

# Kompozyt $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ wzmocniony płatkami grafenowymi

Marek Boniecki, Przemysław Gołębiowski, Władysław Wesolowski, Michał Woluntarski, Rafał Zybala, Kamil Kaszyca, Anna Piątkowska, Magdalena Romaniec, Paweł Ciepiewski, Konrad Krzyżak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa  
e-mail: marek.boniecki@itme.edu.pl

**Streszczenie:** W pracy zbadano wpływ płatków grafenowych na właściwości mechaniczne kompozytu o zawartości wagowej 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 80%  $\text{ZrO}_2$  (stab. 3% mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Do otrzymania próbek użyto handlowy proszek ceramiczny firmy Tosoh, tlenek grafenu (GO) otrzymany w ITME oraz grafen firmy SkySpring Nanomaterials Inc. (GN). Kompozyty otrzymano na bazie wodnych (GO) i alkoholowych (GN) mieszanin obu składników, które po wysuszeniu spiekano w piecu Astro pod jednoosiowym ciśnieniem i metodą SPS. Wykonano kompozyty o zawartości wagowej: 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1 i 3% GO oraz 0,1% GN. Spektroskopia Ramana wykazała obecność grafenu. Stwierdzono, że w funkcji zawartości GO oraz GN: odporność na pękanie ma maksimum dla zawartości 0,1% GO i GN, wytrzymałość maleje, moduł Younga oraz twardość Vickersa utrzymują się stałe do zawartości 0,5% GO, a następnie maleją.

**Słowa kluczowe:** ceramika  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ , grafen płatkowy, odporność na pękanie, wytrzymałość na zginanie

## $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite reinforced with graphene platelets

**Abstract:** This research addresses the effect of graphene flakes on the mechanical properties of the composite containing 20 wt. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 80 wt. %  $\text{ZrO}_2$  (stab. 3 mol. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). The samples were made from a commercial ceramic powder produced by Tosoh, graphene oxide (GO) from ITME and graphene purchased from Skyspring Nanomaterials Inc. (GN). The obtained composites based on an aqueous (GO) and alcohol (GN) mixtures of both components were first dried and then sintered under an uniaxial pressure in an Astro furnace and in a SPS machine. The composites weight content equaled to: 0; 0.1; 0.2; 0.5; 1 and 3% of GO and 0.1% GN. Raman spectroscopy revealed the presence of graphene. It was found that as a function of the GO and GN content, the fracture toughness has a maximum for 0.1% GO and GN, the strength decreases, the Young's modulus and Vickers hardness remain constant up to 0.5% GO, and then decrease.

**Key words:**  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  ceramics, graphene flakes, toughness, bending strength

## 1. Wstęp

Ceramika  $\text{ZrO}_2$  oraz jej kompozyty są, z uwagi na swoją odporność na korozję oraz właściwości mechaniczne, atrakcyjnymi materiałami konstrukcyjnymi i funkcjonalnymi o dużym znaczeniu w technice. Wykonuje się z nich elementy konstrukcyjne odporne na ścieranie, elementy pieców i silników, ostrza narzędzi skrawających czy też oczka do ciągników drutu.

Ceramika korundowa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest obecnie najbardziej znanym i najczęściej używanym ceramicznym materiałem konstrukcyjnym ze względu na łatwą dostępność i niską cenę surowca, od dawna opanowaną technologię wytwarzania oraz swoje właściwości mechaniczne i cieplne [1]. Najbardziej trwałą i najczęściej występującą odmianą polimorficzną tego materiału jest tzw.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (heksagonalna sieć krystaliczna). Wg [1] dla średniej wielkości ziaren ceramiki ok. 5  $\mu\text{m}$  wytrzymałość na zginanie  $\sigma_c = 380 \pm 50$  MPa, a z kolei odporność na pękanie  $K_{Ic} = 3,5 \pm 0,5$  MPam<sup>1/2</sup>. Na bazie ceramiki korundowej lub z jej udziałem wytwarza się wiele kompozytów, między innymi z  $\text{ZrO}_2$ .

$\text{ZrO}_2$  występuje w trzech odmianach polimorficznych [2]. Odmiana trwała w zakresie niskich temperatur ma strukturę jednoskośną. W pośrednim zakresie temperatur występuje odmiana o symetrii tetragonalnej. W zakresie

najwyższych temperatur, aż do temperatury topnienia (2988 K), trwała jest odmiana o regularnej strukturze fluorytu. Przemiana fazy tetragonalnej w jednoskośną może prowadzić do powstania pęknięć na skutek generujących się naprężeń związanych ze wzrostem objętości o 3 - 5%. Stwierdzono, że wygrzewanie w wysokiej temperaturze (1273 - 1773 K) w obecności niektórych tlenków stabilizuje tetragonalną i regularną odmianę  $\text{ZrO}_2$ . Tymi tlenkami stabilizującymi są np.: CaO, MgO, CeO<sub>2</sub> czy  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ten ostatni tlenek jest najczęściej stosowany). Tlenki te tworzą z  $\text{ZrO}_2$  roztwory stałe, w których w miejsce jonów cyrkonu wbudowane są kationy metalu pochodzące od tlenku rozpuszczonego w  $\text{ZrO}_2$ . Dodatek tlenków do  $\text{ZrO}_2$  powoduje obniżenie temperatur przemian polimorficznych, ogranicza zmiany objętości oraz blokuje proces zachodzenia transformacji. W rezultacie otrzymuje się metastabilne fazy: regularną lub tetragonalną. Ta ostatnia wykazuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi tzn. wysoką wytrzymałością na zginanie  $\sigma_c$  oraz odpornością na pękanie  $K_{Ic}$  [3 - 4]. Dla przykładu wg [3] dla  $\text{ZrO}_2$  stabilizowanego 3% mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (ok. 100% fazy tetragonalnej) zwanego dalej 3Y-TZP  $\sigma_c = 1457 \pm 134$  MPa, a z kolei dla  $\text{ZrO}_2$  stabilizowanego 12% mol. CeO<sub>2</sub> [5]  $K_{Ic}$  wynosi ok. 10 MPam<sup>1/2</sup>. Jak widać ceramika  $\text{ZrO}_2$  ma znacznie większą wytrzymałość oraz odporność na pękanie od ceramiki korundowej. Jeszcze większą wytrzymałością ( $\sigma_c = 1764 \pm 204$  MPa) charakteryzował

**Tab. 1.** Wzrost odporności na pękanie  $\Delta K_{Ic}$  i wytrzymałości na zginanie  $\Delta\sigma_c$  różnych ceramiek w wyniku wprowadzenia płatków grafenowych do matrycy (na podstawie danych literaturowych).**Tab. 1.** The increase of fracture toughness  $\Delta K_{Ic}$  and flexural strength  $\Delta\sigma_c$  for various ceramics after graphene flakes were added into the matrix (literature data).

Material	Zawartość grafenu (%)	Wielkość ziaren matrycy ( $\mu\text{m}$ )	Gęstość względna (%)	$\Delta K_{Ic}$ (%)	$\Delta\sigma_c$ (%)	Odnosnik literaturowy
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,02 obj.	$5,8 \pm 2,6$	99,5	0	28	[10]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 obj.	ok. 0,5	99,9	40,0	b.d.	[11]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,38 obj.	b.d.	99,6	27,2	30,8	[12]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,1 wag.	$2,0 \pm 0,3$	99,2	37,0	30,0	[13]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2 wag.	$1,9 \pm 0,2$	99	43,5	15,0	[13]
3Y-TZP	4,1 obj.	ok. 0,3	98	34	b.d.	[14]
$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ *	0,81 obj.	b.d.	98,1	40	b.d.	[15]
$\text{Si}_3\text{N}_4$	1 wag.	b.d.	b.d.	44	b.d.	[16]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	3 wag.	$0,1 \pm 0,03$	97	80	28	[17]

\* kompozyt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  w [15] otrzymano w wyniku mielenia przez 6 h proszku korundowego w młynku planetarnym w pojemniku oraz z kulkami wykonanymi z 3Y-TZP; skład chemiczny kompozytu ustalony po mieleniu: kompozyt czysty - 13,31  $\text{ZrO}_2$ , 0,79% obj.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  reszta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a z grafenem odpowiednio 12,87  $\text{ZrO}_2$ , 0,72  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0,81 % obj. grafen i reszta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- b.d. - brak danych.

- W pracach [11 - 12] oraz [14 - 15, 17] próbki spiekano w próżni metodą SPS (*Spark Plasma Sintering*). Metoda ta charakteryzuje się bardzo szybkim nagrzewaniem i chłodzeniem (ok. 100°C/min), krótkim czasem przetrzymywania (rzędu kilku, kilkudziesięciu min), któremu towarzyszy przykładanie jednoosiowego ciśnienia. Krótki czas spiekania zmniejsza prawdopodobieństwo rozrostu ziaren oraz uszkodzeń we wprowadzanych do materiału płatkach grafenowych. W [10] próbki spiekano w próżni, w [13, 17] pod ciśnieniem w argonie (*hot pressing* - HP), a w [16] prasowano izostatycznie na gorąco pod ciśnieniem 20 MPa (HIP).

się kompozyt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  otrzymany w [6] metodą izostatycznego prasowania na gorąco (HIP - *hot isostatic pressing*) o zawartości 20% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 80% wag.  $\text{ZrO}_2$  stabilizowanego 2,4% mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Głównym ograniczeniem w szerokim zastosowaniu ceramiki jako materiału konstrukcyjnego jest jej kruchość czyli niewielka np. w porównaniu z metalami odporność na pękanie. Wzrost tej odporności na pękanie można uzyskać wieloma metodami np. przez wprowadzanie do materiału domieszek o większej niż faza podstawowa plastyczności lub też blokujących rozwój katastrofalnych pęknięć i uzyskać w związku z tym wzrost energii pękania. Przykładem tego jest wprowadzanie cząstek metalu do ceramicznej osnowy np. Mo [7], włókien np. SiC [8] lub nanorurek węglowych [9]. Pojawienie się w ciągu ostatnich kilku lat grafenu, a także płatków grafenowych o niezwykłych właściwościach, między innymi mechanicznych pozwoliło na zastosowanie ich do umacniania ceramiki [10 - 17]. W Tab. 1 zebrano dane literaturowe dotyczące wzmocnienia ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz  $\text{Y}_2\text{O}_3$  przez wprowadzenie do matrycy płatków grafenowych.

Jak widać w Tab. 1 istotne wzrosty wytrzymałości i odporności na pękanie osiągnięto w większości przypadków przy stosunkowo niewielkich dodatkach grafenu (poniżej 1% objętościowo lub wagowo). Mechanizm wzmocniania polegał na tym, że płatki grafenowe pełniły rolę mostków spinających powstające powierzchnie pęknięć i powodowały odchylenie się pęknięcia lub jego rozgałęzianie.

Motywacją do podjęcia tego tematu są rezultaty badań własnych uzyskane w ramach realizacji tematów statutowych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w latach 2013 i 2015, w wyniku czego powstały publikacje [10, 17] dotyczące wzmocniania ceramiki korundowej i  $\text{Y}_2\text{O}_3$  płatkami grafenowymi.

Tworzywem o wyjątkowo wysokiej wytrzymałości na zginanie (ok. 1,9 GPa) jest na podstawie katalogu firmy Tosoh, kompozyt 20% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 80% wag.  $\text{ZrO}_2$  (stab. 3% mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Odporność na pękanie  $K_{Ic}$  dla tego tworzywa wynosi 5  $\text{MPam}^{1/2}$  (wg Tosoh). Spodziewano się, że dodanie do tego kompozytu płatków grafenowych mogłoby, zgodnie z wynikami przedstawionymi w Tab. 1, spowodować przede wszystkim poprawę  $K_{Ic}$  oraz ewentualnie  $\sigma_c$ .

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Przygotowanie próbek

Przygotowano mieszaniny proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  o zawartości 20% wagowo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 80%  $\text{ZrO}_2$  stabilizowanego 3% mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  o czystości 99,9% i o wielkości krystalitów 29 nm i granul 60  $\mu\text{m}$  dostarczonego przez firmę Tosoh oraz tlenku grafenu (GO) dostarczonego przez Zakład Technologii Chemicznych (Z-8) ITME i grafenu oznaczonego jako Graphene NanoPowder (GN) typ 0540DX firmy SkySpring Nanomaterials Inc. USA,

grubość płatków – 1 – 5 nm, wielkość  $< 2 \mu\text{m}$ . GO był w formie zawiesiny wodnej o stężeniu 3,9 g/l. Zawiesina GO była sonikowana. Zdjęcia płatków GO przed i po sonikacji pokazano w [17].

Mieszanie prowadzono w młynku planetarnym Fritsch przez 15 min przy prędkości obrotowej na poziomie 250 rpm. Zastosowano pojemnik wykonany ze stabilizowanego 3% mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  oraz kulki o średnicy 5 mm z tego samego materiału. Wytworzoną masę suszono w temperaturze  $60^\circ\text{C}$  przez 12 h. Przygotowano mieszaniny o zawartości wagowej GO: 0,1; 0,2; 0,5; 1 i 3%, a także czyste  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . Mieszanina proszku ceramicznego z dodatkiem 0,1% wag. GN przygotowywana była w nieco inny sposób. Odmierzona wielkość nanoproszku grafenowego była rozproszona w alkoholu izopropylowym. Następnie otrzymana zawiesina poddawana była działaniu ultradźwięków (czas 1 h, impuls 1 s, przerwa 1 s, moc sondy 100 W), a potem zmieszana w opisanym powyżej młynku z proszkiem  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (15 min/250 rpm). Aby zapobiec rozwarstwieniu się zawiesiny podczas suszenia wytworzoną masę lejną suszono w zlewce na mieszkadle magnetycznym zaopatrzonej w płytę grzewczą. Gdy uzyskana masa była odpowiednio lepka umieszczano ją w suszarce laboratoryjnej i suszono przez 12 h w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ .

Próbki spiekano w piecu Astro pod ciśnieniem jednoosiowym 30 MPa w przepływie argonu, w temperaturze  $1400^\circ\text{C}$  przez 1 h (metoda HP) w postaci krążków o średnicach ok. 33 mm i grubości ok. 4 mm oraz w urządzeniu SPS pod ciśnieniem 30 MPa w próżni 10 - 5 mbar w temperaturze  $1350^\circ\text{C}$  przez 30 min (krążki o średnicy ok. 25 mm i grubości ok. 4 mm) przy szybkości narastania temperatury  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  (przed spiekaniem w SPS przygotowane masy były dodatkowe suszone w suszarce próżniowej przez 12 h przy ciśnieniu ok. 1 mbar w temperaturze  $60^\circ\text{C}$ ). Wykonano również próby spiekania w piecu próżniowym Balzers w temperaturze  $1450^\circ\text{C}$  przez 1 h, ale otrzymana próbka z matrycy  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  miała gęstość ok 86% gęstości teoretycznej (wynoszącej  $5,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) W związku z tym zaniechano prób stosowania tej metody do spiekania próbek z grafenem. Z kolei próbka z matrycy spiekana w powietrzu w temperaturze  $1500^\circ\text{C}$  przez 1 h miała gęstość ok. 99% teoretycznej. Obie ww. próby wykonano po uprzednim zaformowaniu kształtek metodą prasowania jednoosiowego (pod ciśnieniem 30 MPa) i dogęszczaniu izostatycznym (pod ciśnieniem 120 MPa).

Pomiary gęstości wykazały, że metodą HP oraz SPS otrzymano próbki o gęstościach ok. 99% teoretycznej z wyjątkiem próbki o zawartości 3% wagowo GO o gęstości 89% teoretycznej. Do obliczania gęstości teoretycznej kompozytów z GO i GN wzięto wartość gęstości  $d = 5,5; 1,0$  i  $2,1 \text{ g}/\text{cm}^3$  odpowiednio dla: matrycy, GO wg [14] i GN wg [15].

Kształtki kompozytów cięto następnie na belki o wymiarach ok.  $0,95 \times 1 \times 12 \text{ mm}$  do badań wytrzymałości na zginanie trójpunktowe  $\sigma_c$  i o wymiarach  $0,95 \times 2 \times 12 \text{ mm}$  do badań odporności na pękanie  $K_{Ic}$  oraz belki o wy-

miarach  $0,95 \times 2 \times 23 \text{ mm}$  do badań modułu Younga  $E$ , twardości  $H$  i  $K_{Ic}$  z pomiarów długości pęknięć wychodzących z naroży odcisku Vickersa. Próbki przeznaczone do badań  $K_{Ic}$  (metodą zginania trójpunktowego) nacinano za pomocą piły tarczowej o szerokości 0,2 mm na głębokość 0,8 mm, a następnie na głębokość 1 mm tarczą o szerokości 0,025 mm.

## 2.2. Badania właściwości mechanicznych

Przeprowadzono następujące badania właściwości mechanicznych kompozytów:

- moduł Younga  $E$  metodą zginania trójpunktowego belek o wymiarach  $0,95 \times 2 \times 23 \text{ mm}$  przy odległości podpór  $L = 20 \text{ mm}$  poprzez rejestrację wielkości ugięcia próbki  $y$  (za pomocą czujnika indukcyjnego umieszczonego w strzałce ugięcia belki) w funkcji przyłożonego obciążenia  $P$ . Obciążenie przykładano ze stałą prędkością  $0,5 \text{ mm}/\text{min}$  do  $P_k < P_c$  (gdzie  $P_c$  – obciążenie niszczące). Test przeprowadzono na 5 próbkach.  $E$  obliczano na podstawie wzoru (1):

$$E = \frac{L^2}{bw^2C} \left[ \frac{L}{4w} + \frac{(1 + \nu)w}{2L} \right], \quad (1)$$

gdzie:  $b$  - szerokość próbki = 2 mm,  $w$  - grubość próbki = 0,95 mm,  $C = dy/dP$  (stosunek przyrostu ugięcia do przyrostu obciążenia), stała Poissona  $\nu = 0,3$ ;

- twardość  $H$  za pomocą twardościomierza z wgłębnikiem Vickersa na wypolerowanych powierzchniach próbek. Wykonano po 5 odcisków przy obciążeniu  $P = 98,1 \text{ N}$ . Wartości  $H$  obliczano na podstawie wzoru (2):

$$H = 1,8544P/(2a)^2, \quad (2)$$

gdzie:  $a$  oznacza połowę długości przekątnej odcisku Vickersa, a  $P$  obciążenie.

- wytrzymałość na zginanie trójpunktowe  $\sigma_c$ . Pomiary wytrzymałości  $\sigma_c$  prowadzono na próbkach o wymiarach  $0,95 \times 1,0 \times 12 \text{ mm}$  przy odległości podpór dolnych  $L = 8 \text{ mm}$  i szybkości przesuwu głowicy  $1 \text{ mm}/\text{min}$ . Wytrzymałość obliczano na podstawie wzoru (3):

$$\sigma_c = \frac{1,5 P L}{bw^2}, \quad (3)$$

gdzie:  $P_c$  - obciążenie niszczące,  $b = 0,95 \text{ mm}$ ,  $w = 1 \text{ mm}$ .

Pomiary odporności na pękanie  $K_{Ic}$  wykonano w układzie zginania trójpunktowego przy odległości podpór  $L = 8 \text{ mm}$  na belkach z naciętymi korbami. Próbki obciążano z szybkością  $1 \text{ mm}/\text{min}$ , a  $K_{Ic}$  obliczano na podstawie wzoru (4):

$$K_{Ic} = Y \frac{1,5 P L}{bw^2} c_k^{0,5}, \quad (4)$$

gdzie:  $Y$  – stała geometryczna [18],  $b = 0,95$  mm,  $w = 2$  mm, a  $c_k = 1$  mm.

Średnia i odchylenie standardowe dla wytrzymałości i odporności na pękanie obliczane były dla 5 pomiarów.

$K_{Ic}$  wyliczano też na podstawie pomiaru długości pęknięć biegnących z naroży odcisku Vickersa ze wzoru (5) z [19]:

$$K_{Ic} = 0,016 (E/H)^{0,5} (P/c^{1,5}), \quad (5)$$

gdzie  $P = 98,1$  N oznacza obciążenie wgłębnika, a  $c$  długość pęknięć wychodzących z naroży odcisku, pozostałe oznaczenia zdefiniowano wcześniej. Wynik uśredniano dla 5 odcisków.

Badania wytrzymałości, odporności na pękanie oraz modułu Younga prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1446 w temperaturze pokojowej, a badania twardości za pomocą twardościomierza Zwick 3202.

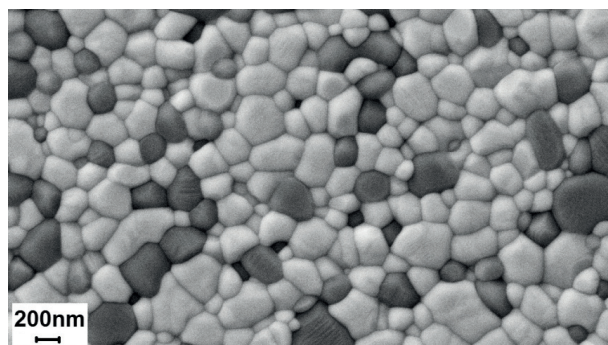
### 2.3. Badania mikroskopowe mikrostruktury materiału oraz przelamów

Mikrostrukturę próbek analizowano na wypolerowanych i wytrawionych powierzchniach próbek. Próbki matrycy trawiono termicznie w 1300°C w powietrzu przez 1 h, a kompozyty z grafenem w próżni w 1250°C przez 30 min. Zdjęcia mikrostruktur oraz przelamów belek z karbem po badaniu  $K_{Ic}$  (obszar w pobliżu czoła nacięcia) wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego AURIGA CrossBeam Workstation (Carl Zeiss). Wielkości ziaren szacowano metodą średnic Fereta za pomocą programu do analizy obrazu firmy Clemex Techn. Inc. Wyniki prezentowano w postaci średniej i odchylenia standardowego przy założeniu, że wielkości ziaren podlegają rozkładowi normalnemu.

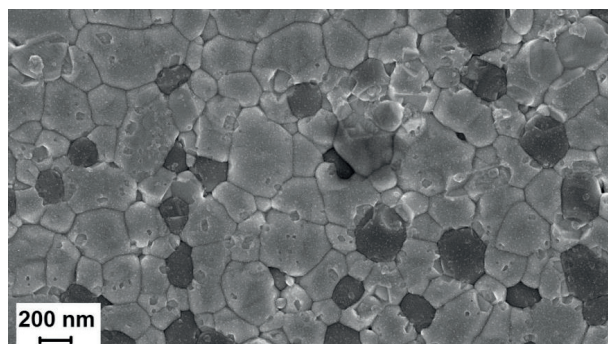
## 3. Wyniki badań i ich dyskusja

Zdjęcia mikrostruktur wybranych próbek pokazano na Rys. 1. Widma ramanowskie zarejestrowane na powierzchni próbek wykazywały przebieg charakterystyczny dla zredukowanego GO [10]. W Tab. 2 przedstawiono średnie wielkości ziaren badanych tworzyw.

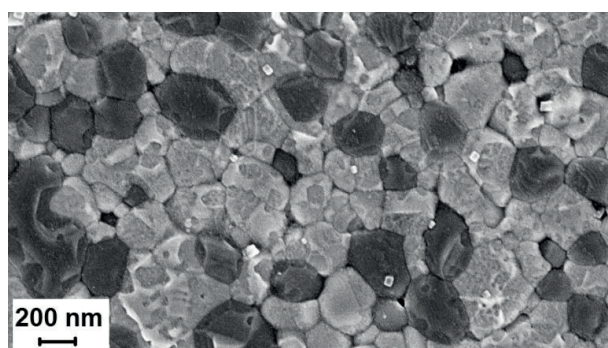
Najbardziej prawdopodobną przyczyną obserwowanego w Tab. 2 zmniejszenia się rozmiaru ziaren w funkcji zawartości GO jest tzw. *pinning effect* polegający na kotwiczeniu granic ziarnowych na cząstkach najdrobniejszej frakcji GO (tej poniżej 1  $\mu\text{m}$ ) na wczesnych etapach zagęszczania i związane z tym opóźnienie rozrostu ziaren, nawet jeśli te najmniejsze cząstki grafenowe ulegają w dalszych etapach zanikowi wskutek utleniania. Można to uzasadnić tym, że dyfuzja odpowiedzialna za rozrost ziaren zachodzi w obszarze kontaktów międzyziarnowych,



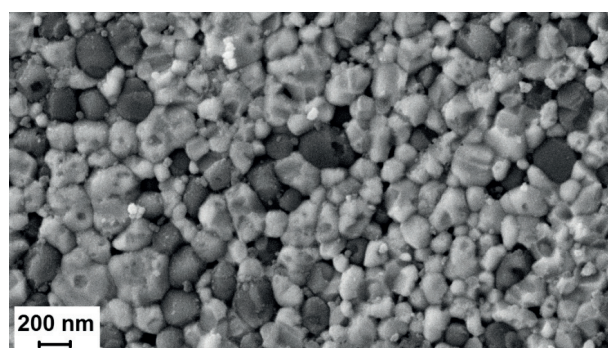
0% GO



0,2% GO



0,5% GO



1% GO

**Rys. 1.** Mikrostruktura wybranych próbek kompozytów  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -grafen na przykładzie tworzywa spiekane w urządzeniu SPS dla zawartości GO od 0 do 1% wagowego. Jasne ziarna oznaczają fazę  $\text{ZrO}_2$ , a ciemne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Fig. 1.** Microstructure of selected  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - graphene composites samples sintered in a SPS machine with GO content from 0 to 1wt %. Bright grains mean  $\text{ZrO}_2$ , but dark ones  $\text{Al}_2\text{O}_3$  phases.

**Tab. 2.** Wielkości ziaren  $D$  w  $\mu\text{m}$  w kompozytach  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-grafen}$  w zależności od sposobu spiekania próbek i zawartości GO.  
**Tab. 2.** Grain size  $D$  in  $\mu\text{m}$  in the composites  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-graphene}$  as a function of sintering method and GO content.

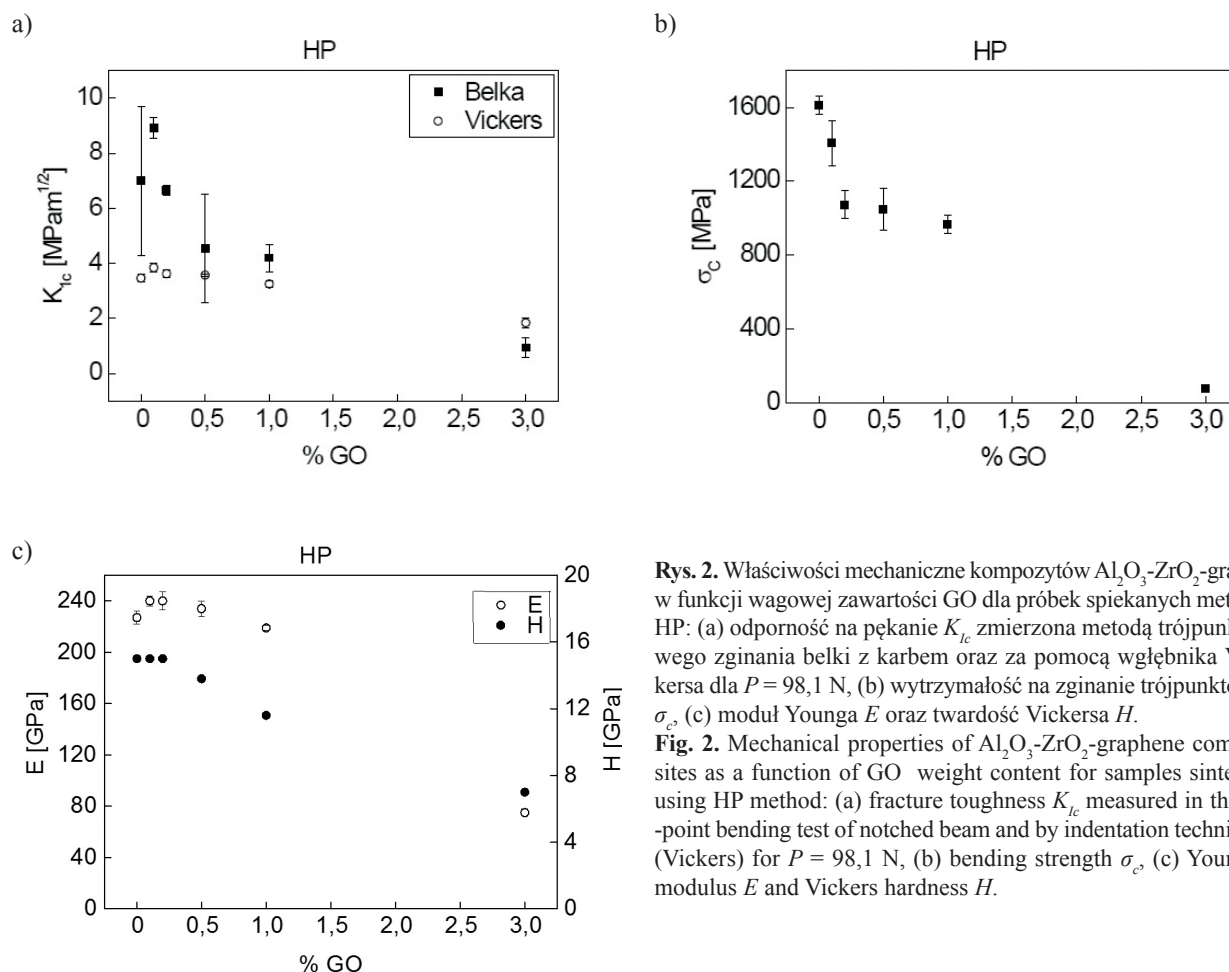
Zawartość GO (%wag.)→					
Spiekanie	0	0,1	0,2	0,5	1
↓					
Astro	$0,63 \pm 0,46$	$0,51 \pm 0,17$	$0,50 \pm 0,16$	$0,37 \pm 0,13$	$0,19 \pm 0,07$
SPS	$0,30 \pm 0,20$	$0,25 \pm 0,12$	$0,25 \pm 0,13$	$0,13 \pm 0,02$	$0,10 \pm 0,01$
Swobodnie w powietrzu	$0,44 \pm 0,26$				

Wielkość ziaren odnosi się do fazy  $\text{ZrO}_2$ . Dla 0,1% GN spiekanego w Astro  $D = 0,36 \pm 0,17 \mu\text{m}$ . Ze względu na jakość zdjęć nie udało się określić wielkości ziaren dla 3% GO.

**Tab. 3.** Dane dla matrycy spiekanej w powietrzu oraz kompozytu z GN spiekanego w Astro (HP) i w SPS (niezamieszczone na Rys. 2 - 3.)

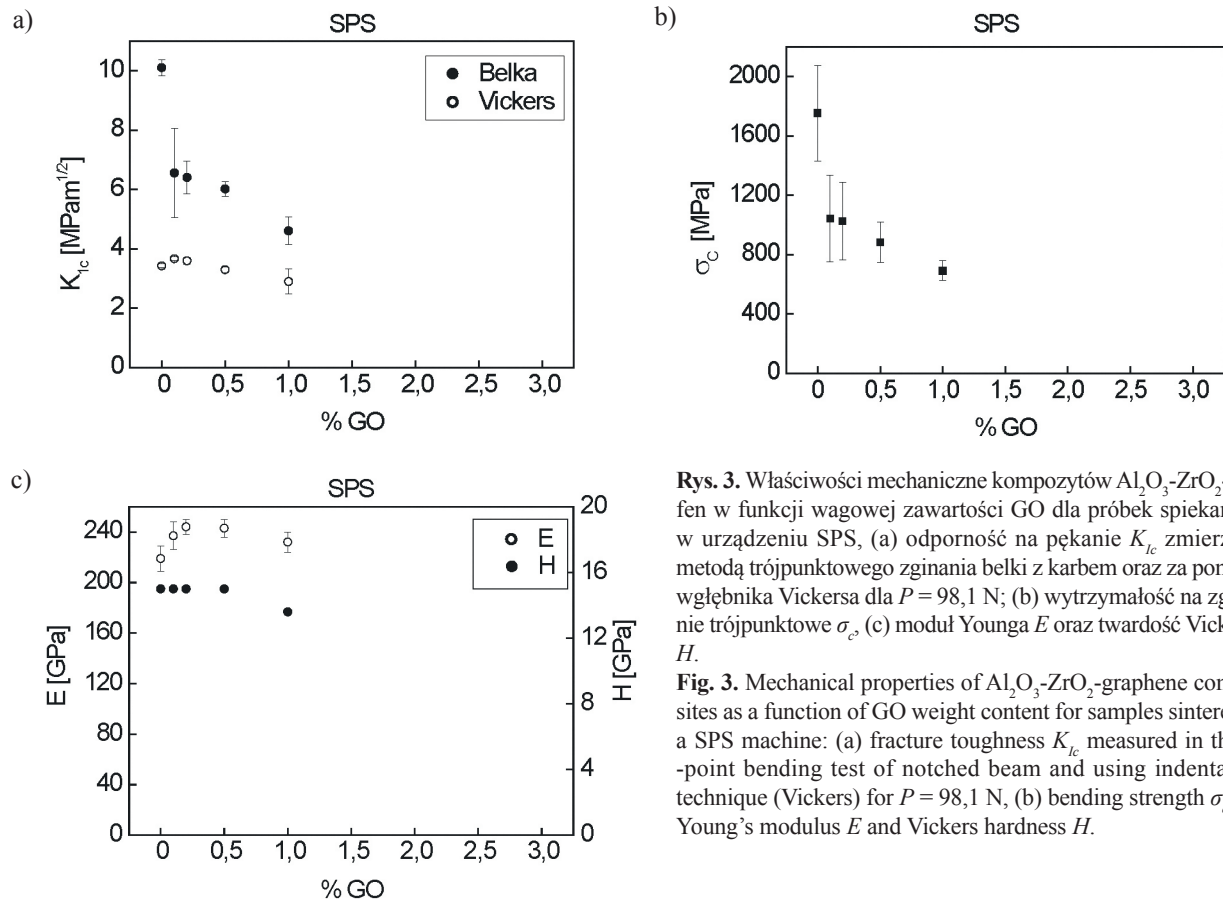
**Tab. 3.** Data for the matrix sintered in the air and the composite with GN sintered in Astro (HP) and in SPS (not presented in Fig. 2 - 3.)

% GN	$K_{Ic}$ (MPam <sup>1/2</sup> )		$\sigma_c$ (MPa)	$E$ (GPa)	$H$ (GPa)
	belka	Vickers			
0 powietrze	$5,46 \pm 0,27$	$3,71 \pm 0,18$	$1467 \pm 262$	$235 \pm 12$	15,0
0,1 Astro	$7,94 \pm 1,11$	$3,58 \pm 0,05$	$1180 \pm 113$	$236 \pm 5$	15,0



**Rys. 2.** Właściwości mechaniczne kompozytów  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-grafen}$  w funkcji wagowej zawartości GO dla próbek spiekanych metodą HP: (a) odporność na pęknięcie  $K_{Ic}$  zmierzona metodą trójpunktowego zginania belki z korbem oraz za pomocą węgelnika Vickersa dla  $P = 98,1 \text{ N}$ , (b) wytrzymałość na zginanie trójpunktowe  $\sigma_c$ , (c) moduł Younga  $E$  oraz twardość Vickersa  $H$ .

**Fig. 2.** Mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-graphene}$  composites as a function of GO weight content for samples sintered using HP method: (a) fracture toughness  $K_{Ic}$  measured in three-point bending test of notched beam and by indentation technique (Vickers) for  $P = 98,1 \text{ N}$ , (b) bending strength  $\sigma_c$ , (c) Young's modulus  $E$  and Vickers hardness  $H$ .



**Rys. 3.** Właściwości mechaniczne kompozytów  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -grafen w funkcji wagowej zawartości GO dla próbek spiekanych w urządzeniu SPS, (a) odporność na pękanie  $K_{Ic}$  zmierzona metodą trójpunktowego zginania belki z karbem oraz za pomocą wglębnika Vickersa dla  $P = 98,1$  N; (b) wytrzymałość na zginanie trójpunktowe  $\sigma_c$ , (c) moduł Younga  $E$  oraz twardość Vickersa  $H$ .

**Fig. 3.** Mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -graphene composites as a function of GO weight content for samples sintered in a SPS machine: (a) fracture toughness  $K_{Ic}$  measured in three-point bending test of notched beam and using indentation technique (Vickers) for  $P = 98,1$  N, (b) bending strength  $\sigma_c$ , (c) Young's modulus  $E$  and Vickers hardness  $H$ .

dlatego obecność dużych płatków grafenowych nie może mieć wpływu na ten proces. Z kolei mniejszy rozrost ziaren w SPS niż w HP jest skutkiem niższej temperatury i krótszego czasu spiekania w tym urządzeniu w porównaniu z HP.

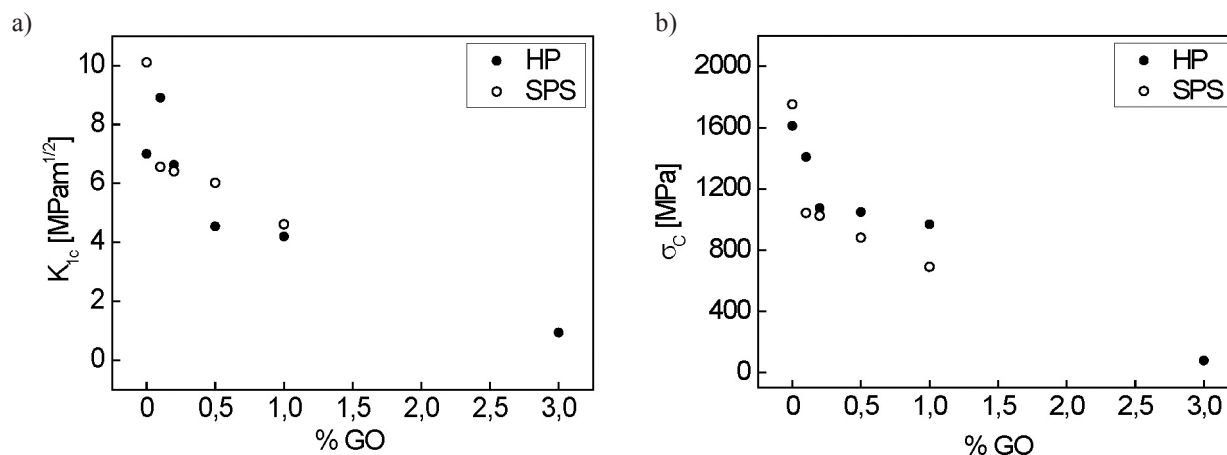
Wartości  $K_{Ic}$ ,  $\sigma_c$ ,  $E$  i  $H$  w funkcji zawartości wagowej GO w kompozycie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -grafen przedstawiono na Rys. 2 - 3 oraz w Tab. 3.

Wartości  $K_{Ic}$  prezentowane na Rys. 2 - 3 oraz w Tab. 3 mierzone metodą belki z karbem i Vickersa różnią się od siebie znacznie.  $K_{Ic}$  w metodzie Vickersa można obliczać na podstawie wielu wzorów dostępnych w literaturze. Niektóre z nich dają wartości zbliżone do tych uzyskanych na belkach z karbem (co sprawdzono, ale nie zostało to pokazane w niniejszej pracy). Autorzy zdecydowali się używać do obliczeń  $K_{Ic}$  wzoru (5) z [19] ze względu na jego popularność w literaturze światowej.

Dane przedstawione na Rys. 2 - 3 jak i w Tab. 3 pokazują, że poza przypadkiem  $K_{Ic}$  dla próbek spiekanych metodą HP, gdzie maksimum jest dla 0,1% wag. zawartości GO i GN (dla GO uzyskano wzrost o 27% stosując metodę pomiaru belki z karbem i 11% stosując metodę pomiaru Vickersa, dla GN wzrost o 13% stosując metodę pomiaru belki z karbem) następuje spadek bądź utrzymywanie na zbliżonej wartości dyskutowanych parametrów w funkcji zawartości grafenu. W pracy [6], w której badano kompozyt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  o prawie identycznym składzie jak matryca w niniejszej pracy stwierdzono,

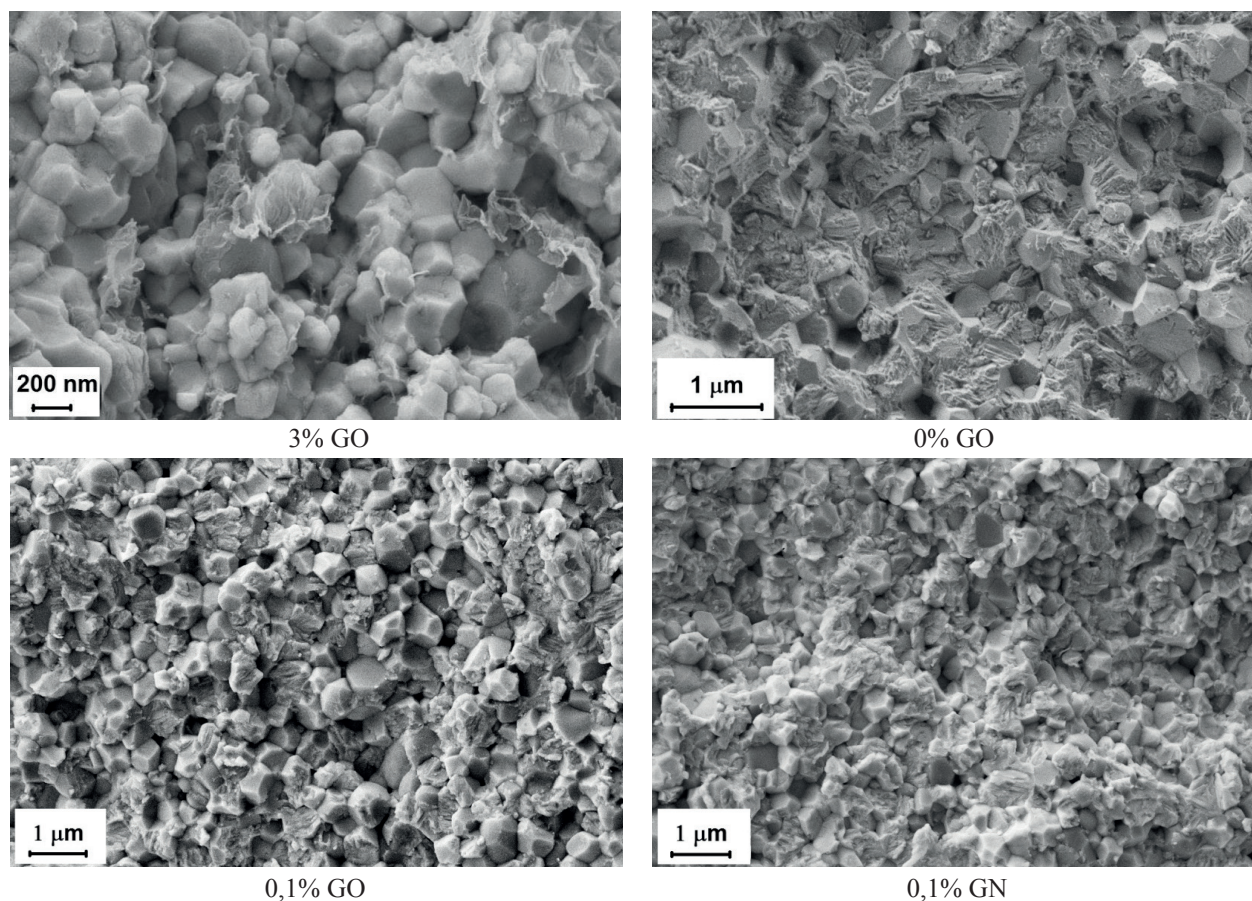
że pękanie próbek w 70% przypadków rozpoczyna się w obszarze występowania porów. Jak stwierdzono wcześniej gęstość otrzymanych próbek wynosiła ok. 99% gęstości teoretycznej (w skrócie g.t.) (z wyjątkiem próbek o zawartości 3% GO dla których wynosiła 89% g.t.). Dla tych ostatnich wytrzymałość spadła drastycznie do ok. 5% wytrzymałości matrycy, a inne parametry również się znacznie zmniejszyły (Rys. 2), czyli podstawowy wpływ na własności mechaniczne tworzywa ma porowatość. Wniosek ten potwierdzają dodatkowo wyniki badań [6] gdzie spieczone wcześniej bez ciśnienia próbki z kompozytu poddano spiekaniu izostatycznemu (pod ciśnieniem 172 MPa w temp. 1500°C przez 0,5 h, HIP) uzyskując wzrost wytrzymałości od  $965 \pm 92$  MPa przed HIP do  $1764 \pm 204$  MPa po HIP. Towarzyszył temu wzrost gęstości od 5,47 do 5,51 g/cm<sup>3</sup>. W procesie dogęszczania likwidowana była tzw. porowatość zamknięta.

Dokładniejsza analiza otrzymanych wartości gęstości wykazuje, że np. dla próbki matrycy spiekanej metodą HP gęstość wynosiła 99,5% g.t. (co odpowiada wartości gęstości  $d = 5,47$  g/cm<sup>3</sup>), a dla próbki 1% wag. GO 98,7% g.t. (co odpowiada  $d = 5,39$  g/cm<sup>3</sup>). Następuje spadek wytrzymałości od  $1612 \pm 50$  MPa (matryca) do  $968 \pm 49$  MPa (1% GO). Wielkości parametrów  $E$  i  $H$  pozostają na podobnym poziomie do 0,5% GO i zmniejszają się dla wyższych zawartości. Podobnie się dzieje dla próbek spiekanych w SPS. Wynika z tego, że nieznaczny nawet wzrost porowatości powoduje istotną



**Rys. 4.** Porównanie wartości: a) odporności na pękanie  $K_{Ic}$  oraz b) wytrzymałości dla zginanie  $\sigma_c$  dla próbek spiekanych metodą HP i w SPS.

**Fig. 4.** The comparison of: a) fracture toughness and b) bending strength values for samples sintered applying HP method and in SPS.



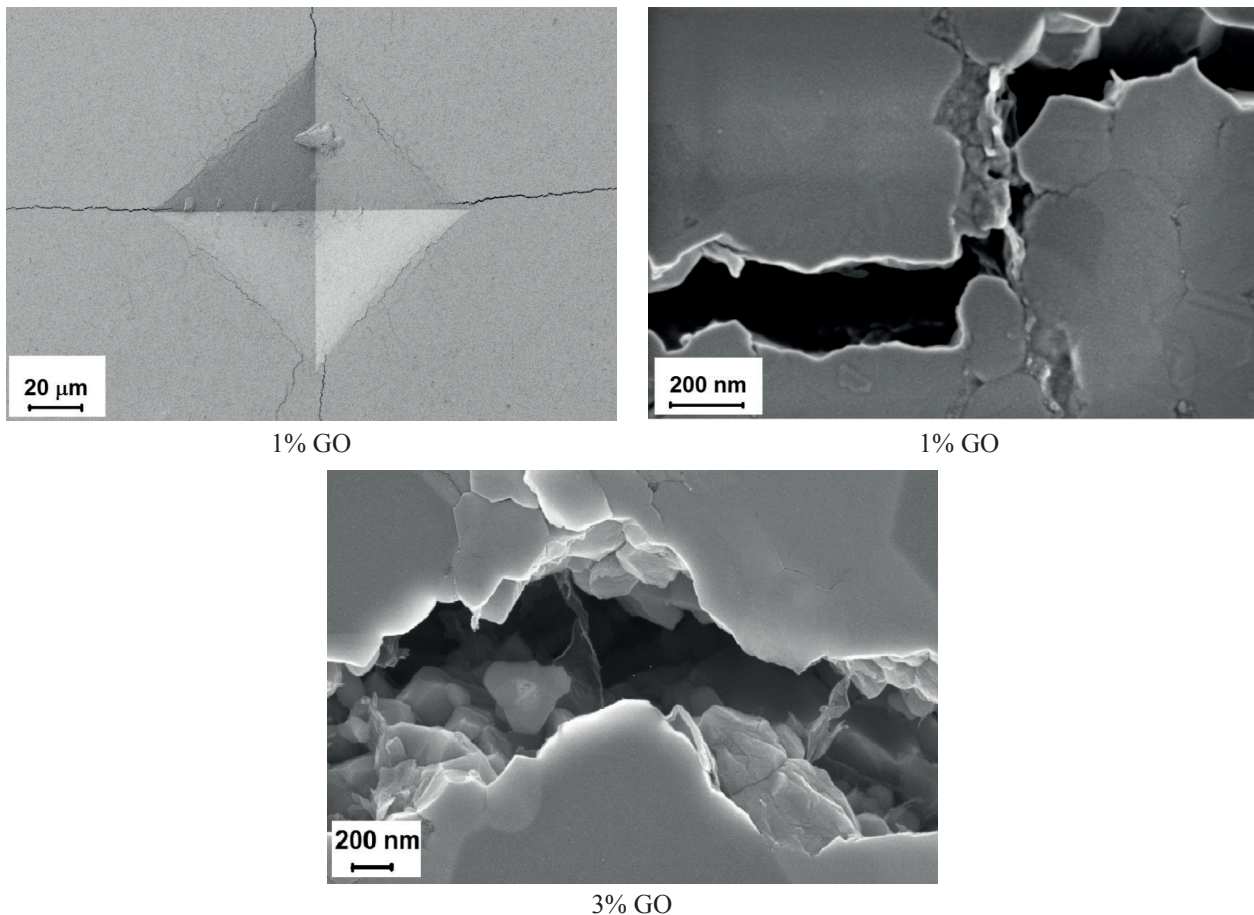
**Rys. 5.** Przelamy próbek  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-GO (GN)}$  spiekanych metodą HP.

**Fig. 5.** Micrograph of fracture surfaces of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-GO (GN)}$  composites sintered using HP method.

degradację parametrów mechanicznych, a w szczególności wytrzymałości badanego tworzywa. Dodawanie grafenu do tej ceramiki powoduje wzrost porowatości co jak widać ma znacznie większy wpływ na właściwości mechaniczne badanych kompozytów niż sama obecność płatków grafenowych, które w założeniu miały wzmocniać ten materiał.

W funkcji zawartości GO malała średnia wielkość ziarna ceramiki (Tab. 2) co zgodnie z zależnością Halla-Petcha [17] powinno zwiększać wytrzymałość materiału, a co nie miało miejsca z powodu wzrastającej porowatości.

Metody spiekania (HP lub SPS) nie miały większego wpływu na wyniki pomiarów z wyjątkiem próbek



**Rys. 6.** Pęknięcia od odcisku Vickersa w próbkach  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-GO}$  spiekanych metodą HP.  
**Fig. 6.** Vickers indentation cracks for  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-GO}$  samples sintered using HP method.

o zawartości 0 i 0,1% GO (Rys. 4). W przypadku metody HP największa wartość  $K_{Ic}$  była dla 0,1% GO (zarówno dla belki z karbem jak i metody Vickersa), a  $\sigma_c$  dla 0% GO. Z kolei w metodzie SPS największa wartość  $K_{Ic}$  była dla 0% GO (tylko dla belki z karbem), a  $\sigma_c$  dla 0% GO (podobnie jak w przypadku HP).

Analizowano również przełamy (Rys. 5) oraz pęknięcia wychodzące z naroży odcisków Vickersa (Rys. 6) pod kątem wpływu płatków grafenowych na przebieg pęknięcia, a także jaki jest charakter pęknięcia (poprzez ziarna czy po granicach ziaren). Na Rys. 5 pokazano przełamy dla kompozytu z 3% zawartością GO gdzie widać płatki grafenu (dla przełamów próbek z niższą zawartością GO płatki grafenowe są niewidoczne; podobna sytuacja jest również w przypadku zglądów pokazanych na Rys. 1). Porównano także przełamy dla matrycy oraz z dodatkiem 0,1% wag. GO i GN w związku z obserwowanym wzmocnieniem  $K_{Ic}$ . Przełamy próbki matrycy jest wyraźny poprzez ziarna podczas gdy przynajmniej dla 0,1% GO jest mieszany tzn. częściowo po granicach ziaren co może tłumaczyć wyższe  $K_{Ic}$  dla tego kompozytu w porównaniu z matrycą.

Na Rys. 6 dla 1% GO widać jak pęknięcie skręca po napotkaniu płatka grafenowego. Z kolei zdjęcie dla 3% GO pokazuje płatki grafenu wewnątrz szczeliny pęknięcia.

#### 4. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności na pęknięcie, wytrzymałości na zginanie modułu Younga i twardości kompozytów 20% wag.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 80% wag.  $\text{ZrO}_2$  - grafen w funkcji zawartości wagowej GO. Próbki otrzymano metodą HP i SPS. Próbki spiekane metodą HP wykazywały wzrost odporności na pęknięcie o ok. 27% dla dodatku 0,1% GO i 13% dla dodatku 0,1% GN. Pozostałe parametry zmniejszały się jak wytrzymałość na zginanie bądź pozostawały stałe do zawartości 0,5% GO jak twardość i moduł Younga, a następnie spadały dla zawartości GO większych. Zachowanie takie należy tłumaczyć znacznym wpływem porowatości na właściwości mechaniczne kompozytów. Niewielki wzrost porowatości (nieprzekraczający 1% obj.) skutecznie niweczy wzmocniający wpływ obecności grafenowych płatków w matrycy na właściwości mechaniczne tworzywa. Prawdopodobnie dodatkowe wygrzewanie próbek w wysokotemperaturowej prasie izostatycznej (HIP) mogłoby usunąć porowatość i poprawić ich właściwości mechaniczne.



## Podziękowanie

Artykuł powstał w wyniku realizacji w ITME w 2016 r. tematu statutowego kierowanego przez dr. Marka Bonieckiego. Autorzy pracy serdecznie dziękują mgr. inż. Rafałowi Kozińskiemu za przygotowanie części materiału (tlenku grafenu) niezbędnego do wykonania próbek oraz mgr. Andrzejowi Gładkiemu za przeprowadzenie obliczeń rozkładów wielkości ziaren w badanych kompozytach.

## Literatura

- [1] Munro R. G.: Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80, 8, 1919 - 1928
- [2] Stevens R.: Zirconia and zirconia ceramics. Introduction to zirconia. *Magnesium Electron Publication*. 1986, 113, 56
- [3] Cutler R. A., Reynolds J. R., Jones A.: Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal and cubic zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 73[8], 2173 - 2183
- [4] Govila R. K.: Strength characterization of yttria-partially stabilized zirconia. *J. Mater. Sci.*, 1995, 30, 2656 - 2667
- [5] Burelli M., Maschio S., Lucchini E.: Strength and toughness of alumina-zirconia ceramics under biaxial stress, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16, 661 - 662
- [6] Govila R. K.: Strength characterization of yttria-partially stabilized zirconia/alumina composite, *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, 700 - 718
- [7] Konopka K., Maj M., Kurzydłowski J. K.: Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites, *Materials Characterization*, 2003, 51, 5, 335 - 340
- [8] Ostertag C. P.: Influence of fiber and grain bridging on crack profiles in SiC fiber-reinforced alumina-matrix composites, *Mater. Sci. Eng.*, 1999, A 260 1 - 2, 124 - 131
- [9] Bocanegra-Bernal M. H., Echeberria J., Ollo J., Garia Reyes A., Dominguez-Rios C., Reyes-Rojas A., Aguilar-Elzguetzabal A.: A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites, *Carbon*, 2011, 49, 5, 1599 - 1607
- [10] Boniecki M., Librant Z., Wajler A., Węglarz H., Wesołowski W., Koziński R., Librant K., Piątkowska A., Romaniec M.: Mechanika kruchego pęknięcia ceramiki korundowej wzmocnionej płatkami grafenowymi, *Materiały Elektroniczne (Electronic Materials)*, 2013, 41, 4, 3 - 9
- [11] Porwal H., Tatarko P., Grasso S., Khaliq J., Dlouhy I., Reece M. J.: Graphene reinforced alumina nanocomposites, *Carbon*, 2013, 64 359 - 369
- [12] Liu J., Yan H., Jiang K.: Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceram. Int.*, 2013, 39, 6215 - 6221
- [13] Chen Y. - F., Bi J. - Q., Yin Ch. - L., You G. - L.: Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites, *Ceram. Int.*, 2014, 40, 13883 - 13889
- [14] Shin J - H., Hong S. - H.: Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2014, 34, 1297 - 1302
- [15] Liu J., Yan H., Reece M. J., Jiang K.: Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, 32, 4185 - 4193
- [16] Kvetkova L., Duszova A., Hvizdos P., Dusza J., Kun P., Balazsi C.: Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced  $\text{Si}_3\text{N}_4$  composites, *Scripta Materialia*, 2012, 66, 793 - 796
- [17] Boniecki M., Librant Z., Wesołowski W. i inni: Właściwości mechaniczne ceramiki  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wzmocnionej płatkami grafenowymi, *Materiały Elektroniczne (Electronic Materials)* 2015, 43, 3, 15 - 24
- [18] Fett T., Munz D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-curve behaviour, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 4, 958 - 963
- [19] Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I. Direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64, 9, 533 - 538