

Mechanika kruchego pęknięcia ceramiki korundowej wzmocnionej płatkami grafenowymi

Marek Boniecki, Zdzisław Librant, Anna Wajler, Helena Węglarz, Władysław Wesolowski, Rafał Koziński, Krzysztof Librant, Anna Piątkowska, Magdalena Romaniec

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

Streszczenie: W pracy przedstawiono rezultaty badań nad wytworzeniem kompozytów ceramiki korundowo - grafenowej. Do otrzymania próbek użyto submikronowy proszek Al_2O_3 o czystości 99,99 % firmy Taimei oraz tlenek grafenu otrzymany w Zakładzie Technologii Chemicznych ITME. Kompozyty wykonano na bazie wodnej mieszaniny obu składników stosując metodę granulacji kriogenicznej. Wykonano kompozyty o zawartości ok.: 0,02, 0,05 i 0,29 % objętości grafenu. Spektroskopia Ramana potwierdziła obecność grafenu w otrzymanych kompozytach. W pracy przeprowadzono badania wpływu udziału grafenu na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów. Stwierdzono, że w funkcji zawartości grafenu zwiększa się porowatość otrzymanych próbek oraz jednocześnie zmniejsza się wielkość ziaren korundowych. Powoduje to zmniejszanie się twardości Vickersa i modułu Younga. Wytrzymałość na zginanie osiąga maksimum równe 295 ± 32 MPa dla zawartości grafenu 0,02 % objętości, a następnie maleje dla większych zawartości grafenu do wartości ~ 230 MPa odpowiadającej ceramice korundowej. Odporność na pęknięcie mierzona metodą zginania trójpunktowego belek z karbem wynosi około $3,9$ MPam^{1/2}. Zdjęcia przełamów oraz pęknięć wokół odcisków Vickersa pokazują obecność mostków grafenowych na granicach ziaren co może powodować obserwowany wzrost wytrzymałości kompozytu w porównaniu z czystą ceramiką korundową.

Słowa kluczowe: grafen, Al_2O_3 , kompozyt korundowo-grafenowy, granulacja, właściwości mechaniczne

Fracture mechanics of graphene flake-reinforced alumina ceramics

Abstract: The aim of this study was the preparation of alumina-graphene composites using commercial submicron Al_2O_3 powder (by Taimei, with a purity of 99.99 %) and graphene oxide fabricated at the Department of Chemical Technology of ITME. In order to obtain a uniform powder mixture containing graphene vol % of 0.02, 0.05 and 0.29 the aqueous suspensions were produced by freeze granulation. Raman spectroscopy confirmed the presence of graphene in the resultant composites. The influence of the graphene content on the microstructure and mechanical properties of the composites was analyzed. It was found that the porosity level increases and the grain size of the composites decreases when the graphene content rises. As a result, both Vickers hardness and Young's modulus are decreased. Bending strength reaches its maximum level of 295 ± 32 MPa for the graphene content of 0.02 vol % and next decreases to about 230 MPa, which corresponds to the value obtained for pure alumina. Fracture toughness measured using a three point bending test for notched beams is around 3.9 MPam^{1/2}. SEM pictures of the broken samples and Vickers cracks indicate the presence of graphene bridges at grain boundaries, which is likely to increase the strength of the composite when compared with that of pure corundum ceramics.

Key words: graphene, Al_2O_3 , alumina-graphene composite, granulation, mechanical properties

1. Wstęp

Ceramiki są cenionym materiałem konstrukcyjnym ze względu na swoją dużą odporność na działanie różnych czynników korozyjnych czy ścieralność. W wielu ich zastosowaniach ważne jest również to, że są one zwykle dobrymi izolatorami elektrycznymi i cieplnymi. Ograniczeniem w szerokim ich zastosowaniu jest przede wszystkim kruchość, czyli stosunkowo niewielka w porównaniu np. z metalami odporność na pęknięcie, a czasami również zbyt mała wytrzymałość. W celu wykorzystania właściwości materiałów ceramicznych, kruchość ich starano się ograniczać poprzez t.zw. dyspersyjne umacnianie materiału drogą wprowadzania domieszek o większej niż faza podstawowa plastyczności, lub też blokujących rozwój katastrofalnych pęknięć i połączony z tym wzrost energii pęknięcia. Przykładem tego jest dodawanie do proszków ceramicznych takich jak Al_2O_3 czy Si_3N_4 stabilizowanego

3 % mol. Y_2O_3 , ZrO_2 [1], włókien np. SiC [2] lub nanorurek węglowych [3]. Pojawienie się w ostatniej dekadzie grafenu, a także płatków grafenowych o niezwykłych właściwościach m.in. mechanicznych pozwoliło na ich zastosowanie do umacniania ceramiki korundowej [4 - 5]. W pracy [4] uzyskano wzmocnienie odporności na pęknięcie kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/0,8$ % objętości grafenu, o ~ 40 % w porównaniu z czystą ceramiką korundową; z kolei w pracy [5] dla kompozytu $\text{Al}_2\text{O}_3/0,38$ % objętości grafenu to wzmocnienie odporności na pęknięcie wynosiło ~ 27 %, a wzrost wytrzymałości na zginanie ~ 31 %. Wzmocnienie to było spowodowane przez ułożone pomiędzy ziarnami Al_2O_3 płatki grafenowe, które odchyłały, rozgałęziały propagujące się pęknięcie, lub tworzyły mostki szczipające powstałe płaszczyzny pęknięcia. Zwraca uwagę fakt, że już stosunkowo niewielkie dodatki grafenu (poniżej 1 % objętości) powodowały znaczne wzmocnienie kompozytów. Spiekanie kompozytów w [4 - 5] odbywało się

w próżni metodą SPS (*Spark Plasma Sintering*). Metoda ta charakteryzuje się bardzo szybkim nagrzewaniem i chłodzeniem (100 °C/min) i krótkim czasem przetrzymywania (~ 5 min) w najwyższej temperaturze (1350 °C w [4] oraz 1500 - 1550 °C [5]), któremu towarzyszy przykładanie jednoosiowego ciśnienia oraz impulsowego prądu stałego. W rezultacie cały proces trwał ~ 30 min. Tak krótki czas spiekania zmniejszał prawdopodobieństwo rozrostu ziaren oraz uszkodzeń we wprowadzanych do kompozytów płatkach grafenowych. Niestety, mimo tych zalet, metoda SPS pozostaje na razie metodą laboratoryjną, ponieważ wielkości wytwarzanych próbek pozostają na poziomie kilkunastu cm³, a zwiększenie skali wymaga znacznych nakładów, nie do zaakceptowania w chwili obecnej. Celem niniejszej pracy było uzyskanie ceramiki korundowej umocnionej grafenem płatkowym (wytwarzanym w ITME), w tradycyjnym, ale zmodyfikowanym procesie wytwarzania ceramiki, dającym szansę na potencjalną zmianę skali wytwarzanych produktów. W związku z tym, w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny w zawieszynie wodnej nanometrycznego tlenku glinu i grafenu użyto tlenku grafenu, który następnie był redukowany do grafenu w procesie spiekania w piecu próżniowym. Następnie, w celu otrzymania nadającego się do prasowania granulatu proszków nanometrycznych zastosowano granulację kriogeniczną (*freeze granulation*). Metoda ta, dzięki gwałtownemu zamrażaniu rozpylonych kropli zawiesziny wodnej tlenku glinu z tlenkiem grafenu w ciekłym azocie, pozwalała na zachowanie bardzo jednorodnego rozmieszczenia obu faz. Woda zawarta w mieszaninie ulegała następnie sublimacji podczas procesu liofilizacji. Na otrzymanych po spiekaniu i obróbce próbkach badano właściwości mechaniczne kompozytów w funkcji zawartości grafenu. Na wypolerowanych i wytrawionych termicznie powierzchniach określono mikrostrukturę materiałów; zbadano także charakter przelomów próbek po przeprowadzonych testach na odporność na pęknięcie za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

2. Część eksperymentalna

2.1. Przygotowanie próbek

Do wytworzenia kompozytów korundowo - grafenowych użyto proszku tlenku glinu o symbolu TM-DAR firmy Taimei (Japonia) o czystości 99,99 % i wielkości ziarna 140 nm oraz tlenku grafenu (GO) w zawieszynie wodnej o symbolu BRAVO 1, otrzymanego w Zakładzie Technologii Chemicznych ITME. GO otrzymano zmodyfikowaną metodą Hummersa (Marcano) [6] i oczyszczono sedymentacyjnie poprzez dializę. Tlenowe grupy funkcjonalne związane z powierzchnią i obrzeżem to odpowiednio grupy hydroksylowe i epoksydowe oraz karboksylowe. Wielkość płatków (po sonikacji) oceniono na podstawie obrazu mikroskopowego SEM i wynosi ona

0,1 – 0,5 μm. Udział GO w zawieszynie wynosił 8,7 mg/ml. Obydwa składniki mieszano w wodzie w młynku planetarnym firmy Fritsch z szybkością obrotową 350 rpm przez 15 min stosując kulki z ZrO₂ o średnicy 2 mm. Przygotowano mieszaniny o zawartości GO 0,02, 0,05 i 0,29 % objętości, a także czysty Al₂O₃ jako materiał odniesienia. Jak wspomniano wyżej ze względu na znaczne różnice w gęstości pomiędzy Al₂O₃ a GO (odpowiednio 3,98 i 2,1 g/cm³ [4]) istniało ryzyko rozseparowania się obu faz podczas tradycyjnego suszenia mokrej masy. W związku z tym zastosowano metodę granulacji kriogenicznej, w której zawieszina wodna obu faz była atomizowana i gwałtownie zamrażana w ciekłym azocie. W kolejnym etapie, zamrożone krople zawiesziny poddano liofilizacji, co prowadziło do uzyskania nieaglomerowanej, jednorodnej mieszaniny Al₂O₃ - GO. W podobny sposób otrzymano również granulaty czystego Al₂O₃.

Z otrzymanego granulatu kompozytu i czystego Al₂O₃ prasowano jednoosiowo płytki pod ciśnieniem 10 MPa, które następnie dogęszczano izostaticznie pod ciśnieniem 120 MPa. Następnie płytki spiekano w piecu próżniowym w temperaturze 1700 °C przez 1 godzinę oraz cięto i szlifowano na belki o wymiarach 25 × 4 × 30 mm i 1 × 4 × 50 mm. Dodatkowo spiekano czystą ceramikę Al₂O₃ w temperaturze 1450 °C. Powierzchnie belek o wymiarach 4 × 30 mm polerowano. Część próbek (przeznaczonych na pomiary K_{Ic}) nacinano za pomocą piły tarczowej o szerokości 0,2 mm na głębokość 0,9 mm, a następnie na głębokość 1,1 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 1 × 4 × 50 mm przy odległości podpór $L = 40$ 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 [7]:

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

gdzie: b - szerokość próbki = 4 mm, w - grubość próbki = 1 mm, $C = \Delta y / \Delta P$ (stosunek przyrostu ugięcia do przyrostu obciążenia), stała Poissona $\nu = 0,23$ [8],

- twardość H za pomocą twardościomierza z wgłębnikiem Vickersa na wypolerowanych powierzchniach próbek. Wykonano po 5 odcisków przy obciążeniu $P = 98,1$ 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,

- wytrzymałość na zginanie czteropunktowe σ_c . Pomiary wytrzymałości σ_c prowadzono na próbkach o wymiarach $2,5 \times 4 \times 30$ mm w układzie zginania czteropunktowego przy odległości podpór dolnych $L = 20$ mm, górnych naciskających $l = 10$ mm i szybkości przesuwu głowicy 1 mm/min [9]. Wytrzymałość obliczano ze wzoru (3):

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

gdzie: P_c – obciążenie niszczące, $b = 4$ mm, $w = 2,5$ mm.

Pomiary odporności na pęknięcie K_{Ic} wykonano w układzie zginania trójpunktowego przy odległości podpór $L = 20$ mm na belkach z naciętymi krawędziami. Próbkę obciążano z szybkością 1 mm/min [9] a K_{Ic} liczono ze wzoru (4):

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

gdzie: Y – stała geometryczna obliczana wg [7], $b = 2,5$ mm, $w = 4$ mm.

K_{Ic} wyliczano też na podstawie pomiaru długości pęknięć biegnących z naroży odcisku Vickersa ze wzoru (5) z [10]:

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

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

Badania wytrzymałości, odporności na pęknięcie oraz modułu Younga prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1446, 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. Próbkę trawiono w próżni w temperaturze 1450 °C przez 1 h. Zdjęcia mikrostruktur oraz przelamów belek z karbem po badaniu K_{Ic} (obszar w pobliżu czoła nacięcia) wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym AURIGA CrossBeam Workstation (Carl Zeiss).

Wielkości ziaren szacowano za pomocą programu do analizy obrazu firmy Clemex Techn. Inc.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

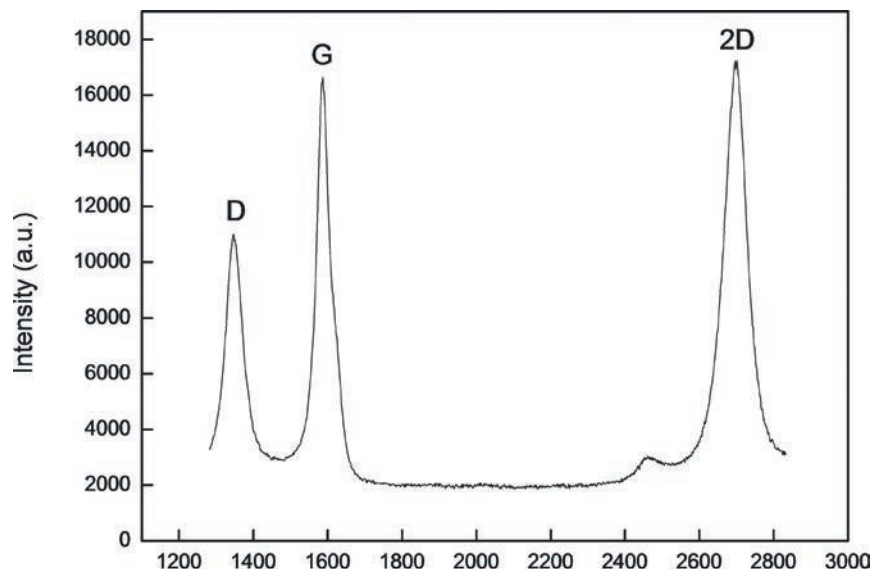
Wykorzystanie niezwykłych właściwości mechanicznych grafenu (w tym grafenu płatkowego) w kompozytach z matrycą ceramiczną, napotyka na trzy poważne problemy. Pierwszy, to jakość płatków (wielkość powierzchni i grubość czyli ilość warstw w pakiecie), drugi to równomierne rozproszenie płatków (G albo GO) w osnowie, a trzeci to zachowanie struktury grafenowej po specyficznej obróbce cieplnej jaką jest spiekanie w warunkach wysokiej próżni. W przeprowadzonych badaniach prawdopodobnie ostatni problem był i jest w dalszym ciągu kluczem do sukcesu, którego osiągnięcie nie jest łatwe, bowiem w ostatnim etapie wytwarzania kompozytu zderzają się dwa konkurujące procesy. Konkurujące, ponieważ w warunkach szybko rosnącej temperatury, proces redukcji funkcjonalnych grup tlenowych na powierzchni tlenku grafenu i ewakuacja produktów gazowych musi zdążyć przed przyspieszającymi procesami dyfuzyjnymi właściwymi dla procesu spiekania, które mogą zamknąć pory międzyziarnowe i uwięzić w nich produkty redukcji. Prawdopodobnie temu efektowi można przypisać obserwowaną w wytworzonym kompozycie mikroporowatość pogarszającą parametry wytrzymałościowe kompozytu. Jednakże niezależnie od efektów mikrostrukturalnych, proces redukcji tlenku grafenu do grafenu zachodzi w całej

Zawartość grafenu % obj.	Wielkość ziaren D (μm)	Gęstość względna (%)	K_{Ic} z (4) ($\text{MPam}^{1/2}$)	K_{Ic} z (5) ($\text{MPam}^{1/2}$)	σ_c (MPa)	E (GPa)	H (GPa)
0	$6,6 \pm 4,0$	99,5	$3,80 \pm 0,06$	$3,18 \pm 0,29$	$157,3 \pm 23,7$	364 ± 3	$15,7 \pm 0,8$
0	$2,7 \pm 1,0$	100	$4,34 \pm 0,18$	$2,90 \pm 0,23$	$230,0 \pm 13,9$	369 ± 19	$18,3 \pm 0,7$
0,02	$5,8 \pm 2,6$	99,5	$3,71 \pm 0,14$	$3,28 \pm 0,36$	$295,3 \pm 32,3$	364 ± 4	$17,5 \pm 0,5$
0,05	$3,0 \pm 1,6$	99,2	$3,92 \pm 0,25$	$3,06 \pm 0,45$	$211,2 \pm 8,0$	345 ± 17	$16,9 \pm 1,6$
0,29	$1,7 \pm 0,9$	96,7	$3,78 \pm 0,09$	$3,34 \pm 0,29$	$226,4 \pm 30,0$	332 ± 4	$15,5 \pm 1,6$

Gęstość względną liczono w stosunku do gęstości teoretycznej dla Al_2O_3 równej $3,98 \text{ g/cm}^3$. Ceramikę Al_2O_3 o wielkości ziaren $2,7 \mu\text{m}$ spiekano w temperaturze 1450 °C, a pozostałe ceramiki w temperaturze 1700 °C.

Tab. 1. Wyniki badań właściwości mechanicznych kompozytów Al_2O_3 - grafen.

Tab. 1. Measurement results of the mechanical properties of Al_2O_3 - graphene composites.



Rys. 1. Widmo Ramana dla kompozytu Al_2O_3 – grafen płatkowy, o zawartości wagowej 0,29 % objętości grafenu z powierzchni próbki. Szerokość widmowa modu 2D oraz jego symetryczny kształt wskazują na obecność kilku warstw grafenowych w płatkach. Stosunek natężeń modów D/G wskazuje na polikrystaliczny charakter warstwy grafenowej o wielkości obszarów monokrystalicznych ~ 30 nm.

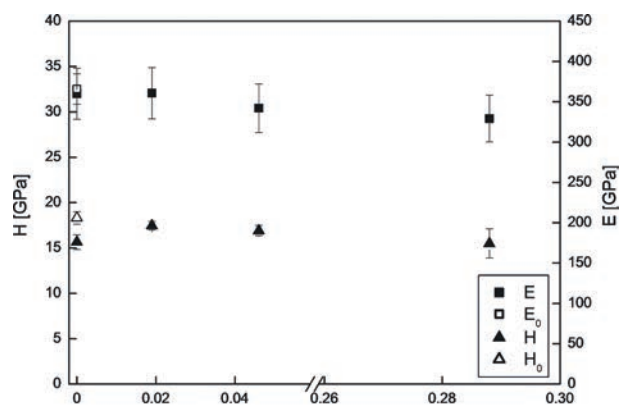
Fig. 1. Raman spectra of Al_2O_3 – graphene platelets with the graphene content of 0.29 vol % from the sample surface. The spectral width of 2D mode and its symmetrical shape indicate the presence of several layers of graphene within the platelets. The intensity ratio of the D/G modes shows the polycrystalline nature of the graphene layers having the monocrystalline areas of approximately 30 nm.

objętości próbki kompozytowej (Rys. 1). Widmo ramanowskie wykonane na przełomie próbki nie różni się istotnie od wykonanego na jej powierzchni.

W Tab. 1 przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych kompozytów. Obserwowane zmniejszenie się wielkości ziaren w funkcji zawartości grafenu jest wynikiem obecności obcej fazy nie reagującej chemicznie z osnową kompozytu. Płytkę grafenową jest barierą dla dyfuzji atomów osnowy i dlatego ziarna sąsiadujące z płytką grafenową nie mogą rosnąć tak szybko jak ziarna, które mają takich samych sąsiadów ze wszystkich stron. Efekt ten przesunął maksimum rozkładu wielkości ziaren w stronę mniejszych wartości.

Zależności E , H , σ_c i K_{Ic} od zawartości objętościowej grafenu przedstawiono graficznie na Rys. 2 - 3.

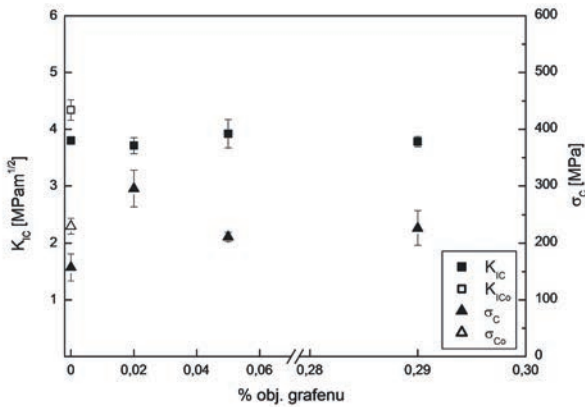
W funkcji zawartości grafenu moduł Younga i twardość zmniejszają się (Rys. 2) co jest spowodowane zwiększającą się porowatością kompozytu Al_2O_3 – grafen w funkcji zawartości grafenu (Tab. 1). Wytrzymałość na zginanie osiąga maksimum dla zawartości grafenu $\sim 0,02$ % objętości (wzrost o ~ 28 % w stosunku do czystego korundu o wielkości ziarna $2,7 \mu\text{m}$) (Rys. 3), a następnie obniża się dla większych zawartości grafenu. W przypadku odporności na pęknięcie praktycznie nie zależy ono od zawartości grafenu (Rys. 3). W Tab. 1 i na Rys. 3 widoczne jest, że ceramika korundowa z ziarnem $D=6,6 \mu\text{m}$ (spiekana w 1700°C) ma znacznie mniejszą wytrzymałość od ceramiki z ziarnem $D=2,7 \mu\text{m}$ (spiekanej w 1450°C). Zdjęcia mikrostruktury ceramiki korundowej z ziarnem $D=6,6 \mu\text{m}$ (Rys. 4) pokazują istnienie widocznych spękań na powierzchni próbek poddawanych rozciąganiu w teście



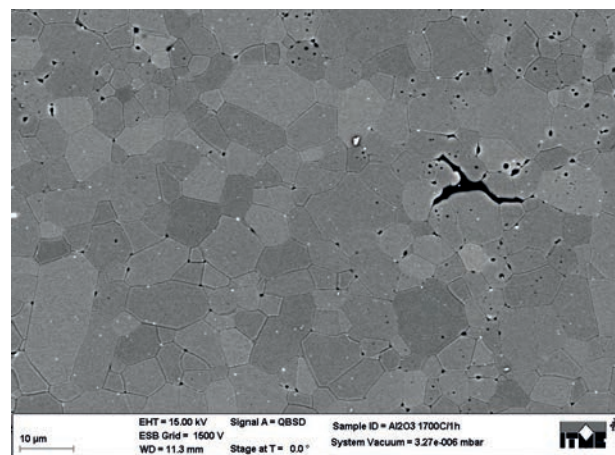
Rys. 2. Moduł Younga E oraz twardość Vickersa H kompozytów Al_2O_3 – grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu (E_0 i H_0 oznaczają wartości dla ceramiki korundowej o wielkości ziarna $D=2,7 \mu\text{m}$). Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości.

Fig. 2. Young's modulus E and Vickers hardness H of Al_2O_3 – graphene composites as a function of the volume content of graphene (E_0 and H_0 denote the values for alumina ceramics having grain size $D=2,7 \mu\text{m}$). Standard deviation for the quantities measured is shown in diagram.

na zginanie. Nie zaobserwowano ich na powierzchniach innych próbek, zarówno z ceramiki korundowej z $D=2,7 \mu\text{m}$, jak i kompozytów Al_2O_3 – grafen. Przy zbliżonych wartościach K_{Ic} oznacza to, że jeśli wielkości wad c występujących w ceramice o $D=6,6 \mu\text{m}$ są większe niż dla pozostałych, to wtedy wytrzymałość σ_c tej ceramiki musi być mniejsza zgodnie z zależnością mechaniki kruchego pęknięcia, że $\sigma_c = K_{Ic}/(Yc^{1/2})$ (gdzie Y oznacza stałą geometryczną).



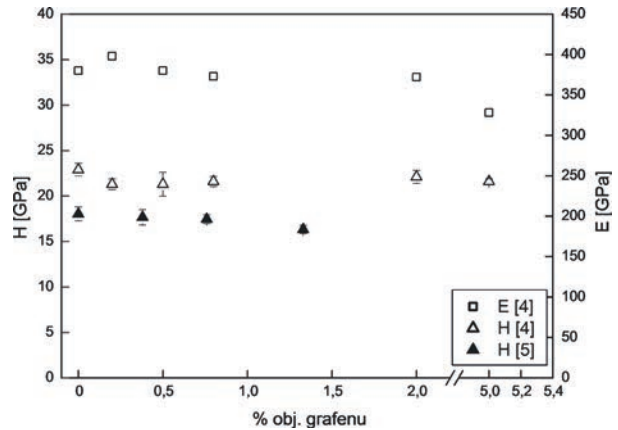
Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie σ_c oraz odporność na pękanie K_{Ic} (z zależności (4)) kompozytów Al_2O_3 - grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu (σ_{c0} i K_{Ic0} oznaczają wartości dla ceramiki korundowej o wielkości ziarna $D = 2,7 \mu m$). Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości.



Rys. 4. Mikrostruktura ceramiki Al_2O_3 spiekanej w $1700 \text{ }^\circ C$ o średniej wielkości ziarna równej $6,6 \pm 4,0 \mu m$. Po prawej stronie zdjęcia widoczna jest wada (spękanie).

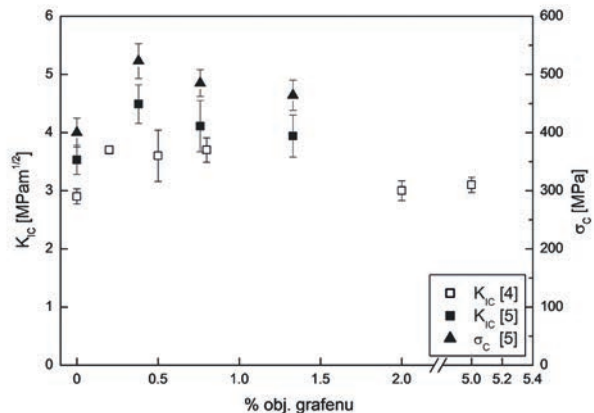
Zależności badanych wielkości fizycznych od zawartości grafenu zaobserwowane w [4 - 5] (Rys. 5 - 6) są zbliżone do wyników własnych. Tak więc twardość i moduł Younga spadają w funkcji zawartości grafenu, z kolei wytrzymałość na zginanie, jak również odporność na pękanie (inaczej niż w tej pracy) mają maksimum przy określonej zawartości grafenu (dla 0,8 % objętości [4] – umocnienie $K_{Ic} \sim 40 \%$ w porównaniu do ceramiki korundowej i dla 0,38 % objętości [5] – umocnienie K_{Ic} o $\sim 27 \%$ oraz wzmocnienie σ_c o $\sim 31 \%$).

Podstawowa różnica pomiędzy cytowanymi danymi literaturowymi a danymi własnymi polega na tym, że w [4 - 5] dodawano znacznie więcej grafenu do kompozytu



Rys. 5. Moduł Younga E oraz twardość Vickersa H kompozytów Al_2O_3 - grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu na podstawie [4 - 5]. E mierzono w [4] metodą rezonansową. H wyznaczono stosując węglownik Vickersa dla obciążenia $P = 9,8 \text{ N}$ w [4] i $19,6 \text{ N}$ w [5]. Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości.

Fig. 5. Young's modulus E and Vickers hardness H of Al_2O_3 graphene composites as a function of the volume content of graphene based on [4 - 5]. E was determined in [4] by the resonance method. H was measured using the standard Vickers indentation method at a load of 9.8 N in [4] and 19.6 N in [5]. Standard deviation for the quantities measured is shown in diagram.

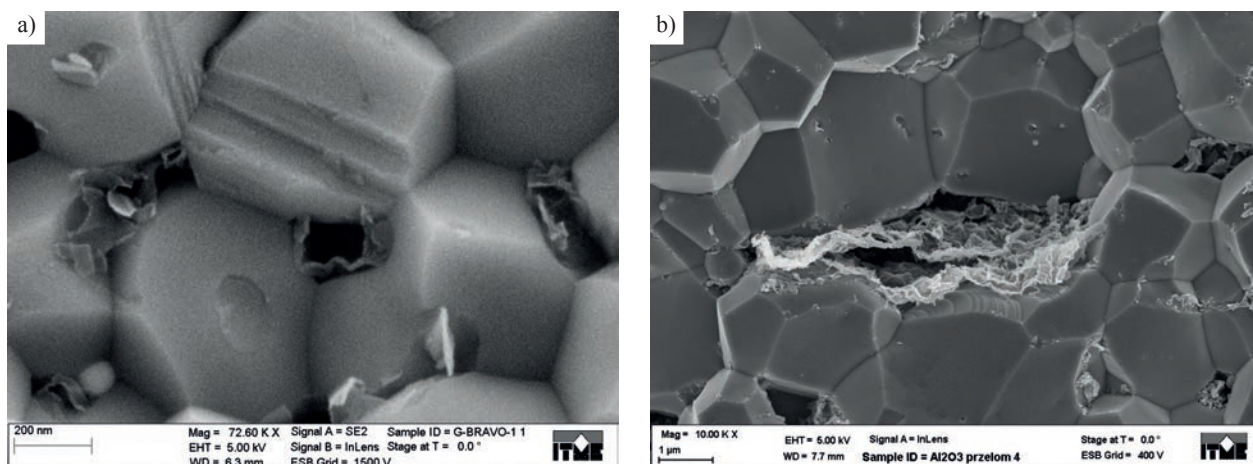


Rys. 6. Wytrzymałość na zginanie σ_c oraz odporność na pękanie K_{Ic} kompozytów Al_2O_3 - grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu na podstawie [4 - 5]. σ_c mierzono w [5] metodą zginania trójpunktowego. K_{Ic} wyznaczono w teście zginania trójpunktowego próbek z karbem typu chevron w [4] i V w [5]. Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości.

Fig. 6. Bending strength σ_c and fracture toughness K_{Ic} of Al_2O_3 graphene composites as a function of the volume content of graphene based on [4 - 5]. σ_c was measured in [5] by the three point bending method. K_{Ic} was determined by the three point bending test using chevron-notch bars in [4] and V - notch bars in [5]. Standard deviation for the quantities measured is shown in diagram.

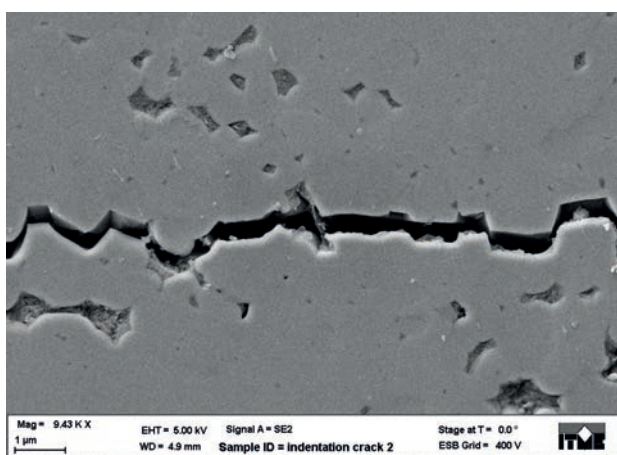
niż w tej pracy (do 5 % objętości [4]) podczas gdy tutaj maksymalna zawartość grafenu nie przekraczała 0,3 % objętości. Jak wspomniano wcześniej wyższe dodatki grafenu powodowały, że otrzymywano próbki z dużą ilością spękań.

Zdjęcia przełamów (Rys. 7) pokazują mieszany charakter pęknięć, tzn. po granicach ziaren i poprzez ziarna,



Rys. 7. Przykładowe mikrofotografie SEM przełamów próbek kompozytów Al_2O_3 - grafen z płatkami grafenowymi umiejscowionymi na granicach ziaren Al_2O_3 i w punktach potrójnych: zawartość grafenu (a) 0,29 % objętości (b) 0,05 % objętości.

Fig. 7. Examples of SEM images of the fracture surfaces of Al_2O_3 - graphene samples with graphene flakes located at grain boundaries and at triple points: graphene content of (a) 0.29 vol % and (b) 0.05 vol %.



Rys. 8. Pęknięcie od odcisku Vickersa w próbce Al_2O_3 - grafen o zawartości 0,29 % obj. grafenu. Pośrodku zdjęcia widać mostek utworzony przez płatek grafenowy spinający powierzchnie pęknięcia.

Fig. 8. Vickers indentation crack for the Al_2O_3 - graphene sample with the graphene content of 0.29 vol %. There is a graphene bridge spanning the crack surfaces in the middle of the photo.

a także lokowanie się płatków grafenu na granicach ziarnowych i w punktach potrójnych. Płatki grafenu mogą pełnić rolę mostków spinających powierzchnie powstałego pęknięcia i przeciwstawiające się jego rozszerzaniu (Rys. 8) co powoduje wzrost wytrzymałości i odporności na pęknięcie. Mamy więc tutaj do czynienia z dwoma zachodzącymi jednocześnie zjawiskami. Z jednej strony dodawanie grafenu powoduje polepszenie się właściwości mechanicznych badanego kompozytu (wzrost wytrzymałości i odporności na pęknięcie) w wyniku pojawienia się ww. mostków, a z drugiej strony obserwujemy ze wzrostem zawartości fazy grafenowej stopniową degradację tych właściwości z powodu wzrastającej porowatości kompozytu. W związku z tym na Rys. 3 i 6 występują maksima funkcji σ_c oraz K_{Ic} od zawartości grafenu.

4. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono rezultaty badań nad wytworzeniem kompozytów ceramika korundowa-grafen. Kompozyty wykonano na bazie wodnej mieszaniny proszków Al_2O_3 oraz tlenku grafenu stosując metodę granulacji kriogenicznej. Uzyskane kompozyty charakteryzowały się wysoką jednorodnością, co potwierdza zasadność zastosowania tej metody w preparatyce. Pomiary przeprowadzone metodą spektroskopii Ramana potwierdziły, że w trakcie spiekania w próżni, tlenek grafenu przechodzi w grafen.

Badania wpływu udziału grafenu na mikrostrukturę wytworzonych kompozytów wykazały, że w funkcji jego zawartości zwiększa się porowatość otrzymanych próbek oraz jednocześnie zmniejsza się wielkość ziaren kompozytu. Obserwacje SEM przełamów próbek wykazały obecność płatków grafenowych na granicach ziaren Al_2O_3 oraz w punktach potrójnych. Z kolei na zdjęciach pęknięć Vickersa widoczne jest, że płatki grafenowe mogą pełnić rolę mostków spinających powstające powierzchnie pęknięcia. Mostki te powodują wzmocnienie wytrzymałości kompozytu w porównaniu z czystą ceramiką korundową, ale jednocześnie wzrastająca w funkcji zawartości grafenu porowatość pogarsza parametry mechaniczne materiału. W wyniku tego obserwuje się maksima wytrzymałości oraz odporności na pęknięcie dla określonych stosunkowo niewielkich zawartości grafenu w kompozycie, a z kolei wartości twardości i modułu Younga zmniejszają się w funkcji zawartości grafenu. W niniejszej pracy stwierdzono, że wzmocnienie kompozytu można osiągnąć dla znacząco mniejszych zawartości grafenu tj. $\sim 0,02$ % obj. od tego co jest prezentowane w najnowszej literaturze światowej [4 - 5], w której zawartości są na poziomie 0,4 - 0,8 % objętości. Przewiduje się, że następny etap badań będzie poświęcony zbadaniu wielkości umocnienia ceramiki od wielkości płatków GO i G, a także zmniejszeniu ilości fazy gazowej w procesie spiekania drogą częściowej

redukcji płatków GO przed dodaniem ich do zawiesiny z nanoproszkiem tlenku glinu. Uzyskane wyniki mają charakter rozpoznawczy i wyznaczają działania, które należy podjąć w celu zmniejszenia porowatości osnowy (ceramiki korundowej), aby jednoznacznie wykazać wpływ obecności płatków grafenowych na poprawę właściwości mechanicznych kompozytu.

Podziękowania

Artykuł powstał w wyniku realizacji tematu statutowego ITME kierowanego przez prof. Zdzisława Libranta w 2013 r.

Autorzy artykułu serdecznie dziękują p. dr. Pawłowi Ciepielewskiemu z ITME za wyznaczenie widma ramanowskiego badanych kompozytów i przygotowanie rysunku do publikacji.

Literatura

- [1] Tang D. X., Lim H. B., Lee K. J., Lee C. H., Cho W. S.: Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants, *Ceram. Int.*, 2012, 38, 3, 2429 - 2436
- [2] Ostertag C. P.: Influence of fiber and grain bridging on crack profiles in SiC fiber-reinforced alumina-matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, 260, 1 - 2, 124 - 131
- [3] Bocanegra - Bernal M. H., Echeberria J., Ollo J., Garcia - Reyes A., Dominguez - Rios C., Reyes - Rojas A., Aguilar - Elguezabal 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
- [4] Porwal H., Tatarko P., Grasso S., Khalia J., Dlouhy I., Reece M. J.: Graphene reinforced alumina nano-composites, *Carbon*, 2013, 64, 359 - 369
- [5] Liu J., Yan H., Jiang K.: Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites, *Ceram. Int.*, 2013, 39, 6215-6221
- [6] Hummers W. S., Offeman R. E.: Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 6, 1339
- [7] Fett T., Munz D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-curve behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 4, 958 - 963
- [8] Munro R. G.: Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, 80, 8, 1919 - 1928
- [9] Boniecki M., Karczmarz M.: Właściwości mechaniczne przeświecalnego spinelu $MgAl_2O_4$, *Materiały Elektroniczne*, 2012, 40, 4, 3 - 9
- [10] 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