikającej z konstrukcji aparatury badawczej. Próbki poddano działaniu strumienia ciepła o mocy 200 kW/m^2 w czasie 240 s [24]. W czasie próby bardzo szybko doszło do utleniania nanorurek zawartych w próbce, co skutkowało zniszczeniem próbki i warstwowym odchodzeniem materiału zarówno z powierzchni jak i wewnątrz struktury (Rys. 9b).



Rys. 9. Próbkki 3YSZ-MWCNT testowane w tunelu w DLR: próbka przed testem (a), próbka po teście (b), zdjęcia dzięki uprzejmości DLR

Jak wspomniano wcześniej, dodatek nanorurek jako materiału przewodzącego prąd elektryczny, jest niezbędny by móc uzyskać jednorodne właściwości dla próbek wielkogabarytowych wytwarzanych w technologii FAST/SPS. Celem rozwiązania zaobserwowanego w czasie testów problemu utleniania się nanorurek, nałożono na powierzchnię próbki powłokę ochronną. Powłoka została naniesiona z wykorzystaniem technologii natryskiwania na zimno aerozolu (ACS – Aerosol Cold Spray) przy pomocy urządzenia własnej konstrukcji będącego w posiadaniu Łukasiewicz – PIT [25]. Jako materiał stanowiący powłokę ochronną wybrano proszek 8YSZ, ze względu na zbliżone właściwości termiczne i mechaniczne do 3YSZ. Podczas procesu natryskiwania ciśnienie w komorze próżniowej wynosiło 0,2 mbar, jako medium zastosowano azot o przepływie 2,5–4 l/min. Proces odbył się w temperaturze pokojowej, próbka znajdowała się w odległości 10 mm od dyszy i przemieszczana była z szybkością 2,5 mm/s. Zastosowanie proszku 8YSZ pozwoliło na uniknięcie zmian przewodności cieplnej próbki. Ze względu na rozmiar próbki niemożliwe było pokrycie całej powierzchni podczas jednego procesu, konieczne zatem było wykonanie dedykowanego uchwytu (Rys. 10a), w związku z czym proces nakładania powłoki na

powierzchnię czołową składał się z dwóch operacji oraz dodatkowego procesu pokrywania powierzchni bocznych. Celem poprawy właściwości mechanicznych nałożonej powłoki zastosowano wyżarzanie w piecu rurowym w atmosferze ochronnej argonu. Próbki nagrzewano z szybkością $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do temperatury 1000, 1100 oraz 1200°C i wyżarzano przez 2 h. Demonstrator spieczony w technologii FAST/SPS pokryty powłoką ochronną nałożoną w technologii ACS po procesie wyżarzania przedstawiono na Rys. 10b.

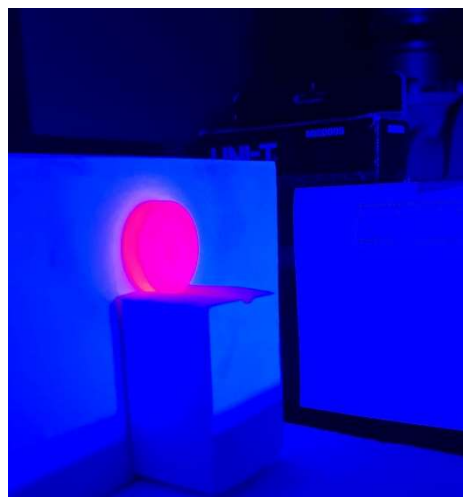


Rys. 10. Uchwyt do zamocowania demonstratora w trakcie procesu natryskiwania (a), demonstrator wykonany z 3YSZ–MWCNT z nałożoną powłoką 8YSZ (b)

Ze względu na zakończenie finansowania projektu RETALT oraz bardzo długi czas oczekiwania na testy, niemożliwe było ponowne przebadanie demonstratorów z naniesioną powłoką w tunelu aerodynamicznym. Aby przetestować skuteczność nałożonej powłoki, skonstruowany został układ pomiarowy przedstawiony na Rys. 11a. Próbki spieczone z 3YSZ-10MWCNT, umieszczono w odległości 20 mm od dyszy palnika butanowo-powietrznego i przez 15 min poddawano działaniu płomienia. Wyniki badań przedstawiono w pracy [26]. Kluczowy jest fakt, iż pomimo uszkodzenia powłoki o grubości $550\ \mu\text{m}$ w 12. min testu, nie zaobserwowano utleniania się nanorurek zawartych w próbce pod powłoką (Rys. 11b).



(a)



(b)

Rys. 11. Stanowisko pomiarowe do oceny skuteczności właściwości ochronnych nałożonej powłoki (a), próbka po 240 s nagrzewania (b)

WYNIKI BADAŃ

Modelowanie

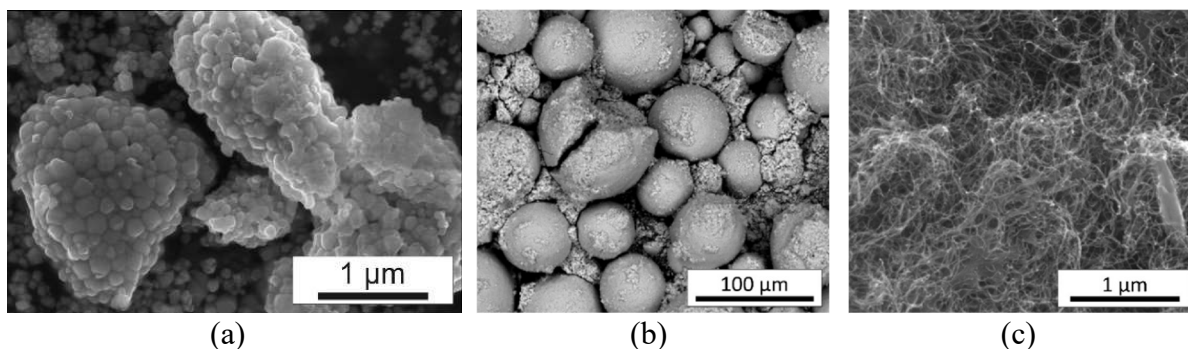
Z wykorzystaniem metody elementów skończonych, przeprowadzono modelownie w oprogramowaniu ANSYS dla procesu spiekania (parametry FAST/SPS: temperatura spiekania 1350°C i czas spiekania 20 min) demonstratora z materiału 3YSZ-10MWCNT dla 3 różnych wariantów izolacji termicznej i rodzajów przekładek: A) otulina grafitowa na powierzchni bocznej matrycy, przekładki wykonane z grafitu, B) izolacja termiczna na powierzchni bocznej, przekładki wykonane z CFRC, C) izolacja termiczna na powierzchni bocznej oraz powierzchni czołowej matrycy, przekładki wykonane z CFRC. Celem oceny skuteczności danego wariantu weryfikowano różnicę pomiędzy najwyższą, a najniższą temperaturą w próbce na koniec każdego z etapów. Uzyskane wyniki (Tabela 2) wskazują, że najmniejsze wartości osiągnięto dla przypadku pełnej izolacji matrycy oraz z zastosowaniem przekładek wykonanych z CRFC. Na koniec etapu wytrzymania różnica temperatury w próbce o średnicy 75 mm dla tego wariantu wynosi jedynie 17°C, co należy uznać za bardzo satysfakcjonujący rezultat [27].

Tabela 2. Różnice pomiędzy skrajnymi wartościami temperatury (wyrażone w °C) w próbce 3YSZ-10MWCNT na koniec każdego z etapów spiekania FAST/SPS [27].

Etap procesu	Temp. końcowa etapu	Wariant A	Wariant B	Wariant C
Grzanie I	800	134	26	32
Wytrzymanie I	800	114	20	10
Grzanie II	1300	159	42	36
Grzanie III	1350	165	53	45
Wytrzymanie II	1350	137	45	17

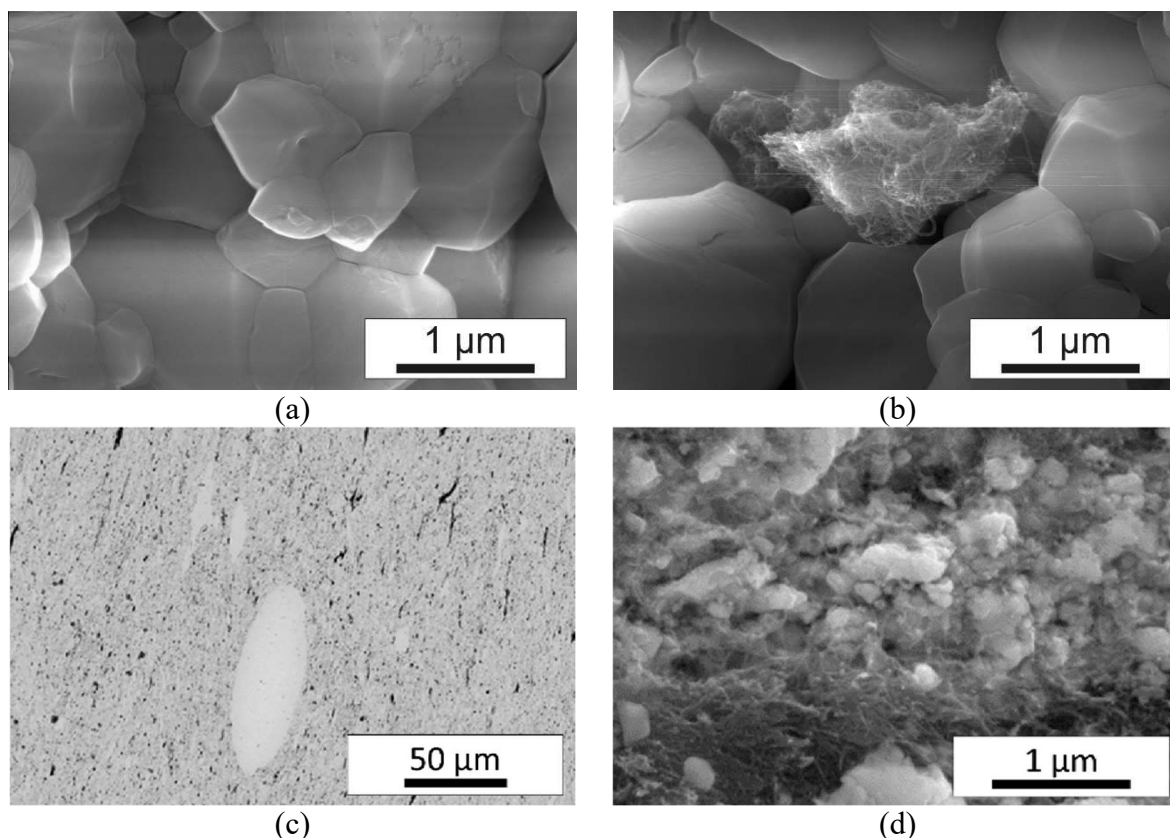
Mikrostruktura

Elementarne proszki wyjściowe poddane zostały obserwacjom mikrostruktury (Rys. 12a–c). Proszek m-ZrO₂ stanowią cząstki o rozmiarach 50–100 nm, które tworzą 1–2 µm aglomeraty, natomiast proszek 8YSZ oraz 3YSZ składa się ze sferycznych aglomeratów o rozmiarach 30–70 µm utworzonych z cząstek nanometrycznych o średnicy 40 nm, natomiast MWCNT mają strukturę nitkowatą.



Rys. 12. Mikrostruktura proszków wyjściowych: $m\text{-ZrO}_2$ (a), 3YSZ (b), MWCNT (c) [27, 28]

Podczas procesu spiekania pomiędzy cząstkami $m\text{-ZrO}_2$ formują się sztyki, co zostało przedstawione na Rys. 13a, natomiast formowanie się aglomeratów MWCNT zaobserwowano na Rys. 13b. Pomimo jednorodnego rozkładu pierwiastków w próbce 3YSZ-10MWCNT (Rys. 4), obserwuje się pojedyncze obszary przedstawiające aglomeraty 3YSZ (Rys. 13c) oraz MWCNT (Rys. 13d).



Rys. 13. Mikrostruktura spieków: $m\text{-ZrO}_2\text{-20MWCNT}$ (a–b), 3YSZ-10MWCNT (c–d). Obszary prezentujące występowanie MWCNT (b) i (d) [27, 28]

Gęstość

Próbki $m\text{-ZrO}_2$ spiekane były przy ciśnieniu 30 MPa, co skutkowało nieuzyskaniem pełnego zagęszczenia, a porowatość, niezależnie od zawartości MWCNT, wynosiła w przybliżeniu 19%, co świadczy o braku wpływu MWCNT na proces zagęszczenia.

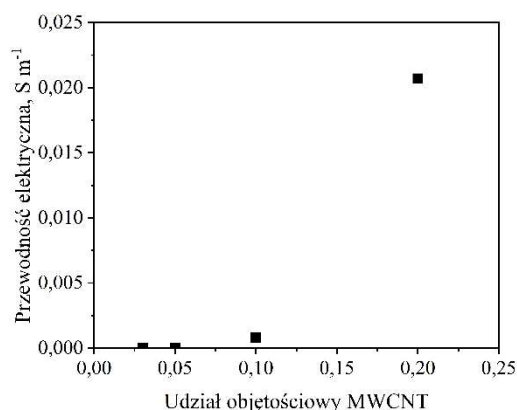
W przypadku próbek 3YSZ-10MWCNT, porowatość mieściła się w zakresie 3–4%. Wzrost gęstości względnej (Tabela 3) wynikał z optymalizacji parametrów procesu FAST/SPS, w tym przede wszystkim ze zwiększenia ciśnienia prasowania do 60 MPa.

Tabela 3. Udział objętościowy oraz masowy poszczególnych składników oraz gęstość względna dla próbek po spiekaniu [27, 28].

Próbka	Udział objętościowy, %		Udział masowy, %		Gęstość teoretyczna, g/cm ³	Gęstość względna, %
	ZrO ₂	MWCNT	ZrO ₂	MWCNT		
m-ZrO₂-3MWCNT	97	3	99,25	0,69	5,55	80,9
m-ZrO₂-5MWCNT	95	5	98,87	1,17	5,46	81,2
m-ZrO₂-10MWCNT	90	10	97,69	2,46	5,24	81,3
m-ZrO₂-20MWCNT	80	20	94,76	5,55	4,8	80,3
3YSZ-10MWCNT	90	10	97,74	2,26	5,57	96,6

Przewodność elektryczna

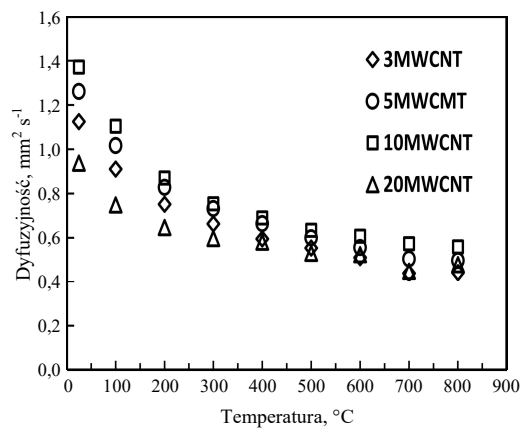
Tlenek m-ZrO₂ charakteryzuje się przewodnością elektryczną rzędu 10⁻¹⁴ S/m. Wzrost zawartości MWCNT w kompozycie powoduje wykładniczy wzrost przewodności elektrycznej próbek m-ZrO₂-MWCNT (Rys. 14), co jest istotnym faktem w przypadku spiekania FAST/SPS. Przybliżenie uzyskanych wartości funkcją potęgową pozwoliło na wyznaczenie przybliżonej wartości przewodności elektrycznej MWCNT jako 6,4 S/m, co wyjaśnia bardzo istotny wpływ zawartości MWCNT na właściwości elektryczne kompozytu [28]. Przewodność elektryczna dla próbek z 10% obj. MWCNT, pomimo iż znacznie niższa niż w przypadku dodatku 20%, jest wystarczająca by efektywnie spiec 3YSZ-10MWCNT uzyskując jednorodny rozkład temperatury w próbce, który umożliwił uzyskanie jednorodnych właściwości w całej próbce o średnicy Ø75 mm, co zostanie przedstawione w kolejnych sekcjach.



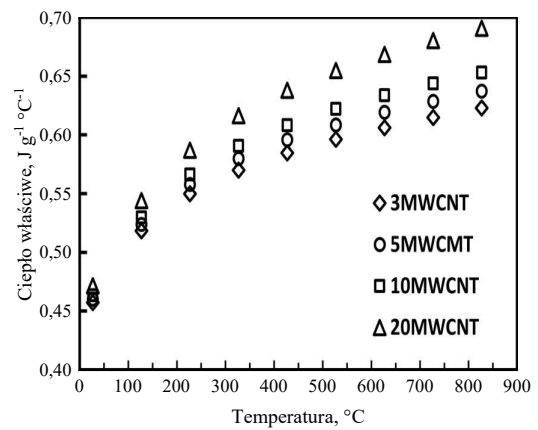
Rys. 14. Zależność przewodności elektrycznej od zawartości MWCNT w spiekach na bazie m-ZrO₂ [28]

Właściwości termiczne

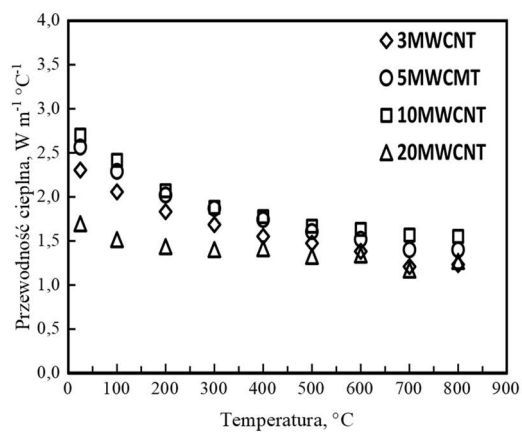
Właściwości termiczne wytworzonych próbek badane były w zakresie 25–800°C z pomiarem co 100°C. Wraz ze wzrostem temperatury dyfuzyjność cieplna maleje (Rys.15a), a ciepło właściwe rośnie (Rys.15b), przy czym nie obserwuje się znaczącego wpływu zawartości MWCNT na uzyskane wartości. Przewodność cieplna, wyznaczona na podstawie wyników dyfuzyjności cieplnej oraz ciepła właściwego, maleje ze wzrostem temperatury i osiąga najmniejsze wartości dla m-ZrO₂-20MWCNT (Rys.15c), dla pozostałych zawartości MWCNT wyniki są bardzo zbliżone. Ze względu na porowatość badanych próbek, na podstawie równania [29] wyznaczona została przewodność cieplna dla próbek w pełni zagęszczonych (Rys.15d). Wartości są nieznacznie wyższe w porównaniu z wynikami próbek porowatych (Rys.15c). Ciepło właściwe oraz przewodność cieplna dla 3YSZ-10MWCNT osiąga bardzo zbliżone dla próbek m-ZrO₂-10MWCNT (Rys.15e). W przeciwieństwie do przewodności elektrycznej, nie zaobserwowano istotnego wpływu zawartości MWCNT na właściwości termiczne próbek [27, 28].



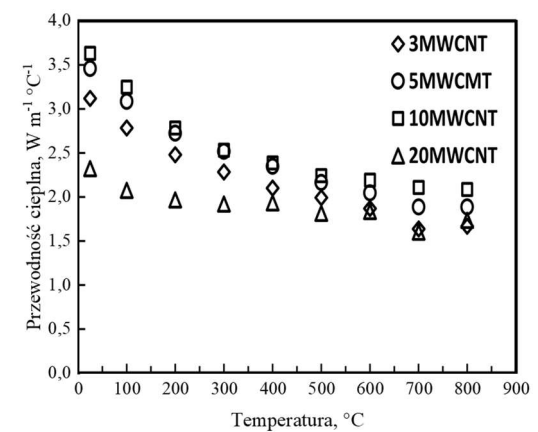
(a)



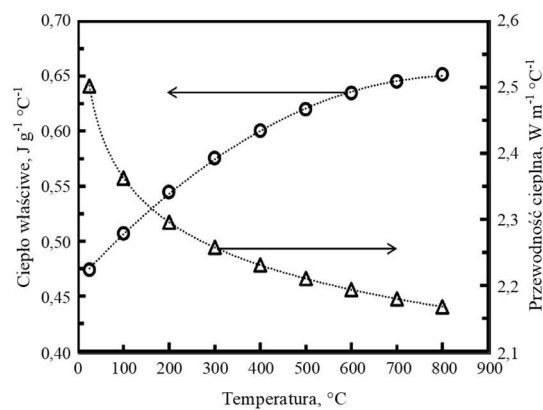
(b)



(c)



(d)

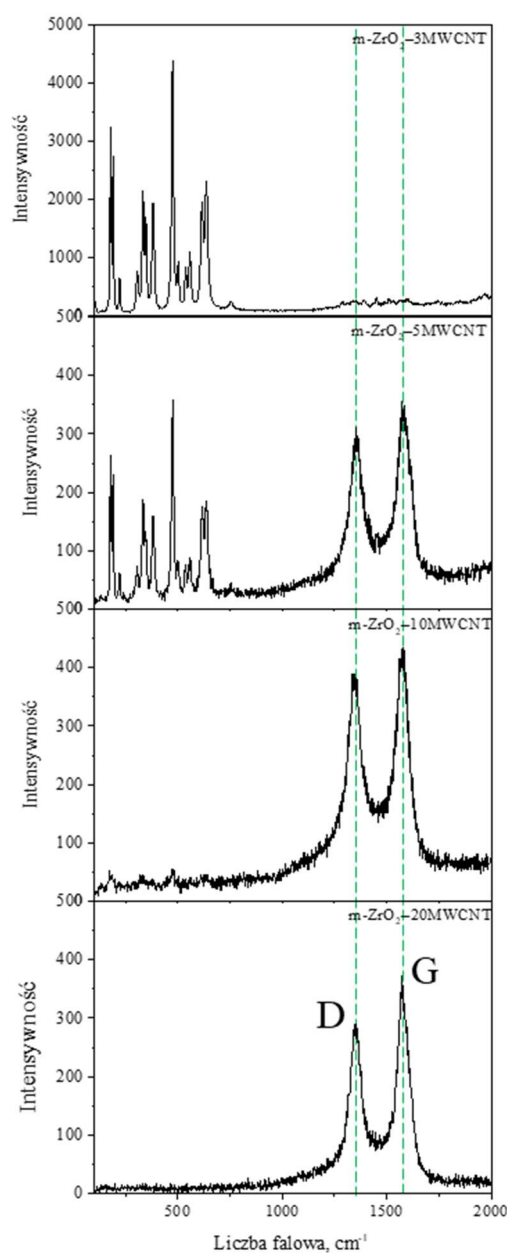


(e)

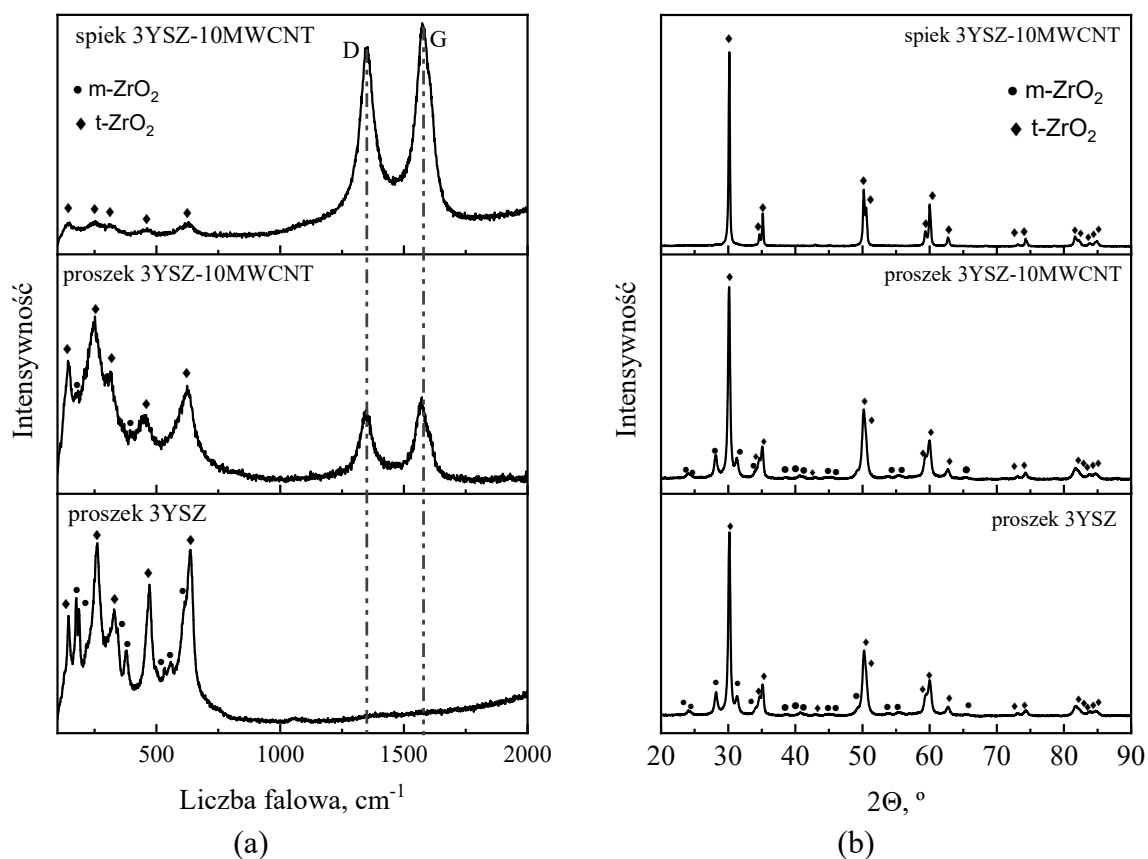
Rys.15. Dyfuzyjność cieplna (a), ciepło właściwe (b), przewodność cieplna (próbki porowate) (c), przewodność cieplna (próbki zagęszczane) (d) w funkcji temperatury dla spieków $m\text{-ZrO}_2\text{-}x\text{MWCNT}$, gdzie $x=3, 5, 10$ i 20 , ciepło właściwe i przewodność cieplna w funkcji temperatury dla spieku $3\text{YSZ-}10\text{MWCNT}$ (e)[27, 28]

Struktura fazowa

W widmie ramanowskim dla próbek m-ZrO₂ zawierających MWCNT w ilości od 3 do 20% obj., wraz ze wzrostem zawartości nanorurek maleje intensywność pików pochodzących od fazy jednoskośnej. Ilość widocznych pików pochodzących od fazy jednoskośnej malej z widocznych 16 dla m-ZrO₂-3MWCNT, do jedynie 4 dla m-ZrO₂-10MWCNT, natomiast dla m-ZrO₂-20MWCNT, piki fazy jednoskośnej zanikają, a widoczne są jedynie piki pochodzące od MWCNT (Rys. 16) [28].



Rys. 16. Widmo ramanowskie dla spieków m-ZrO₂-xMWCNT, gdzie x=3, 5, 10 i 20 [28]

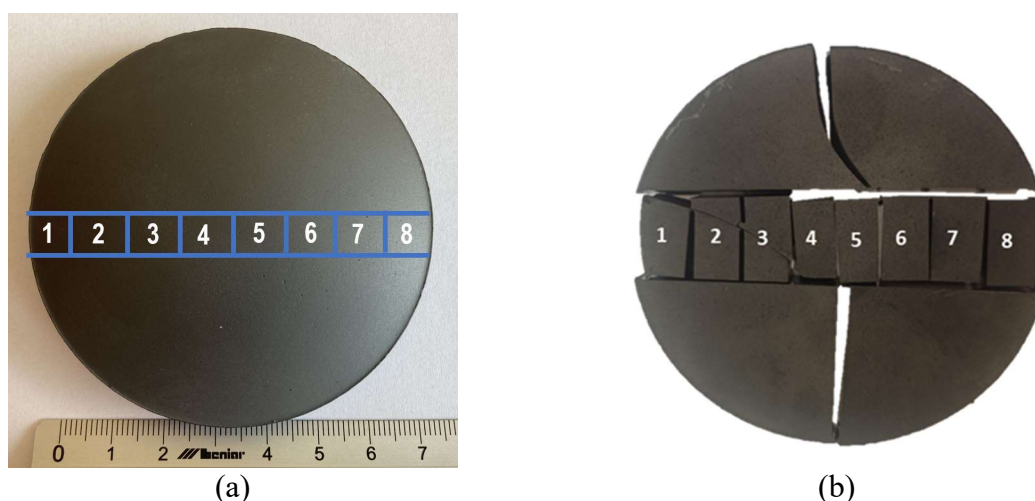


Rys. 17. Widmo ramanowskie (a) oraz dyfrakcja rentgenowska (b) dla proszku 3YSZ, mieszaniny 3YSZ-10MWCNT oraz spieku 3YSZ-10MWCNT [27, 28]

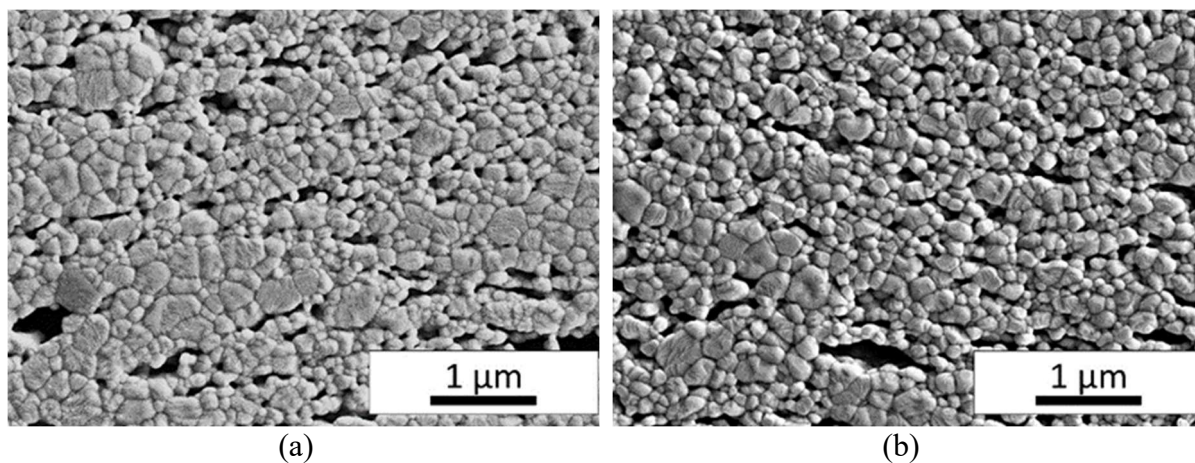
W widmie ramanowskim proszku 3YSZ obecne są zarówno piki pochodzące od fazy jednoskośnej jak i tetragonalnej, przy czym intensywność pików pochodzących od fazy tetragonalnej jest znacznie wyższa. Dla proszku 3YSZ-10MWCNT piki fazy jednoskośnej występują, jednak ich intensywność jest niewielka. Intensywność pików fazy tetragonalnej również uległa zmniejszeniu, natomiast pojawiły się piki pochodzące od MWCNT. Po procesie spiekania w widmie obecne są tylko piki pochodzące od fazy tetragonalnej o niewielkiej intensywności oraz intensywne pasma D i G pochodzące od MWCNT, pochodzące odpowiednio od nieuporządkowania struktury węgla oraz drgań vibracyjnych wiązania C-C (Rys. 17). Procentową zawartość fazy jednoskośnej i tetragonalnej wyznaczono na podstawie analizy Rietviolda widm rentgenowskich (Rys. 17b). Zarówno w proszku 3YSZ jak i mieszaninie 3YSZ-10MWCNT udział fazy jednoskośnej stanowił 27%, przy 73% udziale fazy tetragonalnej. Proces spiekania doprowadził do przemian fazowych z fazy jednoskośnej w fazę tetragonalną w temp. 1170°C zmieniając udział tych faz odpowiednio do 11 i 89%. Z powodu amorficznej struktury węgla, w widmach nie obserwuje się pików pochodzących od MWCNT [27, 28].

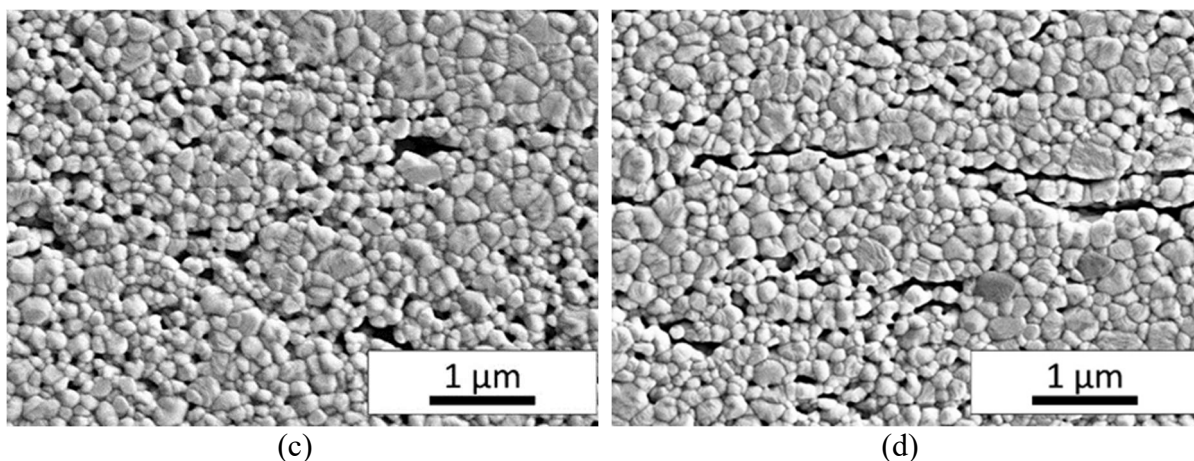
Charakterystyka demonstratora

Celem zweryfikowania skuteczności procesu spiekania demonstratora osłony termicznej, wzdłuż średnicy wycięto 8 próbek o wymiarach ok 9x10 mm (Rys. 18 a i b), a następnie wyznaczono dla każdej z próbek gęstość względną, twardość, odporność na kruche pękanie, udział fazy jednoskośnej i tetragonalnej oraz wykonano obrazowanie mikrostruktury. Gęstość względną próbek wynosiła od 96,2 do 96,8%, średnio $96,6 \pm 0,3\%$, co pozwala uznać proces zagęszczania za skuteczny i jednorodny w objętości demonstratora. Na podstawie analizy zdjęć mikrostruktury wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego dokonano pomiaru wielkości ziaren dla próbek od numeru 1 do 4. Celem lepszego uwidocznienia granic pomiędzy ziarnami, próbki wytrawiono termicznie w 1200°C przez 20 min w atmosferze powietrza. Pomiędzy próbką z krawędzi spieku (#1), a tą wyciętą ze środka demonstratora (#4) nie zaobserwowano znaczących różnic mikrostruktury (Rys. 19a–d), a średni rozmiar ziaren wynosił $129 \pm 9 \text{ nm}$ [27].



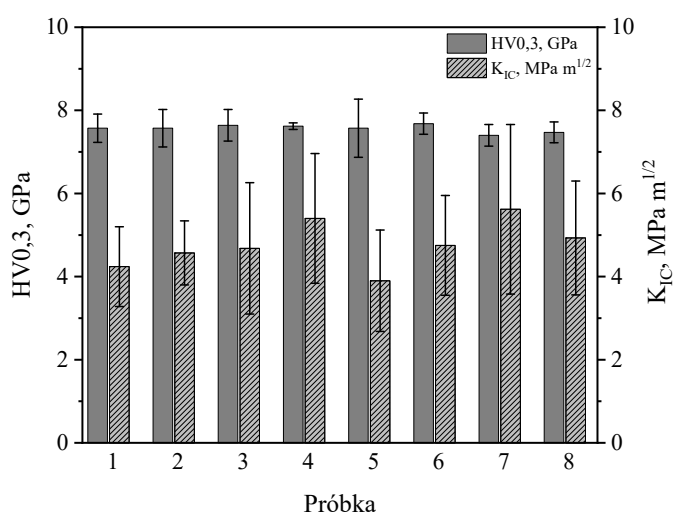
Rys. 18. Demonstrator osłony termicznej wykonany z 3YSZ-10MWCNT: schemat wycinania próbek (a), wycięte próbki do badań (b) [27]





Rys. 19. Mikrostruktura próbek: #1 (a), #2 (b), #3 (c), #4 (d) wyciętych z demonstratora 3YSZ-10MWCNT [27]

Właściwości mechaniczne wyznaczone dla 8 próbek przedstawione zostały na Rys. 20. Twardość zmierzona metodą Vickersa mieściła się w zakresie od 7,40 do 7,68 GPa, osiągając średnią wartość $7,57 \pm 0,09$ GPa, natomiast w przypadku odporność na kruche pękanie wartości te mieściły się w zakresie od 3,90 do 5,62 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, osiągając średnią wartość $4,76 \pm 0,56$ $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Niewielki odchylenie standardowe, szczególnie w przypadku twardości, świadczy o jednorodności właściwości dla wszystkich próbek [27].



Rys. 20. Twardość i odporność na kruche pękanie dla próbek wyciętych z przekroju demonstratora wykonanego z 3YSZ-10MWCNT [27]

Widmo dyfrakcji rentgenowskiej dla każdej z 8 próbek jest tożsame z widmem przedstawionym na Rys. 17b, a zawartość fazy jednoskośnej i tetragonalnej jest równomierna (Tabela 4). Udział fazy jednoskośnej mieścił się w zakresie 9,9–13,3%, średnio $11,2 \pm 1,1\%$, natomiast faza tetragonalna stanowiła od 86,7 do 90,1%, średnio $88,8 \pm 1,1\%$. Odchylenie

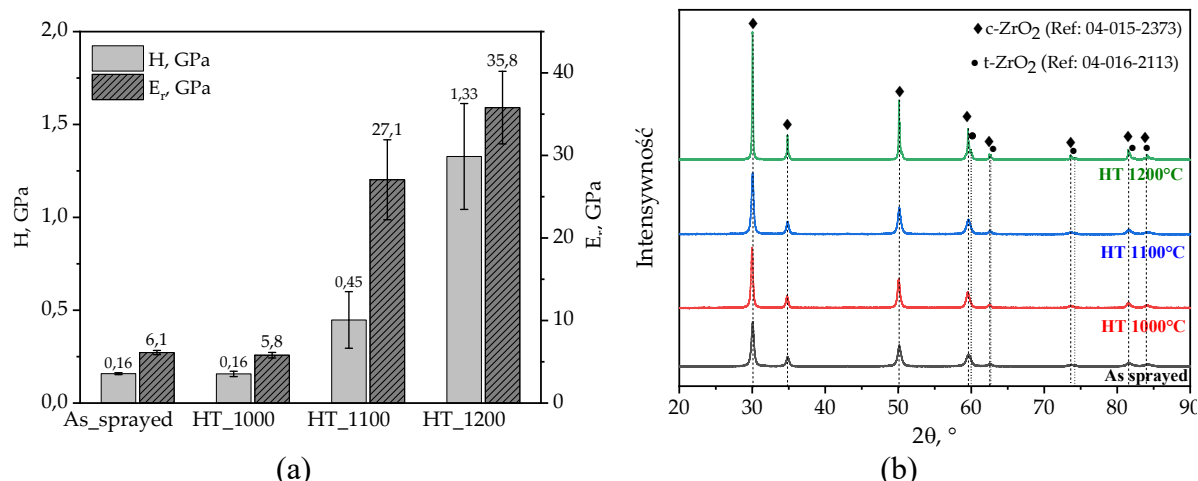
standardowe dla obu faz na poziomie 1,1% świadczy o jednorodnym rozkładzie fazowym na przekroju próbki [27].

Tabela 4. Gęstość względna, rozmiar ziarna oraz udział fazy tetragonalnej i jednoskośnej dla próbek z przekroju demonstratora wykonanego z 3YSZ-10MWCNT [27].

Numer próbki	1	2	3	4	5	6	7	8	Średnia	±
Gęstość względna, %	96,9	96,8	96,3	96,8	96,8	96,6	96,4	96,2	96,6	0,3
Rozmiar ziarna, nm	133	118	126	138	-	-	-	-	129	9
Udział fazy tetragonalnej, %	89,3	87,4	88,4	89,6	86,7	90,1	89,4	89,2	88,8	1,2
Udział fazy jednoskośnej, %	11,7	12,6	11,6	10,4	13,3	9,9	10,6	10,8	11,2	1,2

Właściwości mechaniczne i struktura naniesionej powłoki

Twardość oraz moduł Younga naniesionej powłoki wyznaczono na podstawie wyników nanoindentacji podczas obciążania próbki siłą 30 mN przez 20 s i wytrzymaniu przez 5 s. Wyżarzanie w 1200°C spowodowało ponad 8-krotny wzrost twardości oraz prawie 6-krotny wzrost modułu Younga (Rys. 21a), co pozwoliło uznać tę temperaturę za optymalną (spośród przebadanych) temperaturę wyżarzania naniesionych powłok. Analiza dyfrakcji rentgenowskiej wskazała, że wyżarzanie w 1200°C powoduje formowanie się wtórnej fazy tetragonalnej (Rys. 21b) [26].



Rys. 21. Twardość oraz moduł Younga (a) oraz dyfrakcja rentgenowska powłoki 8YSZ nałożonej na podłoże 3YSZ-10MWCNT dla różnych temperatury wyżarzania (HT) (b) [26]

PODSUMOWANIE

Zrealizowane badania pozwoliły na opracowanie technologii wytwarzania metodą FAST/SPS kompozytów na bazie tlenku cyrkonu przeznaczonych na osłony termiczne. Przeprowadzone badania pozwoliły wyznaczyć optymalny skład kompozytu jako dwutlenek cyrkonu częściowo stabilizowany tlenkiem itru z 10% dodatkiem nanorurek węglowych. Zastosowanie mieszania ultradźwiękowego do wstępnej dyspersji nanorurek w izopropanolu, a następnie dodanie proszku 3YSZ i kontynuowanie dyspersji, wskazano jako najskuteczniejszą metodę pod względem wydajności i jednorodności uzyskanej mieszaniny proszkowej. Próbkę spiekano dwustopniowo, najpierw grzano do 800°C z szybkością 50°C/min i wytrzymywano w tej temperaturze przez 5 min przy minimalnym ciśnieniu prasowania wynoszącym 1 MPa. Następnie równocześnie zwiększano ciśnienie prasowania do 60 MPa i nagrzewano próbkę do 1350°C, przy czym na ostatnie 50°C szybkość nagrzewania zmniejszono z 50 do 25°C/min. Czas spiekania wynosił 20 min. Optymalizacja parametrów spiekania, jak i składowych regulatora PID wraz z wykorzystaniem odpowiednio zaprojektowanego zestawu narzędzi grafitowych, umożliwiła przeprowadzanie stabilnych i powtarzalnych procesów FAST/SPS.

Przeprowadzone modelowanie MES (metoda elementów skończonych) wykazało, że dzięki odpowiednio dobranej izolacji termicznej oraz zastosowaniu przekładek CRFC, różnica pomiędzy skrajnymi wartościami temperatury w próbce zostało ograniczone do 17°C. Obserwacje SEM/EDS udowodniły jednorodny rozkład pierwiastków, co potwierdziło skuteczność zastosowanej metody przygotowywania mieszaniny proszkowej. Porowatość spieków 3YSZ-10MWCNT prezentuje się na poziomie 3–4%. Wpływ zawartości MWCNT na właściwości termiczne próbek został określony jako niewielki, natomiast okazał się bardzo istotny w przypadku wpływu na przewodność elektryczną. Przewodność cieplna maleje wraz ze wzrostem temperatury i w zakresie 25–800°C osiąga wartości od 2,5 do 2,1 Wm⁻¹C⁻¹, co jest wynikiem dwukrotnie mniejszym od założonej na początku wartości docelowej <5 Wm⁻¹C⁻¹. Proces spiekania prowadzi do przemian fazowych i zmiany zawartości fazy jednoskośnej z 27 do 11% oraz tetragonalnej z 73 do 89% co zostało wyznaczone na podstawie analizy widma ramanowskiego i dyfrakcji rentgenowskiej. Mikrostruktura, rozmiar ziarna, struktura fazowa oraz właściwości mechaniczne wyznaczone dla 8 miejsc wzdłuż przekroju demonstratora wykazały jednorodność właściwości dla całej próbki. Wyniki te korespondują z wynikami modelowania MES, które wykazały jednorodny rozkład temperatury w całej próbce.

podczas procesu spiekania FAST/SPS. Powierzchnia zewnętrzna demonstratora została pokryta powłoką ochronną 8YSZ celem przeciwdziałania utlenianiu się MWCNT.

W czasie prac nie uniknięto niespodziewanych wyzwań i trudności, jednakże dzięki dobrze dobranym działaniom i regularnej weryfikacji wyników, nie skutkowały one opóźnieniami prac. Ze względu na ograniczenia dostępnych na rynku urządzeń FAST/SPS należy pamiętać, że opracowana technologia na dziś umożliwia wytworzenie jedynie demonstratora osłony termicznej. Dzięki innowacyjności wykonanych prac pokazano, że technologia FAST/SPS umożliwia wytworzenie osłony termicznej jako monolitycznego elementu. Dynamiczny rozwój urządzeń FAST/SPS, pozwala przypuszczać, że opracowana technologia będzie mogła zostać przeskalowana, a tym samym możliwe będzie utworzenie monolitycznej osłony termicznej wykonanej na bazie ceramiki ZrO_2 .

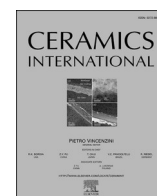
BIBLIOGRAFIA

1. <https://lightcoce.com/> [27.09.2024].
2. Yang, D., et al., *Thermal shock resistance of bimodal structured thermal barrier coatings by atmospheric plasma spraying using nanostructured partially stabilized zirconia*. Surface and Coatings Technology, 2017. **315**: p. 9-16.
3. Buffenoir, F., T. Pichon, and R. Barreteau. *IXV Thermal Protection System Post-Flight Preliminary analysis*. 2017.
4. Johnson, S.M. *Thermal Protection Materials and Systems: Past and Future*. in *40th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites*. 2015.
5. Uyanna, O. and H. Najafi, *Thermal protection systems for space vehicles: A review on technology development, current challenges and future prospects*. Acta Astronautica, 2020. **176**: p. 341-356.
6. Demuynck, M., et al., *Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(9): p. 1957-1964.
7. Anselmi-Tamburini, U., *Spark Plasma Sintering*, in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy, Editor. 2021, Elsevier: Oxford. p. 294-310.
8. Guillon, O., et al., *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*. Advanced Engineering Materials, 2014. **16**(7): p. 830-849.
9. Anselmi-Tamburini, U. and J.R. Groza, *Critical assessment 28: Electrical field/current application – a revolution in materials processing/sintering?* Materials Science and Technology, 2017. **33**(16): p. 1855-1862.
10. Manière, C., et al., *Spark-plasma-sintering and finite element method: From the identification of the sintering parameters of a submicronic α -alumina powder to the development of complex shapes*. Acta Materialia, 2016. **102**: p. 169-175.
11. <https://www.fast-sps.de/de/ziele>. 20.09.2024].
12. <https://www.thermaltechnology.com/products/dcs-sps-fast/>. [20.09.2024].
13. Glass, D., *Ceramic Matrix Composite (CMC) Thermal Protection Systems (TPS) and Hot Structures for Hypersonic Vehicles*, in *15th AIAA International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference*. 2008, American Institute of Aeronautics and Astronautics.
14. Leriche, A., F. Cambier, and H. Reveron, *Zirconia Ceramics, Structure and Properties*, in *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, M. Pomeroy, Editor. 2021, Elsevier: Oxford. p. 93-104.
15. Birkby, I. and R. Stevens, *Applications of Zirconia Ceramics*. Key Engineering Materials, 1996. **122-124**: p. 527-552.
16. Piconi, C. and G. Maccauro, *Zirconia as a ceramic biomaterial*. Biomaterials, 1999. **20**(1): p. 1-25.
17. Minh, N.Q., *Ceramic Fuel Cells*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. **76**(3): p. 563-588.
18. Laptev, A.M., et al., *Tooling in Spark Plasma Sintering Technology: Design, Optimization, and Application*. Advanced Engineering Materials, 2024. **26**(5).
19. Mohammad Bagheri, S., et al., *Numerical modeling of heat transfer during spark plasma sintering of titanium carbide*. Ceramics International, 2020. **46**(6): p. 7615-7624.

20. Laptev, A.M., et al., *Enhancing efficiency of field assisted sintering by advanced thermal insulation*. Journal of Materials Processing Technology, 2018. **262**: p. 326-339.
21. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
22. Gupta, N., S.M. Gupta, and S.K. Sharma, *Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications*. Carbon Letters, 2019. **29**(5): p. 419-447.
23. <https://www.retalt.eu/project/> [20.09.2024].
24. Hantz, C., *Thermal characterization of cork- and ceramics-based TPS in DLRs arc-heated wind tunnel L2K*, in *The 2nd International Conference on Flight Vehicles, Aerothermodynamics and Re-entry Missions Engineering (FAR 2022)*. 2022: Heilbronn.
25. Kubicki, G., et al. *Microstructure and Properties of Hydroxyapatite Coatings Made by Aerosol Cold Spraying–Sintering Technology*. Coatings, 2022. **12**, DOI: 10.3390/coatings12040535.
26. Wiśniewska, M., et al., *Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites*. Coatings, 2024. **14**(9).
27. Wiśniewska, M., et al., *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2024. **44**(12): p. 7139-7148.
28. Wiśniewska, M., et al., *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*. Ceramics International, 2023. **49**(10): p. 15442-15450.
29. Živcová, Z., et al., *Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(3): p. 347-353.

WYKAZ PRAC WCHODZĄCYCH W SKŁAD ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1. **M. Wiśniewska**, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite, *Ceramics International*, vol 49, nr 10, 2023, s. 15442–15450 (MNiSW: 100, IF: 5,532, liczba cytowań: 7)
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. **M. Wiśniewska**, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 44, nr 12, 2024, s. 7139–7148 (MNiSW: 140, IF: 5,800, liczba cytowań: 0)
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
3. **M. Wiśniewska**, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: Aerosol-deposited 8YSZ coating for thermal shielding of 3YSZ/CNT composites, *Coatings*, vol. 14, 2024, 1186 (MNiSW: 100, IF: 2,900, liczba cytowań: 0)
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>



Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite

Maria Wiśniewska^{a,e}, Alexander M. Laptev^a, Mateusz Marczewski^a, Volf Leshchynsky^a,
Grzegorz Lota^{b,c}, Ilona Acznik^b, Luca Celotti^d, Alex Sullivan^d, Mirosław Szybowski^e,
Dariusz Garbiec^{a,*}

^a Łukasiewicz Research Network – Poznań Institute of Technology, 6 Ewarysta Estkowskiego St., 61-755, Poznań, Poland

^b Łukasiewicz Research Network – Institute of Non-Ferrous Metals, Division in Poznań, 12 Forteczna St., 61-362, Poznań, Poland

^c Poznań University of Technology, Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, 4 Berdychowo St., 60-965, Poznań, Poland

^d Azimut Space GmbH, 14 Carl-Scheele-St., 12489, Berlin, Germany

^e Poznań University of Technology, Institute of Materials Research and Quantum Engineering, 3 Piotrowo St., 60-965, Poznań, Poland

ARTICLE INFO

Handling Editor: Dr P. Vincenzini

Keywords:

ZrO₂-based composite

Carbon nanotube

Electrical conductivity

Thermal conductivity

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) are widely used in ceramic-matrix composites (CMC) as a filler. An individual carbon nanotube exhibits extremely high thermal conductivity, however, the influence of CNTs on the thermal conductivity of CMCs is moderate. In contrast, even a small quantity of CNTs significantly increases the electrical conductivity of CMCs. The present paper studies this contradictory influence for ZrO₂-CNTs composites with 3, 5, 10 and 20 vol% multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs). Their thermal and electrical conductivity was studied by the laser flash method and electrochemical impedance spectroscopy. The analysis reveals that the moderate influence of MWCNTs on the thermal conductivity of composites originates from the similar thermal conductivity of MWCNTs in a bundle and zirconia. On the other hand, the substantial difference in the electrical conductivity of MWCNTs and zirconia leads to an exponential increase in the electrical conductivity of the ZrO₂-CNTs composite even with small additions of nanotubes.

1. Introduction

1.1. Zirconia

Zirconia (ZrO₂) is an oxide ceramic with a set of unique properties including high fracture strength, low thermal conductivity, excellent biocompatibility, outstanding corrosion resistance, and distinctive ionic conductivity [1]. The exceptional properties of zirconia facilitate its application in medicine, energetics, chemistry, the tool industry, and other fields [2–4]. Zirconia occurs in three crystalline forms: monoclinic, tetragonal, and cubic. Pristine monoclinic zirconia (m-ZrO₂) reversibly transforms to tetragonal zirconia (t-ZrO₂) at 1170 °C and from tetragonal to cubic zirconia (c-ZrO₂) at 2370 °C. The tetragonal to monoclinic structural transformation results in a volumetric change of 4–5%, and to fracture of zirconia during cooling. Doping with Y₂O₃ and some other oxides stabilizes the tetragonal or cubic structure of zirconia [1].

1.2. Carbon nanotubes

The addition of a secondary phase changes the structural and physical properties of zirconia. The secondary phase or filler in a ceramic matrix composite (CMC) is usually particles or fibers of micrometric or nanometric size [5]. De Volder et al. and other authors describe the use of carbon nanotubes (CNTs) as a filler in CMCs [6]. Geometrically, a CNT is a layer of carbon atoms rolled-up into a nano-sized tube [7]. The number of layers in a CNT can be different. Hence, the literature distinguishes single-wall, double-wall, and multi-wall carbon nanotubes (SWCNTs, DWCNTs and MWCNTs) [8]. Individual CNTs exhibit unique mechanical, electrical, and thermal properties. Yu et al. reported for MWCNTs an elastic modulus of 270–950 GPa and a tensile strength of 11–63 GPa [9]. These values far exceed the properties of steels. The electrical conductivity of MWCNTs is in the range of 10–10³ S/m approaching the electrical conductivity of metals [10,11]. The longitudinal thermal conductivity of individual SWCNTs reaches 3500 W/m·K

* Corresponding author.

E-mail address: dariusz.garbiec@pit.lukasiewicz.gov.pl (D. Garbiec).

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>

Received 2 November 2022; Received in revised form 8 January 2023; Accepted 16 January 2023

Available online 17 January 2023

0272-8842/© 2023 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

exceeding 10 times the thermal conductivity of copper (401 W/m·K) [12]. However, the properties of CNT bundles are significantly lower than the properties of an individual nanotube [13]. Furthermore, the properties of CNTs exhibit remarkable scattering and substantial anisotropy [14,15]. Nevertheless, CNTs are a widely used filler in polymer-matrix composites (PMC), metal-matrix composites (MMC), and ceramic-matrix composites (CMC) [16,17].

1.3. ZrO₂-CNTs composites

Many papers describe the fabrication and properties of ZrO₂-CNTs composites [18–25]. The authors mainly use a partly stabilized zirconia powder doped with 3 mol. % yttria (usually grade TZ-3Y, Tosoh Corp.). The type of CNTs filler varies from SWCNTs [24,26] and DWCNTs [21] to MWCNTs [19,22–25]. The main techniques for synthesizing of ZrO₂-CNTs composites are spark plasma sintering (SPS) [19–24] and hot pressing [18,25]. Despite the high strength of individual nanotubes, the influence of CNTs on the mechanical properties of sintered composites is moderate or even negative [18–25,27].

Much more impressive is the drastic increase in the electrical conductivity of TZ-3Y-CNTs composites, even at a small addition of CNTs [21–23]. The dependence of electrical conductivity on the amount of CNTs reveals percolation with a low threshold. For instance, Shin et al. observed electrical percolation at an SWCNTs volumetric content of 0.45% [26]. Ukai et al. and Kasperski et al. note a threshold of 0.75 vol % for MWCNTs and below 1.7 vol % for DWCNTs [21,28]. Haghgoo et al. reported a similar threshold (<0.5 vol %) for polymer-CNTs composites [29].

Melk et al. investigated the thermal conductivity of TZ-3Y-MWCNTs composites with 0.5, 1 and 4 wt % carbon nanotubes in the temperature range of 25–900 °C. The thermal conductivity of all the composites decreased with the growing temperature [22]. The authors noticed a small influence of 0.5 and 1 wt % MWCNTs on the thermal conductivity of the composite. The impact of the MWCNTs filler became visible with 4 wt % nanotubes, revealing a significant decrease in the thermal conductivity [22]. Hanzel et al. observed similar behavior for Al₂O₃-MWCNTs composites [30].

Thus, the influence of MWCNTs on the thermal conductivity and on the electrical conductivity of the ZrO₂-MWCNTs composite is fundamentally different. The thermal conductivity decreases with a rise in the MWCNT content, despite the high thermal conductivity of individual CNTs. At the same time, the electrical conductivity of the ZrO₂-MWCNTs composite always grows with the increase in the amount of CNTs. Moreover, despite the moderate electrical conductivity of CNTs, even a

slight increase in the CNTs content leads to an exponential growth in electrical conductivity. To date, the literature has not provided an explanation for the controversial influence of CNTs on the thermal and electrical conductivity in ceramic-matrix composites.

1.4. Objective of the paper

The aim of the present paper is to explain the difference in the impact of CNTs filler on the thermal and electrical conductivity of ZrO₂-CNTs composites. Firstly, we synthesized a set of ZrO₂-MWCNTs composites with different contents of nanotubes using the SPS technique. Then we studied the microstructure of the sintered composites and their electrical and thermal conductivity. Based on our experiments and data from the literature, we suggested an explanation for the basically different influence of CNTs on the electrical and thermal conductivity of ZrO₂-MWCNTs composites.

2. Materials and methods

2.1. Starting materials and mixtures

As noted above, most of the previous papers used a partly stabilized zirconia TZ-3Y powder to synthesize ZrO₂-CNTs composites. TZ-3Y-CNTs composites are well-studied and documented in the literature. In our paper we used a monoclinic (non-stabilized) zirconia powder for a comparative study of the densification behavior (vs. TZ-3Y) and the influence of SPS on the resulting structure. It is worth noting that the type of zirconia powder does not qualitatively affect the kind of influence CNTs on the thermal and electrical conductivity of ZrO₂-CNTs composites. Thus, the choice of zirconia powder (pristine or stabilized) was not a critical issue for the aim of our paper.

The starting ZrO₂ powder (from KAMB Import-Export, Poland) had the monoclinic structure and a purity of 99.9%. The powder consisted of primary m-ZrO₂ particles with a size of 50–100 nm joined in agglomerates with a size of 1–2 µm (Fig. 1a). The multi-wall carbon nanotubes (NC7000 series, Nanocyl, Belgium) had a diameter of 9.5 nm, length of 1.5 µm, and density of 1.26 g/cm³. The supplier also reports a mass-specific surface area of 250–300 m²/g and volumetric electrical conductivity of 10² S/m. Fig. 1b shows the spaghetti-like structure of the used MWCNTs.

The m-ZrO₂ powder was mixed with 3, 5, 10 and 20 vol % MWCNTs in a Turbula T2F mixer (WAB, Switzerland) for 3 h at 23.4 rpm. After each 60 min of mixing, the powder conglomerates were crushed and then mixing was resumed. Table 1 presents the details for four

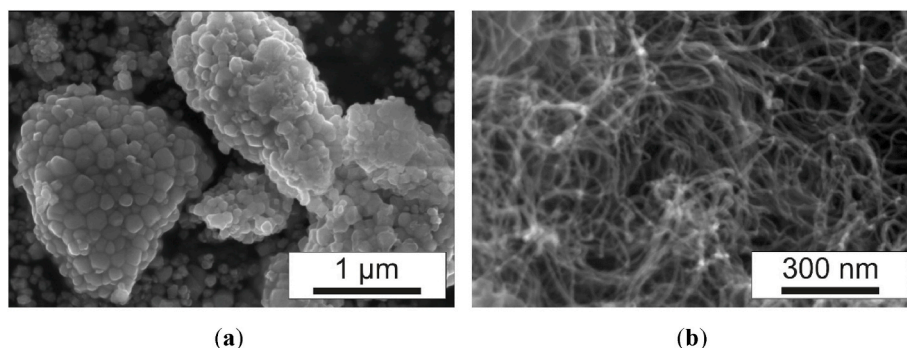


Fig. 1. Morphology of (a) m-ZrO₂ powder agglomerates and (b) multi-wall carbon nanotubes.

Table 1Content and theoretical density of m-ZrO₂-MWCNT composites.

Composite ID	Volumetric content, %		Weight content, %		Theoretical density, g/cm ³
	m-ZrO ₂	MWCNTs	m-ZrO ₂	MWCNTs	
m-ZrO ₂	100	0	100	0	5.68
m-ZrO ₂ -3CNT	97	3	99.25	0.69	5.55
m-ZrO ₂ -5CNT	95	5	98.87	1.17	5.46
m-ZrO ₂ -10CNT	90	10	97.69	2.46	5.24
m-ZrO ₂ -20CNT	80	20	94.76	5.55	4.80

compositions denoted as m-ZrO₂-3CNT, m-ZrO₂-5CNT, m-ZrO₂-10CNT and m-ZrO₂-20CNT. The densities used to calculate the powder load were 5.68 g/cm³ for m-ZrO₂ and 1.26 g/cm³ for the MWCNTs. The same density values and the rule of mixtures were applied to calculate the theoretical density for the composites in Table 1.

The employed method of mixing does not provide full deagglomeration of the MWCNTs or their ideal distribution in the m-ZrO₂ matrix. However, dry mixing in a Turbula device is much easier and faster than the commonly used colloidal route. In addition, the Turbula-mixed and sintered samples demonstrate the typical influence of CNTs on the thermal and electrical properties of m-ZrO₂-MWCNTs composites, which is in fact the subject of our study.

2.2. Spark Plasma Sintering

Spark plasma sintering of the composites was conducted in an HP D 25/3 furnace (FCT Systeme, Germany) in vacuum of around 5·10⁻² mbar. The utilized graphite die had a diameter of 20 mm and was insulated with 10 mm thick graphite felt (Mersen, France) [31]. A vertically located pyrometer measured the sintering temperature near the top of the sample. All the sintering cycles included heating to 1300 °C at the rate of 100 °C/min and holding at this temperature for 5 min (Fig. 2). Before heating, a load of 10 kN was applied (a compaction pressure of 30 MPa) and maintained until cooling. Then the load was reduced to 5 kN, which is the minimal load ensuring the proper electric contact (Fig. 2). The obtained samples had a diameter of 20 mm and a height of around 4 mm. Their density was measured by the Archimedes method, and the relative density and porosity were calculated using the theoretical densities in Table 1.

2.3. Microstructural analysis

Firstly, we studied the microstructure of the sintered samples at low magnification by means of a stereoscopic microscope Stemi 2000 (Carl Zeiss, Germany). Then, a scanning electron microscope Quanta 250 FEG

(FEI, Netherlands) was utilized for microstructural analysis at higher magnification. Afterwards, the crystal structure of the starting powder, MWCNTs and the sintered composites was investigated by the X-ray diffraction (XRD) with CuK_α radiation in an Aeries RE X-ray diffractometer (Malvern Panalytical, Netherlands). The XRD patterns were recorded in the 2θ range from 20 to 70°, with a step of 0.044°, and then examined using the database of the International Center for Diffraction Data (ICDD). Finally, Raman spectroscopy was applied for identification and characterization of the MWCNTs in a confocal inVia microscope (Renishaw, UK). The laser excitation wavelength was 488 nm.

2.4. Thermal analysis

The thermal conductivity of the m-ZrO₂-MWCNT composites was calculated with Formula (1).

$$\lambda = \alpha \cdot D \cdot C_p \quad (1)$$

Here λ is the thermal conductivity, α is the thermal diffusivity, D is the density and C_p is the specific heat capacity of a particular composite. The thermal diffusivity was measured in an LFA 427 (Netzsch, Germany) laser flash device in the range of 25–800 °C, repeating each experiment four times. To calculate the specific heat capacity, the rule of mixtures and the data for m-ZrO₂ by Coughlin and King [32] and for graphite by McDonald were employed [33].

The thermal conductivity of a particular m-ZrO₂-MWCNTs composite depends on the sample porosity. The sintered composites had different porosity (Section 3.1). Therefore, for an accurate comparison, the measured values of their thermal conductivity were reduced to a pore-free material, i.e. with the null porosity, using Relation (2) proposed by Zivcová et al. [34].

$$\lambda_p = \lambda_0 \cdot \exp(-1.5 \cdot P / (1 - P)) \quad (2)$$

Here λ_p , λ_0 is the thermal conductivity of a porous and fully dense composite, P is the porosity of the considered composite.

2.5. Electrochemical measurements

The electrical conductivity was studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in a Swagelok cell at room temperature using a frequency of 1 kHz and calculated by Equation (3)

$$\sigma = h \cdot R^{-1} \cdot A^{-1} \quad (3)$$

where h is the thickness of the sample, R is the real part of resistance and

Table 2Relative density and porosity of m-ZrO₂-MWCNT composites after sintering.

Composite ID	Volumetric content, %		Relative density, %	Porosity, %
	m-ZrO ₂	MWCNTs		
m-ZrO ₂	100	0	83.5	16.5
m-ZrO ₂ -3CNT	97	3	80.9	19.1
m-ZrO ₂ -5CNT	95	5	81.2	18.8
m-ZrO ₂ -10CNT	90	10	81.3	18.7
m-ZrO ₂ -20CNT	80	20	80.3	19.3

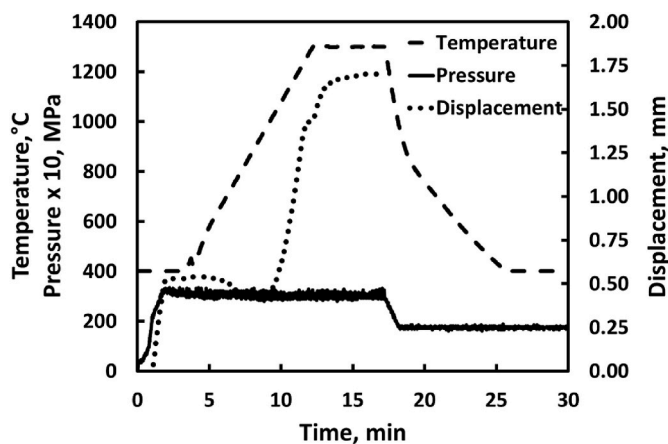


Fig. 2. Temperature, compaction pressure, and punch displacement during sintering of m-ZrO₂-10CNT composite.

A is the contact area between the sample and the current collector. The measurement was repeated 10 times for each sample with an interval of 0.5 h and the mean value of electrical conductivity was considered.

3. Results

3.1. Densification

Fig. 2 shows the densification of the m-ZrO₂-10MWCNTs sample. The densification curves for the other composites look similar. The residual porosity of all the composites was in the range between 18.7 and 19.3% (Table 2). The porosity of the pure m-ZrO₂ sample (16.5%) was slightly lower. Thus, the percentage of MWCNTs did not significantly influence the densification behavior. The observed porosity of the m-ZrO₂-MWCNTs composites was much larger than the nearly zero porosity of the TZ-3Y-CNTs composites reported for similar SPS conditions [22–24]. We believe that the main reason for that is the strong agglomerates of the initial m-ZrO₂ powder (Fig. 1a) remaining after mixing.

3.2. Microstructure

Fig. 3 presents the microstructures of the sintered m-ZrO₂-MWCNTs composites at low magnification. All the samples contain longitudinal pores (black areas) stretched perpendicular to the direction of pressing. Fig. 4 shows the microstructure of the m-ZrO₂-20MWCNTs composite at higher magnifications with sintering necks between the m-ZrO₂ particles (Fig. 4b) and an agglomerate of MWCNTs (Fig. 4c). The employed SEM detector did not distinguish the individual MWCNTs due to their nano-sized diameter. Nevertheless, the Raman spectroscopy confirmed the presence of MWCNTs in the composites (Section 3.4).

3.3. XRD

The m-ZrO₂ powder and sintered m-ZrO₂-20CNT composite exhibit identical XRD patterns (Fig. 5a and b). Both patterns match the spectrum for monoclinic zirconia in the ICDD data base (reference number 04-005-4252). Thus, the monoclinic structure of m-ZrO₂ is retained after SPS. At the same time, the XRD spectra for the m-ZrO₂-20CNT composite does not exhibit carbon related peaks. The comparative XRD analysis of the MWCNTs and graphite (ICDD code 04-014-0362) in Fig. 5c and d explains this observation. In contrast to the crystalline structure of graphite, the XRD pattern for MWCNTs reveals a semi-amorphous structure. Thus, the carbon related XRD response remains in the background of the XRD spectra for the m-ZrO₂-20CNT composite in Fig. 5a.

3.4. Raman spectroscopy

Fig. 6 presents the Raman patterns for the sintered m-ZrO₂-MWCNTs composites. In the range between 100 and 800 cm⁻¹ the spectrum of the composite with the lowest MWCNTs content (m-ZrO₂-3CNT) shows the 16 bands characteristic for monoclinic zirconia (104, 178, 190, 221, 306, 333, 347, 381, 475, 502, 537, 558, 615, 637, 754 cm⁻¹) [35,36]. An increase in the MWCNTs content leads to a decrease in the number and intensity of the m-ZrO₂ bands. For the composite with 10 vol % MWCNTs, only 4 bands are noticeable (180, 474, 631, 330 cm⁻¹). In the case of the composite with 20 vol % MWCNTs, no active Raman modes of m-ZrO₂ are visible. Laminini et al. observed a similar feature for the 8YSZ-MWCNTs composite [37].

The presence of MWCNTs in the samples results in a Raman shift of 1350, 1577 and 2697 cm⁻¹, denoted as D, G and 2D in Fig. 6. The first peak comes from the D band related to disorder in the carbon structure. The second peak, G, originates from the stretching vibration of C-C bands. The third peak, 2D, is an overtone of the D band. The strong view of the D and G peaks in the Raman spectra for the samples with 5, 10 and 20 vol % MWCNTs enables calculation of their intensity ratio. This ratio indicates the level of structure disorder in the MWCNTs versus the structure of graphite [38]. In our case, the intensity ratio is about 0.8, which is a typical number for multi-wall carbon nanotubes after their attritor milling with zirconia powder [37].

3.5. Thermal conductivity

Fig. 7a presents the thermal diffusivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composites at different temperatures. The MWCNTs amount only weakly influences the thermal diffusivity, particularly at elevated temperatures. Fig. 7b reveals the dependence of the specific heat capacity of the composites on the temperature. The difference between the specific capacity of the investigated composites is not large because of the low weight content of MWCNTs (Table 1). Fig. 7c shows the thermal conductivity of the composites as a function of temperature. The thermal conductivity of the composites with 3, 5 and 10 vol % MWCNTs is nearly the same. The thermal conductivity of the m-ZrO₂-20MWCNTs composite is remarkably lower than the conductivity of the other composites. The observed decrease in thermal conductivity with a rise in temperature is typical for monoclinic zirconia [39]. Fig. 7d presents the thermal conductivity of pore-free composites calculated by Formula (2). The dependence of the thermal conductivity on the temperature and MWCNTs content for dense composites is qualitatively similar to the corresponding data for porous composites (Fig. 7c) and is in good agreement with the results by Melk et al. [22]. It is worth noting that Melk et al. used the colloidal mixing route enabling a reduced agglomeration of CNTs [22,40]. Thus, the good coincidence of our results and

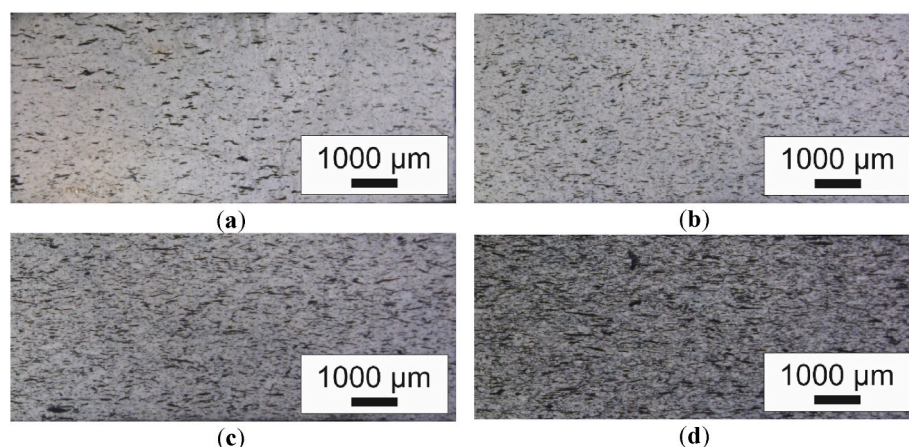


Fig. 3. Microstructure of sintered m-ZrO₂-MWCNTs composites with: (a)–(d) 3, 5, 10 and 20 vol % MWCNTs.

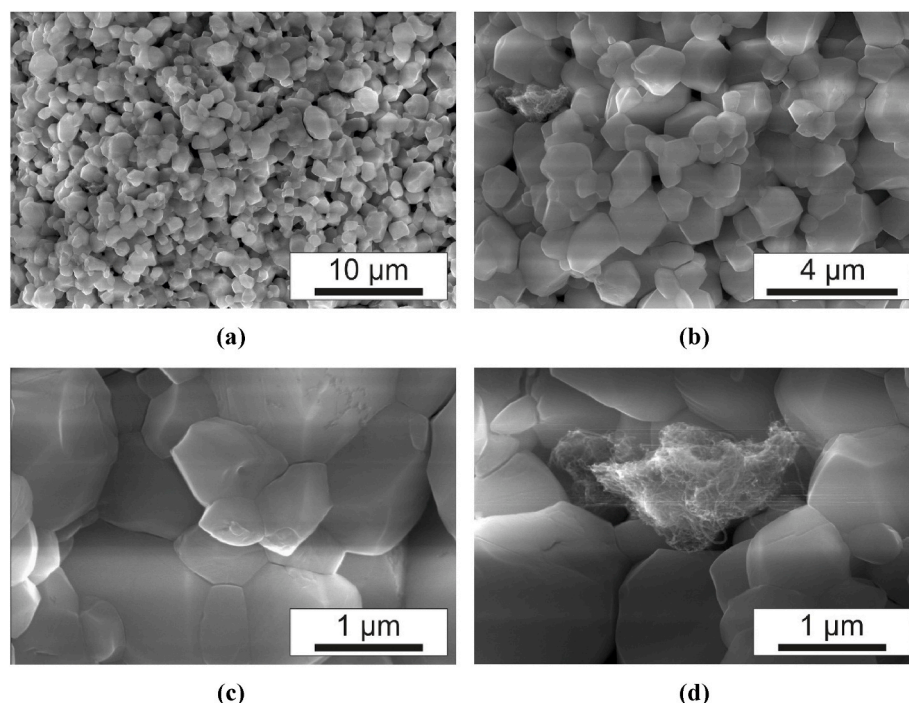


Fig. 4. Microstructure of sintered m-ZrO₂-20CNT composite at high magnification: (a)–(c) overview; (d) microstructure with agglomerate of MWCNTs.

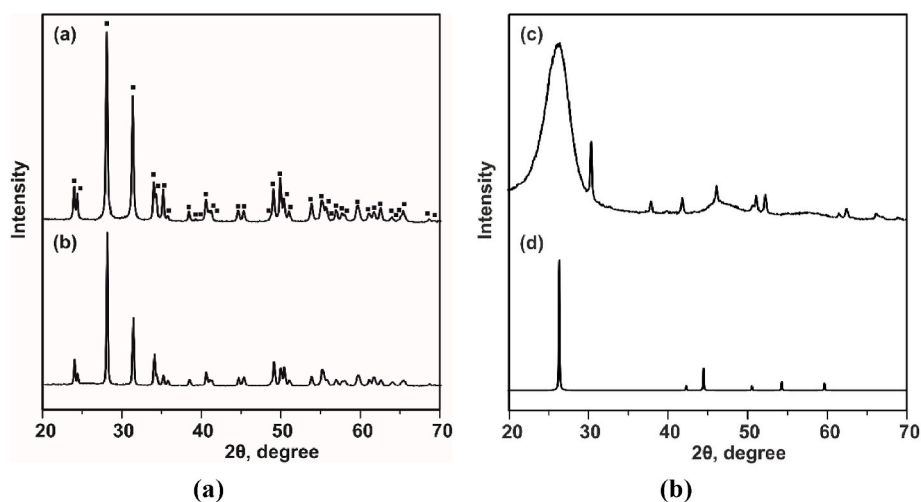


Fig. 5. XRD patterns for (a) sintered m-ZrO₂-20CNT composite, (b) m-ZrO₂ powder, (c) MWCNTs, and (d) graphite (ICDD code 04-014-0362). Markers in (a) correspond to monoclinic zirconia.

those of Melk et al. confirms the weak influence of agglomeration on the thermal conductivity of composites with CNTs filler, as also reported Burger et al. [41].

3.6. Electrical conductivity

Fig. 8 displays the influence of the MWCNTs volumetric content on the electrical conductivity of m-ZrO₂-MWCNTs composites at room temperature. The electrical conductivity grows nearly exponentially with the increase in the volumetric fraction of MWCNTs. This behavior is typical for ZrO₂-CNTs composites within a certain range of CNTs content. Nonetheless, the electrical conductivity of our samples was significantly lower than that reported in the literature for similar composites [21,22,27,28]. This is a result of the high porosity in the sintered samples and the agglomeration of MWCNTs (Sections 3.1 and 3.2). In

particular, the agglomeration of MWCNTs leads to a reduction in the numbers of electron-conducting tunnels and to a decline in electrical conductivity [42]. In general, the effect of nanotubes on the electrical conductivity of m-ZrO₂-MWCNTs composites is fundamentally different from their influence on the thermal conductivity. The next section discusses the reasons for this difference in detail.

4. Discussion

4.1. Some features of m-ZrO₂-MWCNTs composites

Before starting the discussion on the thermal and electrical conductivity of the fabricated composites, a closer look at their peculiarities seems to be reasonable. Both the thermal and electrical conductivities of the m-ZrO₂-MWCNTs composites depend on the thermal and electrical

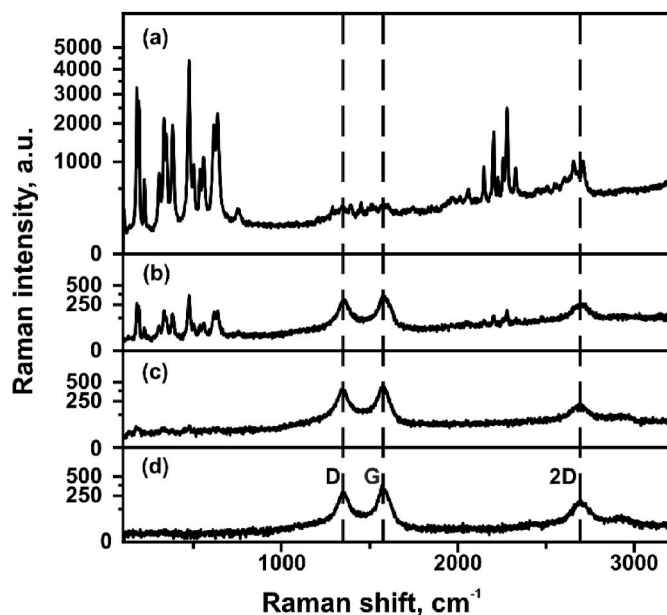


Fig. 6. Raman spectra of sintered composites: (a) m-ZrO₂-3MWCNT; (b) m-ZrO₂-5MWCNT; (c) m-ZrO₂-10MWCNT; (d) m-ZrO₂-20MWCNT.

properties of the m-ZrO₂ matrix, MWCNTs, and the interfaces between them, the geometry of the nanotubes and their content, as well as on some other factors [43,44]. Geometrically, a CNTs is a fiber with a nanosized diameter and a length of several micrometers. During pressing, the CNTs tend to line up perpendicular to the applied load along the boundaries of the m-ZrO₂ grains [45]. Due to the small size of the

MWCNTs, they apparently maintain their initial diameter during the synthesis of the composite. As a result, MWCNTs form a network percolating the m-ZrO₂ matrix.

4.2. Thermal conductivity of m-ZrO₂-MWCNTs composites

The minor influence of carbon nanotubes on thermal conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composites with 3, 5 and 10 vol % MWCNTs assumes a similar level of thermal conductivity for the m-ZrO₂ matrix and MWCNTs filler. Moreover, the decrease in thermal conductivity with the addition of 20 vol % MWCNTs indicates the lower thermal conductivity of the MWCNTs comparing to m-ZrO₂. As noticed above, individual

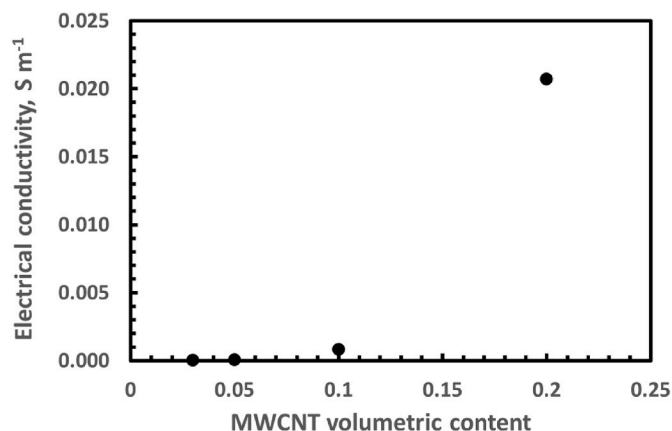
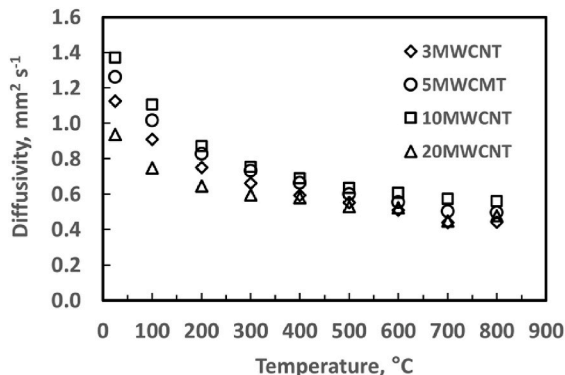
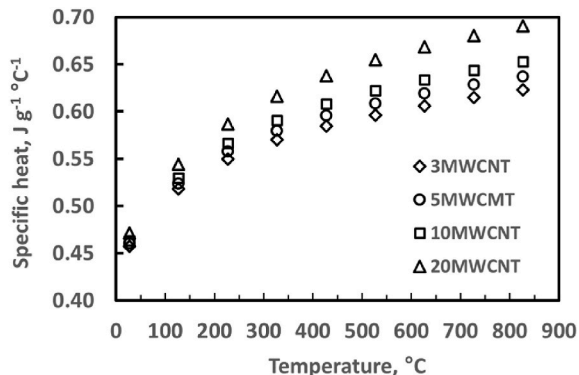


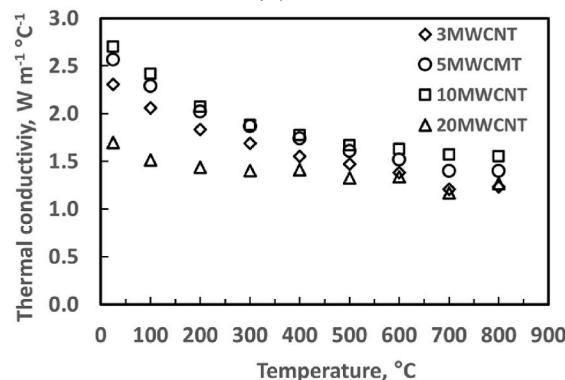
Fig. 8. Influence of MWCNTs volumetric content on electrical conductivity of m-ZrO₂-MWCNTs composites at room temperature.



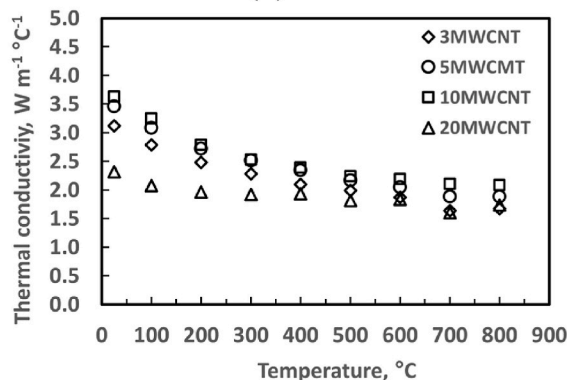
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7. Thermal properties of m-ZrO₂-MWCNTs composites vs. temperature: (a) specific heat capacity, (b) thermal diffusivity, (c) thermal conductivity of porous samples, (d) thermal conductivity of dense samples.

carbon nanotubes have extremely high thermal conductivity. However, the thermal conductivity of nanotubes spark plasma sintered to a bulk material is radically lower. For instance, Zhang et al. recorded a thermal conductivity of 2.8–4.2 W/m·K (depending on the sintering temperature) for CNTs bulk samples and Qin et al. reported a thermal conductivity of 2.15 W/m·K for MWCNTs spark plasma sintered at 1700 °C [46, 47]. Both these values are less than the thermal conductivity of dense m-ZrO₂, which is around 4 W/m·K (Fig. 7d). Melk et al. also noticed a certain fall in the thermal conductivity of the TZ-3Y-MWCNTs composite with an increase in the content of nanotubes [22]. The main reason for this occurrence is the large thermal resistance of both the MWCNTs/MWCNTs and ZrO₂/MWCNTs interfaces arising due to two factors. The first factor is the scattering of heat carriers (phonons) on these interfaces [41]. The second factor is the partial reduction of ZrO₂ by carbon in the vicinity of the ZrO₂/MWCNTs interface according to Reaction (4). The partial reduction of ZrO₂ leads to the appearance of oxygen vacancies in the zirconia lattice [48].



The vacancies and other structural irregularities additionally increase the thermal resistance of the interface. As a result, with a growing content of MWCNTs the thermal conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composite tends to decrease. The reduction of m-ZrO₂ is well-visible after FAST/SPS in a carbon-rich environment as blackening of the sintered surface.

4.3. Electrical conductivity of m-ZrO₂-MWCNTs composites

In contrast to the thermal conductivity, the electrical conductivity of MWCNTs far exceeds the electrical conductivity of zirconia, which is about 10⁻¹⁴ S/m [18,21]. Therefore, the electrical conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composites exponentially grows with the increase in the MWCNTs content (Fig. 8). Dubson and Garland proposed the use of the power law (5) to describe the electrical conductivity in a conductor-insulator mixture with percolation [49].

$$\sigma = \sigma_c \cdot (1 - f_i/f_0)^t \quad (5)$$

Here σ and σ_c are the conductivity of the composite and conductive phase, f_i is the insulator fraction, f_0 is the insulator fraction at which the composite becomes nonconductive, and t is the conductivity exponent. The fraction of the conducting phase is $f_c = 1 - f_i$ and the percolation threshold is $p_c = 1 - f_0$. With the assumption that the percolation threshold in the m-ZrO₂-MWCNTs composite is zero, Formula (5) transforms to Equation (6).

$$\sigma = \sigma_c \cdot (f_{CNT})^t \quad (6)$$

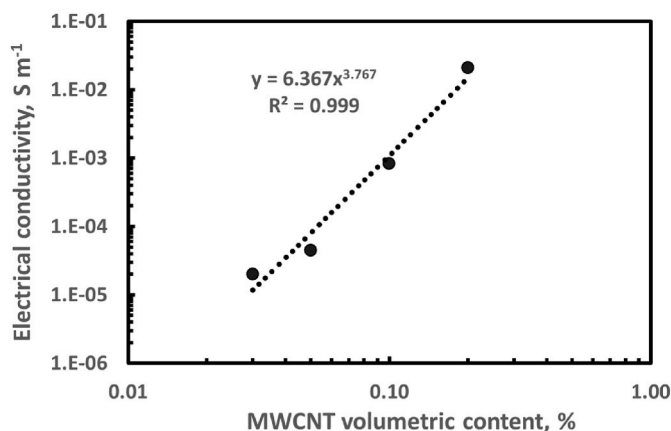


Fig. 9. Electrical conductivity of m-ZrO₂-MWCNTs composites vs. MWCNTs content in logarithmic coordinates.

Here f_{CNT} is the volumetric fraction of the MWCNTs. The regression analysis of the experimental data for electrical conductivity in Fig. 9 results in Formula (7).

$$\sigma = 6.367 \cdot f_{CNT}^{3.767} [S \cdot m^{-1}] \quad (7)$$

Thus, the estimated electrical conductivity of the used MWCNTs is about 6.4 S/m. This value is slightly below the values reported for the electrical conductivity of individual MWCNTs (Section 1.2). The relatively large exponent value of $t = 3.77$ reveals the strong influence of the MWCNTs addition on the electrical conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composite.

4.4. Final notes and applicability of results to other composites

Thus, as we stated above, the different influence of MWCNTs on the thermal and electrical conductivity of m-ZrO₂-MWCNTs composites originates from the various relations between the conductivity of the matrix (m-ZrO₂) and the filler (MWCNTs). MWCNTs have an approximately 10¹⁷ times larger electrical conductivity than m-ZrO₂ (see Sections 1.2 and 4.3). Therefore, the electrical conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composites depends only on the amount of MWCNTs. The electrical resistance of the m-ZrO₂/MWCNTs interfaces does not affect the electrical conductivity of the composite at all. The electrical resistance of the MWCNTs/MWCNTs interfaces (junctions) influences the resistance of the electronic tunnels formed by the MWCNTs. Nevertheless, their resistance is negligible comparing with the resistance of the ZrO₂ matrix. If the MWCNTs form a network percolating the ZrO₂ matrix, the electrical conductivity of the composite grows exponentially as discussed in Sections 1.3 and 4.3.

In contrast to the electrical charge transfer, both the matrix and filler of the m-ZrO₂-MWCNTs composites participate in heat transfer. Hence, the thermal resistance of the MWCNTs/MWCNTs and ZrO₂/MWCNTs interfaces is of crucial importance. It can be assumed that the interfacial thermal MWCNTs resistance in the m-ZrO₂/MWCNTs interfaces is nearly the same as that of the MWCNTs/MWCNTs interface in a bulk MWCNTs-based material synthesized by SPS. Then the ratio between the thermal conductivity of the ZrO₂ matrix and MWCNTs filler is around 1–2 (see Sections 3.5 and 4.2). In other words, the role of the zirconia matrix in heat transfer is the same as the role of the MWCNTs filler or even greater. These considerations explain the moderate or even negative influence of MWCNTs on thermal conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composites observed in our experiments and described by Melk et al. [22].

It is interesting to extend this concept to other types of CNTs-containing composites. The metallic matrix in an MMC composite usually has much greater electrical and thermal conductivity than hot-pressed CNTs. Therefore, the addition of CNTs should decrease both the thermal and electrical conductivities of these composites. On the other hand, the polymer matrix in PMCs usually is electrically nonconductive and has a thermal conductivity even lower than that of hot-pressed CNTs. For instance, Burger et al. reported a thermal conductivity of 0.24 W/m·K for epoxy resin [41]. Thus, similar to CMCs, the addition of CNTs should lead to percolation and a rise in the electrical conductivity in PMCs. At the same time, a moderate increase in the thermal conductivity of PMCs with an addition of CNTs is possible. These considerations are in line with the data about the electrical and thermal conductivity of PMCs presented in the book by Taherian and Kausar [50] and in the review by Berger et al. [41].

The influence of CNTs on the electrical conductivity of CMCs varies depending on the electrical conductivities of the ceramic matrix. An addition of CNTs augments the electrical conductivity of non-conductive ceramics like ZrO₂, Al₂O₃, MgO and others. However, the CNTs should decrease the electrical conductivity of conductive and semiconductive ceramics like ZrC, TiC, SiC, BC, TiN, TaN, and others because their conductivity usually is much larger than that of hot pressed CNTs. Here a

comprehensive review is highly desirable. In the case of thermal conductivity, the situation is more evident. The thermal conductivity of hot pressed CNTs is significantly lower than the thermal conductivity of ceramics. Therefore, any addition of CNTs should decrease the thermal conductivity of CMCs.

5. Conclusions

A series of composites with an m-ZrO₂ matrix and MWCNTs filler (3, 5, 10 and 20 vol %) was fabricated by means of the SPS technique at 1300 °C with the holding for 5 min. The final porosity of the samples was around 19%, regardless of the MWCNTs content. The content of MWCNTs filler had no considerable influence on the densification behavior of the composite.

The zirconia matrix retained the original monoclinic structure of the starting m-ZrO₂ powder, which was well-defined by XRD. The XRD cannot distinguish the MWCNTs because of their semi-amorphous nature; nonetheless, the signal of the MWCNTs was clearly visible by Raman spectroscopy. At the same time, m-ZrO₂ was not detectable by Raman spectroscopy at MWCNTs contents above 3 vol %.

The thermal conductivity of all the investigated composites decreased with growing temperature. This behavior is typical for monoclinic zirconia. The influence of the MWCNTs content on the thermal conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composites was moderate because of the similar thermal conductivity of m-ZrO₂ and the horizontally aligned set of nanotubes. The electrical conductivity exponentially grew with the increase in the MWCNTs content. This behavior is the result of the essential difference in the electrical conductivity of the m-ZrO₂ matrix (insulator) and the MWCNTs filler (quasi-metallic). The power law accurately describes the dependence of the electrical conductivity of the m-ZrO₂-MWCNTs composite on the fraction of MWCNTs with a multiplier of 6.4 S/m and an exponent of 3.77.

The proposed concept enables qualitative analysis of the CNTs influence on the thermal and electrical conductivity of many other types of composites.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgement

This work was supported by the European Commission through the Horizon 2020 program [grant number 814632].

The research is a part of the Implementation Doctorate program of the Ministry of Education and Science, Poland implemented in the years 2020–2024 (grant number DWD/4/23/2020).

The authors are grateful to Nanocyl SA for donating the carbon nanotubes used in the investigation.

References

- [1] A. Leriche, A.F. Cambier, H. Reveron, Zirconia ceramics, structure and properties, in: M. Pomeroy (Ed.), *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, Amsterdam, 2021, pp. 93–104, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00101-6>.
- [2] I. Birkby, R. Stevens, Application of zirconia ceramics, *Key Eng. Mater.* 122–124 (1996) 527–552, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.527>.
- [3] N.Q. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1995) 563–588, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x>.
- [4] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 20 (1999) 1–25, [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6).
- [5] I.W. Donald, P.W. McMillan, Ceramic-matrix composites, *J. Mater. Sci.* 11 (1976) 949–972, <https://doi.org/10.1007/BF00542312>.
- [6] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfik, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science* 339 (2013) 535–539, <https://doi.org/10.1126/science.1222453>.
- [7] S. Iijima, Helical nanotubes of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58, <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [8] N. Gupta, S.M. Gupta, S.K. Sharma, Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications, *Carbon Lett* 29 (2019) 419–447, <https://doi.org/10.1007/s42823-019-00068->.
- [9] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, K. Moloni, T.F. Kelly, R.S. Ruoff, Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load, *Science* 287 (2000) 637–640, [10.26/science.287.5453.637](https://doi.org/10.26/science.287.5453.637).
- [10] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, T. Thio, Electrical conductivity of individual carbon nanotubes, *Nature* 382 (1996) 54–56, <https://doi.org/10.1038/382054a0>.
- [11] Q. Cao, Q. Yu, D.W. Connell, G. Yu, Titania/carbon nanotube composite (TiO₂/CNT) and its application for removal of organic pollutants, *Clean Technol. Environ. Policy* 15 (2013) 871–880, <https://doi.org/10.1007/s10098-013-0581-y>.
- [12] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature, *Nano Lett.* 6 (2006) 96–100, <https://doi.org/10.1021/nl052145f>.
- [13] X. Zhang, W. Lu, G. Zhou, Q. Li, Understanding the mechanical and conductive properties of carbon nanotube fibers for smart electronics, *Adv. Mater.* 32 (2020), 1902028, <https://doi.org/10.1002/adma.201902028>.
- [14] Z. Ma, Z. Guo, H. Zhang, T. Chang, Extremely high thermal conductivity anisotropy of double-walled carbon nanotubes, *AIP Adv.* 7 (2017), 065104, <https://doi.org/10.1063/1.4985269>.
- [15] J. Chen, L. Wang, X. Gui, Z. Lin, X. Ke, F. Hao, Y. Li, Y. Jiang, Y. Wu, X. Shi, L. Chen, Strong anisotropy in thermoelectric properties of CNT/PANI composites, *Carbon* 114 (2017) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.11.074>.
- [16] G. Lubineau, A. Rahaman, A review of strategies for improving the degradation properties of laminated continuous fiber/epoxy composites with carbon-based nanoreinforcements, *Carbon* 50 (2012) 2377–2395, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.01.059>.
- [17] W.A. Curtin, B.W. Sheldon, CNT-reinforced ceramics and metals, *Mater. Today* 7 (2004) 44–49, [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00508-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00508-5).
- [18] A. Duszová, J. Dusz, K. Tomášek, G. Blugan, J. Kuebler, Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1023–1027, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.011>.
- [19] A.A. Leonov, E.V. Abdulmenova, M.P. Kalashnikov, Structure, phase composition, and mechanical properties of composites based on ZrO₂ and multi-walled carbon nanotubes, *Inorg. Mater. Appl. Res.* 12 (2021) 482–490, <https://doi.org/10.1134/S2075113321020313>.
- [20] M. Mazaheri, D. Mari, R. Schaller, G. Bonnefont, G. Fantozzi, Processing of yttria stabilized zirconia reinforced with multi-walled carbon nanotubes with attractive mechanical properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2691–2698, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.009>.
- [21] A. Kasperski, A. Weibel, D. Alkattan, C. Estournès, C. Laurent, A. Peigney, Double-walled carbon nanotube/zirconia composites: preparation by spark plasma sintering, electrical conductivity and mechanical properties, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13731–13738, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.034>.
- [22] L. Melk, M.L. Antti, M. Anglada, Material removal mechanisms by EDM of zirconia reinforced MWCNT nanocomposites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5792–5801, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.120>.
- [23] S.L. Shi, J. Liang, Effect of multiwall carbon nanotubes on electrical and dielectric properties of yttria-stabilized zirconia ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3533–3535, <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01232.x>.
- [24] J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara, Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites, *Ceram. Int.* 31 (2005) 1131–1134, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.11.010>.
- [25] J.P. Zhou, Q.M. Gong, K.J. Yuan, J.J. Wu, Y.F. Chen, C.S. Li, J. Liang, The effects of multiwalled carbon nanotubes on the hot-pressed 3 mol. % yttria stabilized zirconia ceramics, *Mater. Sci. Eng., A* 520 (2009) 153–157, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.05.014>.
- [26] J.-H. Shin, S.-H. Hong, Microstructure and mechanical properties of single wall carbon nanotube reinforced yttria stabilized zirconia ceramics, *Mater. Sci. Eng., A* 556 (2012) 382–387, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.001>.
- [27] S.L. Shi, J. Liang, Electronic transport properties of multiwall carbon nanotubes/yttria-stabilized zirconia composites, *J. Appl. Phys.* 101 (2007), 023708, <https://doi.org/10.1063/1.2430700>.
- [28] T. Ukai, T. Sekino, A. Hirvonen, N. Tanaka, T. Kusunose, T. Nakayama, K. Niihara, Preparation and electrical properties of carbon nanotubes dispersed zirconia nanocomposites, *Key Eng. Mater.* 317–318 (2006) 661–664, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.317-318.661>.
- [29] M. Haghighi, R. Ansari, M.K. Hassanzadeh-Aghdam, M. Ninkasi, Analytical formulation for electrical conductivity and percolation threshold of epoxy multiscale nanocomposites reinforced with chopped carbon fibers and wavy carbon nanotubes considering tunneling resistivity, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 126 (2019), 105616, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105616>.
- [30] O. Hanzel, J. Sedláček, E. Hadzímová, P. Sajgálík, Thermal properties of alumina-MWCNTs composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1559–1567, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.032>.
- [31] A.M. Laptev, M. Bram, K. Vanmeensel, J. Gonzalez-Juliana, O. Guillon, Enhancing efficiency of field assisted sintering by advanced thermal insulation, *J. Mater. Process. Technol.* 262 (2018) 326–339, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.07.008>.
- [32] J.P. Coughlin, E.G. King, High-temperature heat contents of some zirconium-containing substances, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2262–2265, <https://doi.org/10.1021/ja01161a106>.

- [33] R.A. McDonald, Heat content and heat capacity of an extruded graphite from 341° to 1723°K, *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965) 243, <https://doi.org/10.1021/je60026a011>.
- [34] Z. Zivcová, E. Gregorová, W. Pabst, D.S. Smith, A. Michot, C. Poulter, Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 347–353, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.018>.
- [35] P. Barberis, T. Merle-Méjean, P. Quintard, On Raman spectroscopy of zirconium oxide films, *J. Nucl. Mater.* 246 (1997) 232–243, [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(97\)00038-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(97)00038-X).
- [36] X. Zhao, D. Vanderbilt, Phonons and lattice dielectric properties of zirconia, *Phys. Rev. B* 65 (2002), 075105, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.075105>.
- [37] S. Lamnini, Z. Fogarassy, Z.A. Horváth, S. Tóth, K. Balázs, C. Balázs, The role of the attrition milling on the grain size and distribution of the carbon nanotubes in YSZ powders, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 58 (2019) 26–133, <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.10.001>.
- [38] E.L. Biru, H. Iovu, Graphene nanocomposites studied by Raman spectroscopy, in: Do G.M. Nascimento (Ed.), *Raman Spectroscopy*, IntechOpen, London, 2018. Chapter 9.
- [39] S. Raghavan, H. Wang, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, M.J. Mayo, The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia, *Scr. Mater.* 39 (1998) 1119–1125, [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(98\)00290-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(98)00290-5).
- [40] B. Milsom, G. Viola, Z. Gao, F. Inam, T. Peijs, M.J. Reece, The effect of carbon nanotubes on the sintering behaviour of zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4149–4156, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.07.028>.
- [41] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzi, D. Ruch, Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory, *Prog. Polym. Sci.* 61 (2016) 1–28, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.05.001>.
- [42] M. Haghgoo, R. Ansari, M.K. Hassanzadeh-Aghdam, M. Nankali, A novel temperature-dependent percolation model for the electrical conductivity and piezoresistive sensitivity of carbon nanotube-filled nanocomposites, *Acta Mater.* 230 (2022), 117870, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117870>.
- [43] Y. Guo, K. Ruan, X. Shi, X. Yang, J. Gu, Factors affecting thermal conductivities of the polymers and polymer composites: a review, *Compos. Sci. Technol.* 193 (2020), 108134, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108134>.
- [44] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, Electrical resistivity of composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2187–2203, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb07576.x>.
- [45] F. Inam, H. Yan, D.D. Jayaseelan, T. Peijs, M.J. Reece, Electrically conductive alumina–carbon nanocomposites prepared by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 153–157, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.045>.
- [46] J. Hone, M. Whitney, A. Zettl, Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes, *Synth. Met.* 103 (1999) 2498–2499, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R2514>.
- [47] C. Qin, X. Shi, S.Q. Bai, L.D. Chen, L.J. Wang, Feverish temperature electrical and thermal properties of the bulk carbon nanotube prepared by SPS, *Mater. Sci. Eng., A* 420 (2006) 208–211, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.055>.
- [48] L.M. Bereger, W. Gruner, E. Langholf, S. Stolle, On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO₂ and ZrO₂, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 17 (1999) 235–243, [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(98\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(98)00077-8).
- [49] M.A. Dubson, J.C. Garland, Measurement of the conductivity exponent in two-dimensional percolating networks: square lattice versus random-void continuum, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 7621, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.7621>.
- [50] R. Taherian, A. Kausar, *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications*, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2019, <https://doi.org/10.1016/C2016-0-03699-9>.



Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites

Maria Wiśniewska^{a,b}, Alexander M. Laptev^a, Mateusz Marczewski^a, Wiktoria Krzyżaniak^a, Volf Leshchynsky^a, Luca Celotti^c, Mirosław Szybowicz^b, Dariusz Garbiec^{a,*}

^a Łukasiewicz Research Network – Poznań Institute of Technology, 6 Ewarysta Estkowskiego St., Poznań 61-755, Poland

^b Poznań University of Technology, Institute of Materials Research and Quantum Engineering, 3 Piotrowo St., Poznań 60-965, Poland

^c Azimut Space GmbH, 14 Carl Scheele Str., Berlin 12489, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

Spark plasma sintering
Ceramic-matrix composite
Finite element analysis
Thermal insulation
Homogeneous sintering

ABSTRACT

Research laboratories worldwide use the spark plasma sintering (SPS) technique for sintering metallic and ceramic matrix composites. Typically, the SPS sintered parts are low circular cylinders (discs). The upscaling and industrialization of SPS technology face two challenges: the limitation of shaping non-cylindrical parts and the inhomogeneous sintering of large-sized products. This paper addresses these challenges in sintering axisymmetric shells within an SPS setup with improved thermal insulation. The paper considers the sintering of a 75 mm shell as a case study. The shell material is a zirconia-carbon nanotube composite. Finite element analysis revealed that homogeneous sintering of such a shell requires careful thermal insulation of the entire setup. Investigation of phases, microstructure, density, microhardness, and fracture toughness in the sintered shell showed a homogeneous structure and uniform properties.

1. Introduction

Spark plasma sintering (SPS) is a pressure-assisted sintering technique used in manufacturing samples and parts from metallic, ceramic, and composite powders. The main feature of SPS is direct resistive (Joule) heating of electrically conductive tools and powders. This type of heating enables a significantly shorter processing time than traditional hot pressing [1,2]. The rapid SPS heating and brief dwelling impede unwanted material transformations and reactions. So, Phinney [3] and Seal [4] observed the prevention or drastic reduction in diamond graphitization after fast heating. The SPS practice widely uses this finding to produce diamond tools [5]. Guillon et al. [6] and Anselmi-Tamburini and Groza [7] formulated two main challenges arising during the upscaling and industrialization of the SPS technology: limited applicability to shaping parts with a geometry different from a low circular cylinder (discs) and inhomogeneous sintering of large-sized products. The literature describes some approaches to addressing these challenges. Hocquet et al. [8] used preliminary shaping of powder parts before subsequent quasi-isostatic pressing and sintering in an SPS device. Laptev et al. [9] applied thorough thermal insulation of SPS tooling to diminish the thermal gradients and homogenize the sintering of

large-sized discs. However, the thermal gradients reported in this work were still too high due to nonoptimized tooling proportions.

This paper shows that professionally designed SPS tooling with careful thermal insulation enables the sintering of large ceramic shells with uniform density and homogeneous microstructure. As a case study, the paper considers the SPS of a slightly convex shell with a diameter of 75 mm and a thickness of 10 mm. The material of the shell was a composite with the 3YSZ matrix filled with 10 vol% of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). The composite is abbreviated in the paper as 3YSZ-10MWCNT. The shell is a prototype of a large part used in thermal management. Earlier, Guillon et al. [6] briefly mentioned the possible sintering of slightly bent parts with the SPS technique. However, this concept did not find further development.

The crucial challenges in manufacturing the discussed composite shell are proper preparation of the powder mixture, homogeneous filling of the die cavity, and uniform temperature distribution during sintering. These challenges were addressed with ultrasonic dispersion of nanotubes, manipulation with the filled die, and thermal insulation of the SPS setup. The present paper focuses first on the influence of thermal insulation on the temperature field in the sintered part. The finite element modeling revealed that uniform heating and sintering of the discussed

* Corresponding author.

E-mail address: dariusz.garbiec@pit.lukasiewicz.gov.pl (D. Garbiec).

<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>

Received 3 February 2024; Received in revised form 1 April 2024; Accepted 26 April 2024

Available online 27 April 2024

0955-2219/© 2024 Elsevier Ltd. All rights reserved.

shell requires thermal insulation not only of the die wall but of the entire SPS setup. This includes the insulation of the top and bottom die faces and the application of the CFRC (carbon fiber-reinforced composite) spacers. The experimental study of density, microhardness, microstructure, and zirconia phases distribution along the diameter of the shell confirmed the sintering homogeneity. The special microstructural investigation showed the uniform distribution of carbon nanotubes in the 3YSZ matrix. The microhardness and fracture toughness of the sintered shell were in the range typical for the 3YSZ-10MWCNT composite. The thermal conductivity of the considered composite with a dominating tetragonal zirconia phase was lower than that of a zirconia-MWCNT composite with a solely monoclinic matrix [10]. The reason is the lower thermal conductivity of the tetragonal phase compared with the monoclinic one [11].

2. Materials and methods

2.1. Starting materials, mixing, and filling of the die

The starting material of the composite matrix was the 3YSZ powder (grade TZ-3Y-E, Tosoh) with a primary particle size of 40 nm and a specific surface area of 16 m² g⁻¹. The nano-sized 3YSZ particles were merged into the spherical agglomerates with a diameter of around 30–70 μm (Fig. 1a). The multi-walled carbon nanotubes (NC7000 series)

were delivered by Nanocyl, Belgium (Fig. 1b). The claimed surface specific area and density for this MWCNT grade are 250–300 m² g⁻¹ and 1.26 g cm⁻³.

The preparation of the 3YSZ-10MWCNT mixture requires data on the composite density and the weight of the components. The densities used to calculate these data were 6.05 g·cm⁻³ for 3YSZ (Tosoh) and 1.26 g·cm⁻³ for MWCNTs (Nanocyl). Table 1 presents the volumetric and weight content and the theoretical density of the 3YSZ-10MWCNT composite.

The preparation of the mixture started with ultrasonic dispersion of MWCNTs in isopropanol using a UP400S (Hielscher Ultrasonics) device. The dispersion duration was 30 min with an acoustic intensity of 105 W cm⁻². Then, the ball-milled 3YSZ powder was added, and the ultrasonic dispersion continued for another 30 min. The slurry was homogenized at 500 rpm for 15 min in a stirring device MS-H_S (DragonLab). The isopropanol evaporated during the following holding at 100°C for 24 h in a laboratory incubator CLN32STD (Pol-Eko-

Table 1
Content and theoretical density of 3YSZ-10MWCNT composite.

Composite ID	vol%		wt%		Density, g cm ⁻³
	3YSZ	MWCNT	3YSZ	MWCNT	
3YSZ-10MWCNT	90	10	97.74	2.26	5.57

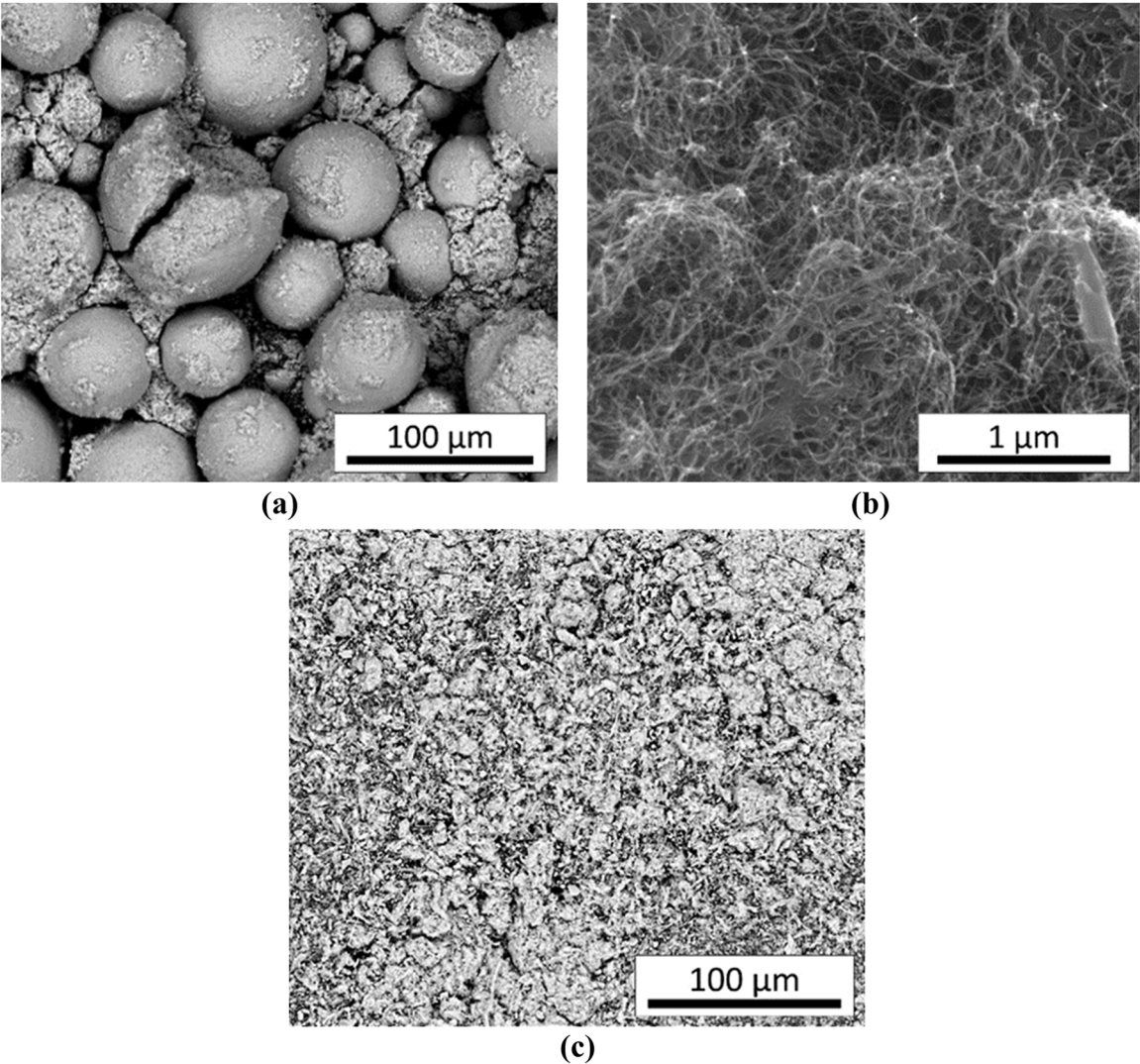


Fig. 1. (a) 3YSZ agglomerates, (b) multi-walled carbon nanotubes, and (c) 3YSZ-10MWCNT mixture.

Aparatura). The procedure ended with crushing the dry sponge in an agate mortar to the powder. Fig. 1c shows the obtained 3YSZ-10MWCNT mixture.

The present paper considered two sets of 3YSZ-10MWCNT samples. The first set included cylinders with a diameter of 20 mm and a height of around 4.5 mm after sintering. The second set consisted of axisymmetric shells with an external diameter of 75 mm and a thickness of 10 mm (Fig. 2). The filling of the 20 mm die was performed conventionally. The filling of the 75 mm tool was supplemented by tapping and rotating the die with the powder inside. This procedure ensured the homogeneous distribution of the 3YSZ-10MWCNT mixture in the die cavity and the identical compaction ratio across the entire cross-section of the green sample. In both cases, the mixture was compacted by cycling pressure to ensure a higher density of die filling [12].

2.2. Sintering

The 3YSZ-10MWCNT samples were sintered in an HP D 25/3 (FCT Systeme) furnace under a vacuum of about 0.05 mbar. Table 2 summarizes the dimensions of small and large setups. All parts in the small setup were manufactured from high-strength graphite (grade 2334, Mersen). In the large setup, the same graphite was used for manufacturing the die and punches. The spacers were manufactured from CFRC composite (grade A015, Mersen). Fig. 3 shows the sketch of the SPS setup for sintering the 75 mm shell. The die in this setup was thermally insulated with 10 mm thick graphitic felt (Mersen). The low thermal conductivity of CFRC spacers reduced thermal gradients in the sintered part and the energy consumption. A pyrometer measured the sintering temperature on the bottom of the blind hole in the upper punch. The distance between the hole bottom and the sample top was 5 mm.

The SPS cycles of small and large samples were identical (Table 3). The difference was only in the compaction pressure after loading samples with diameters 20 mm and 75 mm by an initial load of 5 kN. Holding at 800°C ensured the temperature homogenization and the evaporation of moisture and organics. The sintering cycle ensured almost full densification of the samples before the start of the second dwell at 1350°C.

2.3. Characterization

2.3.1. Samples

Characterization of the sintered composite addressed three tasks. The first task was the evaluation of the uniformity of nanotube distribution. The task was fulfilled by microstructural analysis of small

Table 2
Dimensions of tooling used for sintering of 3YSZ-10MWCNT samples.

Cylinder	Die (graphite)	Punch (graphite)	Spacer (graphite)
Diameter, mm	20/60	20	30/80 (cone)
Height, mm	60	35	40
Shell:	Die (graphite)	Punch (graphite)	Spacer (CFRC)
Diameter, mm	75/115	75	80
Height, mm	50	35	40

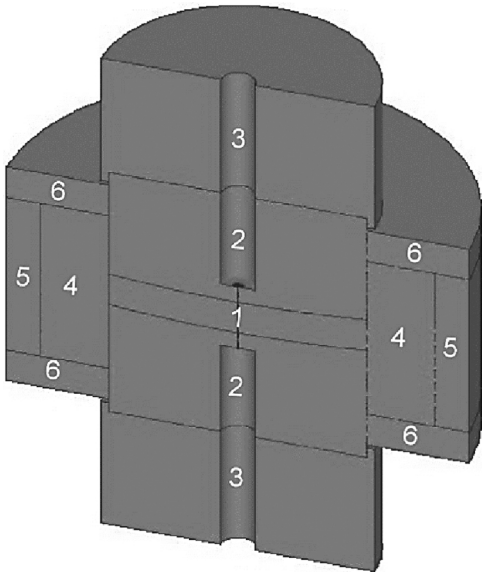


Fig. 3. SPS tooling for sintering shells: 1 – sintered shell; 2 – punches; 3 – spacers; 4 – die; 5 – thermal insulation of die wall; 6 – thermal insulation of die faces.

samples (20 mm diameter). The second task was the determination of the thermal diffusivity for the investigated composite. This study was performed using small samples. The third task assumed the validation of sintering homogeneity for the 3YSZ-10MWCNT shell. For that, the eight samples were cut out along the diameter of the shell (Fig. 4). The characterization of these samples included the study of density, microhardness, fracture toughness, phase composition, and microstructure.

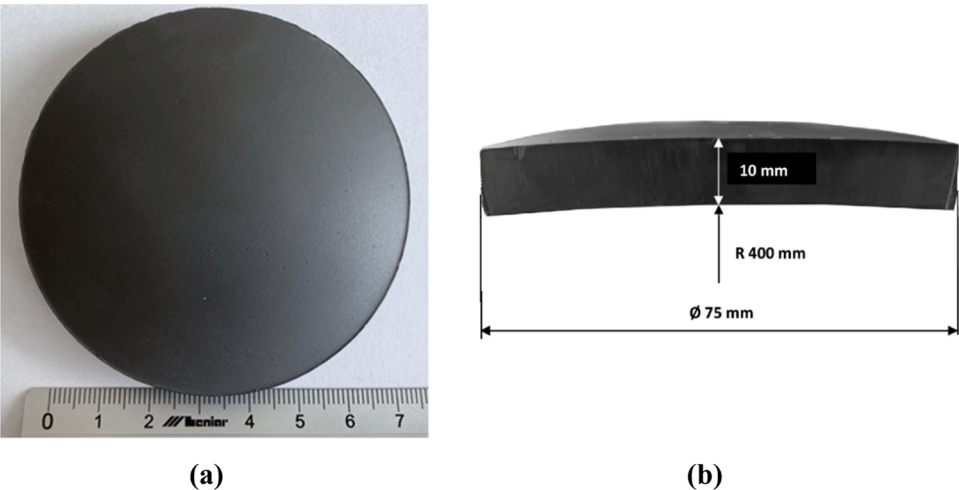


Fig. 2. Photograph of (a) sintered 3YSZ-10MWCNT shell and (b) its cross-section.

Table 3

SPS cycle used for sintering of 3YSZ-10MWCNT samples.

Segment No.	Type	End temperature, °C	Heating rate, °C/min	Duration, min	Pressure, MPa
1	Heating	300	~50	6	1 or 16 ^a
2	Heating	800	50	10	1 or 16
3	Dwell	800	0	5	1 or 16
4	Heating	1300	50	10	60
5	Heating	1350	25	2	60
6	Dwell	1350	0	20	60
7	Cooling	-	-	5	1 or 16
8	Cooling	-	-	75	1 or 16

^a The larger pressure corresponds to the 20 mm samples, and the smaller to the 75 mm samples.

**Fig. 4.** Eight samples cut from a 3YSZ-10MWCNT composite shell.

2.3.2. Density, hardness, and fracture toughness

The density of cylindrical samples and eight segments of the shell was measured by the Archimedes method (ISO 18754:2020). The relative densities and porosity were calculated with the theoretical density of the 3YSZ-10MWCNT composite in Table 1. Each density experiment was repeated three times, and the average value was taken. The Vickers hardness was measured in an FM-700 (Future-Tech) tester following the ISO 14705:2016 standard. The applied load was 2.942 N with a holding time of 13 s. The average value was determined after five measurements. The same hardness tester was used for the evaluation of the fracture toughness. A load of 19.61 N resulted in microcracks propagating from the indentation edges. The fracture toughness (K_{IC}) was calculated with Eq. (1) by Sheikh et al. [13]

$$K_{IC} = A \cdot \sqrt{HV_2} \cdot \left(\frac{P}{\sum L} \right). \quad (1)$$

Here, $A = 0.0028$ is the dimensionless constant, HV_2 is the microhardness (MPa), P is the applied load (N), and $\sum L$ is the sum of microcrack lengths (mm). Each hardness experiment was repeated five times. Then, the average value of fracture toughness was calculated.

2.3.3. Phases and microstructure

The microstructure and elemental distribution in 20 mm samples were studied using a Quanta 250 (FEI) scanning electron microscope (SEM) with an EDX detector. The microstructural analysis of four samples (from #1 to #4 in Fig. 3) was performed in an Ultra 55 (Zeiss) SEM device. These samples were thermally etched at 1200°C for 20 min in air to reveal better the grain boundaries. The grain size distribution was measured with the ImageJ software. The phase composition was studied using an Aeris RE (Malvern Panalytical) X-ray diffractometer

with CuK α radiation. The XRD signal was recorded in the 2 θ range from 20° to 90°. The XRD patterns were analyzed using the ICDD database (International Center for Diffraction Data). The MWCNTs characterization was performed using Raman spectroscopy in a confocal inVia microscope (Renishaw). The laser excitation wavelength was 488 nm.

2.3.4. Thermal conductivity

The aim of the thermal conductivity study was the characterization of the 3YSZ-10MWCNT composite and the finding of input data for FEM modeling. Eq. (2) reveals the basic formula for the experimental study of thermal conductivity.

$$\lambda = \alpha \cdot D \cdot C_p \quad (2)$$

Here, λ is the thermal conductivity, α is the thermal diffusivity, D is the density, and C_p is the specific heat capacity. The thermal diffusivity was measured with a 20 mm sample machined and ground to 12.662 mm in diameter and 4.068 mm in height. The experiment was performed in the temperature range from 25°C to 800°C using the laser flash method [14] in an LFA 427 device (Netzsch). The density of the sample was 5.39 g cm⁻³ (the relative density of 96.8%). Estimation of the specific heat capacity for the 3YSZ-10MWCNT composite included two steps. First, the specific heat capacity of 3YSZ was calculated with the Neumann-Kopp rule [15]

$$C_p^{3YSZ} = (1-x) \cdot C_p^{ZrO_2} + x \cdot C_p^{Y_2O_3} \quad (3)$$

Here, C_p^{3YSZ} , $C_p^{ZrO_2}$, and $C_p^{Y_2O_3}$ are the specific heat capacity of 3YSZ, ZrO₂ [16] and Y₂O₃ [17], x is the weight content of yttria in the 3YSZ powder. The yttria content was taken as $x = 0.052$ following the data of 3YSZ powder manufacturer (Tosoh). Then, the specific heat capacity of 3YSZ-10MWCNT was evaluated by the mixture rule.

$$C_p^{3YSZ-10MWCNT} = (1-y) \cdot C_p^{3YSZ} + y \cdot C_p^{Gr} \quad (4)$$

Here, $C_p^{3YSZ-10MWCNT}$ and C_p^{Gr} are the specific heat capacity of 3YSZ-10MWCNT composite and that of graphite [18], $y = 0.0226$ is the weight content of MWCNTs (Table 1). Appendix A provides a detailed calculation of the 3YSZ-10MWCNT specific heat capacity. When calculating the 3YSZ-10MWC density at elevated temperatures, a thermal expansion coefficient (TEC) of 10.8·10⁻⁶ °C⁻¹ for undoped 3YSZ was used [19]. The literature does not provide the TEC for the discussed composite. However, Guo et al. [20] did not find a considerable impact of moderate MWCNT content on the TEC of the Al₂O₃-MWCNT composites. In general, the influence of thermal expansion on density is small and can be neglected during thermal conductivity calculation.

2.4. Procedure of FEM modeling

The modeling of an SPS process usually considers the thermal, electrical, and mechanical fields. The present paper studies the temperature at the final stage of sintering. In such a case, due to the completed densification of samples, the modeling reduces to a thermal-electrical problem. The background for thermal-electrical modeling is Faraday's and Ohm's laws (electrical part), Fourier's law, Stefan-Boltzmann's law, and Newton's law of cooling (thermal part). Joule's law of heat generation, couples the electrical and the thermal parts of the SPS model. Thermal-electrical modeling requires the properties of all materials in the SPS setup. In this study, we used the properties of graphite provided by the supplier (Mersen), the properties of CFRC from the paper by Laptev et al. [21], and the properties of graphitic felt reported by the supplier (Mersen). The specific heat and the thermal conductivity of the 3YSZ-10MWCNT composite were calculated following the procedure in Section 2.1. Our earlier paper noticed a minor influence of MWCNT in a quantity of 10 vol% on the thermal conductivity of m-ZrO₂-based composites [10]. Based on this finding, the thermal conductivity for undoped 3YSZ was used above 800°C [22].

An addition of MWCNTs increased the electrical conductivity of ZrO₂-MWCNT composites. A particular concentration of nanotubes leads to the percolation of the ceramic matrix [10]. However, the resulting electrical conductivity of the 3YSZ-10MWCNT composite is still well below that of 2334 graphite (10^3 S m^{-1} vs $\sim 10^5 \text{ S m}^{-1}$ at RT [10]). Thus, only a marginal part of the total current flows through the 3YSZ-10MWCNT sample. Therefore, the 3YSZ-10MWCNT samples were considered electrically non-conductive. The FEM model included the electric resistivity of horizontal contacts in the setup by Wei et al. [23] and the data for the electrical resistivity of vertical contacts and the thermal conductivity of both contacts by Vanmeensel et al. [24]. The modeling used the ANSYS Mechanical APDL software (ANSYS). The boundary conditions included a heat transfer coefficient of $1512 \text{ W (m}^2 \text{ }^\circ\text{C)}^{-1}$ determined for a similar SPS device [9]. A virtual PID controller incorporated in the APDL code adjusted the temperature cycle. The paper by Laptev et al. [21] describes the simulation procedure in detail.

3. Results

3.1. Temperature distribution by FEM modeling

The main goal of the paper is to show that advanced thermal insulation is the prerequisite for homogeneous spark plasma sintering of large-sized parts. A reasonable approach is modeling temperature distribution in SPS setups with varying insulation levels. The modeling considered three setups for sintering of 75 mm shell. Fig. 3 shows the basic configuration of the setup, and Table 2 presents the sizes of its components. The first modeled setup (Setup A) corresponds to the widespread practice of thermal insulation by wrapping the die wall with graphitic felt. The material of all setup elements, including spacers, is graphite. The second setup (Setup B) uses the CFRC spacers instead of graphite spacers. The thermal conductivity of CFRC is much lower than that of graphite. Therefore, the CFRC spacers reduce the heat flow from the setup toward the water-cooled electrodes. The third setup (Setup C) uses additionally thermal insulation of die faces with graphitic felt. In summary, the grade of thermal insulation grows from Setup A to Setup C (Table 4).

FEM modeling revealed the temperature distribution in the setups and the sintered samples. A reasonable measure of temperature homogeneity is the difference between the maximum and minimal temperature in the sintered samples. Table 5 compares the temperature uniformity in the samples at the end of all sintering segments in different setups. The presented data clearly show the considerable influence of thermal insulation on temperature homogeneity. Especially remarkable is the reduction of the temperature gradient after the replacement of graphite spacers by CFRC spacers. The thermal insulation of die faces additionally contributes to temperature uniformity.

Fig. 5 shows the modeled temperature in SPS setups at the end of 1350°C dwell in detail. An extensive heat transfer from punches to water-cooled electrodes results in overheating of the die and overcooling of the punches in Setup A (Fig. 5a). As a result, the maximum temperature difference in the sintered shell is around 137°C and the temperature on the spacer surfaces contacting water-cooled electrodes is about 640°C. Both these temperatures are crucial for the SPS process. The temperature inhomogeneity in the sintered sample leads to nonuniform densification and heterogeneous properties. The high spacer temperature results in overheating of electrodes and hampers the operation of SPS equipment. The sintering with such a setup was not possible in the

Table 4
Insulation of three setups studied by FEM modeling.

Insulation	Setup A	Setup B	Setup C
Die wall (felt)	Yes	Yes	Yes
Die faces (felt)	No	No	Yes
CFRC spacer	No	Yes	Yes

Table 5

Difference between the maximum and minimum temperature (°C) in 3YSZ-10MWCNT shell at the end of sintering segments.

Segment No.	Type	T _{end}	Setup A	Setup B	Setup C
2	Heating	800	134	26	32
3	Dwell	800	114	20	10
4	Heating	1300	159	42	36
5	Heating	1350	165	53	45
6	Dwell	1350	137	45	17

HP D 25 SPS device due to the current cut-off by the fuse. The replacement of graphite spacers by CFRC spacers in Setup B reduces the heat transfer towards electrodes (Fig. 5b). The temperature field in the sintered shell and the entire tooling becomes more homogeneous. However, the maximum temperature difference of 45°C is still too high. The reason for that is the overcooling of the die because of the heat emission from its top and bottom faces. The thermal insulation of die faces by graphitic felt in Setup C additionally homogenizes the temperature inside the tooling (Fig. 5c). As a result, the maximum temperature difference in the sintered shell reduces to 17°C. This temperature difference is acceptable for the sintering at 1350°C. The experimental data in the following sections confirmed the homogeneous sintering. In this setup, the modeled temperature of tooling surfaces contacting the electrodes was 257°C. This temperature is acceptable for the proper operation of SPS equipment.

3.2. Experimental results

3.2.1. Densification

Fig. 6 shows the sintering cycle and the punch displacement during SPS of the 3YSZ-10MWCNT shell. The displacement graph shows completed densification during the second dwell at 1350°C. Table 6 reveals the relative density distribution across the cross-section of the shell. The relative density of samples varied between 96.2% and 96.8%, with an average value of 96.6%. Thus, the sintered shell was dense with a homogeneous density distribution. The mean value of residual porosity was about 3.4%, and open porosity was around 2%.

3.2.2. Hardness and fracture toughness

Table 6 shows the distribution of hardness and fracture toughness along the diameter of the sintered shell. The Vickers hardness varied from 7.40 to 7.68 GPa with an average value of 7.57 GPa and a standard deviation of 0.34 GPa. The fracture toughness was between 3.90 and 5.62 MPa m^{1/2}, with an average value of 4.76 MPa m^{1/2} and a standard deviation of 1.34 MPa m^{1/2}. Appendix B presents the results of hardness and fracture toughness measurements in detail. The homogeneous distribution of Vickers hardness and fracture toughness is evidence of structural uniformity discussed in the next section.

3.2.3. Microstructure

Fig. 7 shows the microstructure of the sintered 3YSZ-10MWCNT composite (20 mm sample) and the EDS mapping for zirconia, carbon, and oxygen. The composite appears dense with several micropores. The map of carbon is uniform with the homogeneous distribution of MWCNTs. However, the individual 3YSZ and MWCNT agglomerates are still visible at larger magnification (Fig. 8). The grain size in the 3YSZ phase was identical across the cross-section of the shell (Fig. 9). The average grain size was 129 nm (Table 6).

3.2.4. Phases

Fig. 10 shows the XRD spectra of the 3YSZ powder, 3YSZ-10MWCNT mixture, and sintered 3YSZ-10MWCNT composite. The quantification of tetragonal and monoclinic zirconia phases was performed by Rietveld analysis [25], HighScore Plus (Malvern Panalytical) software with the ICDD PDF-4+ database. The 3YSZ powder consisted of a tetragonal

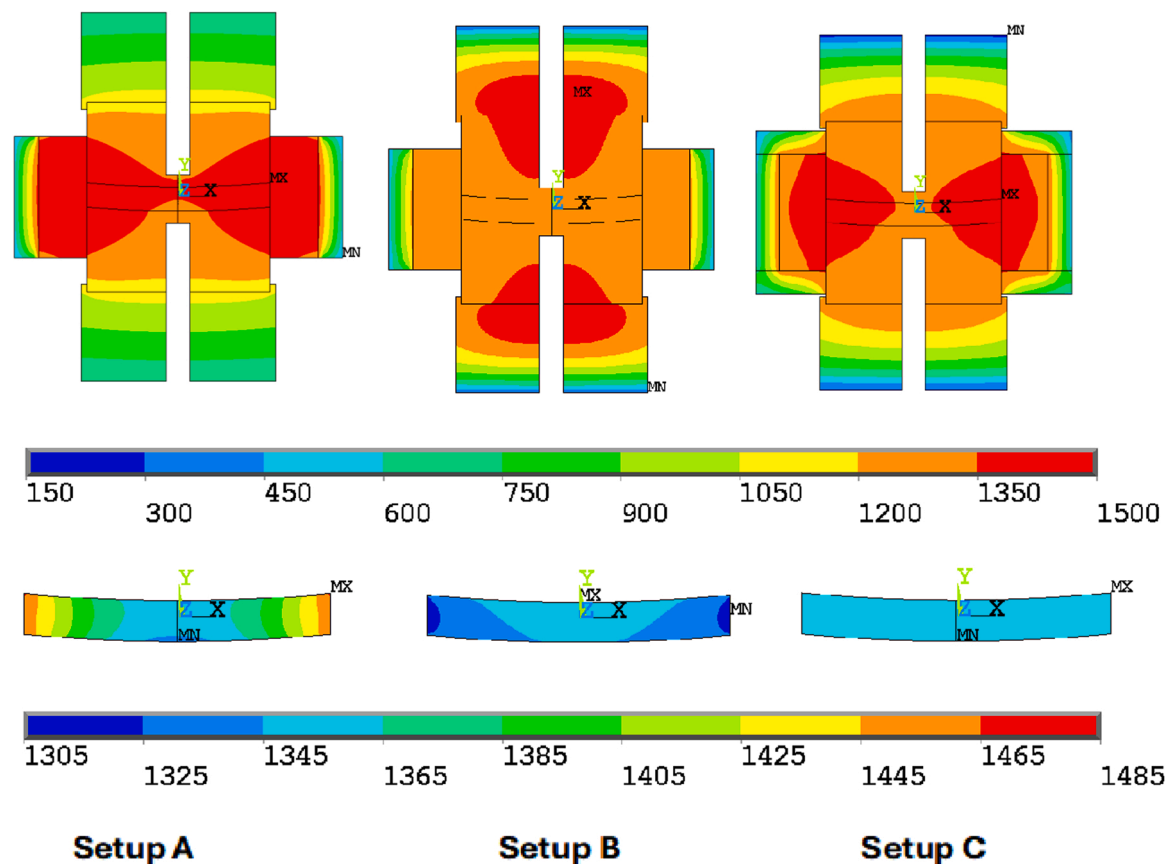


Fig. 5. Modeled temperature distribution in three SPS setups with different grades of thermal insulation: Setup A – insulation of die wall and graphite spacers; Setup B – insulation of die wall and CFRC spacers; Setup C – insulation of die wall and die faces, CFRC spacers.

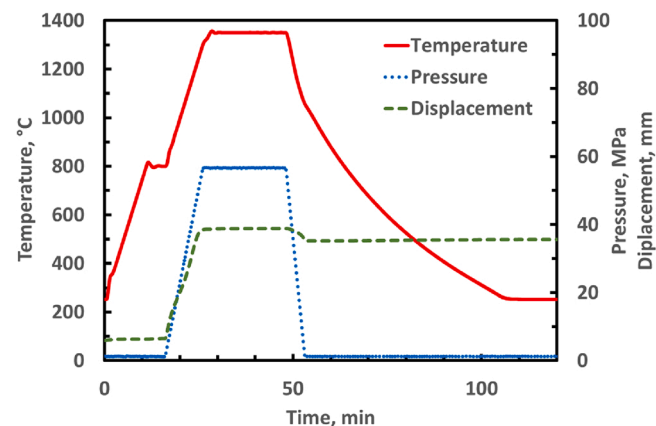


Fig. 6. SPS cycle and punch displacement during sintering of 3YSZ-10MWCNT shell.

phase (73 wt%) and a monoclinic phase (27 wt%). The mixing with MWCNTs did not change this ratio. The XRD patterns for eight samples, cut from the sintered 3YSZ-10MWCNT shell, showed an average amount of 89 wt% for the tetragonal phase, and 11 wt% for the monoclinic phase. The variation of the tetragonal phase in these samples was between 87.4 and 90.1 wt% with a standard deviation of 1.1 wt%. The quantity of the monoclinic phase changed between 9.9 wt% and 12.6 wt % with the same standard deviation (Table 6). Kasperski et al. [26] and Jang et al. [27] explain the decrease in monoclinic phase during sintering of 3YSZ powder by the m-ZrO₂ to t-ZrO₂ transformation at 1170 °C and stabilization of tetragonal phase. The XRD pattern for the 3YSZ-10MWCNT composite did not show carbon-related peaks due to the semi-amorphous structure of MWCNTs [10]. The uniform distribution of tetragonal and monoclinic phases is the next evidence of microstructural homogeneity of the sintered 3YSZ-10MWCNT shell.

3.2.5. Raman spectra

Fig. 11 shows Raman spectra for the starting 3YSZ powder, 3YSZ-10MWCNT powder, and sintered 3YSZ-10MWCNT sample with a diameter of 20 mm. The spectrum of the starting 3YSZ powder (Fig. 11a) has five intense peaks typical for tetragonal zirconia at a Raman shift of

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	Average
Rel. density, %	96.9	96.8	96.3	96.8	96.8	96.6	96.4	96.2	96.6
HV _{0.3} , GPa	7.57	7.57	7.64	7.62	7.57	7.68	7.40	7.47	7.57
K _{IC} , MPa m ^{1/2}	4.24	4.57	4.68	5.40	3.90	4.75	5.62	4.93	4.76
Grain size, nm	133	118	126	138	-	-	-	-	129
t-phase, %	89.30	87.40	88.40	89.60	86.70	90.10	89.40	89.20	88.76
m-phase, %	11.70	12.60	11.60	10.40	13.30	9.90	10.60	10.80	11.24

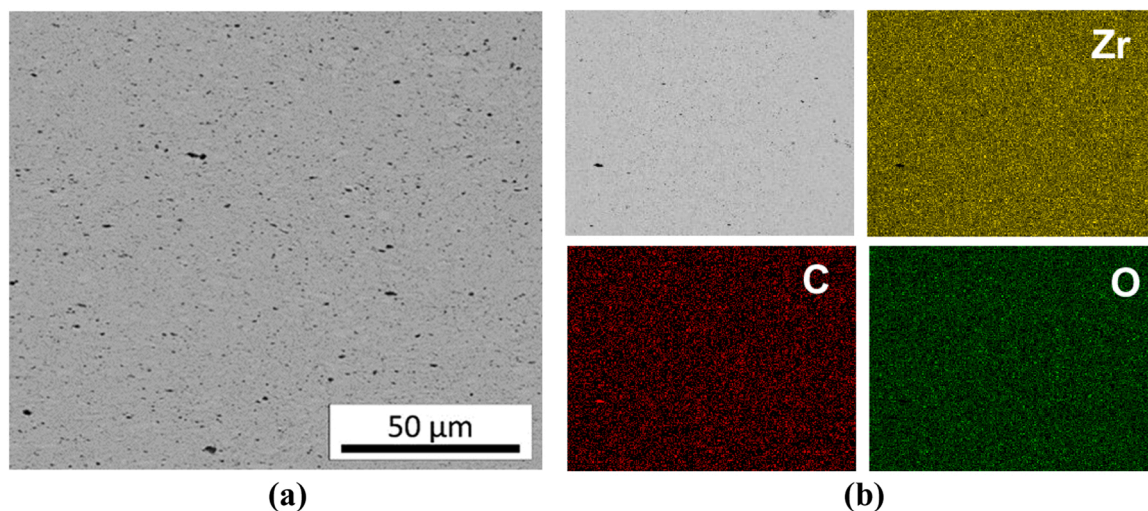


Fig. 7. (a) Microstructure of 3YSZ-10MWCNT composite after sintering of 20 mm sample, and (b) EDS mapping of zirconia, carbon, and oxygen.

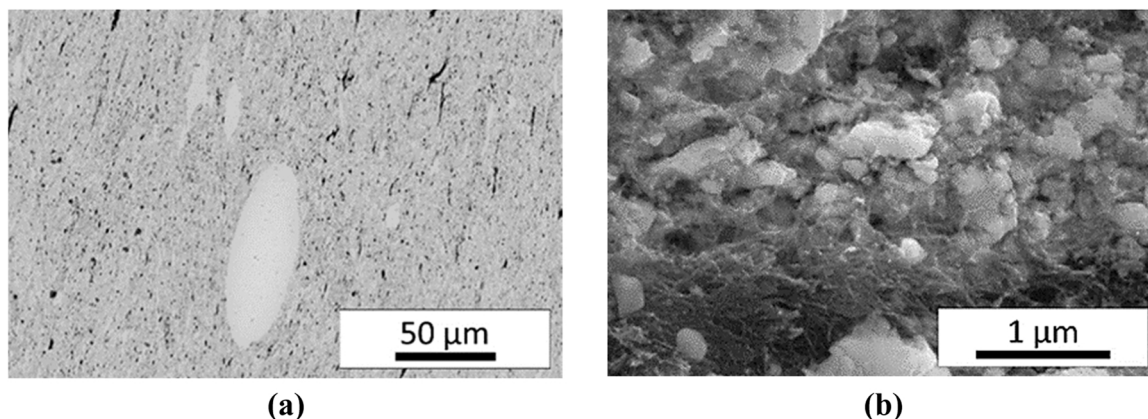


Fig. 8. (a) 3YSZ agglomerates (bright areas) and (b) MWCNT agglomerates in the sintered 20 mm sample with 3YSZ-10MWCNT composition.

144, 260, 328, 470, 637 cm^{-1} and seven other less intensive peaks at shift 176, 187, 342, 379, 533, 559, 619 cm^{-1} related to monoclinic zirconia [28]. The intensity of zirconia peaks in the spectrum of the 3YSZ-10MWCNT powder mixture (Fig. 11b) is much lower than that in the starting powder (Fig. 11a). In this spectrum, the bands of tetragonal zirconia and the bands of MWCNT are well visible only. An explanation for this effect is the combination of the intensive light absorption with resonance at Raman light scattering of carbon nanotubes. Mizuno et al. [29] reported a reflectance of SWCNTs (single-walled carbon nanotubes) of only 0.01–0.02. Jorio et al. [30] admitted that even one isolated carbon nanotube is detectable by Raman spectroscopy due to scattering resonance. In the spectrum of the sintered 3YSZ-10MWCNT sample (Fig. 11c), the intensity of tetragonal zirconia peaks further decreases, and the intensity of carbon nanotube peaks increases. The monoclinic zirconia peaks vanish in the oscillating baseline. We explain these effects by sample carbonization and m-ZrO₂ to t-ZrO₂ transformation during SPS.

The MWCNT spectrum has two typical D and G peaks. Following Biru and Iovu [31], the intensity ratio of these peaks shows the structural disorder in carbon nanotubes. In our composite, this ratio was around $I_D/I_G = 0.8$ for the 3YSZ-10MWCNT mixture and the sintered sample. That means that MWCNTs retain the starting structure during SPS sintering. In general, Raman spectroscopy is an effective method for the identification and study of carbon nanotubes in composites. The Raman mapping could be an effective way to evaluate the MWCNTs distribution.

3.2.6. Thermal properties

Fig. 12 shows the dependence of specific heat capacity and thermal conductivity of sintered 3YSZ-10MWCNT composite on temperature. The thermal conductivity data agree well with the ones by Melk et al. [32] for similar composites. At the same time, the thermal conductivity of the 3YSZ-10MWCNT composite is not much different from that of the 3YSZ sample with a similar grain size in the paper by Limarga and Clarke [33]. Wiśniewska et al. [10] explain this trend by the high thermal resistance of numerous MWCNT/MWCNT and ZrO₂/MWCNT interfaces.

4. Discussion

4.1. Insulation and homogeneity

The opinion that the temperature inhomogeneity in sintered parts is an intrinsic feature of the SPS technology is quite common. However, a simple virtual experiment reveals that ideal thermal insulation ensures after certain holding time a uniform temperature in all warmed-up bodies, including SPS-sintered parts. The perfect thermal insulation of SPS tooling is hardly possible. However, the practice should go this way. In this paper, the FEM modeling shows that consistent improvement of thermal insulation leads to a considerable reduction in temperature heterogeneity during the entire SPS cycle. In the detailed example, the advanced insulation reduced the maximum temperature difference in the sintered shell from 137°C to 17°C at the end of the SPS cycle. The

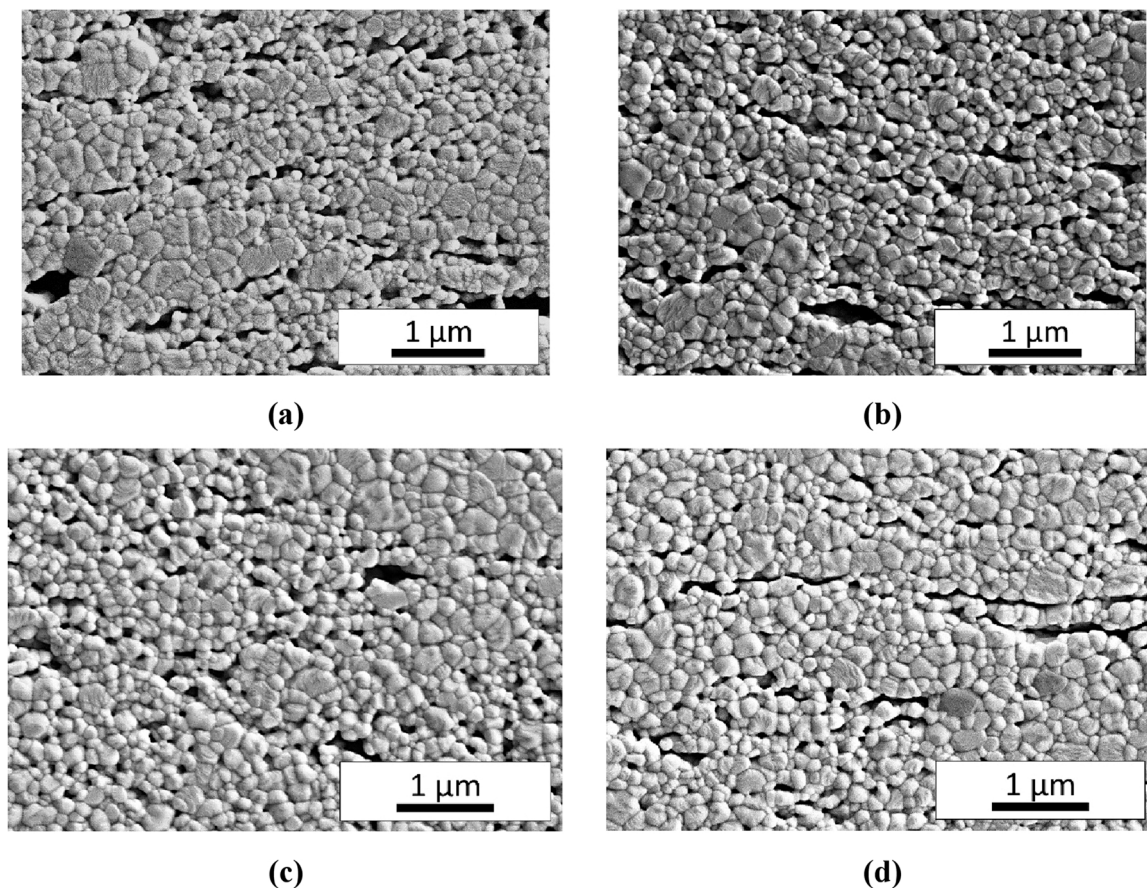


Fig. 9. (a) – (d) Microstructure of samples from # 1 to # 4 cut from the sintered 3YSZ-10MWCNT shell and thermal etched.

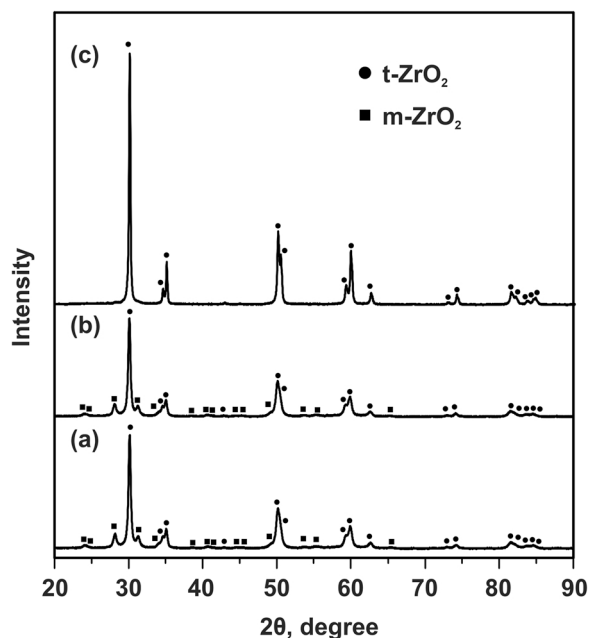


Fig. 10. XRD spectra of (a) starting 3YSZ powder, (b) 3YSZ-10MWCNT mixture, and (c) sample # 5 cut from the sintered 3YSZ-10MWCNT shell. Markers correspond to tetragonal zirconia (ICDD code 04-005-4208) and monoclinic zirconia (ICDD code 04-005-4252).

observed homogeneous densification, uniform microstructure, similar phase composition, and identical mechanical properties along the sample diameter evidence the homogeneity of the sintering. The considered 3YSZ-10MWCNT shell is quite a large part with a diameter of 75 mm and a thickness of 10 mm. Therefore, the results of the present work convincingly prove that uniform SPS sintering is achievable for large-sized parts when using thorough insulation of tooling. In addition, insulation drastically reduces the required electrical power and energy consumption in line with the transfer to the green economy.

4.2. Microstructure and properties

The EDS carbon mapping (Fig. 7b) and Raman spectrum (Fig. 11c) of the sintered sample reveal that ultrasonic dispersing enables the homogeneous distribution of carbon nanotubes in the 3YSZ matrix without damaging CNTs. That is a prerequisite for uniformity of microstructure and properties of the 3YSZ-10MWCNT composite. The SPS sintering at 1350°C for 20 min under a compaction pressure of 60 MPa ensures full densification of the 3YSZ-10MWCNT cylindrical samples and shells. A shorter holding time could be possible. However, this assumption needs experimental confirmation.

During heating, the monoclinic phase of zirconia transforms into the tetragonal phase. The tetragonal phase stays after sintering due to stabilization by Y_2O_3 and fast cooling at SPS. Kasperski et al. [26] observed the purely tetragonal phase in SPS-sintered 3YSZ samples. The addition of carbon nanotubes diminishes the stabilizing effect of Y_2O_3 . So, Leonov et al. [34] and Morales-Rodríguez et al. [35] noticed the growing content of the monoclinic phase in 3YSZ-CNT composites with an increase of CNTs content. This consideration explains the significant residual m- ZrO_2 content in our composite. The microstructure of the sintered shell appears homogeneous, with an average grain size of 129 nm.

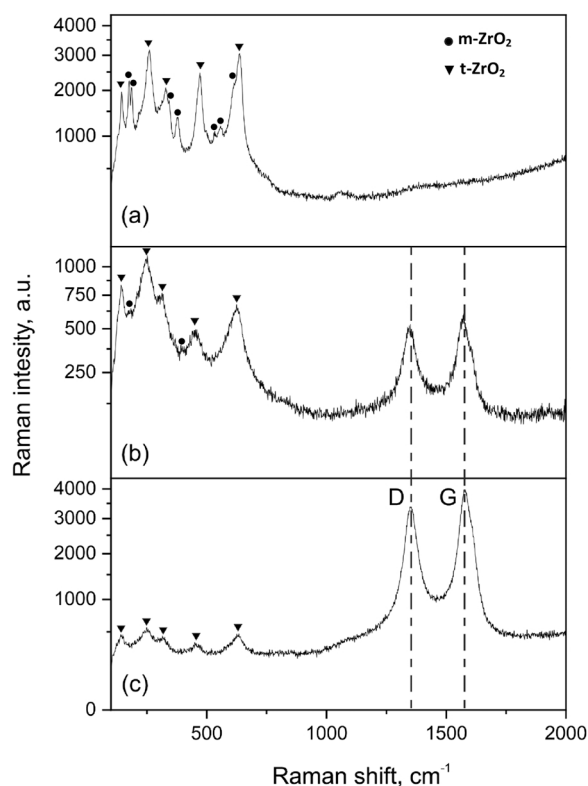


Fig. 11. Raman spectra of (a) starting 3YSZ powder, (b) 3YSZ-10MWCNT powder mixture, (c) sintered 3YSZ-10MWCNT sample with a diameter of 20 nm. D and G are the peaks related to MWCNT.

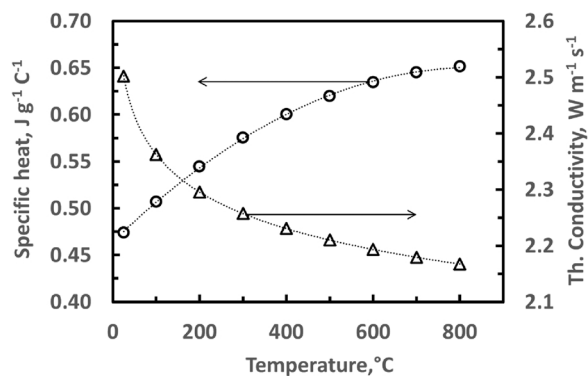


Fig. 12. Specific heat capacity and thermal conductivity of the 3YSZ-10MWCNT composite vs. temperature.

The hardness and fracture toughness of sintered 3YSZ-10MWCNT composite is like that reported by Melk et al. [32] for similar composites. The thermal conductivity of the investigated 3YSZ-10MWCNT composite is slightly less than that of the m-ZrO₂-10MWCNT composite in our earlier paper [10]. The reason for that is the lower thermal conductivity of the tetragonal phase compared with that of the monoclinic phase [11].

5. Conclusions

The optimization of SPS tooling design with advanced thermal insulation enables homogeneous sintering of a slightly bent 3YSZ-10MWCNT composite shell with a diameter of 75 mm. Herein, a key role plays the special die filling and the proper thermal insulation, particularly the application of CFRC spacers with low thermal

conductivity. The approach is suitable for sintering parts with more complex geometry, such as conical or spherical shells. If the thermal insulation of the tooling does not assure the desired homogeneity in temperature, optimizing its dimensions and shape could be helpful [36, 37]. The finite element analysis in these and other papers convincingly shows the effectiveness of FEM-based optimization of SPS tooling.

The SPS at 1350°C under a compaction pressure of 60 MPa with a dwell for 20 min ensured completed and homogeneous densification of the 3YSZ-10MWCNT composite with the resulting porosity between 3% and 4%. The Vickers hardness and fracture toughness of the sintered composite were 6.49 GPa and 4.64 MPa m^{1/2} by only minor variation along the radius of the 3YSZ-10MWCNT shell. The amount of tetragonal phase in the 3YSZ phase increased from 73 wt% in the starting 3YSZ powder to 89 wt% in the sintered shell showing stabilization of the tetragonal phase. The amount of monoclinic phase decreased from 27 wt% to 11 wt% correspondingly. The phase composition and grain size were uniform across the shell cross-section. The used mixing procedure ensured the homogeneous distribution of the carbon nanotubes in the 3YSZ-10MWCNT composite.

The analysis of the starting 3YSZ powder, the mixture of 3YSZ and MWCNT powders, and sintered 3YSZ-10MWCNT composite by Raman spectroscopy showed the decreased intensity of 3YSZ peaks in the powder mixture and the sintered sample. This feature is related to a combination of more intensive light absorption with resonance at Raman scattering of carbon nanotubes.

CRedit authorship contribution statement

Maria Wiśniewska: Investigation, Methodology, Visualization, Writing – original draft. **Alexander M. Laptev:** Software, Writing – review & editing. **Mateusz Marczewski:** Data curation, Investigation. **Wiktoria Krzyżaniak:** Formal analysis, Investigation. **Volf Leshchynsky:** Conceptualization, Validation. **Luca Celotti:** Resources. **Miroslaw Szybowicz:** Supervision, Writing – review & editing. **Dariusz Garbiec:** Funding acquisition, Project administration, Supervision, Writing – review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgment

The authors acknowledge the fruitful discussion with Dr. Martin Bram and the help with the SEM study by Dr. Doris Sebold (Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany). This work was supported by the European Commission by the Horizon 2020 program (grant number 814632). The research is a part of the Implementation Doctorate program of the Ministry of Education and Science, Poland, implemented during 2020–2024 years (grant number DWD/4/23/2020).

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065.

References

- [1] M. Demuyne, J.P. Eruw, O. Van der Biest, F. Delannay, F. Cambier, Densification of alumina by SPS and HP: A comparative study, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 1957–1964, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.031>.
- [2] U. Anselmi-Tamburini, Spark plasma sintering, in: M. Pomeroy, F. Cambier, C. Galassi, S. Hampshire, A. Leriche (Eds.), *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, vol. 1, Elsevier, Amsterdam, 2021, pp. 294–310, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11730-8>.

- [3] F.S. Phinney, Graphitization of diamond, 593–394, *Science* 120 (1954), <https://doi.org/10.1126/science.120.3114.393>.
- [4] M. Seal, Graphitization and plastic deformation of diamond, *Nature* 182 (1958) 1264–1267, <https://doi.org/10.1038/1821264a0>.
- [5] D.V. Dudina, B.B. Bokhonov, A.V. Ukhina, V.I. Mali, A.G. Anisimov, Spark plasma sintering of diamond- and nanodiamond-metal composites, in: P. Cavaliere (Ed.), *Spark Plasma Sintering of Materials*, Springer, Cham, 2019, pp. 441–457, https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_14.
- [6] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 830–849, <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>.
- [7] U. Anselmi-Tamburini, J.R. Groza, Critical assessment: electrical field/current application – a revolution in materials processing/sintering? *Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 1855–1862, <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1341692>.
- [8] S. Hocquet, V. Dupont, F. Cambier, F. Ludewig, N. Vandewalle, Densification of complex shape ceramics parts by SPS, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 2586–2596, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.038>.
- [9] A.M. Laptev, M. Bram, K. Vanmeensel, J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, Enhancing efficiency of field-assisted sintering by advanced thermal insulation, *J. Mater. Process. Technol.* 262 (2018) 326–339, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.07.008>.
- [10] M. Wiśniewska, A.M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybovycz, D. Garbiec, Influence of carbon nanotubes on the thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite, *Ceram. Int.* 49 (2023) 15442–15450, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>.
- [11] X. Song, Y. Ding, J. Zhang, C. Jiang, Z. Liu, C. Lin, W. Zheng, Y. Zeng, Thermophysical and mechanical properties of cubic, tetragonal, and monoclinic ZrO₂, *J. Mater. Res. Technol.* 23 (2023) 648–655, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.040>.
- [12] A. Zavaliangos, A. Laptev, The densification of powder mixtures containing soft and hard components under static and cyclic pressure, *Acta Mater.* 48 (2000) 2565–2570, [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00066-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00066-5).
- [13] S. Sheikh, R. M'Saoubi, P. Flasar, M. Schwind, T. Persson, J. Yang, L. Llanes, Fracture toughness of cemented carbides: testing method and microstructural effects, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 49 (2015) 153–160, <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2014.08.018>.
- [14] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 1679–1684, <https://doi.org/10.1063/1.1728417>.
- [15] J. Leitner, P. Voňka, D. Sedmidubský, P. Svoboda, Application of Neumann–Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides, *Thermochim. Acta* 497 (2010) 7–13, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.08.002>.
- [16] J.P. Coughlin, E.G. King, High-temperature heat contents of some zirconium-containing substances, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 2262–2265, <https://doi.org/10.1021/ja01161a106>.
- [17] Y.A. Landa, Y.A. Polonskii, B.S. Glazachev, T.V. Milovidova, The enthalpy and specific heat of yttrium oxide at 1300–2100 °K, *Refractories* 15 (1974) 86–88, <https://doi.org/10.1007/BF01286314>.
- [18] R.A. McDonald, Heat content and heat capacity of an extruded graphite from 341° to 1723 °K, *J. Chem. Eng. Data* 10 (1965) 243, <https://doi.org/10.1021/jc60026a011>.
- [19] H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, Thermal expansion coefficient of yttria-stabilized zirconia for various yttria contents, *Solid State Ion.* 176 (2005) 613–619, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.08.021>.
- [20] G. Guo, X. Luo, W.A. Shah, J.K. Li, B. Huang, M.A. Umer, Y.Q. Yang, Mechanical and thermal properties of multiwalled carbon-nanotube reinforced Al₂O₃ nanocomposites, *Ceram. Int.* 46 (2020) 17449–17460, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.039>.
- [21] A.M. Laptev, J. Hennicke, R. Ihl, Influence of CFRC insulating plates on spark plasma sintering process, *Metals* 11 (2021) 393, <https://doi.org/10.3390/met11030393>.
- [22] C. Manière, T. Zahrah, E.A. Olevsky, Inherent heating instability of direct microwave sintering process: Sample analysis for porous 3Y-ZrO₂, *Scr. Mater.* 128 (2017) 49–52, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.008>.
- [23] X. Wei, D. Giuntini, A.L. Maximenko, C.H. Haines, E.A. Olevsky, Experimental investigation of electric contact resistance in spark plasma sintering tooling setup, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 3553–3560, <https://doi.org/10.1111/jace.13621>.
- [24] K. Vanmeensel, A. Laptev, H. Sheng, I. Tkachenko, O. Van der Biest, J. Vleugels, Experimental study, and simulation of plastic deformation of zirconia-based ceramics in a pulsed electric current apparatus, *Acta Mater.* 61 (2013) 2376–2389, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.008>.
- [25] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 36–50, <https://doi.org/10.1107/S0021889898009856>.
- [26] A. Kasperski, A. Weibel, D. Alkattan, C. Estournès, C. Laurent, A. Peigney, Double-walled carbon nanotube/zirconia composites: Preparation by spark plasma sintering, electrical conductivity, and mechanical properties, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13731–13738, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.034>.
- [27] B.K. Jang, J.H. Lee, C.A.J. Fisher, Mechanical properties and phase-transformation behavior of carbon nanotube-reinforced yttria-stabilized zirconia composites, *Ceram. Int.* 47 (2021) 35287–35293, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.071>.
- [28] C. Wulfman, M. Sadoun, M. Lamy de la Chapelle, Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material: The zirconia material example, *IRBM* 31 (2010) 257–262, <https://doi.org/10.1016/j.irbm.2010.10.004>.
- [29] K. Mizuno, J. Ishii, H. Kishida, Y. Hayamizu, S. Yasuda, D.N. Futaba, M. Yumura, K. Hata, A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 106 (2009) 6044–6047, <https://doi.org/10.1073/pnas.0900155106>.
- [30] A. Jorio, R. Saito, J.H. Hafner, C.M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering, *Phys. Rev. Lett.* 86 (2021) 1118–1121, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.1118>.
- [31] E.L. Biru, H. Iovu, Graphene nanocomposites studied by Raman spectroscopy, in: G.M. Nascimento (Ed.), *Raman Spectroscopy*, IntechOpen, London, 2018, pp. 179–201, <https://doi.org/10.5772/intechopen.73487>.
- [32] L. Melk, M.L. Antti, M. Anglada, Material removal mechanisms by EDM of zirconia reinforced MWCNT nanocomposites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 5792–5801, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.120>.
- [33] A.M. Limarga, D.R. Clarke, The grain size and temperature dependence of the thermal conductivity of polycrystalline, tetragonal yttria-stabilized zirconia, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011) 211906, <https://doi.org/10.1063/1.3593383>.
- [34] A.A. Leonov, E.V. Abdulmenova, M.P. Kalashnikov, Structure, phase composition, and mechanical properties of composites based on ZrO₂ and multi-walled carbon nanotubes, *Inorg. Mater. Appl. Res.* 12 (2021) 482–490, <https://doi.org/10.1134/S2075113321020313>.
- [35] A. Morales-Rodríguez, R. Poyato, F. Gutiérrez-Mora, A. Muñoz, A. Gallardo-López, The role of carbon nanotubes on the stability of tetragonal zirconia polycrystals, *Ceram. Int.* 44 (2018) 17716–17723, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.238>.
- [36] T. Vanherck, J. Lobry, J. Guillaume, M. Nonon, F. Cambier, Spark plasma sintering: homogenization of the compact temperature field for non-conductive materials, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 12 (2015) E1–E12, <https://doi.org/10.1111/ijac.12187>.
- [37] B. McWilliams, A. Zavaliangos, K.C. Cho, R.J. Dowding, The modeling of electric-current-assisted sintering to produce bulk nanocrystalline tungsten, *JOM* 58 (2006) 67–71, <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0218-2>.

Article

Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites

Maria Wiśniewska ^{1,2} , Grzegorz Kubicki ^{1,2} , Mateusz Marczewski ¹ , Volf Leshchynsky ¹, Luca Celotti ³, Mirosław Szybowski ²  and Dariusz Garbiec ^{1,*} 

- ¹ Łukasiewicz Research Network – Poznań Institute of Technology, 6 Ewarysta Estkowskiego St., 61-755 Poznań, Poland; maria.wisniewska@pit.lukasiewicz.gov.pl (M.W.); grzegorz.kubicki@pit.lukasiewicz.gov.pl (G.K.); mateusz.marczewski@pit.lukasiewicz.gov.pl (M.M.); volf.leshchynsky@pit.lukasiewicz.gov.pl (V.L.)
- ² Faculty of Materials Engineering and Technical Physics, Poznań University of Technology, 24 Jana Pawła II St., 61-138 Poznań, Poland; mirosław.szybowski@put.poznań.pl
- ³ Azimut Space GmbH, 14 Carl-Scheele-St., 12489 Berlin, Germany; luca.celotti@azimutspace.com
- * Correspondence: dariusz.garbiec@pit.lukasiewicz.gov.pl

Abstract: High-temperature conditions are harmful for carbon nanotube-based (CNT-based) composites, as CNTs are susceptible to oxidation. On the other hand, adding CNTs to ceramics with low electrical conductivity, such as 3YSZ, is beneficial because it allows the production of complex-shaped samples with spark plasma sintering (SPS). A shielding coating system may be applied to prevent CNT oxidation. In this work, the 8YSZ (yttria-stabilized zirconia) thermal shielding coating system was deposited by aerosol deposition (AD) to improve the composite's resistance to CNT degradation without the use of bond-coat sublayers. Additionally, the influence of the annealing process on the mechanical properties and microstructure of the composite was evaluated by nanoindentation, scratch tests, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), flame tests, and light microscopy (LM). Annealing at 1200 °C was the optimal temperature for heat treatment, improving the coating's mechanical strength (the first critical load increased from 0.84 N to 3.69 N) and promoting diffusion bonding between the compacted powder particles and the substrate. The deposited coating of 8YSZ increased the composite's thermal resistance by reducing the substrate's heating rate and preventing the oxidation of CNTs.

Keywords: aerosol deposition; thermal barrier coatings; heat treatment; flame tests; mechanical properties



Citation: Wiśniewska, M.; Kubicki, G.; Marczewski, M.; Leshchynsky, V.; Celotti, L.; Szybowski, M.; Garbiec, D. Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites. *Coatings* **2024**, *14*, 1186. <https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

Academic Editors: Yu Liu, Yali Gao, Dongdong Zhang and Bingbing Wang

Received: 31 July 2024

Revised: 6 September 2024

Accepted: 11 September 2024

Published: 13 September 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Thermal barrier coatings (TBCs) are widely used to improve the high-temperature performance and durability of critical components in a variety of applications, such as aerospace (fuel vaporizers, combustion chambers, afterburners), automotive (pistons), and nuclear (molten metal and salt-based reactors) [1–3].

The classic TBC system consists of (1) a metallic bond coat that ensures good adhesion and mitigates the stresses created by thermal expansion mismatch between the substrate and the coating [4]; (2) thermally grown oxides (TGO) that are created by the diffusion of oxygen during the manufacturing of the top layer and provide shielding from the oxidation of the substrate [1]; (3) a topcoat providing thermal insulating properties thanks to its low thermal conductivity and reduced radiative heat transfer [5].

One of the most common topcoat materials is zirconia (ZrO₂), which can be found in three allotropic forms: monoclinic (m), tetragonal (t), and cubic (c). The transformations take place at ~1173 °C (m – t) and ~2370 °C (t – c) [6]. To form tetragonal and cubic forms at room temperature (and prevent stresses caused by phase transformation-induced volume change during the heating and cooling cycle) [7], various oxides (CaO, MgO, CeO₂, etc.) may be added. Particularly common is the addition of Y₂O₃ at 3% mol. (3YSZ) for the

tetragonal phase and 8% mol. (8YSZ) for the cubic phase. It is worth noting that 8YSZ is also commonly referred to as 8% wt. YSZ, which has a tetragonal structure.

YSZ coatings have been deposited using physical vapor deposition, electrophoretic deposition, and plasma spraying techniques, with the third of these being the most common due to its high deposition rates, coating adhesion, and low processing cost compared to the other methods [1,5]. Several works concerning plasma-sprayed YSZ TBCs have described the positive effect of the introduction of nanostructure and bimodal micro-nanostructure [7–9] in YSZ-based coatings, resulting in an improvement of mechanical properties and limited oxygen diffusion towards the substrate.

However, the plasma spraying of nanostructures is difficult due to the requirement to melt the sprayed particles to obtain sufficient interparticle bonding and consolidation of the coating. If all powder particles are fully molten in the thermal spray jet, the nanostructural characteristics of the powder particles (and those of the resulting coatings) will disappear [10]. Therefore, nanostructured feedstock powders tend to be quite sensitive to the spray parameters [11], and low-temperature deposition methods might be advantageous in fabricating coatings and preserving their feedstock microstructure.

Aerosol deposition (AD) is a kinetic spraying technique that allows the fabrication of ceramic coatings based on room temperature impact consolidation (RTIC), where the ceramic particles bond with the substrate and consolidate as a result of plastic deformation and controllable cracking of fine particles, the latter of which contributes positively by refining the coating structure observed by other authors [12]. As a result, nanostructured coatings are obtainable, which may be desirable from the viewpoint of TBC applications. Several works have been presented for the fabrication of both thin and thick 8YSZ coatings by AD [13–17].

However, while most of these studies have focused on the application of 8YSZ coatings in electrochemical applications, such as solid oxide fuel cells (SOFCs) or gas sensors, this work introduces a novel application by extending the use of 8YSZ coatings into high-temperature industrial environments, specifically for TBCs. This represents a significant advancement in the field, as the effects of high-temperature post-processing on 8YSZ coatings have been less explored, mainly due to the temperature stability limitations of SOFC components (up to 900 °C) [13,14]. This study provides new insights by proving that an increased heat treatment temperature has a greater effect on the mechanical performance of coatings, making them more viable for TBC applications. In addition, this research introduces a novel approach by applying AD technology without the use of a bond layer, a method that reduces costs and processing time and improves sustainability, making it a significant contribution to the field.

The aim of this work is to study the influence of high-temperature post-processing for the fabricated 8YSZ AD coating and to test its capability as a means of 3YSZ/CNT composite oxidation protection without the use of bond-coat and TGO sublayers, enabled by relatively small differences in thermophysical properties between 3YSZ and 8YSZ [18]. To achieve this, a series of 3YSZ/CNT composites samples were coated with an 8YSZ layer and heat-treated at 1000–1200 °C, and then their structural properties were studied by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. To assess the performance of the coatings, an assessment of the mechanical properties by indentation and scratch tests was made, as well as a flame-torch test to determine the high-temperature response of the fabricated coating.

2. Materials and Methods

For the spraying of coatings, 8% mol. yttria-stabilized zirconia powder (TZ-8Y, TOSOH Corporation, Tokyo, Japan) was used as feedstock. The powders were dried at 200 °C under vacuum for at least 8 h before spraying to ensure flowability during aerosol generation. The powder particle size distribution was analyzed using a Mastersizer 3000 (Malvern PANalytical, Malvern Worcestershire, UK). After spraying trials, the particle size distribution was remeasured to assess changes during aerosol generation.

The spraying trials were conducted using an Aerosol Cold Spray apparatus (Łukasiewicz Research Network—Poznań Institute of Technology, Poznań, Poland) [19], with the spraying parameters listed in Table 1. The 3YSZ-10MWCNT composite used as the spraying substrate was spark plasma sintered using an HP D 25/3 (FCT Systeme GmbH, Frankenblick, Germany) device at 1350 °C with a holding time of 20 min. The powder mixtures of ZrO₂ and MWCNTs were prepared in isopropanol using a UP400S (Hielscher Ultrasonics GmbH, Teltow, Germany) device. The dies and punches used in the sintering process were made of high-strength graphite (grade 2334, Mersen, Courbevoie, France) with CFRC composite spacers (grade A015, Mersen, Courbevoie, France), which allowed for the almost complete densification of the samples. More detailed information on the material preparation and sintering process can be found in our previous paper [20]. The surface was grit-blasted using F40 alumina blasting media (MATT, Jaktorów-Kolonia, Poland) before deposition. The process was not assisted with a Low-Pressure Cold Spray heating source to prevent possible oxidation of MWCNTs [21] present inside the substrate's microstructure, as well as possible erosion due to brittle particles' impact with high kinetic energy [22]. The aerosol stream was injected axially through a diverging–converging nozzle with a 1.5 mm diameter throttle to the vacuum chamber.

Table 1. Aerosol deposition parameters of 8YSZ coatings.

Spraying Parameter	Value
Vacuum chamber pressure during spraying	0.2 mbar
Aerosol gas type	Nitrogen
Aerosol gas flow	2.5–4 L/min
Sample traverse speed	2.5 mm/s
Nozzle standoff distance	10 mm
Process temperature	Room temperature

To increase the coating's mechanical strength, pressureless annealing was applied. The coated samples were heated to 1000/1100/1200 °C (HT1000/1100/1200) with a 100 °C/h heating rate inside a R170/1000/13 tube furnace (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany) under an argon gas flow of 100 L/h. The annealing time was set to 2 h.

The as-sprayed and heat-treated coatings were observed with a scanning electron microscope (SEM, Mira 3, Tescan, Brno, Czech Republic) equipped with secondary electrons and backscattered electron detectors to evaluate the specimens' microstructure.

X-ray diffraction was conducted using the Aeris Research Diffractometer (Malvern PANalytical, Malvern Worcestershire, UK). The diffraction data were collected from a 20 to 90° 2θ diffraction angle range using Cu Kα ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) radiation. The diffraction data were obtained from the PDF 5+ 2024 (International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA) database: cubic Yttrium-Zirconium Oxide (04-015-2373), tetragonal Yttrium Zirconium Oxide (04-005-4208), and monoclinic Yttrium-Zirconium Oxide (04-005-4252). The Rietveld refinement method [23] was used for microstrain and crystal size determination.

Nanoindentation results were obtained by using a Picodentor HM500 (Fischer Technology Inc., Windsor, CT, USA) with the following test parameters: a maximum load of 30 or 300 mN loaded during 20 s and dwell time of 5 s. Measurements were taken with a Vickers tip. To determine the hardness and modulus of the coatings, the Oliver–Pharr method was employed [24]. The Nix and Gao [25] equation was used as the indentation size effect (ISE) model for the calculation of dependence between hardness and penetration depth.

The dynamic scratch test was conducted on a Universal Mechanical Tester (Bruker, Bruker Nano Surface, San Jose, CA, USA) utilizing a high-accuracy zirconia bearing ball (class G10), with a Ra value of 0.025 µm and a diameter of 2 mm. The dynamic scratch test was conducted over a distance of 10 mm on the surface of the sample, with a linearly increasing load (0.3 N to 5 N) applied along the path length at a feed rate of 0.05 mm/s. During the measurement, the frictional load and acoustic emission were recorded with an

appropriate sensor mounted near the bearing ball. The critical scratch load was determined by analyzing the friction, acoustic signal, and optical micrographs of the scratch, which were obtained with the Bruker Alicona RL apparatus (Bruker, Alicona Division, Graz, Austria) [26].

Flame tests were conducted by subjecting the samples to a butane-air flame torch (Dragon 220, Rocker, New Taipei City, Taiwan). The flame torch standoff distance was set at 20 mm and the samples were subjected to the flame for 15 min. The temperature was measured by a K-type thermocouple placed on the backside of the samples. Flame-tested sample cross-sections were observed using a VHX 7000 (Keyence, Mechelen, Belgium) digital microscope to assess the degree of degradation of the coating and substrates (and of the CNTs).

3. Results and Discussion

3.1. Feedstock Powder Characterization

The 8YSZ feedstock powder average particle size was measured at 56.2 μm . Sonification was applied to the powder for 4 min to destroy the possible agglomerates present in the powder material (Figure 1a). As a result of the powder deagglomeration, it was confirmed that the globular (Figure 1b) primary particles consisted mainly of smaller, micron, and submicron-sized particles similar to those reported by Mishra et al. [15]. The powders left from the fluidized bed aerosol generator after the spraying process (approximately 10 min of aerosol gas flow) contained trace amounts of smaller particle fractions, signifying that during fluidization, some fraction of the powder was deagglomerated.

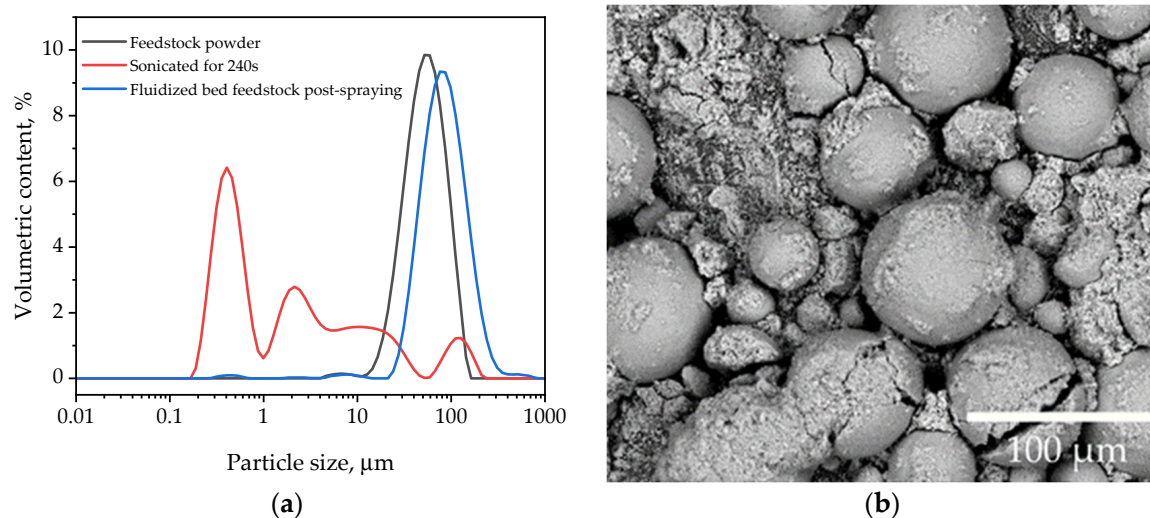


Figure 1. Particle (a) size distribution and (b) morphology of 8YSZ feedstock powders (magnification 1000 $\times$).

3.2. Aerosol Deposition Process

The spraying process resulted in a successful coating of the 3YSZ/CNT substrate. The deposition efficiency (DE) of the spraying process was estimated to be in the 6%–9% range. This estimation was based on the weight difference of the powder in the fluidized bed and sample mass before and after the process. Such DE is higher than commonly reported in AD films [17], signifying that loose compaction of agglomerated particles might have taken place. This is in line with the previous primary particle assessment, where the presence of agglomerates was demonstrated (Figure 1a,b). Conducted wipe-tests showed that the as-sprayed coating is easily peeled off and its microstructure requires improvement. To do so, an annealing process of thin (Figure 2a) and thick (Figure 2b) coated coupons was employed to promote diffusion in the coating microstructure, as well as bonding

between the substrate and the coating through the elimination of residual stresses after deposition [13].

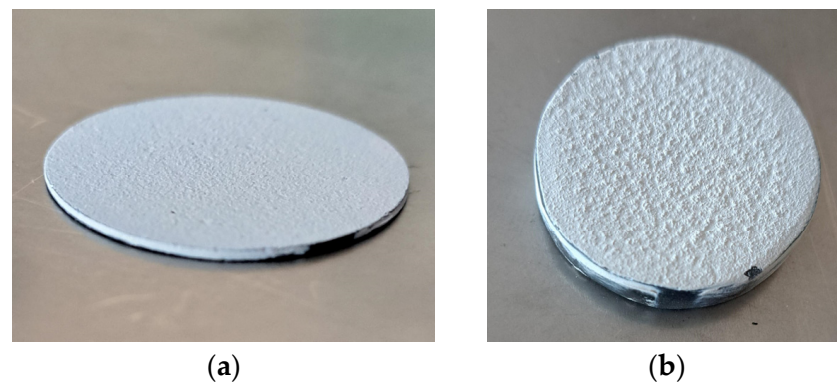


Figure 2. Photographs of (a) thin and (b) thick 3YSZ/CNT 1'' coupon with the 8YSZ coating annealed at 1200 °C.

3.3. Structural Analysis of Deposited and Annealed Coatings

3.3.1. X-Ray Diffraction

Typically for the AD process [13], the formation of the coating resulted in no phase changes in the 8YSZ material. However, a slight shift of peak positions was observed (Figure 3a), which may be attributed to changes in the lattice parameter of the cubic 8YSZ crystal structure. While AD films often exhibit microstrain in the 0.5% to 1% range [14], fabricated 8YSZ coatings do not reach such values (Table 2). This may be attributed to the cracking of the agglomerates during collision with the substrate mentioned in the previous paragraph, instead of the fracture of micron-sized particles. No drastic changes in crystallite size were detected, as nano-sized particles maintain their original size [27] during deposition by AD. Generally, the heat treatment between 1000 °C and 1200 °C resulted in the reduction in the microstrain, an increase in the crystallite size, and a change in the lattice parameter back to its pre-coating state. The heat treatment at 1200 °C resulted in the formation of a secondary, tetragonal YSZ phase (Figure 3b). This may be attributed to the thermally induced phase change in the 8YSZ, but also to possible diffusion between the coating and the 3YSZ-based substrate.

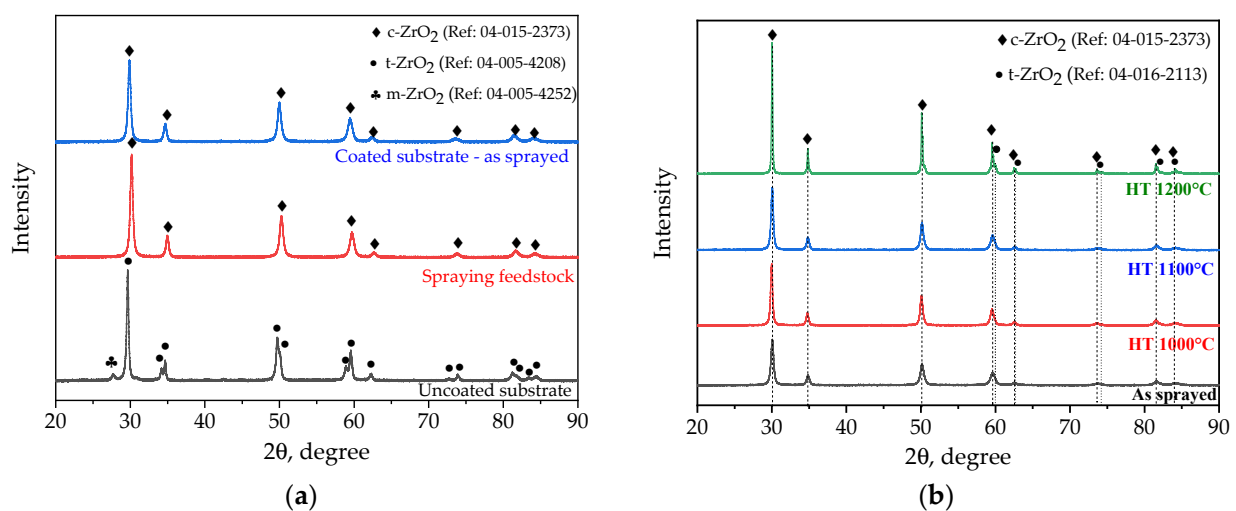


Figure 3. X-ray diffraction spectra comparison of (a) AD process results and (b) results of 8YSZ coating as-sprayed and heat-treated at 1000 °C (HT 1000 °C), 1100 °C (HT 1100 °C), and 1200 °C (HT 1200 °C).

Table 2. X-ray diffraction Rietveld refinement data.

	Powder	As-Sprayed	HT1000	HT1100	HT1200
Lattice parameter [$\text{\AA}$]	5.139 ± 0.001	5.132 ± 0.001	5.136 ± 0.001	5.137 ± 0.001	5.138 ± 0.001
Microstrain [%]	0.355 ± 0.001	0.412 ± 0.001	0.258 ± 0.001	0.097 ± 0.001	0.066 ± 0.001
Crystallite size [$\text{\AA}$]	329.2 ± 1.7	346.1 ± 2.1	392.6 ± 1.8	1924.0 ± 61.3	4480.7 ± 536.3

3.3.2. Scanning Electron Microscopy

The presence of individual particles within the deposited 8YSZ coating was observed following the heat treatment at 1000 °C (Figure 4a). Furthermore, the particles observed in the coating were of a smaller size than the particles in the powder material prior to spraying. This is consistent with the particles undergoing a process of refinement through fragmentation and powder deagglomeration during the deposition process. The occurrence of rebounding, bonding, and fragmentation with particle velocity has been previously described as a phenomenon of aerosol deposition at room temperature [28].

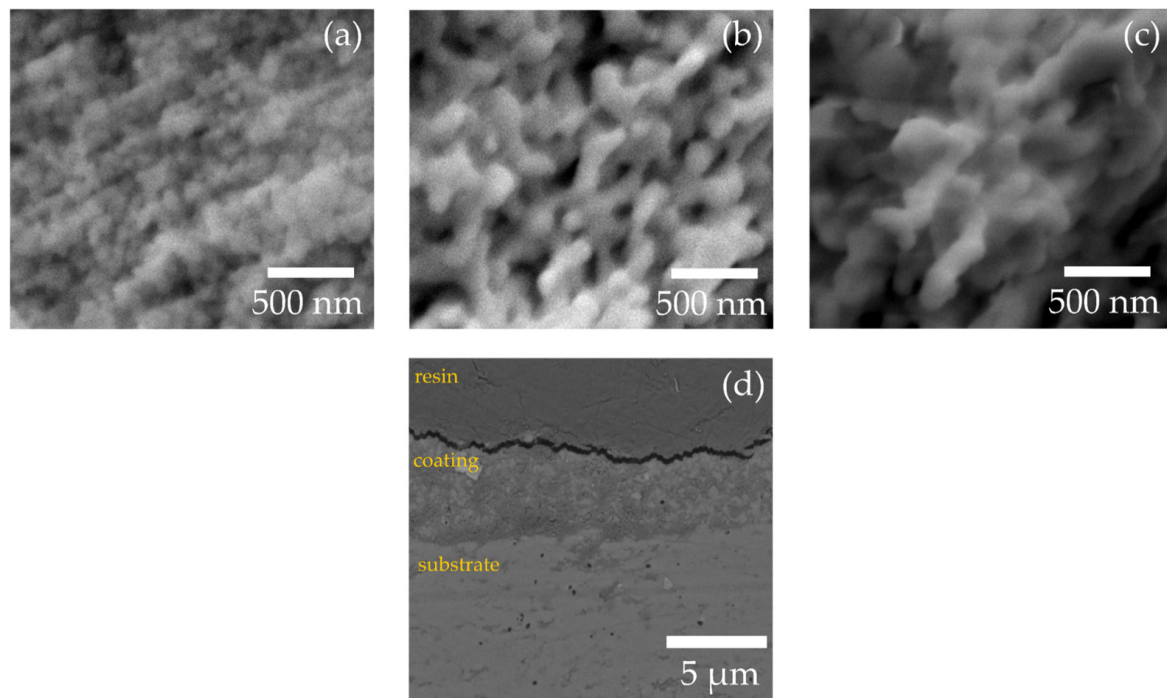


Figure 4. SEM micrographs of (a) heat-treated at 1000 °C, (b) heat-treated at 1100 °C, (c) heat-treated at 1200 °C coating surface, and (d) heat-treated at 1200 °C coating cross-sections ((a–c)—magnification—50k $\times$, (d)—magnification 10k $\times$).

The application of elevated temperatures (1100 °C and 1200 °C) facilitated the formation of bonds between particles, resulting in necking (Figure 4b,c) and crystal growth, which was also proved by X-ray diffraction result analysis (Table 2). This process contributed to an improvement in their properties. This type of behavior is typical of pressureless sintering of bulk samples [29]. Moreover, the mass transport induced by the heat treatment resulted in a more uniform distribution of smaller pores within the resulting coatings. The heat treatment at 1200 °C yielded the most optimal results, as defined by the study. The cross-sectional view of the coating in Figure 4d illustrates the superior bonding quality of the coating produced through this method, in comparison to other coatings, particularly those in the as-deposited state, which exhibited visible cracks at the substrate and coating interface.

The thermal insulation properties of thermal barrier coatings are influenced by heat conduction as well as radiation [5]. The porosity present inside the 8YSZ coating may decrease infrared emissivity [30], improving the overall thermal insulation properties of the 8YSZ coating. Therefore, the nanoscale porosity of the fabricated coating may be beneficial for the overall performance of the coated elements.

3.4. Mechanical Properties Assessment

3.4.1. Indentation

Nano hardness tests (Figure 5a) were conducted using coating cross-sections, in order to minimize the influence of the coating roughness and thickness variations on the test results. Based on that data, the hardness and elastic modulus were calculated according to Equations (1) and (2):

$$H = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$E_T = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (2)$$

where F is the indentation load, A is the contact area of the indent tip, β is a constant equal to 1.055 (for Vicker's tip), and S is a tangent of the beginning of the unloading curves [24]. Based on the maximum indentation depth, these calculations were made only for a 30 mN indentation load. The results (Figure 5b) indicate an increase in both hardness and elastic modulus with an increasing heat treatment temperature, from 0.16 ± 0.01 GPa and 6.1 ± 0.3 GPa in the as-sprayed state to up to 1.33 ± 0.29 GPa and 35.8 ± 4.4 GPa at 1200°C , respectively. No significant change in mechanical properties was observed in the as-sprayed and HT_1000 coatings, suggesting that 1000°C temperature and 2 h dwelling time was not enough to cause significant structural change in the coatings' structure, which was also confirmed by X-ray diffraction results (Table 2).

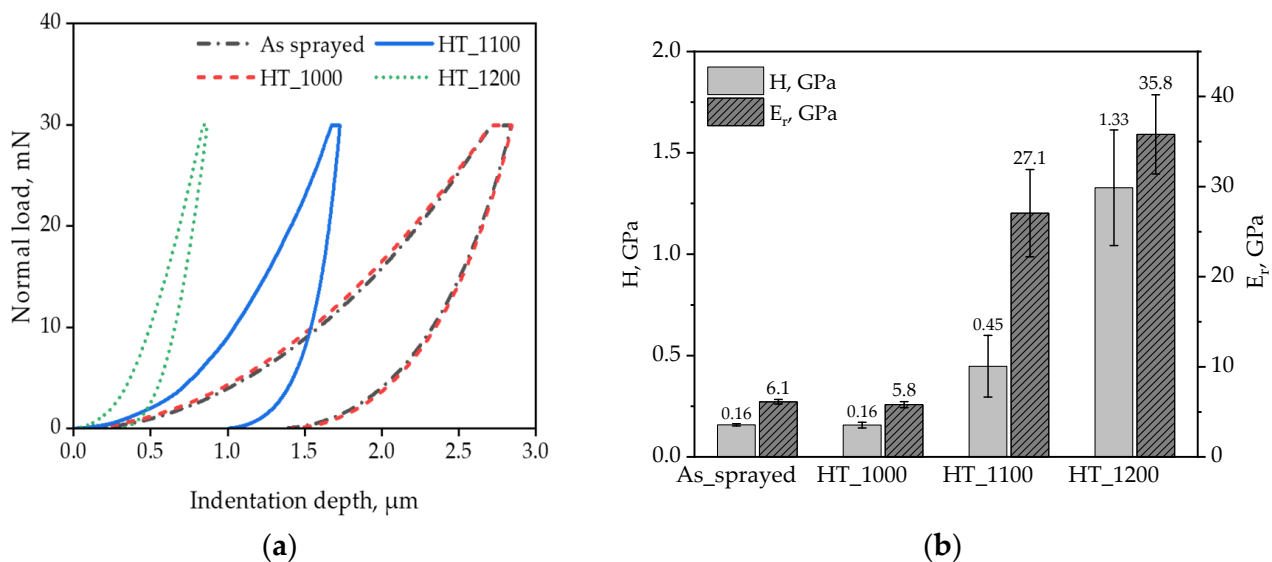


Figure 5. Nanoindentation result comparison of (a) indentation load of 30mN (coating cross-section) and (b) hardness and elastic modulus calculation results.

The nanoindentation mechanical behavior of the YSZ composites is believed to be evaluated based on the detailed characterization of the indentation size effect (ISE) parameter [31]. Their estimation on the basis of the nano hardness measurement of the YSZ ceramics allows for the description of their real inelastic behavior, which may be controlled by (i) bulk particle deformation and (ii) interparticle sliding. The graph (Figure 6) $\log H^2 = f(1/h - h_{el})$ fit the linear approximation of the Nix and Gao [25] equation with simu-

lation veracity ranging from $R^2 = 0.97$ to $R^2 = 0.99$. As such, the strain gradient plasticity (SGP) can describe the YSZ ceramic coating inelastic behavior.

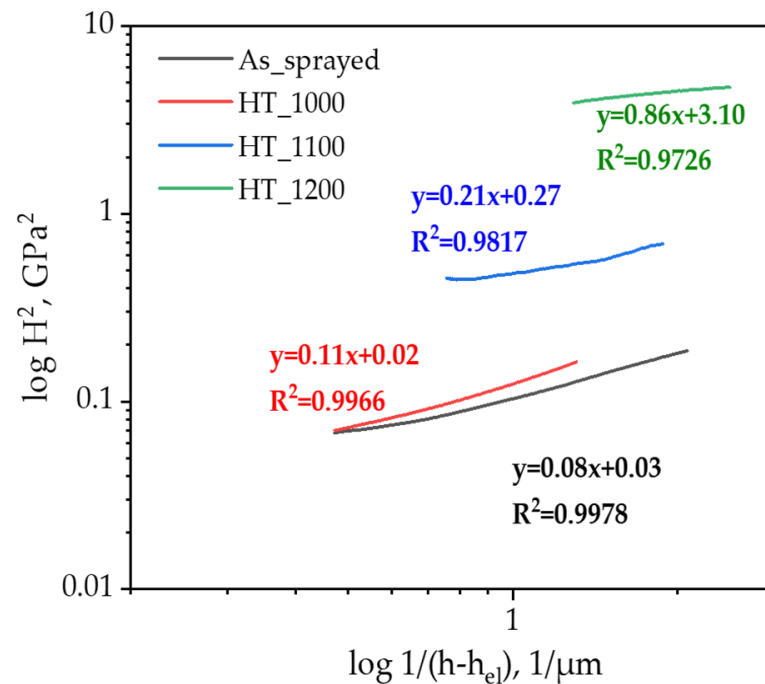


Figure 6. $H^2 = f(1/h - h_{el})$ dependence for 30 mN indentation load for coatings as-sprayed and heat-treated at 1000 °C (HT_1000), 1100 °C (HT_1100), and 1200 °C (HT_1200).

As seen in Figure 6, during 30 mN indentation a decrease in $\log H^2$ was visible, which suggests that the mechanical properties did not change throughout the mechanical tests (due to substrate or resin, which may have interfered with the mechanical response of the coating).

3.4.2. Scratch Tests

The scratch test shows a large scatter of coefficient of friction (COF) values (Figure 7a–d) during the test due to a large surface roughness and low coating thickness ($<20 \mu\text{m}$). A reduction in the COF scatter is observed for the YSZ coating heat-treated at 1200 °C. The wear tracks on the as-sprayed (Figure 7a) and 1000 °C heat-treated samples (Figure 7b) show visible amounts of debris left after the probe movement. In the case of the HT1100 sample (Figure 7c), no acoustic emission (AE) peaks were observed, even though penetration of the coating was seen. The critical load (L_c) values in that case were determined by the applied force (F_z) fluctuation with a corresponding drop in the coefficient of friction as well as presence. Scratch hardness was calculated (Table 3) using Equation (3) [26]:

$$HSp = P / \pi w^2 \quad (3)$$

where HSp is the scratch hardness, P is the normal force corresponding to the respective critical load, and w is the scratch width at the corresponding normal load.

Both the HT1100 (Figure 7c) and HT1200 (Figure 7d) samples exhibited an increase in the first L_c as well as a decrease in COF and wear track width, suggesting improvement of the mechanical resistance of the 8YSZ coatings after being subjected to high temperatures [5]. An increase in the mechanical properties was also observed during nanoindentation (Figure 5a) and was attributed to observed necking between deposited 8YSZ particles (Figure 4b,c) and crystallite growth (Table 2) [32].

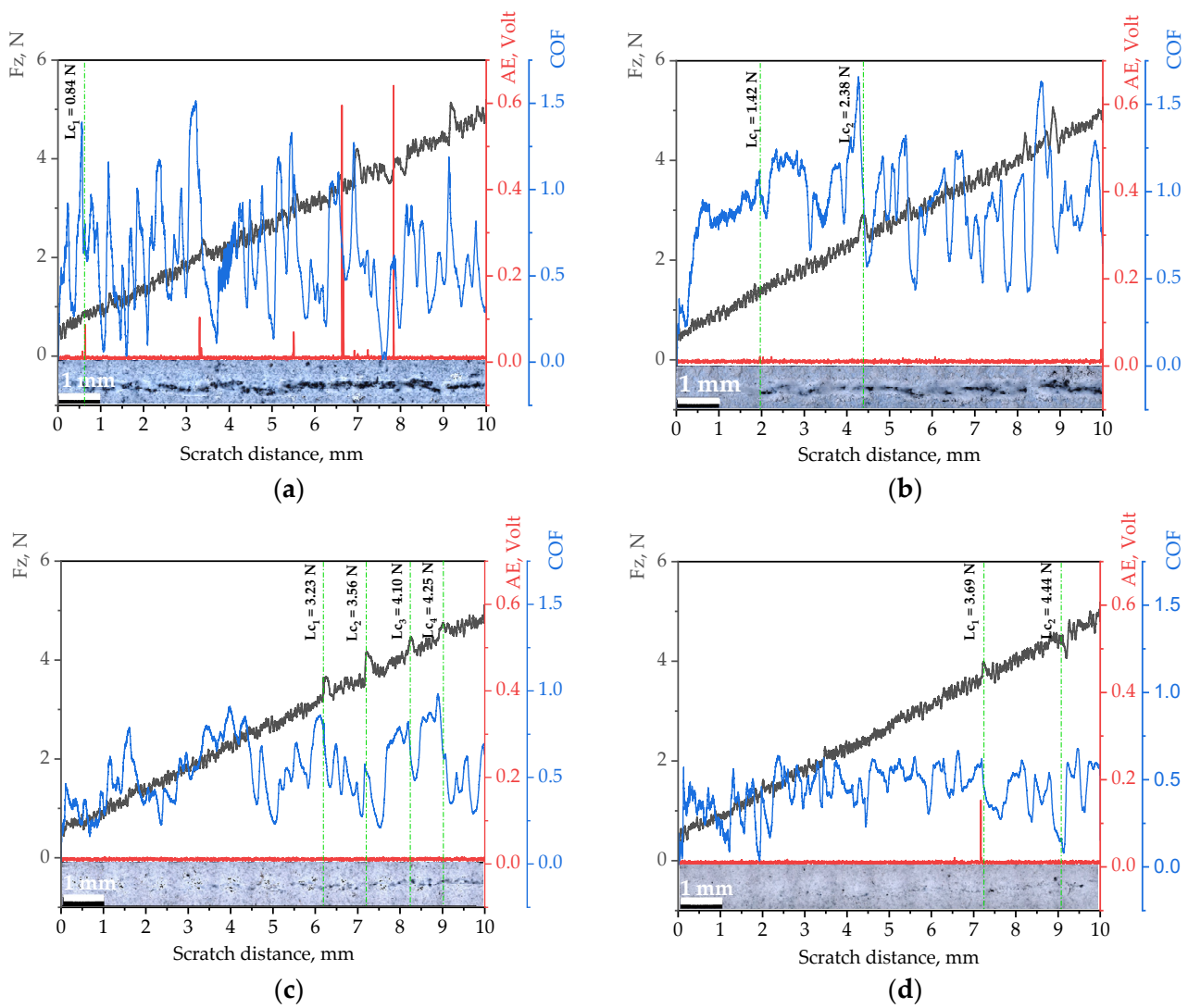


Figure 7. The scratch test results of the coatings (a) as-sprayed, (b) heat-treated at 1000 °C, (c) heat-treated at 1100 °C, and (d) heat-treated at 1200 °C. The bottom graph illustrates the optical micrographs of the scratch at the specified distances.

Table 3. Scratch test results and calculation data.

	As-Sprayed	HT1000	HT1100	HT1200
Critical Load (P/L_c)	0.84 N	1.42 N	3.23 N	3.69 N
		2.38 N	3.56 N	4.44 N
			4.10 N	
			4.25 N	
Scratch width (w)	0.23 mm	0.21 mm	0.09 mm	0.09 mm
		0.23 mm	0.15 mm	0.14 mm
			0.18 mm	
			0.13 mm	
Scratch hardness (HSp)	5.05 MPa	10.25 MPa	126.93 MPa	145.01 MPa
		14.32 MPa	50.36 MPa	72.11 MPa
			40.28 MPa	
			80.05 MPa	

3.5. Flame Resistance Test

3.5.1. Heating–Cooling Curves

The flame tests of uncoated samples, as well as the samples with thin coating, resulted in immediate cracking due to a high temperature gradient ending the tests prematurely. Only the thick samples (25.4 mm diameter, 5.5 mm substrate thickness) with a thick 8YSZ layer heat-treated at 1200 °C did not break during the initial stage of the flame test, signifying that the thermal shock cracking of the substrate was averted. After about 12 min of the test, the 550 µm thick coating was delaminated from the sample (Figure 8). The precise cause of the delamination remains unclear to the author. One potential explanation for this phenomenon is the difference in the coefficient of thermal expansion (CTE) between the 3YSZ-10MWCNT substrate and the 8YSZ coating. This thermal mismatch can give rise to interface stresses, particularly during rapid heating, as observed in the conducted experiment. The degradation of the thermal barrier coatings was previously described by other authors [33].

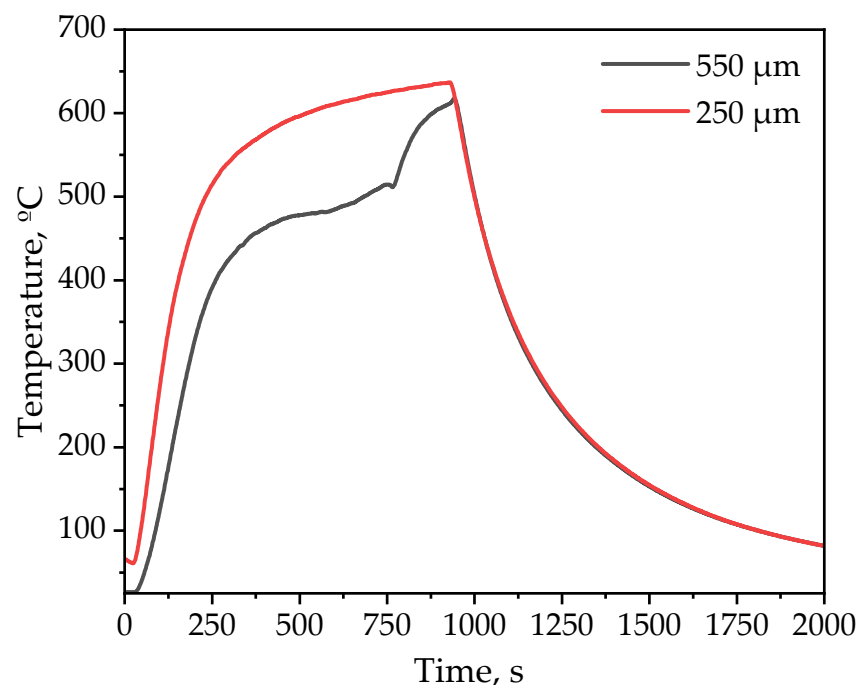


Figure 8. Temperature at the back side of the samples (coated with 250 and 550 µm thick coating heat-treated at 1200 °C) during flame torch test.

3.5.2. Flame-Tested Surface Cross-Sections

The LM micrograph presents the surface topography after flame tests (Figure 9a). The flame tests resulted in damage to the coating, showing both cohesive (Figure 9c) and adhesive failure (Figure 9b) of the coating. The area of cohesive fracture covered most of the coated surface, signifying that the cohesion strength between sublayers of the coating was lower than the coating–substrate adhesion. Even after the delamination of the coating, some mechanically interlocked particle areas were visible (Figure 9b). While the coating was damaged during the flame test, the surface underneath the coating exhibited no signs of carbon nanotube oxidation.

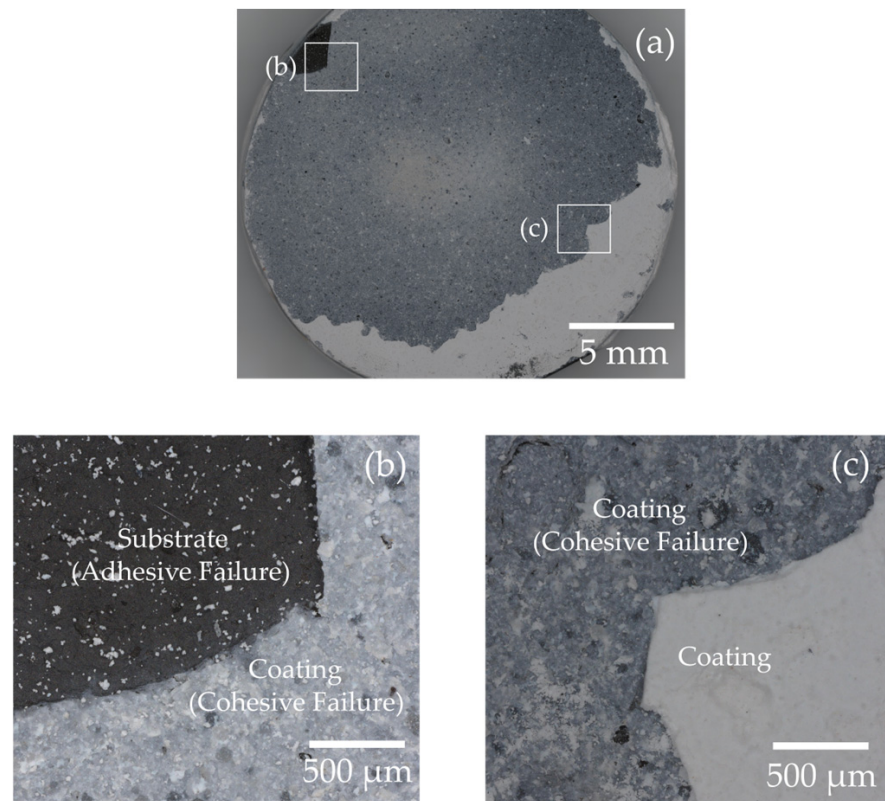


Figure 9. 8YSZ-coated surface of samples heat-treated at 1200 °C after flame torch test (a) an overview of the entire sample surface, (b) a close-up view of region 1, which is marked in (a), and (c) a close-up view of region 2, which is marked in (a).

3.6. Coating of Shell-Shaped 3YSZ-CNT Composite

In order to demonstrate the scalability of the aerosol deposition process for the fabrication of end-components, the proposed spraying methodology was implemented to coat Ø75 mm diameter shell-shaped 3YSZ/CNT composites, which serve as an illustrative example of components used in this form in the aerospace industry, as described in our prior paper [20]. The coating was applied both to the face and sides of the substrate (Figure 10a) in a two-step coating process (face and sides coated separately), showing no delamination prior to or after the heat treatment process on most of the coated area due to good adhesion and the special holder that covered the previously coated area. The edges of the substrate (Figure 10b) proved more difficult to shield from erosion caused by rebounded particles from the substrate-holding elements.



Figure 10. 8YSZ-coated 3YSZ-CNT shell-shaped composite heat-treated at 1200 °C: (a) face and (b) sides of the composite.

4. Conclusions

The aim of this research was to achieve effective oxidation protection for a 3YSZ/CNT composite substrate by applying an 8YSZ coating without the use of bond-coat and TGO sublayers.

The conducted studies demonstrated a considerable enhancement in the mechanical properties following the application of a heat treatment. The heat treatment at 1200 °C was identified as the most beneficial, as evidenced by the X-ray diffraction and SEM results, which indicated a reduction in diffusion and crystallite growth, as well as a decrease in residual stress within the coating. This resulted in an increase in the first critical load, hardness, and elastic modulus, from 0.84 N, 0.16 GPa, and 6.1 GPa in the coating's as-sprayed state to 3.69 N, 1.33 GPa, and 35.8 GPa in the 1200 °C heat-treated state, respectively. The objective of achieving oxidation protection was accomplished not only through the application of the 8YSZ coating, which exhibits inherent thermal insulating properties, but also by enhancing the coating's adhesion to the substrate. Furthermore, the fact that the coating predominantly exhibited cohesive failure after testing indicates that it maintained its integrity as an oxidation barrier, thereby ensuring continued protection of the substrate.

The developed technology, though requiring further optimization in composition and process, represents a significant step towards the cost-efficient, simplified manufacturing of bond-free thermal barrier coatings for extreme environments such as aerospace components (e.g., turbine engines), automotive components (e.g., low-heat-rejection engines), and energy sectors (e.g., advanced nuclear components) [1–3].

Author Contributions: Conceptualization, M.W. and D.G.; methodology, G.K. and M.W.; validation, G.K.; investigation, M.W., G.K. and M.M.; resources, L.C.; data curation, M.W.; writing—original draft preparation, M.W., G.K. and M.M.; writing—review and editing, D.G. and V.L.; visualization, M.W.; supervision, M.S. and D.G.; project administration, D.G.; funding acquisition, D.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the European Commission through the Horizon 2020 program (grant number 814632). The research is a part of the Implementation Doctorate program of the Ministry of Education and Science, Poland, implemented in the years 2020–2024 (grant number DWD/4/23/2020).

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Conflicts of Interest: Author Luca Celotti was employed by the company Azimut Space GmbH. The remaining authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

References

1. Mondal, K.; Nuñez, L., III; Downey, C.M.; van Rooyen, I.J. Thermal Barrier Coatings Overview: Design, Manufacturing, and Applications in High-Temperature Industries. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, *60*, 6061–6077. [\[CrossRef\]](#)
2. Thakare, J.G.; Pandey, C.; Mahapatra, M.M.; Mulik, R.S. Thermal Barrier Coatings—A State of the Art Review. *Met. Mater. Int.* **2021**, *27*, 1947–1968. [\[CrossRef\]](#)
3. Godiganur, V.S.; Nayaka, S.; Kumar, G.N. Thermal barrier coating for diesel engine application—A review. *Mater. Today Proc.* **2021**, *45*, 133–137. [\[CrossRef\]](#)
4. Gonzalez-Julian, J.; Mauer, G.; Sebold, D.; Mack, D.E.; Vassen, R. Cr₂AlC MAX phase as bond coat for thermal barrier coatings: Processing, testing under thermal gradient loading, and future challenges. *J. Am. Ceram. Soc.* **2020**, *103*, 2362–2375. [\[CrossRef\]](#)
5. Zhang, L.; Luo, F.; Zhou, Y.; Nan, H.; Zhang, Q.; Wang, C.; Qing, Y.; Chen, Q. Plasma sprayed TBCs with controlled intra-splat spherical pores and enhanced blocking of radiative heat transfer. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2024**, *44*, 3099–3111. [\[CrossRef\]](#)
6. Kulyk, V.; Duriagina, Z.; Kostryzhev, A.; Vasylyv, B.; Vavruk, V.; Marenych, O. The Effect of Yttria Content on Microstructure, Strength, and Fracture Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia. *Materials* **2022**, *15*, 5212. [\[CrossRef\]](#)
7. Kumar, A.; Moledina, J.; Liu, Y.; Chen, K.; Patnaik, P.C. Nano-Micro-Structured 6%–8% YSZ Thermal Barrier Coatings: A Comprehensive Review of Comparative Performance Analysis. *Coatings* **2021**, *11*, 1474. [\[CrossRef\]](#)
8. Xue, Z.; Zhu, Y.; Yu, H.; Shi, M.; Liu, X.; Zhang, S. Nano-agglomerated powder and thermal shock cycling property of 8YSZ nano-structured thermal barrier coating. *Surf. Coat. Technol.* **2022**, *433*, 128173. [\[CrossRef\]](#)
9. Zhou, F.; Deng, C.; Wang, Y.; Liu, M.; Wang, L.; Wang, Y.; Zhang, X. Characterization of multi-scale synergistic toughened nanostructured YSZ thermal barrier coatings: From feedstocks to coatings. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2020**, *40*, 1443–1452. [\[CrossRef\]](#)

10. Pakseresht, A.; Sharifianjazi, F.; Esmaeilkhani, A.; Bazli, L.; Reisi Nafchi, M.; Bazli, M.; Kirubakaran, K. Failure mechanisms and structure tailoring of YSZ and new candidates for thermal barrier coatings: A systematic review. *Mater. Des.* **2022**, *222*, 111044. [\[CrossRef\]](#)
11. Lima, R.S.; Marple, B.R. Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review. *J. Therm. Spray Technol.* **2007**, *16*, 40–63. [\[CrossRef\]](#)
12. Shinoda, K.; Gärtner, F.; Lee, C.; Dolatabadi, A. Kinetic Spraying of Brittle Materials: From Layer Formation to Applications in Aerosol Deposition and Cold Gas Spraying. *J. Therm. Spray Technol.* **2021**, *30*, 471–479.
13. Manabe, K.; Echigo, M.; Tsuda, Y.; Minami, K.; Akedo, J.; Ohnishi, H. Formation of Dense Yttria-Stabilized Zirconia Thin Film by Aerosol Deposition Method for Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cell Applications. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2023**, *56*, 2261771. [\[CrossRef\]](#)
14. Exner, J.; Kita, J.; Moos, R. In- and through-plane conductivity of 8YSZ films produced at room temperature by aerosol deposition. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 13619–13634. [\[CrossRef\]](#)
15. Mishra, T.P.; Singh, R.; Mücke, R.; Malzbender, J.; Bram, M.; Guillon, O.; Vaßen, R. Influence of Process Parameters on the Aerosol Deposition (AD) of Yttria-Stabilized Zirconia Particles. *J. Therm. Spray Technol.* **2020**, *30*, 488–502. [\[CrossRef\]](#)
16. Donker, N.; Schonauer-Kamin, D.; Moos, R. Mixed-Potential Ammonia Sensor Based on a Dense Yttria-Stabilized Zirconia Film Manufactured at Room Temperature by Powder Aerosol Deposition. *Sensors* **2024**, *24*, 811. [\[CrossRef\]](#)
17. Bierschenk, S.G.; Kovar, D. A nozzle design for mitigating particle slowing in the bow shock region during micro-cold spray of 8 YSZ films. *J. Aerosol Sci.* **2024**, *179*, 106360. [\[CrossRef\]](#)
18. Song, X.; Ding, Y.; Zhang, J.; Jiang, C.; Liu, Z.; Lin, C.; Zheng, W.; Zeng, Y. Thermophysical and mechanical properties of cubic, tetragonal and monoclinic ZrO₂. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, *23*, 648–655. [\[CrossRef\]](#)
19. Kubicki, G.; Leshchynsky, V.; Elseddawy, A.; Wiśniewska, M.; Maev, R.G.; Jakubowicz, J.; Sulej-Chojnacka, J. Microstructure and Properties of Hydroxyapatite Coatings Made by Aerosol Cold Spraying–Sintering Technology. *Coatings* **2022**, *12*, 535. [\[CrossRef\]](#)
20. Wiśniewska, M.; Laptev, A.M.; Marczewski, M.; Krzyżaniak, W.; Leshchynsky, V.; Celotti, L.; Szybowicz, M.; Garbiec, D. Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2024**, *44*, 7139–7148. [\[CrossRef\]](#)
21. Mahajan, A.; Kingon, A.; Kukovec, Á.; Konya, Z.; Vilarinho, P.M. Studies on the thermal decomposition of multiwall carbon nanotubes under different atmospheres. *Mater. Lett.* **2013**, *90*, 165–168. [\[CrossRef\]](#)
22. Hanft, D.; Exner, J.; Schubert, M.; Stöcker, T.; Fuierer, P.; Moos, R. An Overview of the Aerosol Deposition Method: Process Fundamentals and New Trends in Materials Applications. *J. Ceram. Sci. Technol.* **2015**, *6*, 147–182. [\[CrossRef\]](#)
23. Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71. [\[CrossRef\]](#)
24. Oliver, W.C.; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564–1583. [\[CrossRef\]](#)
25. Nix, W.D.; Gao, H. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity. *J. Mech. Phys. Solids* **1998**, *46*, 411–425. [\[CrossRef\]](#)
26. Ivanov, E.; Batakaliyev, T.; Kotsilkova, R.; Otto, M.; Neumaier, D. Study on the Adhesion Properties of Graphene and Hexagonal Boron Nitride Monolayers in Multilayered Micro-devices by Scratch Adhesion Test. *J. Mater. Eng. Perform.* **2021**, *30*, 5673–5681. [\[CrossRef\]](#)
27. Wang, L.-S.; Zhou, H.-F.; Zhang, K.-J.; Wang, Y.-Y.; Li, C.-X.; Luo, X.-T.; Yang, G.-J.; Li, C.-J. Effect of the powder particle structure and substrate hardness during vacuum cold spraying of Al₂O₃. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 4390–4398. [\[CrossRef\]](#)
28. Daneshian, B.; Gaertner, F.; Assadi, H.; Hoeche, D.; Weber, W.; Klassen, T. Size Effects of Brittle Particles in Aerosol Deposition—Molecular Dynamics Simulation. *J. Therm. Spray Technol.* **2021**, *30*, 503–522. [\[CrossRef\]](#)
29. Mazlan, M.R.; Jamadon, N.H.; Rajabi, A.; Sulong, A.B.; Mohamed, I.F.; Yusof, F.; Jamal, N.A. Necking mechanism under various sintering process parameters—A review. *J. Mater. Res. Technol.* **2023**, *23*, 2189–2201. [\[CrossRef\]](#)
30. Yin, J.; Wang, C.; Zheng, H.; Zhang, L.; Zhang, M.; Ma, X.; Shen, T.; Zhang, W.; Weng, X.; Jiang, S.; et al. Power controlled microstructure and infrared properties of air plasma spraying based on YSZ coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2021**, *426*, 127768. [\[CrossRef\]](#)
31. Garbiec, D.; Leshchynsky, V.; Colella, A.; Matteazzi, P.; Siwak, P. Structure and Deformation Behavior of Ti-SiC Composites Made by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering. *Materials* **2019**, *12*, 1276. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Sun, W.; Tan, A.W.; Wu, K.; Yin, S.; Yang, X.; Marinescu, I.; Liu, E. Post-Process Treatments on Supersonic Cold Sprayed Coatings: A Review. *Coatings* **2020**, *10*, 123. [\[CrossRef\]](#)
33. Fiedler, T.; Rösler, J.; Bäker, M. A new Metallic Thermal Barrier Coating System for Rocket Engines: Failure Mechanisms and Design Guidelines. *J. Therm. Spray Technol.* **2019**, *28*, 1402–1419. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher’s Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW

Jülich, 12.09.2024

Prof. Alexander M. Laptev
Łukasiewicz Research Network – Poznań Institute of Technology
Ewarysta Estkowskiego 6 St.
61-755 Poznań
e-mail: alexander.laptev@pit.lukasiewicz.gov.plc

Declaration of co-author of scientific articles

I hereby declare I was co-author with Maria Wiśniewska, M.Sc. of the following papers:

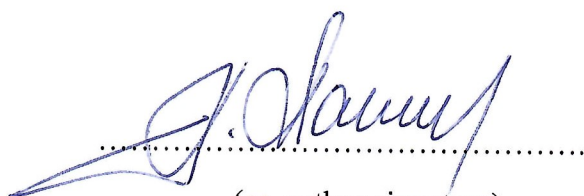
1. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), pp. 15442–15450
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44 (12), pp. 7139–7148, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>

My contribution to these papers included:

Ad. 1. Support during the analysis of the results and editing of the article.

Ad. 2. Assist in defining the methodology and conceptualization of the work, conduct FEM modeling, provide substantive support during the analysis of the results, and edit the article.

I consent to the submission of the above-mentioned articles by Maria Wisniewska, M.Sc. as part of the doctoral dissertation in the form of a thematically coherent collection of scientific articles.


(co-author signature)

Poznań, 25.09.2024

dr inż. Mateusz Marczewski
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny
ul. Ewarysta Estkowskiego 6
61-755 Poznań
e-mail: mateusz.marczewski@pit.lukasiewicz.gov.pl

Oświadczenie współautora artykułów naukowych

Oświadczam, że opublikowałem z mgr. inż. Marią Wiśniewską następujące prace:

1. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), s. 15442–15450
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44 (12), s. 7139–7148, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
3. M. Wiśniewska, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites*, Coatings, 2024, 14, 1186, 1-13,
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

Mój udział w niniejszych pracach polegał na:

- Ad. 1. Przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.
- Ad. 2. Przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.
- Ad. 3. Przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej.

Wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr. inż. Marię Wiśniewską jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych.



(podpis współautora)

Windsor, 16.09.2024

prof. Volf Leshchynsky
Łukasiewicz Research Network – Poznań Institute of Technology
Ewarysta Estkowskiego 6 St.
61-755 Poznań
e-mail: volf.leshchynsky@pit.lukasiewicz.gov.pl

Declaration of co-author of scientific articles

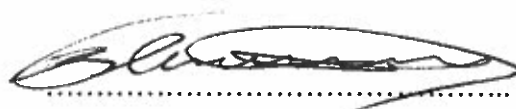
I hereby declare I was co-author with Maria Wiśniewska, M.Sc. of the following papers:

1. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), pp. 15442–15450
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44 (12), pp. 7139–7148, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
3. M. Wiśniewska, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites*, Coatings, 2024, 14, 1186, pp. 1-13,
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

My contribution to these papers included:

- Ad. 1. Support during the editing of the article.
- Ad. 2. Support during the analysis of the results.
- Ad. 3. Support during the analysis of the indentation results.

I consent to the submission of the above-mentioned articles by Maria Wiśniewska, M.Sc. as part of the doctoral dissertation in the form of a thematically coherent collection of scientific articles.



(co-author signature)

Poznań, 10.09.2024

prof. dr hab. inż. Grzegorz Lota
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych
ul. Forteczna 12
61-362 Poznań
e-mail: grzegorz.lota@imn.lukasiewicz.gov.pl

Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że opublikowałem z mgr. inż. Marią Wiśniewską następującą pracę:

M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), s. 15442–15450 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>

Mój udział w niniejszej pracy polegał na przeprowadzeniu pomiarów przewodności elektrycznej oraz analizy uzyskanych danych.

Wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy przez mgr. inż. Marię Wiśniewską jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych.



.....
(podpis współautora)

Poznań, 10.09.2024

dr inż. Ilona Acznik
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych
ul. Forteczna 12
61-362 Poznań
e-mail: ilona.acznik@imn.lukasiewicz.gov.pl

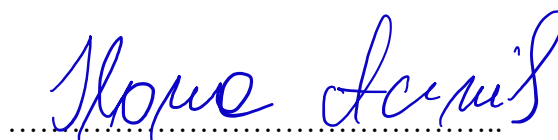
Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że opublikowałam z mgr inż. Marią Wiśniewską następującą pracę:

M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), s. 15442–15450 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>

Mój udział w niniejszej pracy polegał na przeprowadzeniu pomiarów przewodności elektrycznej.

Wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy przez mgr inż. Marię Wiśniewską jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych.



(podpis współautora)

Luca Celotti
Azimut Space GmbH
Carl-Scheele-Str. 14
12489 Berlin, Germany
e-mail: luca.celotti@azimutspace.com

Declaration of co-author of scientific articles

I hereby declare I was co-author with Maria Wiśniewska, M.Sc. of the following papers:

1. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, *Ceramics International*, 2023, 49 (10), pp. 15442–15450
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2024, 44 (12), pp. 7139–7148, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
3. M. Wiśniewska, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites*, *Coatings*, 2024, 14, 1186, pp. 1-13,
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

My contribution to these papers included:

- Ad. 1. Consultation on applications and support in the development of research methodology.
- Ad. 2. Designing the geometry of the samples.
- Ad. 3. Designing the geometry of the samples.

I consent to the submission of the above-mentioned articles by Maria Wiśniewska, M.Sc. as part of the doctoral dissertation in the form of a thematically coherent collection of scientific articles.



(co-author signature)

Berlin, 13.09.2024

Alex Sullivan
Azimut Space GmbH
Carl-Scheele-Str. 14
12489 Berlin
e-mail: alex.sullivan@azimutspace.com

Declaration of co-author of scientific article

I hereby declare I was co-author with Maria Wiśniewska, M.Sc. of the following paper:

M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), pp. 15442–15450 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>

My contribution to that paper included consultation on applications and support in the development of research methodology.

I consent to the submission of the above-mentioned article by Maria Wiśniewska, M.Sc. as part of the doctoral dissertation in the form of a thematically coherent collection of scientific articles.

 18-9-2024

(co-author signature)

Poznań, 20.09.2024

mgr inż. Grzegorz Kubicki
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny
ul. Ewarysta Estkowskiego 6
61-755 Poznań
e-mail: grzegorz.kubicki@pit.lukasiewicz.gov.pl

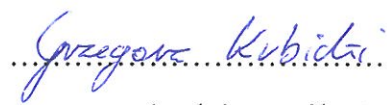
Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że opublikowałem z mgr. inż. Marią Wiśniewską następujące prace:

M. Wiśniewska, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites*, *Coatings*, 2024, 14, 1186, 1-13,
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

Mój udział w niniejszej pracy polegał na nanoszeniu powłok i przygotowaniu układu pomiarowego.

Wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy przez mgr. inż. Marię Wiśniewską jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych.


.....
(podpis współautora)

Poznań, 25.09.2024

mgr inż. Wiktoria Krzyżaniak
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny
ul. Ewarysta Estkowskiego 6
61-755 Poznań
e-mail: wiktoria.krzyzaniak@pit.lukasiewicz.gov.pl

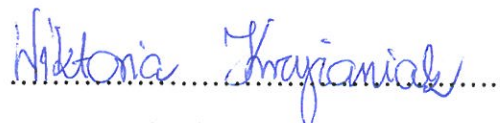
Oświadczenie współautora artykułu naukowego

Oświadczam, że opublikowałam z mgr. inż. Marią Wiśniewską następującą pracę:

M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44 (12), s. 7139–7148, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>

Mój udział w niniejszej pracy polegał na przeprowadzeniu pomiarów właściwości mechanicznych.

Wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionej pracy przez mgr. inż. Marię Wiśniewską jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych.


.....
(podpis współautora)

Poznań, 16.09.2024

dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. PP
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3
60-965 Poznań
e-mail: miroslaw.szybowicz@put.poznan.pl

Oświadczenie współautora artykułów naukowych

Oświadczam, że opublikowałem z mgr inż. Marią Wiśniewską następujące prace:

1. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), s. 15442–15450
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44 (12), s. 7139–7148, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
3. M. Wiśniewska, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites*, Coatings, 2024, 14, 1186, s. 1-13,
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

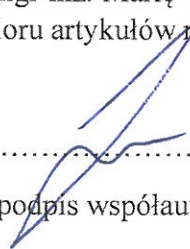
Mój udział w niniejszych pracach polegał na:

Ad. 1 Nadzorce oraz pomocy w redakcji manuskryptu, przeprowadzeniu pomiarów metodą spektroskopii Ramana.

Ad. 2. Nadzorce oraz pomocy w redakcji manuskryptu, przeprowadzeniu pomiarów metodą spektroskopii Ramana.

Ad. 3. Nadzorce oraz pomocy w redakcji manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr inż. Marię Wiśniewską jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych.


.....
(podpis współautora)

Poznań, 19.09.2024

dr hab. inż. Dariusz Garbiec
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Poznański Instytut Technologiczny
ul. Ewarysta Estkowskiego 6
61-755 Poznań
e-mail: dariusz.garbiec@pit.lukasiewicz.gov.pl

Oświadczenie współautora artykułów naukowych

Oświadczam, że opublikowałem z mgr. inż. Marią Wiśniewską następujące prace:

1. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, V. Leshchynsky, G. Lota, I. Acznik, L. Celotti, A. Sullivan, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Influence of carbon nanotubes on thermal and electrical conductivity of zirconia-based composite*, Ceramics International, 2023, 49 (10), s. 15442–15450
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.01.129>
2. M. Wiśniewska, A. M. Laptev, M. Marczewski, W. Krzyżaniak, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Towards homogeneous spark plasma sintering of complex-shaped ceramic matrix composites*, Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44 (12), s. 7139–7148, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2024.04.065>
3. M. Wiśniewska, G. Kubicki, M. Marczewski, V. Leshchynsky, L. Celotti, M. Szybowicz, D. Garbiec: *Aerosol-Deposited 8YSZ Coating for Thermal Shielding of 3YSZ/CNT Composites*, Coatings, 2024, 14, 1186, 1-13,
<https://doi.org/10.3390/coatings14091186>

Mój udział w niniejszych pracach polegał na:

Ad. 1. Określeniu koncepcji badań, pozyskaniu finansowania, zarządzaniu projektem, pomocy w redakcji manuskryptu.

Ad. 2. Określeniu koncepcji badań, pozyskaniu finansowania, zarządzaniu projektem, pomocy w redakcji manuskryptu.

Ad. 3. Określeniu koncepcji badań, pozyskaniu finansowania, zarządzaniu projektem, pomocy w redakcji manuskryptu.

Wyrażam zgodę na przedłożenie wyżej wymienionych prac przez mgr. inż. Marię Wiśniewską jako część rozprawy doktorskiej w formie spójnego tematycznie zbioru artykułów naukowych.

.....


(podpis współautora)