

# Właściwości mechaniczne w podwyższonej temperaturze ceramiki $\text{Y}_2\text{O}_3$ wzmocnionej płatkami grafenowymi

**MAREK BONIECKI\*, WŁADYSŁAW WESOŁOWSKI, PRZEMYSŁAW GOŁĘBIEWSKI,  
RAFAŁ ZYBAŁA, KAMIL KASZYCA, RAFAŁ KOZIŃSKI, ANNA PIĄTKOWSKA,  
MAGDALENA ROMANIEC, PAWEŁ CIEPIELEWSKI, KONRAD KRZYŻAK**

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

## Streszczenie

W pracy badano wpływ płatków grafenowych oraz temperatury (w zakresie od 20°C do 800°C) na właściwości mechaniczne kompozytu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -grafen w funkcji zawartości tlenku grafenu (GO) w kompozycie. Do otrzymania próbek użyto handlowego nanometrycznego proszku  $\text{Y}_2\text{O}_3$  o czystości 99,99% i płatków tlenku grafenu (GO) otrzymanych w ITME. Kompozyty otrzymano na bazie wodnej mieszaniny obu składników, którą po wysuszeniu spiekano pod jednoosiowym ciśnieniem (metoda HP) i metodą SPS. Wykonano kompozyty o zawartości wagowej GO 1% i 3%. Spektroskopia Ramana potwierdziła obecność zredukowanego tlenku grafenu (RGO) w otrzymanych kompozytach. Stwierdzono, że w funkcji zawartości GO wzrasta wytrzymałość na zginanie  $\sigma_c$  dla próbek spiekanych metodą HP o ok. 21% i 28% metodą SPS. Z kolei odporność na pękanie  $K_{Ic}$  malała w funkcji zawartości GO dla próbek spiekanych metodą HP, ale za to rosła dla próbek spiekanych metodą SPS o ok. 78%. W funkcji temperatury  $\sigma_c$  rosło o 15% (dla 800°C) w przypadku  $\text{Y}_2\text{O}_3$  spiekanej metodą HP i nie zmieniało się dla kompozytów z GO. Z kolei dla próbek spiekanych metodą SPS  $\sigma_c$  nie zmieniało się dla  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , wzrosło o ok. 8% dla 1% GO i o 19% dla 3% GO.  $K_{Ic}$  malało w funkcji temperatury dla  $\text{Y}_2\text{O}_3$  spiekanej metodą HP, ale za to rosło dla kompozytów zawierających 1% i 3% GO odpowiednio o 39% i 73%. W przypadku tworzyw spiekanych metodą SPS  $K_{Ic}$  wzrosło w funkcji temperatury o ok. 88% dla  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , o 20% dla 1% GO i o 26% dla 3% GO. Mechanizm wzmocniania przez płatki GO polegał na skręcaniu płaszczyzny pękania i blokowaniu jego propagacji.

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

## MECHANICAL PROPERTIES OF GRAPHENE FLAKE-REINFORCED $\text{Y}_2\text{O}_3$ CERAMICS AT ELEVATED TEMPERATURES

The influence of graphene flakes and temperature (in the range of 20 °C to 800 °C) on mechanical properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -graphene composites was studied. In order to obtain samples the commercial nano-sized  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powder with a purity of 99.99% and GO flakes obtained in ITME were used. The composites were manufactured basing on an aqueous mixture of both components, which was dried and sintered using HP and SPS methods. The composites contained 1% and 3% by weight of graphite oxide (GO). Raman spectroscopy confirmed the presence of reduced graphene oxide (RGO) in the resulting composites. It was found that as a function of the GO content the bending strength  $\sigma_c$  increased by approx. 21% and 28% for composites sintered using HP and SPS, respectively. In turn, the  $K_{Ic}$  fracture toughness decreased as a function of the GO content in the HP sintered samples, but it increased by approx. 78% for the samples sintered using SPS. In case of the HP sintered samples,  $\sigma_c$  increased by 15% at 800 °C for  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , but did not change for the composites with GO. On the other hand, for the SPS sintered samples,  $\sigma_c$  did not change for  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , but it increased by approx. 8% and 19% for the composites with 1% and 3% GO additive, respectively.  $K_{Ic}$  decreased as a function of temperature for the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sintered by HP, but it increased by 39% and 73% for the composites with 1% and 3% GO additive, respectively. In case of the SPS sintered ceramics  $K_{Ic}$  increased at 800 °C by approx. 88% for  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 20% and 26% for 1% and 3% GO additive. The mechanism of toughening by RGO flakes consisted of twisting the plane of fracture and blocking of crack propagation.

**Keywords:**  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics, Graphene flakes, Fracture toughness, Bending strength

## 1. Wstęp

Tworzywa ceramiczne są cenionymi materiałami konstrukcyjnymi ze względu na swoją dużą odporność na działanie różnych czynników korozyjnych czy ścieralność. Ograniczeniem w szerokim ich zastosowaniu konstrukcyjnym jest przede wszystkim kruchosć, prowadząca do niewielkiej w porównaniu z np. metalami odporności na pękanie. W celu wykorzystania korzystnych właściwości materiałów ceramicz-

nych, tę kruchosć starano się ograniczać przez dyspersyjne umacnianie materiału drogą wprowadzania domieszek różnych faz. Przykładem tego jest dodawanie do ceramiki, takiej jak np. często stosowana korundowa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), częstek  $\text{ZrO}_2$  stabilizowanego 3% mol.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [1], włókien np. SiC [2] lub nanorurek węglowych [3]. Pojawienie się w ciągu ostatnich kilku lat grafenu, a także płatków grafenowych o bardzo wysokiej wytrzymałości mechanicznej, pozwoliło na ich zastosowanie do umacniania ceramiki korundowej [4, 5]. W pracy

[4] uzyskano zwiększenie odporności na pękanie o ok. 40% kompozytu  $Al_2O_3/0,8\%$  obj. grafenu w porównaniu z czystą ceramiką korundową; z kolei w pracy [5] dla kompozytu  $Al_2O_3/0,38\%$  obj. grafenu to zwiększenie odporności na pękanie wynosiło ok. 27%, a wzrost wytrzymałości na zginanie ok. 31%. Wzmocnienie to było spowodowane przez ulokowane pomiędzy ziarnami  $Al_2O_3$  płatki grafenowe, które odchyłyły, rozgałęziały propagując się pęknięcie lub tworzyły mostki szczepiące powstałe płaszczyzny pęknięcia. Zwraca uwagę fakt, że już stosunkowo niewielkie dodatki grafenu (poniżej 1% obj.) powodowały znaczne wzmocnienie kompozytów.

Przedmiotem badań w tej pracy jest ceramika  $Y_2O_3$ . Ceramika ta pomimo gorszych właściwości mechanicznych od ceramiki korundowej również znajduje zastosowanie jako materiał konstrukcyjny. Używana jest np. do produkcji tygli do ciekłych metali [6] czy narzędzi skrawających [7]. Według autorów prac [8] i [9] odporność na pękanie  $K_{lc}$  w zależności od zastosowanych metod pomiarowych i formuł obliczeniowych waha się w granicach  $1-2,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . W przypadku wytrzymałości na zginanie  $\sigma_c$  dla ceramiki o średniej wielkości ziaren ok.  $0,7 \mu\text{m}$  wynosi ona  $221 \pm 36 \text{ MPa}$  [8], moduł Younga  $E = 158 \pm 8 \text{ GPa}$  [9], zaś twardość  $H$  mierzona wgłębniakiem Vickersa wynosi ok.  $8 \text{ GPa}$  [8-9]. Dla porównania ceramika korundowa o średniej wielkości ziaren ok.  $5 \mu\text{m}$  ma  $K_{lc} = 3,5 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,  $\sigma_c = 380 \pm 50 \text{ MPa}$ ,  $E = 416 \pm 30 \text{ GPa}$ , a  $H = 15 \pm 2 \text{ GPa}$  [10].

W zastosowaniach ceramiki istotne jest jej zachowanie w podwyższonych temperaturach. W pracach [8, 11, 12] zbadano wytrzymałość na zginanie i odporność na pękanie w funkcji temperatury dla ceramiki  $Y_2O_3$ . Stwierdzono wzrost wytrzymałości w funkcji temperatury w zakresie od  $20^\circ\text{C}$  do  $1200^\circ\text{C}$ , a w pracach [11] i [12] wzrost odporności na pękanie. W przypadku ceramiki korundowej ww. parametry zmniejszają się w funkcji temperatury [10].

Możliwość wzmacniania ceramiki  $Y_2O_3$  płatkami grafenowymi zbadano w pracy [13], gdzie dla wynoszącego 3% wag. dodatku płatków GO (stanowiących prekursor płatków grafenowych) do matrycy stwierdzono zwiększenie się wytrzymałości o ok. 30%, a odporności na pękanie o ok. 80% w temperaturze pokojowej.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu temperatury na właściwości mechaniczne kompozytu  $Y_2O_3$ -grafen.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Przygotowanie próbek

W celu otrzymania kompozytów ceramiczno-grafenowych przygotowano mieszaniny z proszkiem  $Y_2O_3$  o czystości 99,99% i o wielkości ziaren 20–40 nm, dostarczonego przez firmę Nanostructured & Amorphous Materials Inc., oraz płatków tlenku grafenu (GO) dostarczonych przez Zakład Technologii Chemicznych ITME. GO otrzymano zmodyfikowaną metodą Hummersa [14]. GO był w formie zawiesiny wodnej o stężeniu 3,9 g/l. Zawiesina GO została poddana działaniu ultradźwięków w celu uzyskania płatków o rozmiarach mniejszych od  $10 \mu\text{m}$  [13].

Przygotowano mieszaniny o zawartości wagowej GO 1% i 3%. W przypadku zawartości mniejszych niż 1% GO nie wykrywano obecności grafenu w materiale po spiekaniu.

Próbki spiekano w postaci krążków pod ciśnieniem jednoosiowym 30 MPa w piecu HP typu Astro (firmy Thermal Technology) w przepływie argonu w temperaturze  $1400^\circ\text{C}$  z jednogodzinnym przetrzymaniem oraz w urządzeniu SPS (konstrukcja Zakładu Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złącz ITME) w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem jednoosiowym 60 MPa przez 30 min w próżni  $10^{-5} \text{ mbar}$ . Uzyskane próbki miały średnicę 27 mm, grubość ok. 4 mm i gęstość ok. 99% gęstości teoretycznej w przypadku spiekania w piecu Astro oraz średnicę 25 mm, grubość ok. 2 mm i gęstość ok 97 % w przypadku spiekania w urządzeniu SPS (z wyjątkiem próbek z czystego  $Y_2O_3$ , które miały gęstość na poziomie 99% gęstości teoretycznej). Kształtki kompozytów cięto następnie na belki o wymiarach ok.  $0,95 \text{ m} \times 1,9 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  do badań wytrzymałości na zginanie  $\sigma_c$  i odporności na pękanie  $K_{lc}$  metodą zginania trójpunktowego. Aby wykonać metodycznie potrzebny karb, próbki przeznaczone na badania  $K_{lc}$  nacinano za pomocą piły tarcowej o szerokości 0,2 mm na głębokość 0,8 mm, a następnie do łącznej głębokości 1 mm tarczą o szerokości 0,025 mm.

### 2.2. Badania właściwości mechanicznych

Przeprowadzono następujące badania właściwości mechanicznych kompozytów:

- pomiar wytrzymałości na zginanie trójpunktowe  $\sigma_c$ ,
- pomiar odporności na pękanie  $K_{lc}$ .

Pomiary wytrzymałości  $\sigma_c$  prowadzono na belkach o wymiarach  $0,95 \text{ mm} \times 1,9 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  przy odległości podpór dolnych  $L = 8 \text{ mm}$  i szybkości przesuwu głowicy wynoszącej 1 mm/min. Wytrzymałość obliczano z następującego wzoru:

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

gdzie:  $P_c$  – obciążenie niszczące,  $b$  – szerokość próbki (0,95 mm) i  $w$  – wysokość próbki (1,9 mm).

Pomiary odporności na pękanie  $K_{lc}$  wykonano w układzie zginania trójpunktowego przy odległości podpór  $L = 8 \text{ mm}$  na belkach z naciętymi karbami. Próbki obciążano z szybkością 1 mm/min, a  $K_{lc}$  liczono z następującego wzoru:

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

gdzie:  $Y$  – stała geometryczna obliczana wg [15],  $b$  – szerokość próbki (0,95 mm),  $w$  – wysokość próbki (1,9 mm), a  $c_k$  – głębokość karbu (1 mm).

Wykonano po 5 pomiarów wytrzymałości i odporności na pękanie, a następnie obliczono wartości średnie i odchylenia standardowe.

Powyzsze pomiary wykonywane były za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1446 w temperaturze pokojowej i w  $800^\circ\text{C}$ .

### 2.3. Badania mikroskopowe mikrostruktury materiału oraz przełamów

Mikrostrukturę próbek analizowano na wypolerowanych i wytrawionych powierzchniach próbek. Próbki trawiono we wrzącym, wodnym roztworze kwasu solnego przez ok. 10 s.

Zdjęcia mikrostruktur oraz przełamów belek z karbem po badaniu  $K_{lc}$  (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 wybranych mikrostruktur próbek  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -grafen, otrzymanych z użyciem GO, pokazano w pracy [13]. Widac na nich, że 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.

Widma ramanowskie zarejestrowane na powierzchni próbek wykazywały przebieg charakterystyczny dla zredukowanego GO, potwierdzając obecność grafenu w badanej ceramice  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Tabela 1. Wielkości ziaren  $\text{Y}_2\text{O}_3$  w kompozytach  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO w zależności od sposobu spiekania próbek i wyjściowej zawartości GO.

Table 1. Grain size of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO composites as a function of sintering method and GO content.

Sposób spiekania	Wielkość ziarna [ $\mu\text{m}$ ]		
	0% GO	1% GO	3% GO
HP	11 $\pm$ 7	5 $\pm$ 2	0,3 $\pm$ 0,1
SPS	0,6 $\pm$ 0,4	0,1 $\pm$ 0,03	0,1 $\pm$ 0,03

Najbardziej prawdopodobną przyczyną 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, dlatego obecność dużych płatków grafenowych nie może mieć wpływu na ten proces. Obrazy SEM w pracy [13] oraz na Rys. 1 pokazują granice rozdziału grafen/faza tlenku itru zawierające wyraźne rozwarstwienia, a stan mikrostruktury  $\text{Y}_2\text{O}_3$  jest typowy dla powierzchni swobodnych polikryształów. Nie występuje też gradient wielkości ziaren tlenku itru postępujący od płatków grafenowych w głąb polikrystalicznej matrycy. Z kolei znacznie mniejszy rozrost ziaren w SPS niż w HP jest skutkiem niższej temperatury i krótszego czas spiekania w tym urządzeniu w porównaniu z HP.

Wyniki badań mechanicznych dla badanych kompozytów  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO przedstawiono w Tabelach od 2 do 5.

Z analizy danych zawartych w Tabelach 2–5 wynika, że w funkcji zawartości GO wzrasta wytrzymałość na zginanie  $\sigma_c$  dla próbek spiekanych metodą HP o ok. 21%, a metodą

Tabela 2. Wytrzymałość na zginanie  $\sigma_c$  kompozytów  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO spiekanych w piecu HP w funkcji zawartości GO i temperatury.  
Table 2. Bending strength  $\sigma_c$  of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO composites sintered in the HP furnace as a function of GO content and temperature.

Temperatura spiekania [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Wytrzymałość na zginanie $\sigma_c$ [MPa]		
	0% GO	1% GO	3% GO
20	184 $\pm$ 33	213 $\pm$ 25	223 $\pm$ 39
800	212 $\pm$ 21	227 $\pm$ 36	170 $\pm$ 13

Tabela 3. Odporność na pękanie  $K_{lc}$  kompozytów  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO spiekanych w piecu HP w funkcji zawartości GO i temperatury.

Table 3. Fracture toughness  $K_{lc}$  of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO composites sintered in the HP furnace as a function of GO content and temperature.

Temperatura spiekania [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Odporność na pękanie $K_{lc}$ [MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ ]		
	0% GO	1% GO	3% GO
20	1,11 $\pm$ 0,65	0,90 $\pm$ 0,13	0,86 $\pm$ 0,44
800	0,90 $\pm$ 0,32	1,25 $\pm$ 0,34	1,49 $\pm$ 0,62

Tabela 4. Wytrzymałość na zginanie  $\sigma_c$  kompozytów  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO spiekanych w urządzeniu SPS w funkcji zawartości GO i temperatury.

Table 4. Bending strength  $\sigma_c$  of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO composites sintered in the SPS unit as a function of GO content and temperature.

Temperatura spiekania [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Wytrzymałość na zginanie $\sigma_c$ [MPa]		
	0% GO	1% GO	3% GO
20	244 $\pm$ 23	267 $\pm$ 42	313 $\pm$ 26
800	249 $\pm$ 35	288 $\pm$ 16	373 $\pm$ 23

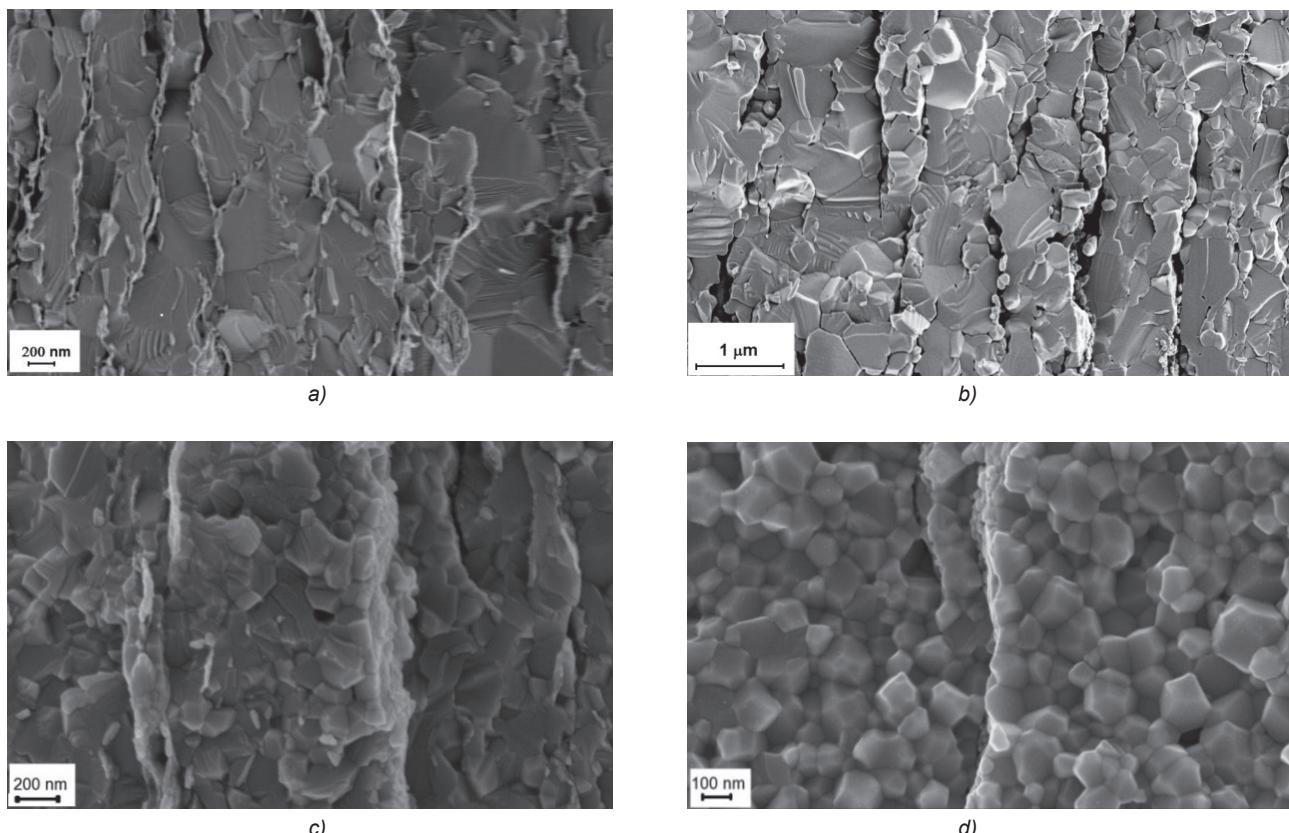
Tabela 5. Odporność na pękanie  $K_{lc}$  kompozytów  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO spiekanych w urządzeniu SPS w funkcji zawartości GO i temperatury.

Table 5. Fracture toughness  $K_{lc}$  of  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO composites sintered in the SPS unit as a function of GO content and temperature.

Temperatura spiekania [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Odporność na pękanie $K_{lc}$ [MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ ]		
	0% GO	1% GO	3% GO
20	1,16 $\pm$ 0,49	1,81 $\pm$ 0,07	2,07 $\pm$ 0,24
800	2,18 $\pm$ 0,41	2,17 $\pm$ 0,13	2,61 $\pm$ 0,36

SPS o 28%. Z kolei odporność na pękanie  $K_{lc}$  malała w funkcji zawartości GO dla próbek spiekanych metodą HP, ale za to rosła dla próbek spiekanych metodą SPS o ok. 78%. W funkcji temperatury  $\sigma_c$  wzrosła o 15% (dla 800  $^{\circ}\text{C}$ ) dla  $\text{Y}_2\text{O}_3$  spiekanej metodą HP, nie zmieniała się dla kompozytów z GO. Z kolei dla próbek spiekanych metodą SPS  $\sigma_c$  nie zmieniało się dla  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , wzrosło o ok. 8% dla 1% GO i 19% dla 3% GO.  $K_{lc}$  malało w funkcji temperatury dla  $\text{Y}_2\text{O}_3$  spiekanej metodą HP, ale za to rosło dla kompozytów zawierających wyjściowo 1% i 3% GO odpowiednio o 39% i 73%. W przypadku tworzyw spiekanych metodą SPS  $K_{lc}$  wzrosło w funkcji temperatury o ok. 88% dla  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 20% dla dodatku wynoszącego 1% GO i 26% dla dodatku – 3% GO.

Mechanizmy wzmacniania ceramiki  $\text{Y}_2\text{O}_3$  przez GO analizowane w pracy [13]. Na prezentowanych tam zdjęciach z mikroskopu skaningowego widać jak pęknięcia propagujące od odcisku Vickersa są odchylane i blokowane przez



Rys. 1. Przełamy kompozytów  $Y_2O_3$ -3%GO powstałe w temperaturze pokojowej: a) i c) oraz w 800°C: b) i d); kompozyty spiekano w piecu HP: a) i b) lub urządzeniu SPS: c) i d).

Fig. 1. Fractures of  $Y_2O_3$ -3%GO composites created at room temperature: a) and c), and at 800°C: b) and d); composites were sintered in the HP furnace: a) and b), and the SPS equipment: c) and d).

ustawione prostopadle do kierunku propagacji płatki grafenowe. Wytrzymałość wzrastała w funkcji zawartości GO również wskutek zmniejszania się wielkości ziaren w wyniku dodawania GO. Zależność wytrzymałości od wielkości ziarna opisuje wzór Halla-Petcha [12, 13]. Z kolei wpływ temperatury na wytrzymałość ceramiki  $Y_2O_3$  badano w pracy [8]. Stwierdzono tam, że dla ceramiki z ziarnem submikronowym ok. 0,7 μm wytrzymałość na zginanie nie zmieniała się w zakresie temperatur 20–1200°C, a dla ceramiki z ziarnem o wielkości ok. 15 μm wytrzymałość była stała do temperatury 600°C. Powyżej tej temperatury wytrzymałość wzrastała, osiągając maksimum dla 1400°C (wzrost od 147 MPa do 210 MPa, tj. ok. 44 %).

W pracach [11, 12, 16] potwierdzono ten wzrost wytrzymałości w funkcji temperatury w szczególności dla tworzyw z dużymi ziarnami (powyżej 40 μm). Zauważono tam również wzrost odporności na pękanie w funkcji temperatury. Analiza przełamów w [8, 11, 16] pokazała, że w funkcji temperatury zmienia się ich charakter. Mianowicie w temperaturze pokojowej pęknięcie przechodzi poprzez ziarna, a w miarę podwyższania temperatury zwiększa się udział pękania po granicach ziaren. Prawdopodobnie powoduje to zwiększenie się odporności na pękanie i wytrzymałości w szczególności dla większych ziaren, gdzie to odchylenie się pęknięcia od linii prostej staje się bardziej znaczące.

Na Rys. 1 pokazano przełamy kompozytu  $Y_2O_3$ -3%GO spiekanej metodą HP oraz SPS powstałe w wyniku pękania w temperaturze pokojowej i 800°C.

Zaprezentowane na Rys. 1 przełamy dla temperatury pokojowej i 800°C dla tworzyw spiekanych w piecu HP niczym się w zasadzie nie różnią. Pęknięcia idą dla obu temperatur poprzez ziarna. Z kolei przełamy dla próbek wykonanych w SPS wykazują większą zróżnicowanie w zależności od temperatury w porównaniu z próbками z HP. W temperaturze 800°C mamy do czynienia z pękaniem raczej po granicach ziaren, co by mogło spowodować wyraźne zwiększenie się wytrzymałości i odporności na pękanie w podwyższonej temperaturze (Tabele 4 i 5). Nie można jednak wykluczyć i innych mechanizmów wzmacniania. Kompozyty otrzymane metodą SPS są już właściwie nanomateriałem (wielkość ziaren na poziomie 100 nm (Tabela 1)). Wg [17] w tego typu materiałach występują mechanizmy wzmacniania odporności na pękanie, które nie są efektywne w tworzywach ceramicznych z większymi ziarnami. Te mechanizmy są związane z odkształceniami plastycznymi zachodzącymi za pośrednictwem granic międzyziarnowych, których jest w nanoceramice relatywnie dużo w porównaniu z ceramiką złożoną z ziaren wielkości kilku μm. Wg [18] najskuteczniejszym takim mechanizmem jest poślizg po granicach ziaren połączony z jednoczesnym procesem migracji tych granic. Wg [17] istota ww. mechanizmów polega na generowaniu się na czole propagującego pęknięcia plastycznych odkształceń w nanoskali, prowadzących do powstania defektów. Pole naprężeń towarzyszące tym defektom w części kompensuje koncentrację zewnętrznych naprężeń wokół czoła pęknięcia i tym samym przeciwdziała się dalszemu jego rozwojowi. Stąd bezpośrednio wynika zwiększenie się odporności na

pękanie w nanoceramice w szczególności w podwyższonych temperaturach. Obserwując wyniki  $K_{lc}$  w Tabelach 3 i 5 można odnieść wrażenie, że w przypadku  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wyżej opisane mechanizmy działają również w przypadku tworzyw z ziarnami o rozmiarach większych niż 100 nm.

#### 4. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności na pękanie i wytrzymałości na zginanie kompozytów  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -GO w temperaturze pokojowej i 800°C otrzymanych metodą HP i SPS. W funkcji temperatury odporność na pękanie wzrastała w szczególności dla próbek z małymi ziarnami ( $< 1 \mu\text{m}$ ) o 73% dla kompozytu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3%GO (wielkość ziarna ok. 0,3  $\mu\text{m}$ ) i 88% dla czystego  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (wielkość ziarna ok. 0,6  $\mu\text{m}$ ). Wytrzymałość wzrastała w funkcji temperatury o 19% dla kompozytu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -3%GO (wielkość ziarna ok. 0,1  $\mu\text{m}$ ). Na podstawie prac [17, 18] wysunięto przypuszczenie, że wzmacnienie odporności na pękanie i wytrzymałości jest tu skutkiem generowania plastycznych mikroodkształceń na czole propagującego pęknięcia.

#### Podziękowania

Praca powstała w wyniku realizacji tematu statutowego ITME w 2015 roku.

#### 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.*, 38, 3, (2012), 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*, 260, 1–2, (1999), 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*, 49, 5, (2011), 1599–1607.
- [4] Porwal, H., Tatarko, P., Grasso, S., Khalia, J., Dlouhy, I., Reece, M. J.: Graphene reinforced alumina nano-composites, *Carbon*, 64, (2013), 359–369.
- [5] Liu, J., Yan, H., Jiang, K.: Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites, *Ceram. Int.*, 39, (2013), 6215–6221.
- [6] Micheli, A. L., Dungan, D. F., Mantese, J. V.: High-density yttria for practical ceramic applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, (1992), 709–711.
- [7] Kumar, A. S., Durai, A. R., Sornakumar, T.: Yttria ceramics: cutting tool application, *Mater. Lett.*, 58, (2004), 1808–1810.
- [8] 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.*, 78, 4, (1995), 716–722.
- [9] Boniecki, M., Librant, Z., Wesołowski, W., Gizowska, M., Osuchowski M., Perkowski K., Witek, A., Witoldowska, I., Karczmarz M.: Odporność na pękanie ceramiki  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , *Mater. Ceram. /Ceram. Mater./*, 67, 4, (2015), 378–382.
- [10] Munro, R.G.: Evaluated material properties for a sintered  $\alpha$ -alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 8, (1997), 1919–1928.
- [11] Boniecki, M., Librant, Z., Wesołowski, W., Gizowska, M., Osuchowski, M., Perkowski, K., Witoldowska, I., Witek, A.: Fracture mechanics of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics at high temperatures, *Adv. Sci. Techn.*, 89, (2014), 88–93.
- [12] Boniecki, M., Jach, K., Librant, Z., Wesołowski, Węglarz, W., Gizowska, M., Osuchowski, M., Perkowski, K., Witoldowska, I., Witek, A.: Mechanika kruchego pękania ceramiki  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , *Mater. Ceram. /Ceram. Mater./*, 67, 1, (2015), 43–47.
- [13] Boniecki, M., Librant, Z., Wesołowski, W., Gołębiewski, P., Zybała, R., Kaszyca, K., Koziński, R., Librant, K., Piątkowska, A., Romaniec, M., Ciepielewski P., Krzyżak, K., Kurpaska, Ł.: Właściwości mechaniczne ceramiki  $\text{Y}_2\text{O}_3$  wzmacnionej płatkami grafenowymi, *Materiały Elektroniczne/Electronic Materials*, 43, 3, (2015), 15–24.
- [14] Hummers, W. S., Offeman, R. E.: Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6, (1958), 1339.
- [15] Fett, T., Munz, D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-curve behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 4 (1992), 958–963.
- [16] Boniecki, M., Librant, Z., Wajler, A., Wesołowski, W., Węglarz, H.: Fracture toughness, strength and creep of transparent ceramics at high temperature, *Ceram. Int.*, 38, (2012), 4517–4524.
- [17] Ovid'ko, I. A.: Micromechanics of fracturing in nanoceramics, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 373, (2015), 20140129.
- [18] Ovid'ko, I. A., Sheinerman, A. G., Aifantis, E. C.: Effect of cooperative grain boundary sliding and migration on crack growth in nanocrystalline solids, *Acta Mater.*, 59, (2011).

Otrzymano 29 sierpnia 2016, zaakceptowano 12 października 2016.