

Właściwości mechaniczne ceramiki Y_2O_3 wzmocnionej płatkami grafenowymi

Marek Boniecki¹, Zdzisław Librant¹, Władysław Wesolowski¹, Przemysław Gołębiowski¹, Rafał Zybala¹, Kamil Kaszyca¹, Rafał Koziński¹, Krzysztof Librant¹, Anna Piątkowska¹, Magdalena Romaniec¹, Paweł Ciepielewski¹, Konrad Krzyżak¹, Łukasz Kurpaska²

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa
e-mail: Marek.Boniecki@itme.edu.pl

²Narodowe Centrum Badań Jądrowych,
ul. A. Sołtana 7, 05-400 Otwock - Świerk

Streszczenie: W pracy badano wpływ płatków grafenowych na właściwości mechaniczne kompozytu Y_2O_3 – grafen w funkcji sposobu przygotowania zawiesin tlenku grafenu GO oraz jego zawartości w kompozycie. Do otrzymania próbek użyto handlowy nanometryczny proszek Y_2O_3 o czystości 99,99% i GO otrzymany w ITME. Kompozyty otrzymano na bazie wodnej mieszaniny obu składników, którą spiekano po wysuszeniu w piecu Astro pod jednoosiowym ciśnieniem i metodą SPS. Wykonano kompozyty o zawartości wagowej GO 1 i 3%. Spektroskopia Ramana potwierdziła obecność zredukowanego tlenku grafenu w otrzymanych kompozytach. Poza pojedynczymi przypadkami sposób przygotowania zawiesin GO nie miał wpływu na wartości mierzonych właściwości mechanicznych. Stwierdzono, że w funkcji zawartości GO dla próbek spiekanych w piecu Astro twardość oraz moduł Younga nieznacznie maleją, wytrzymałość na zginanie rośnie maksymalnie o ok. 30% dla 3% GO. Odporność na pękanie mierzona na belkach z karbem nieznacznie maleje w funkcji zawartości GO, ale za to rośnie odporność na pękanie mierzona metodą Vickersa (o ok. 50%). Odporność na pękanie próbek spiekanych metodą SPS rośnie maksymalnie ok. 80% (dla obu metod pomiaru). Zaobserwowany na zdjęciach pęknięć Vickersa mechanizm wzmacniania przez płatki GO, polegał na skręcaniu płaszczyzny pęknięcia i blokowaniu jego propagacji.

Słowa kluczowe: ceramika Y_2O_3 , grafen płatkowy, odporność na pękanie, wytrzymałość na zginanie

Mechanical properties of graphene flake-reinforced Y_2O_3 ceramics

Abstract: The influence of graphene flakes on the mechanical properties of Y_2O_3 – graphene composite as a function of the preparation method of the suspensions of graphene oxide GO and its content was studied. To obtain samples, a commercial nano-sized Y_2O_3 powder with a purity of 99.99% and GO fabricated at ITME were used. The composites were based on an aqueous mixture of both components. They were sintered after drying under uniaxial pressure in an Astro furnace and an SPS machine. The GO weight content in the case of these composites was 1 and 3%. Raman spectroscopy confirmed the presence of reduced graphene oxide in the resultant composites. Besides isolated cases, the preparation of the GO suspensions did not affect the measured mechanical properties. It was found that for the samples sintered in the Astro furnace both hardness and Young's modulus as function of the GO content were slightly reduced, whereas the bending strength increased to approx. 30% for 3% GO. In addition, the fracture toughness measured at the notched beams decreased slightly as a function of the GO content but grew (about 50%) for the fracture toughness measured by the Vickers method. The fracture toughness of the samples sintered in the SPS machine increased up to about 80% for both measurement methods. The mechanism of reinforcing the material with graphene flakes observed in the pictures of the Vickers cracks was based on crack deflection and crack blocking.

Key words: Y_2O_3 ceramics, graphene flakes, toughness, bending strength

1. Wstęp

Ceramika Y_2O_3 znajduje wiele zastosowań jako materiał konstrukcyjny odporny na działanie wysokich temperatur i agresywnych chemicznie substancji. Używana jest więc do produkcji tygli do ciekłych metali [1] czy narzędzi skrawających [2]. Ze względu na to, że kryształy Y_2O_3 mają regularną strukturę, można z nich uzyskać przezroczyste ceramiki i zastosować je np. do budowy lasera [3]. Poznanie właściwości mechanicznych tej ceramiki w temperaturach: pokojowej i podwyższonej jest niezbędne po to, aby w sposób odpowiedzialny móc ją stosować. W tym celu podjęto badania właściwości mecha-

nicznych ceramiki Y_2O_3 w ramach projektu badawczego realizowanego w ITME [4]. Część wyników badań zostało zaprezentowanych na trzech konferencjach międzynarodowych i jednej krajowej [5 - 8]. Ceramika Y_2O_3 ma nieco gorsze właściwości mechaniczne niż np. popularna ceramika konstrukcyjna Al_2O_3 . Przykładowo wg [5] wytrzymałość na zginanie czteropunktowe $\sigma_c = 118 \pm 11$ MPa dla Y_2O_3 o wielkości ziarna pomiędzy 2 - 9 μm , z kolei dla Al_2O_3 o wielkości ziarna $2,7 \pm 1,0$ μm wg [9] $\sigma_c = 230 \pm 14$ MPa. Odpowiednio odporność na pękanie $K_{Ic} = 1,8$ oraz $4,3 \pm 0,2$ MPa $m^{1/2}$. W celu zwiększenia odporności na pękanie ceramiki wprowadza się do niej domieszki o większej plastyczności lub też takie, które blokują rozwój pęknięć prowadzących do zniszczenia ma-

teriału [9]. Ostatnio pojawienie się płatków grafenowych o niezwykłych właściwościach mechanicznych pozwoliło na ich zastosowanie do umacniania ceramiki Al_2O_3 [9 - 13]. Dodanie ok. 0,02 % obj. grafenu zwiększyło σ_c ceramiki korundowej o ok. 28% w [9], a z kolei dodanie 0,1% wagowo grafenu w [10] zwiększyło σ_c ceramiki korundowej o ok. 30%, a dodanie 0,2% wagowo grafenu spowodowało wzrost K_{Ic} o ok. 43,5%. Te spektakularne wzrosty wytrzymałości i odporności na pękanie osiągnięto przy stosunkowo niewielkich dodatkach grafenu (poniżej 1% objętościowo lub wagowo). Mechanizm wzmocnienia polegał na tym, że płatki grafenowe pełniły rolę mostków spinających powstające powierzchnie pęknięcia.

Celem niniejszej pracy było wzmocnienie odporności na pękanie oraz wytrzymałości ceramiki Y_2O_3 przez wprowadzenie do niej płatków grafenowych.

2. Część eksperymentalna

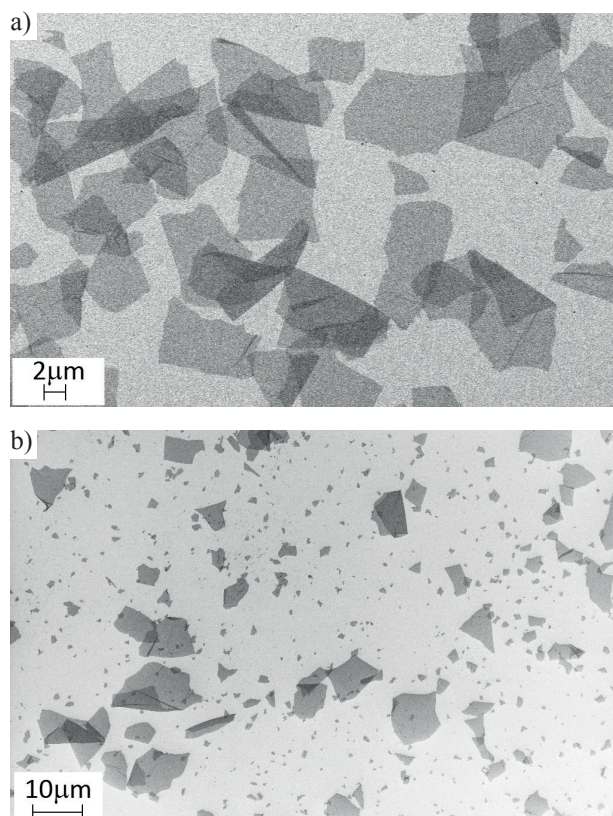
2.1. Przygotowanie próbek

W celu otrzymania kompozytów ceramiczno – grafenowych przygotowano mieszaniny z proszku Y_2O_3 o czystości 99,99% i o wielkości ziaren 20 - 40 nm dostarczonego przez firmę Nanostructured & Amorphous Materials Inc. oraz tlenku grafenu (GO) o nazwie ECHO3B dostarczonej przez Zakład Technologii Chemicznych (Z-8) ITME. GO otrzymano zmodyfikowaną metodą Hummersona [9]. Pod względem budowy molekularnej GO przypomina plaster miodu z dodatkowymi grupami zawierającymi tlen. Ze względu na wysokie powinowactwo do cząstek wody przez te grupy, tlenek grafenu jest hydrofiliczny i można go rozpuścić w wodzie. Rozpuszczalność w wodzie ułatwia nanoszenie cienkich warstw substancji na wszelkie powierzchnie. GO był w formie zawiesiny wodnej o stężeniu 3,9 g/l. Zawiesina GO została przygotowana w czterech wersjach:

- oznaczona jako ECHO3B (Rys. 1a),
- poddana działaniu ultradźwięków, oznaczona jako CERY0 (Rys.1b),
- poddana działaniu ultradźwięków z dodatkiem surfaktantu Dabco oznaczona jako CERY1,
- poddana działaniu ultradźwięków z dodatkiem surfaktantu Pluronic, oznaczona jako CERY2.

Urządzenie zwane sonikatorem użyte do przygotowania ww. trzech wersji GO było wyposażone w sondę ultradźwiękową o średnicy 13 mm. Zastosowano moc ok. 200 W. Proces trwał 15 min. i polegał na okresowym działaniu sondy (1 s pracy i 1 s przerwy). Wytypowane surfaktanty nie powodowały koagulacji GO oraz rozkładały się w podwyższonej temperaturze z wydzieleniem jedynie produktów lotnych.

Mieszanie proszku Y_2O_3 z GO prowadzono w młynku planetarnym Fritsch przez 15 min, przy prędkości



Rys. 1. Zdjęcia płatków GO (a) przed i (b) po obróbce ultradźwiękowej. Obróbka ultradźwiękowa powodowała powstanie większej frakcji płatków o niewielkich rozmiarach (ok. 1 μ m).

Fig. 1. GO flakes before (a) and after (b) sonication. Sonication resulted in the formation of a larger fraction of the small-sized flakes (approx. 1 μ m).

obrotowej na poziomie 250 rpm. Stosowano pojemnik wykonany ze stabilizowanego 3% mol Y_2O_3 , ZrO_2 oraz kulki o średnicy 5 mm z tego samego materiału. Przygotowano mieszaniny o zawartości wagowej GO: 1 i 3%. W przypadku mniejszych niż 1% zawartości GO nie wykrywano obecności grafenu w materiale po spiekaniu. Próbkę spiekano w postaci krążków pod ciśnieniem jednoosiowym 30 MPa w piecu HP typu Astro (firmy Thermal Technology z USA) w przepływie argonu, w temperaturze 1400°C z jednogodzinnym przetrzymaniem oraz w urządzeniu SPS (skonstruowanym w Zakładzie Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy ITME) w temperaturze 1200°C pod ciśnieniem jednoosiowym 60 MPa przez 30 min w próżni 10 - 5 mbar. Uzyskane próbki miały wymiary: średnica 27 mm, grubość ok. 4 mm i gęstość ok. 99% gęstości teoretycznej w przypadku spiekania w piecu Astro oraz odpowiednio: średnica 25 mm, a grubość ok. 2 mm i gęstość ok 97% w przypadku spiekania w urządzeniu SPS. Próbkę z czystego Y_2O_3 spiekane w SPS miały gęstość na poziomie 99% gęstości teoretycznej. Kształtki kompozytów cięto następnie na belki o wymiarach ok. 0,95 x 1,9 x 12 mm do badań wytrzymałości na zginanie trójpunktowe σ_c i odporności na pękanie K_{Ic} oraz belki o wymiarach 0,95 x 4 x 23 mm

do badań modułu Younga E , twardości H i K_{lc} z pomiarów długości pęknięć wychodzących z naroży odcisku (przy czym długość pęknięcia mierzy się od środka odcisku). Próbkę przeznaczoną na badania K_{lc} (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:

- modułu Younga E metodą zginania trójpunktowego belek o wymiarach $0,95 \times 4 \times 23$ mm przy odległości podpór $L = 20$ 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 mm/min do $P_k < P_c$ (gdzie P_c – obciążenie niszczące). Test przeprowadzono na 5 próbkach. E liczono ze wzoru (1) z [14]:

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

gdzie: b szerokość próbki = 4 mm, w grubość próbki = 0,95 mm, $C = \Delta y / \Delta P$ (stosunek przyrostu ugięcia do przyrostu obciążenia), stała Poissona $\nu = 0,3$ [8],

- twardość H za pomocą twardościomierza z wgłębnikiem Vickersa na wypolerowanych powierzchniach próbek. Wykonano po 5 odcisków przy obciążeniu $P = 29,4$ N. Wartości H liczono ze wzoru (2):

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

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

Twardość oraz moduł Younga badano również za pomocą nanotwardościomierza przy obciążeniu 10 mN. Zastosowano wgłębnik Berkovicha. Średnią i odchylenie standardowe liczono z co najmniej 7 pomiarów.

- wytrzymałość na zginanie trójpunktowe σ_c . Pomiar wytrzymałości σ_c prowadzono na belkach o wymiarach $0,95 \times 1,9 \times 12$ mm przy odległości podpór dolnych $L = 8$ mm i szybkości przesuwu głowicy 1 mm/min. Wytrzymałość obliczano ze wzoru (3):

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

gdzie: P_c – obciążenie niszczące, $b = 0,95$ mm, $w = 1,9$ mm.

Pomiary odporności na pękanie K_{lc} wykonano w układzie zginania trójpunktowego przy odległości podpór $L = 8$ mm na belkach z naciętymi krawędziami. Próbkę obciążano z szybkością 1 mm/min, a K_{lc} liczono ze wzoru (4):

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

gdzie: Y – stała geometryczna obliczana wg [14], $b = 0,95$ mm, $w = 1,9$ mm, a $c_k = 1$ mm.

Średnia i odchylenie standardowe dla wytrzymałości i odporności na pękanie liczone było dla 5 pomiarów.

K_{lc} wyliczano też na podstawie pomiaru długości pęknięć biegnących z naroży odcisku Vickersa ze wzoru (5) z [15]:

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

gdzie P oznacza obciążenie wgłębnika, a c długość pęknięć wychodzących z naroży odcisku, pozostałe oznaczenia zdefiniowano wcześniej.

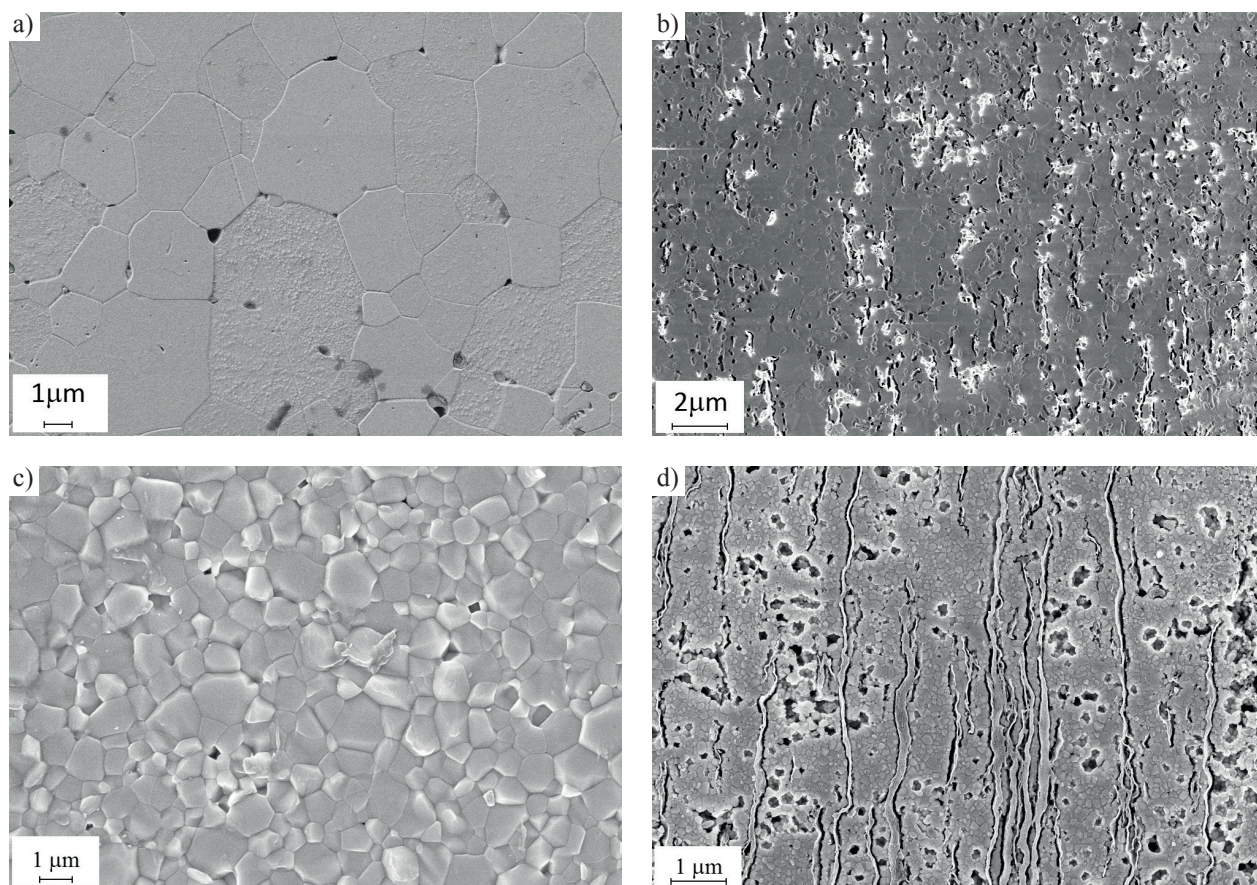
Badania wytrzymałości, odporności na pękanie oraz modułu Younga prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1446 w temperaturze pokojowej, a badania twardości za pomocą twardościomierza Zwick 3202 oraz nanotwardościomierza NanoTest Vantage firmy Micro Materials znajdującego się w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku.

2.3. Badania mikroskopowe mikrostruktury materiału oraz przelamów

Mikrostrukturę próbek analizowano na wypolerowanych i wytrawionych powierzchniach próbek. Próbkę trawiono we wrzącym roztworze wodnym kwasu solnego przez ok. 10 s. Zdjęcia mikrostruktur oraz przelamów belek z karbem po badaniu K_{lc} (obszar poblizu 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

Jak wspomniano wyżej otrzymane próbki miały gęstości na poziomie 99% (Astro) i 97% (SPS) gęstości teoretycznej wynoszącej odpowiednio dla Y_2O_3 , $Y_2O_3 + 1\%$ GO i $Y_2O_3 + 3\%$ GO - 5,03, 5,0 i 4,94 g/cm³. Widma ramanowskie zmierzone na powierzchniach próbek wykazywały przebieg charakterystyczny dla zredukowanego GO analogiczny do tego co obserwowano w [9]. Wielkości ziaren Y_2O_3 zmniejszają się w funkcji dodatku GO i wynoszą dla tworzyw spiekanych w Astro odpowiednio dla Y_2O_3 , $Y_2O_3 + 1\%$ GO i $Y_2O_3 + 3\%$ GO: 11 ± 7 , 5 ± 2 i $0,3 \pm 0,1$ μ m. Z kolei dla tworzywa spiekane w SPS odpowiednio dla Y_2O_3 , $Y_2O_3 + 1\%$ GO i $Y_2O_3 + 3\%$ GO wielkości ziaren wynoszą: $0,6 \pm 0,4$ oraz $0,1 \pm 0,03$ μ m (dla obydwu zawartości GO). Jest to spowodowane tym,



Rys. 2. Mikrostruktura ceramiki spiekanej w piecu Astro (a) Y_2O_3 (b) $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) oraz w urządzeniu SPS (c) Y_2O_3 (d) $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0).

Fig. 2. The microstructure of ceramics sintered in the Astro furnace (a) Y_2O_3 (b) $3\% Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) and in the SPS unit (c) Y_2O_3 (d) $3\% Y_2O_3 + GO$ (CERY0).

że płatek grafenowy jest barierą dla dyfuzji atomów osnowy i dlatego ziarna sąsiadujące z takim płatkem nie mogą rosnąć tak szybko jak ziarna, które mają sąsiadów ze wszystkich stron co przesuną maksimum rozkładu wielkości ziaren w stronę mniejszych wartości [9]. Mikrostruktury wybranych próbek pokazano na Rys. 2. Jak widać na Rys. 2 b i d płatki grafenowe wprowadzone do matrycy ceramicznej lokują się na granicach międzyziarnowych w określonym kierunku, jak się okazuje, prostopadłym do kierunku prasowania podczas spiekania (zarówno w piecu Astro jak i urządzeniu SPS).

3.1. Wyniki badań próbek spiekanych w Astro

Wartości E , H , σ_c i K_{Ic} dla czystej ceramiki Y_2O_3 oraz $Y_2O_3 + 1$ i $3\% GO$ przedstawiono na Rys. 3 - 4.

Nie jest widoczne, aby dodatek GO w sposób istotny wpływał na zmniejszenie się wartości twardości. H ma mniejsze wartości dla pomiarów twardościomierzem przy sile nacisku $P = 29,4$ N niż dla pomiarów wykonanych na nanotwardościomierzu przy sile nacisku $P = 10$ mN, a porównywalne z tym co otrzymano w [8] ($7,5 \pm 0,2$ GPa) dla czystej ceramiki Y_2O_3 z ziarnem o średnicy ok. 6 μm . Zmniejszenie się zmierzonej twardości H w funkcji zastosowanej siły nacisku P zaobserwowano już wcześniej

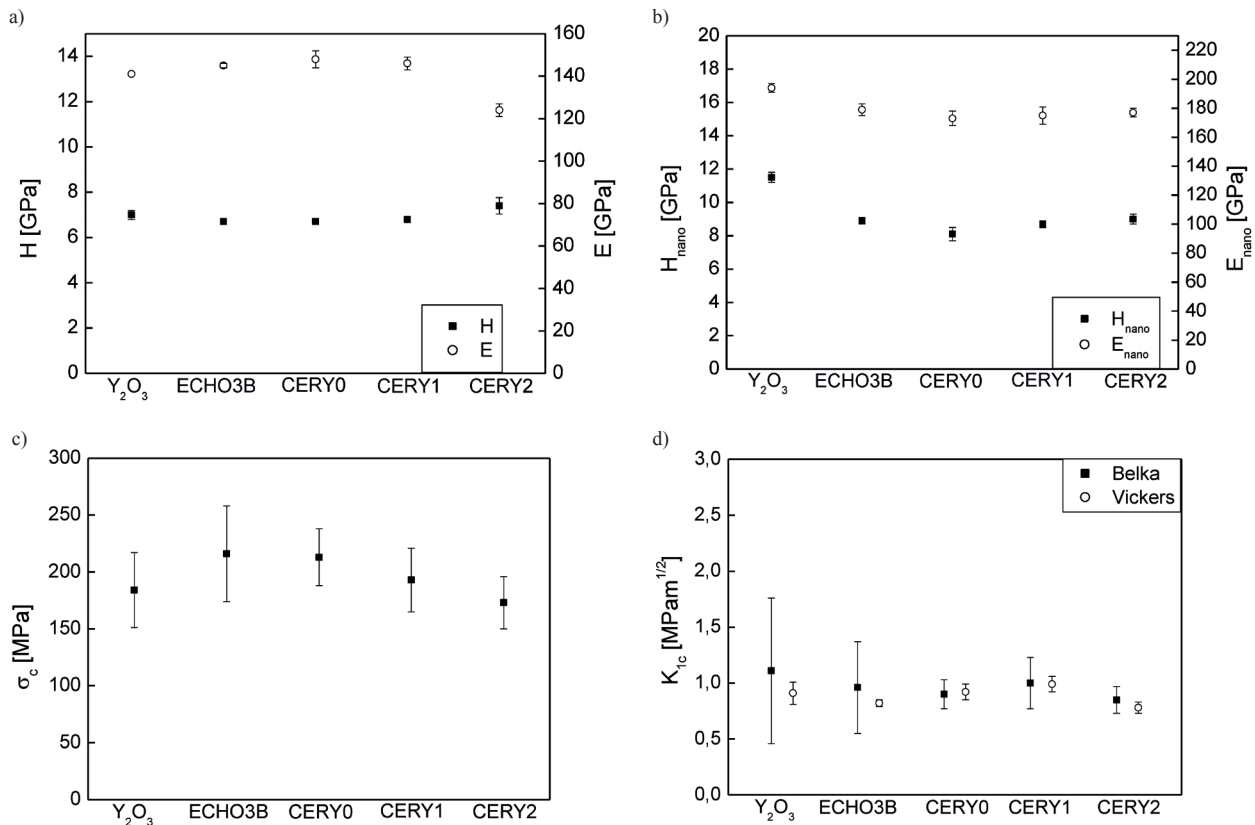
[16 - 17]. Efekt ten można opisać zależnością Meyera (6) z [16 - 17]:

$$P = A(2a)^n, \quad (6)$$

gdzie: A – stała, n – wskaźnik Meyera, $2a$ – przekątna odcisku.

Po podstawieniu (6) do (2) otrzymujemy, że $H \sim P^{(n-2)/n}$. Dla $n < 2$ występuje efekt zmniejszania się wartości H w funkcji P . Wg [16 - 17] dla materiałów ceramicznych n jest zwykle mniejsze od 2. Wartość modułu Younga E dla pomiarów na nanotwardościomierzu jest zbliżona do wyników pokazanych w pracy [18] dla czystego Y_2O_3 (pomiarzy metodą ściskania). Z kolei wyniki E otrzymane metodą zginania są niewiele mniejsze od uzyskanych tą samą metodą w pracy [8] (158 ± 8 GPa) dla czystego Y_2O_3 . W funkcji zawartości GO E nieznacznie się obniża.

Wytrzymałość σ_c jest wyraźnie większa dla próbek z dodatkiem GO w porównaniu z czystym Y_2O_3 (poza kompozytem CERY2 σ_c jest podobne dla 1% i 3% GO). Z kolei odporność na pękanie K_{Ic} mierzona na belce z karbem jest z reguły mniejsza dla próbek kompozytowych w porównaniu z matrycą w temperaturze pokojowej. W przypadku pomiarów metodą Vickersa dla jednego



Rys. 3. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu $Y_2O_3 + 1\% GO$ spiekane w piecu Astro. (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona węgelnikiem Vickersa przy $P = 29,4 N$, (b) E i H zmierzone za pomocą nanotwardościomierza węgelnikiem Berkovicha przy $P = 10 mN$, (c) wytrzymałość na zginanie σ_c , (d) odporność na pękanie K_{1c} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4 N$ (liczona ze wzoru (5)).

Fig. 3. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the $Y_2O_3 + 1\% GO$ composite sintered in the Astro furnace. (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4 N$, (b) E and H measured with a microhardness tester using the Berkovich indenter at $P = 10 mN$, (c) bending strength σ_c , (d) fracture toughness K_{1c} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4 N$ (calculated from the formula (5)).

kompozytu (3% GO CERY0) otrzymano wzmocnienie o ok. 30%. W wyniku dodania GO wielkość ziaren matrycy zmniejsza się. Ponieważ wytrzymałość materiału zależy od wielkości ziarna (zależność Halla-Petcha (7) [6]) to dla mniejszych ziaren matrycy w kompozycie $Y_2O_3 - GO$ powinna być zgodnie z (7) większa niż dla czystej matrycy.

$$\sigma_c = \sigma_0 + k/d^{1/2}, \quad (7)$$

gdzie: σ_0 i k - parametry zależności Halla-Petcha, a d - średnia wielkość ziaren.

Drugim czynnikiem zwiększającym wytrzymałość materiału oraz jego odporność na pękanie powinien być dodatek grafenu. Na Rys. 5 pokazano przełamy dla matrycy i kompozytu z 3% GO.

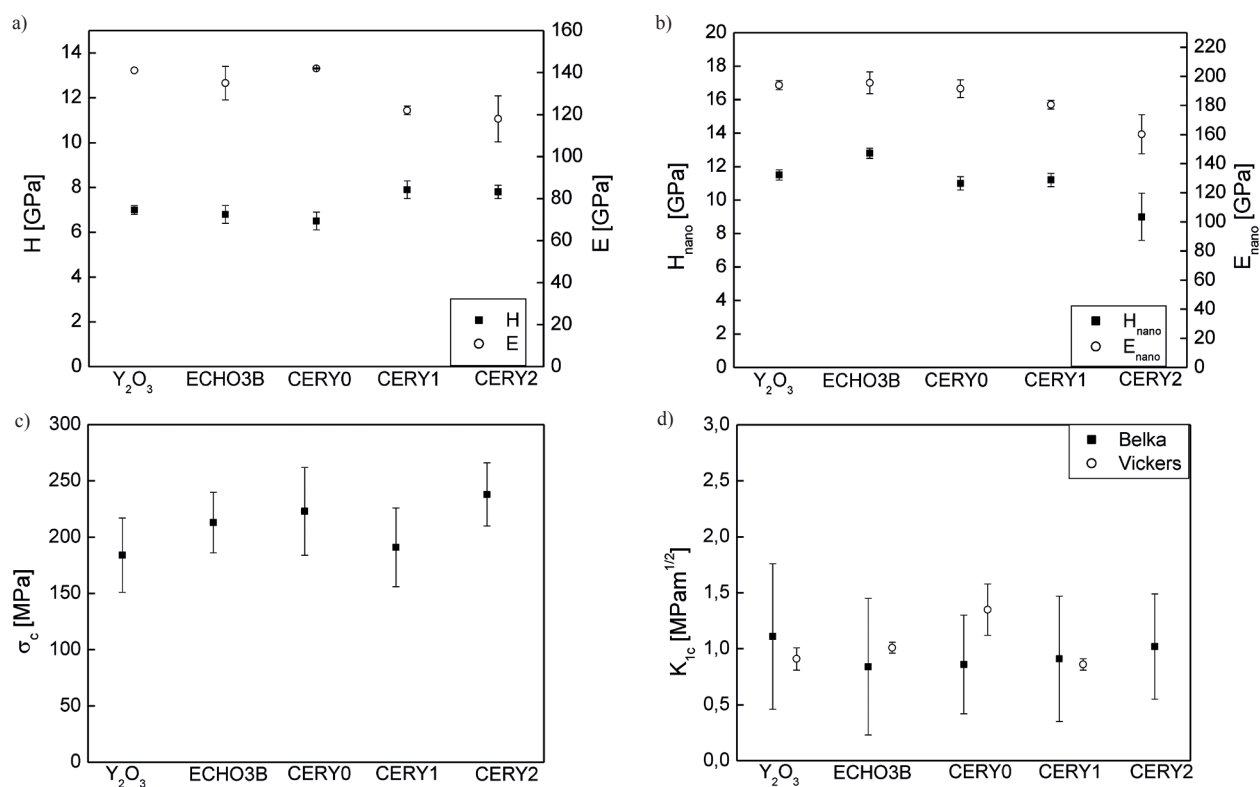
Zdjęcia przełamów kompozytu potwierdzają obserwacje z Rys. 2, że płatki grafenowe wprowadzone do matrycy ceramicznej lokują się na granicach międzyziarnowych w określonym kierunku, jak się okazuje, prostopadłym do kierunku prasowania w piecu Astro podczas spiekania. Obciążenie jest przykładane prostopadłe do kierunku ułożenia płatek grafenowych w materiale co powinno

sprzyjać wzmocnieniu wytrzymałości próbek. Sposób w jaki działają płatki grafenowe przeciwstawiając się propagacji pęknięć został pokazany na Rys. 6 dla pęknięcia od odcisku Vickersa.

Można więc dostrzec analogię z kompozytem warstwowym, w którym propagujące pęknięcie jest odchylane i zatrzymywane na granicy warstwy słabej i mocnej mechanicznie [19].

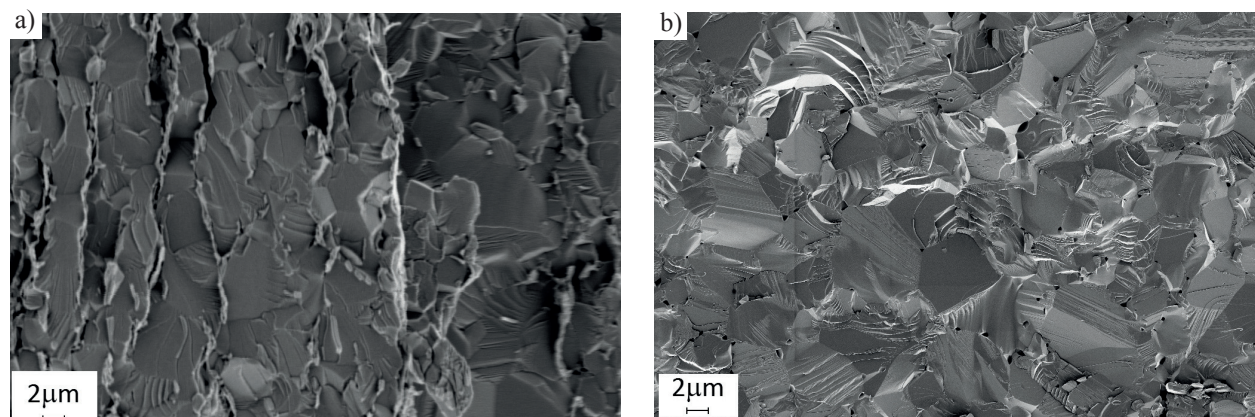
Pęknięcia Vickersa biegnące równoległe do płatek są nieco dłuższe od biegnących prostopadłe do nich. K_{1c} liczone dla tych pierwszych dla kompozytu z Rys. 6b wynosi $1,11 MPam^{1/2}$, a dla prostopadłych do płatek - $1,45 \pm 0,19 MPam^{1/2}$. Wartość K_{1c} zaznaczona na Rys. 4d dla kompozytu CERY0 ($1,35 \pm 0,23 MPam^{1/2}$) wyliczona jest dla uśrednionych długości pęknięć c (mierzonych w obu kierunkach).

Obróbka ultradźwiękowa tlenku grafenu spowodowała zmniejszenie się rozmiarów płatek (Rys. 1), a z kolei dodatek surfaktantu miał sprzyjać bardziej równomiernemu rozprowadzeniu GO w mieszaninie co w rezultacie powinno polepszyć właściwości mechaniczne spieczonego kompozytu. Jednak jak wskazują na to wyniki zamieszczone na Rys. 3 - 4 to ani sonikacja ani dodatki



Rys. 4. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu Y_2O_3 + 3% GO spiekane w piecu Astro. (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona wglębniakiem Vickersa przy $P = 29,4$ N, (b) E i H zmierzone za pomocą nanotwardościomierza wglębniakiem Berkovicha przy $P = 10$ mN, (c) wytrzymałość na zginanie σ_c , (d) odporność na pęknięcie K_{1c} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4$ N (liczona ze wzoru (5)).

Fig. 4. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the Y_2O_3 + 1% GO composite sintered in the Astro furnace. (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4$ N, (b) E and H measured by a microhardness tester using the Berkovich indenter at $P = 10$ mN, (c) bending strength σ_c (d) fracture toughness K_{1c} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4$ N (calculated from the formula (5)).



Rys. 5. Przelamy próbek: (a) Y_2O_3 , (b) Y_2O_3 + 3% GO (CERY0) (spiekane w piecu Astro). Pęknięcia biegną poprzez ziarna.

Fig. 5. Micrographs of fracture surfaces: (a) Y_2O_3 , (b) Y_2O_3 + 3% GO (CERY0) (sintered in the Astro furnace). Crack propagation is transgranular.

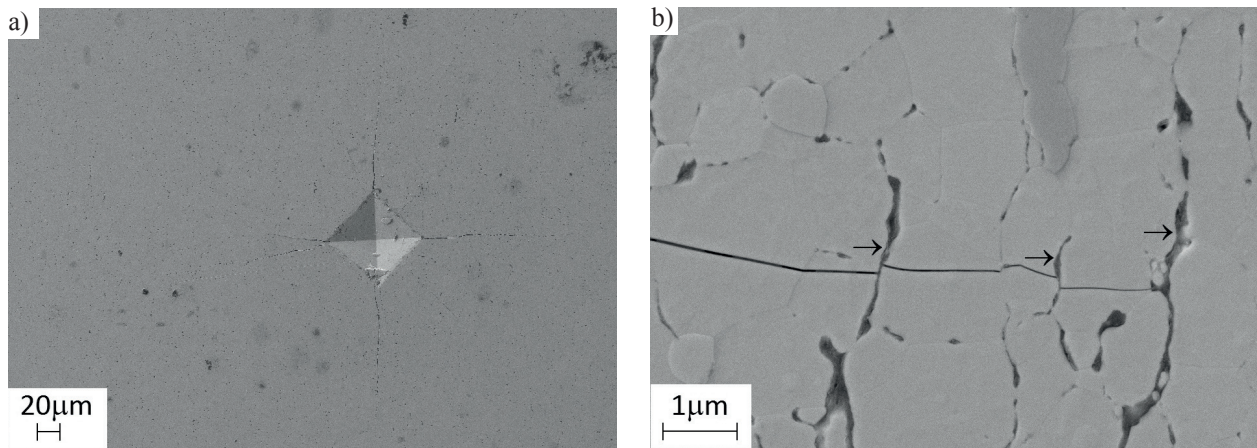
nie spowodowały wzrostu wartości badanych parametrów mechanicznych. Wyjątkiem są tu wyniki K_{1c} dla pomiarów metodą Vickersa dla 3% dodatku GO typu CERY0 gdzie nastąpił wzrost o ok. 50%.

3.2. Wyniki badań próbek spiekanych w urządzeniu SPS

Wartości E , H , σ_c i K_{1c} dla czystej ceramiki Y_2O_3 oraz

Y_2O_3 + 1 i 3% GO przedstawiono na Rys. 7 - 8.

Z Rys. 7a i 8a wynika, że dodatek GO nieznacznie zmniejsza twardość oraz poza przypadkiem kompozytu CERY0 również moduł Younga dla tworzyw spiekanych w urządzeniu SPS. Wytrzymałość σ_c wzrasta o blisko 60% dla kompozytu o 1% zawartości GO (oznaczonego jako CERY2), ale spada dla 3% do poziomu czystego



Rys. 6. Pęknięcia od odcisku Vickersa w próbce: (a) $Y_2O_3 + 1\%$ GO (CERY0) i (b) $Y_2O_3 + 3\%$ GO (CERY0). Pęknięcie przemieszczające się prostopadłe do grafenowych płatków jest przemieszczane i blokowane (miejsca te pokazują strzałki).

Fig. 6. Crack system developed for the Vickers indenter in the sample: (a) $Y_2O_3 + 1\%$ GO (CERY0) and (b) $Y_2O_3 + 3\%$ GO (CERY0). Cracks moving perpendicular to the graphene flakes are twisting and being blocked (these places are indicated by arrows).

Y_2O_3 . Wyniki te jednak budzą pewne wątpliwości i będą dyskutowane w dalszej części artykułu. Odporność na pękanie K_{Ic} mierzona na belce z karbem oraz metodą Vickersa wzrasta w funkcji zawartości GO do ok. 80% odpowiednio dla tworzywa CERY0 i CERY2. Podobnie jak w przypadku próbek spiekanych w Astro i tutaj występuje zjawisko anizotropii związanej z układaniem się płatków grafenowych w tworzywie prostopadłe do kierunku obciążenia przykładanego w trakcie spiekania (Rys. 2d i 9).

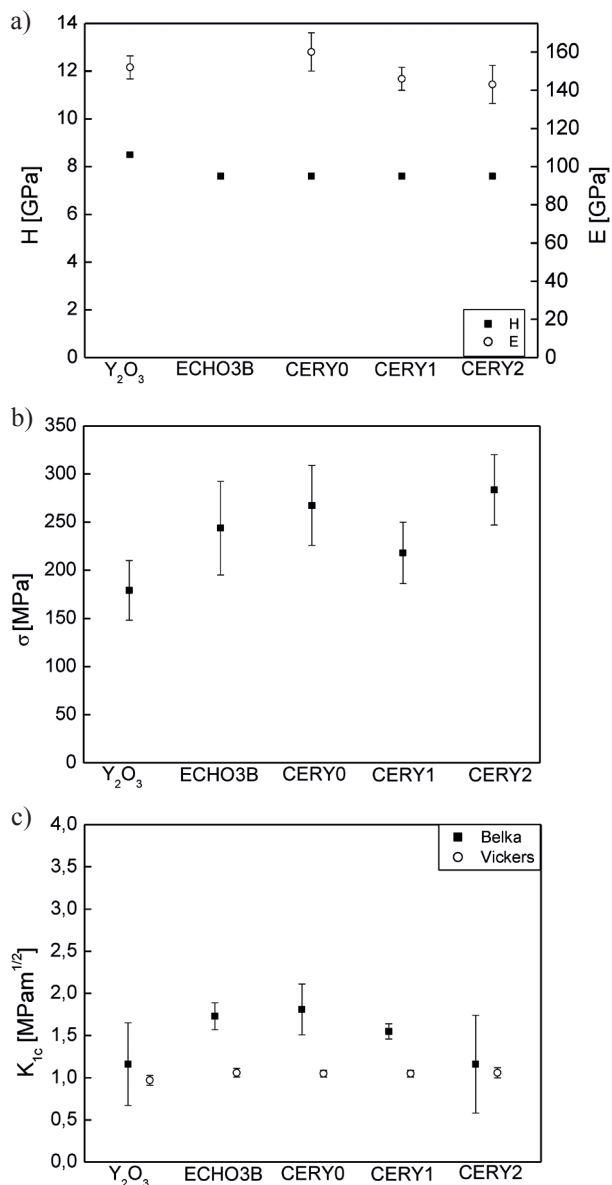
Na Rys. 10 pokazano pęknięcie Vickersa przemieszczające się prostopadłe do płatków grafenowych (odchylane przez nie). K_{Ic} liczone dla dłuższych pęknięć równoległych do płatków wynosi $1,04 \pm 0,11 \text{ MPam}^{1/2}$, a dla krótszych prostopadłych - $1,61 \pm 0,16 \text{ MPam}^{1/2}$. Wartość średnia K_{Ic} dla rozważanego na Rys. 10 kompozytu CERY1 o zawartości 3% GO wynosi $1,25 \pm 0,15 \text{ MPam}^{1/2}$.

Analizując wpływ sposobu przygotowania zawiesiny GO do kompozytu można stwierdzić, że największe wartości odporności na pękanie oraz wytrzymałości na zginanie otrzymano dla CERY0 i CERY2 (odpowiednio 3% i 1% GO).

Porównanie wyników otrzymanych dla próbek spiekanych w piecu Astro oraz w urządzeniu SPS pokazuje, że największą wytrzymałość na zginanie miały próbki spiekane w SPS ($\sigma_c = 284 \pm 37 \text{ MPa}$) dla 1% zawartości GO (wersja CERY2) co w porównaniu próbkami Y_2O_3 ($\sigma_c = 179 \pm 31 \text{ MPa}$) dało wzmocnienie ok. 60%. W przypadku próbek z Astro to wzmocnienie wytrzymałości wynosiło ok. 30%, przy czym tę największą wytrzymałość ($\sigma_c = 238 \pm 73 \text{ MPa}$) otrzymano dla 3% zawartości GO (również wersja CERY2), a próbki Y_2O_3 miały $\sigma_c = 184 \pm 33 \text{ MPa}$. Z kolei w przypadku odporności na pękanie największą wartość otrzymano dla próbek spiekanych w SPS ($K_{Ic} = 2,07 \pm 0,24 \text{ MPam}^{1/2}$) dla 3% GO (wersja CERY0) co w porównaniu z próbkami Y_2O_3 ($K_{Ic} = 1,16 \pm 0,49 \text{ MPam}^{1/2}$) dało wzmocnienie ok. 80% (porównujemy tu wyniki otrzymane na belkach karbem). Zbliżone rezultaty otrzymano

dla pomiarów K_{Ic} otrzymanych metodą Vickersa tylko dla wersji GO CERY2. W przypadku próbek spiekanych w Astro K_{Ic} mierzone na belkach z karbem nie zwiększało się w funkcji zawartości GO. Z kolei K_{Ic} mierzone metodą Vickersa zwiększyło się o ok. 50%, ale tylko dla 3% dodatku GO w wersji CERY0.

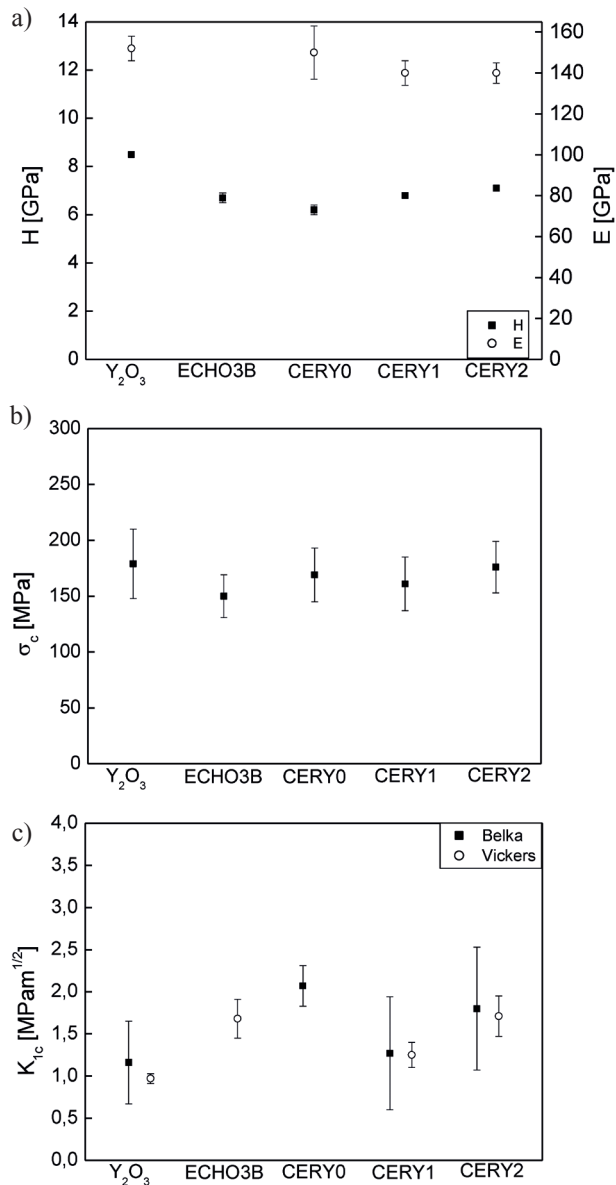
Próbki z czystego Y_2O_3 spieczone w piecu Astro i urządzeniu SPS miały niemal identyczne wartości wytrzymałości oraz odporności na pękanie pomimo, że różniły się wielkościami ziaren ($11 \pm 7 \mu\text{m}$ dla Astro i $0,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ dla SPS) przy tej samej gęstości względnej (ok. 99% gęstości teoretycznej). W pracy [6] dla ceramiki Y_2O_3 o wielkości ziaren $6 \pm 3 \mu\text{m}$ $\sigma_c = 184 \pm 20 \text{ MPa}$, a więc tyle samo co ceramiki czyste badane w niniejszej pracy (Rys. 3 - 4, 7 - 8). W pracy [6] badano również ceramiki o wielkościach ziaren 18 ± 10 i $44 \pm 19 \mu\text{m}$ i stwierdzono, że wytrzymałości materiałów spadają w funkcji wielkości ziaren zgodnie z zależnością Halla-Petcha (7). Tutaj takiej zależności nie obserwuje się. Wysunięto przypuszczenie, że inne czynniki jak np. stan powierzchni próbek (rozkład wad na tych powierzchniach) poddanych naprężeniu rozciągającemu w trakcie testu zginania odgrywa zasadniczą rolę. Powierzchnie próbek po Astro powstały w wyniku cięcia piłą, zaś powierzchnie próbek spiekanych w SPS były szlifowane z wyjątkiem próbek o zawartości 1% GO. W celu sprawdzenia jaki wpływ ma rodzaj powierzchni próbki rozciąganej przy zginaniu wykonano serie pomiarów wytrzymałości na próbkach z Y_2O_3 spiekanej w piecu Astro ustawiając je tak aby rozciągana była powierzchnia szlifowana. Otrzymano $\sigma_c = 137 \pm 15 \text{ MPa}$. A więc otrzymana wartość była o ok. 34% mniejsza od tej otrzymanej dla powierzchni po cięciu ($184 \pm 33 \text{ MPa}$). Ponieważ autorzy nie dysponowali próbkami SPS z powierzchnią po cięciu przyjęli założenie, że podobne proporcje wytrzymałości dla powierzchni po cięciu i szlifowaniu występują w przypadku tych próbek. Oszacowana w ten sposób prawdopodobna wytrzymałość dla ceramiki



Rys. 7. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu Y_2O_3 + 1% GO spiekane w urządzeniu SPS: (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona węgelnikiem Vickersa przy $P = 29,4$ N, (b) wytrzymałość na zginanie σ_c , (c) odporność na pęknięcie K_{1c} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4$ N (liczona ze wzoru (5)).

Fig. 7. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the Y_2O_3 + 1% GO composite sintered in the Astro furnace: (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4$ N, (b) bending strength σ_c , (c) fracture toughness K_{1c} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4$ N (calculated from the formula (5)).

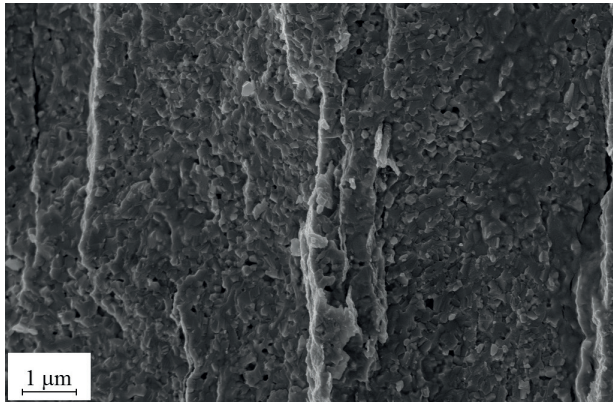
Y_2O_3 spiekanej w SPS wynosiłaby ok. 240 MPa. Jeśli przyjmie parametry równania Halla-Petcha (7) z [6] to wyliczona stąd wytrzymałość dla ceramiki o wielkości ziarna $0,6 \mu m$ wynosiłaby ok. 270 MPa. Te wyliczone wartości wytrzymałości na zginanie dla ceramiki Y_2O_3 są zbliżone z wynikami otrzymanymi



Rys. 8. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu Y_2O_3 + 3% GO spiekane w urządzeniu SPS: (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona węgelnikiem Vickersa przy $P = 29,4$ N, (b) wytrzymałość na zginanie σ_c , (c) odporność na pęknięcie K_{1c} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4$ N (liczona ze wzoru (5)).

Fig. 8. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the Y_2O_3 + 3% GO composite sintered in the Astro furnace: (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4$ N, (b) bending strength σ_c , (c) fracture toughness K_{1c} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4$ N (calculated from the formula (5)).

w [20] dla tej ceramiki o wielkości ziaren $0,7 \mu m$ gdzie $\sigma_c = 221 \pm 36$ MPa. W [20] w teście na zginanie trójpunktowe badano próbki o przekroju 4×4 mm przy rozstępie podpór 19 mm, w związku z czym otrzymane wyniki mogą być nieco mniejsze od otrzymanych w tej pracy ze względu na większą objętość zginanego materiału niż u nas co

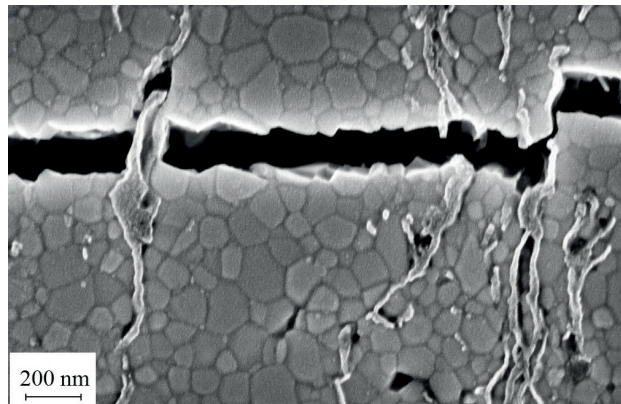


Rys. 9. Przełam próbki $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) (spiekana w urządzeniu SPS). Pęknięcie biegnie poprzez ziarna.
Fig. 9. Micrographs of fracture surfaces $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) (sintered in the SPS unit). Crack propagation is transgranular.

zwiększa prawdopodobieństwo występowania większych wad. Dla przypomnienia nasze próbki posiadały przekrój $0,95 \times 1,9$ mm, a rozstaw podpór wynosił 8 mm. A więc przy założeniu, że wytrzymałość matrycy Y_2O_3 spiekanej w SPS mieści się w granicach 240 – 270 MPa trudno mówić o wzmocnieniu materiału kompozytowego (dla 1% GO σ_c mieści się w granicach 218 – 284 MPa) tak jak to jest pokazane na Rys. 7b. Z kolei jednak wyniki wytrzymałości dla 3% GO (Rys. 8b) wydają się zaniżone, należało by oczekiwać, że powinny być one zbliżone do tych dla 1% GO tak jak jest to w przypadku próbek spiekanych w Astro (Rys. 3c i 4c). Dyskutowane wątpliwości dotyczące jakości wyników wytrzymałości nie odnoszą się do wyników odporności na pęknięcie. W tym wypadku karby na belkach i powierzchnie do badań wgłębniakiem Vickersa we wszystkich przypadkach są przygotowane w ten sam sposób, a uzyskane wyniki wskazują na znaczące wzmocnienie K_{Ic} ceramiki Y_2O_3 płatkami grafenowymi. Nie jest jasne dlaczego dodatek GO w przypadku próbek spiekanych w piecu Astro nie powodował poza jednym przypadkiem wzrostu odporności na pęknięcie w przeciwieństwie do przypadku próbek spiekanych w urządzeniu SPS. W metodzie SPS temperatura spiekania jest niższa o $200^\circ C$ niż w Astro, krótszy jest też czas spiekania. W związku z tym być może destrukcja płatków grafenowych podczas spiekania w urządzeniu SPS jest mniejsza niż podczas spiekania w piecu Astro co powoduje wzrost odporności na pęknięcie kompozytów.

4. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono rezultaty badań właściwości kompozytów Y_2O_3 - grafen. Kompozyty otrzymano poprzez zmieszanie w wodzie proszku Y_2O_3 oraz tlenku grafenu (GO) w postaci zawiesin wodnych przygotowanych w różny sposób, a następnie spiekaniu ich w piecu Astro i metodą SPS. Poza przypadkiem K_{Ic} dla kompozytu 3%



Rys. 10. Pęknięcia od odcisku Vickersa w próbce $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY1) (spiekana w urządzeniu SPS).
Fig. 10. Crack propagation from Vickers indentation in the $Y_2O_3 + 3\% GO$ sample (CERY1) (sintered in the SPS unit).

GO (wersja CERY0) sposób przygotowania zawiesiny GO nie miał znaczenia dla wartości mierzonych parametrów mechanicznych. Okazało się, że w funkcji zawartości GO dla próbek spiekanych w piecu Astro:

- twardość Vickersa nie zmienia się,
- moduł Younga zmniejsza się nieznacznie,
- wytrzymałość na zginanie zwiększa się do ok. 30% (dla 3% GO),
- odporność na pęknięcie mierzona metodą belki z karbem spada, ale wzrasta dla metody Vickersa np. dla dodatku 3% GO (wersja CERY0) o ok. 50%.

Dla próbek spiekanych w urządzeniu SPS z zastosowanych zawiesin GO najlepsze wyniki wytrzymałości i odporności na pęknięcie otrzymano dla wersji CERY0 i CERY2. W funkcji zawartości GO:

- twardość i moduł Younga zmniejszają się nieznacznie,
- odporność na pęknięcie mierzona zarówno metodą belki z karbem jak i wgłębniakiem Vickersa wzrasta maksymalnie do ok. 80% dla 3%GO.

Nie określono jednoznacznie wpływu zawartości GO na wytrzymałość próbek.

Badania mikrostruktury i przełamów próbek pokazały, że w wyniku zastosowanej technologii spiekania pod ciśnieniem jednoosiowym wprowadzone płatki GO układały się w kierunku prostopadłym do kierunku prasowania. Może prowadzić to do anizotropii właściwości mechanicznych otrzymanego kompozytu; pęknięcie propagujące się prostopadle do płatków GO jest przez nie skręcane i blokowane. W przeciwieństwie do innych cytowanych w literaturze ceramik w przypadku Y_2O_3 trzeba zastosować stosunkowo duże (nie mniej niż 1% wagowo) dodatki GO aby wywołać efekt wzmocnienia. W dostępnej literaturze nie znaleziono artykułów dotyczących kompozytów ceramiki Y_2O_3 z grafenem, a więc należy uznać zaprezentowane wyniki za pionierskie i kontynuować badania nad modyfikowanymi kompozytami tego rodzaju.

Podziękowania

Artykuł powstał w wyniku realizacji w ITME w 2015 r. tematu statutowego kierowanego przez dr. Marka Bonieckiego. Autorzy serdecznie dziękują p. mgr. Andrzejowi Gładkiemu za wykonanie obliczeń rozkładów wielkości ziaren w badanych kompozytach.

Literatura

- [1] Micheli A. L., Dungan D. F., Mantese J. V.: High-density yttria for practical ceramic applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 709 - 711
- [2] Kumar A. S., Durai A. R., Sornakumar T.: Yttria ceramics: cutting tool application, *Mater. Lett.*, 2004, 58, 1808 - 1810
- [3] Kong J., Takaichi J. L. K., Uematsu T., Ueda K., Tang D. Y., Shen D. Y., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. A.: Diode-pumped Yb: Y_2O_3 ceramic laser, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 2556 - 2558
- [4] Boniecki M.: Projekt badawczy NCN (Opus1) nr 2011/01/B/ST8/02635 pt.: Właściwości mechaniczne i odporność na szoki termiczne przezroczystej ceramiki Y_2O_3 w funkcji mikrostruktury i temperatury realizowany od 13.12.2011 do 12.06.2015 r.
- [5] Boniecki M., Librant Z. i inni: Fracture mechanics of Y_2O_3 ceramics at high temperatures, CIMTEC 2014 13th International Ceramics Congress, June 8-13/2014 Montecatini Terme, Italy (artykuł opublikowano na stronie www.scientific.net, *Advances in Science and Technology*, 2014, 89, 88 - 93).
- [6] Boniecki M., Jach K., Librant Z. i inni: Mechanika kruchego pęknięcia ceramiki Y_2O_3 , VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Polska Ceramika 2014, AGH, Kraków, 7 - 10.09.2014 (artykuł opublikowano w *Materiałach Ceramicznych*, 2015, 67, 1, 43 - 47)
- [7] Boniecki M., Librant Z., i inni: The thermal shock resistance of Y_2O_3 , 14th International Conference European Ceramic Society, 21 - 25 June 2015, Toledo, Spain, artykuł opublikowano w *Ceramics International*, 2016, 42, 10215 - 10219
- [8] Boniecki M., Librant Z., i inni: Odporność na pęknięcie ceramiki Y_2O_3 , X Konferencja Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, Zakopane, 17 - 20 września 2015 r., artykuł opublikowano w *Materiałach Ceramicznych*, 2015, 67, 4, 378 - 382
- [9] Boniecki M., Librant Z. i inni: Mechanika kruchego pęknięcia ceramiki korundowej wzmocnionej płatkami grafenowymi, *Materiały Elektroniczne* 2013, 41, 4, 3 - 9
- [10] Ya-Fei Chen, Jian-Qiang Bi, Chong-Long Yin, Guang-Lei You: Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites, *Ceramics International*, 2014, 40, 13883 - 13889
- [11] Bin Lee, MinYoung Koo, Sun Hwan Jin, Kyung Tae Kim, Soon H. Hong: Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process, *Carbon*, 2014, 78, 212 - 219
- [12] Porwal H., Tatarko P., Grasso S., Khalia J., Dlouhy I., Reece M.J.: Graphene reinforced alumina nanocomposites, *Carbon*, 2013, 64, 359 - 369
- [13] Liu J., Yan H., Jiang K.: Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceram. Int.*, 2013, 39, 6215 - 6221
- [14] Fett T., Munz D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-curve behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 4, 958 - 963
- [15] 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
- [16] Csehova E., Andrejovska J., Limpichaipant A., Dusza J., Todd R.: Indentation load-size effect in Al_2O_3 - SiC nanocomposites, *J. Electrical Engineering*, 2010, 61, 5, 305 - 307
- [17] Andrejovska J., Dusza J.: Hardness and indentation load/size effect in silicon based materials. NANOCON 2009, Conference Proceedings, 20 - 22.10.2009 Roznov pod Radhostem, Czech Republic
- [18] Palko J. W., Kriven W. M., Sinogeikin S. V., Bass J. D., Sayir A.: Elastic constants of yttria (Y_2O_3) monocrystals to high temperatures, *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, 7791 - 7796
- [19] Tomaszewski H., Węglarz H., Wajler A., Boniecki M., Kaliński D.: Multilayer ceramic composites with high failure resistance, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27, 1373 - 1377
- [20] Desmaison-Brut M., Montintin J., Valin F., Boncoeur M.: Influence of processing conditions on the microstructure and mechanical properties of sintered yttrium oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78, 4, 716 - 722