

石墨烯增强增韧氧化锆陶瓷的机制

赵宇航¹, 周根树¹, 王利斌², 季璐²

(1.西安交通大学材料学院,金属材料强度国家重点实验室,陕西 西安 710049;

2.锐站(上海)新材料科技有限公司,上海 201315)

摘要:采用微波烧结技术制备了石墨烯复合氧化锆陶瓷,研究了石墨烯增强增韧氧化锆陶瓷的机理。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜、能谱仪、维氏硬度计和万能试验机等研究了石墨烯复合对氧化锆陶瓷组织结构以及力学性能的影响。结果表明:石墨烯添加后,氧化锆中单斜相的比例会提高45%;石墨烯能阻碍晶粒的聚晶长大,提高致密性,从而提高石墨烯复合氧化锆陶瓷的断裂韧性及强度。

关键词:氧化锆陶瓷; 石墨烯; 断裂韧性; 微波烧结

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2019)09-0008-06

Mechanism of graphene reinforced and toughened zirconia ceramics

ZHAO Yu-hang¹, ZHOU Gen-shu¹, WANG Li-bin², JI Lu²

(1.State Key Laboratory of Metallic Materials Strength, School of Materials, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710049, China; 2.Ruihong (Shanghai) New Materials Technology Co Ltd, Shanghai 201315, China)

Abstract: Graphene composite zirconia ceramics were prepared by microwave sintering technology, and the mechanism of graphene reinforced and toughened zirconia ceramics was studied. The effects of graphene composite on microstructure and mechanical properties of the zirconia ceramics were studied by means of X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer analysis, Vickers hardness tester and universal testing machine. The results show that the proportion of monoclinic phase in the zirconia increases by 45% after graphene is added, and graphene can hinder the growth of polycrystalline grains and improve the compactness of the graphene composite zirconia ceramics, thus improving the fracture toughness and strength of the graphene composite zirconia ceramics.

Keywords: zirconia ceramics; graphene; fracture toughness; microwave sintering

氧化锆(ZrO_2)陶瓷是一种耐高温、耐磨损、耐腐蚀的无机非金属材料。氧化锆陶瓷应用广泛,但是韧性较差,这在很大程度上限制了氧化锆应用^[1]。为了解决氧化锆的韧性问题,常常采用各种增韧方式(如引入复合物增韧、相变增韧等)来增强基体的力学性能。例如,引入碳纳米管能显著提高氧化锆基体材料的力学性能。常温下氧化锆陶瓷有3种晶型,分别为单斜晶系、四方晶系和立方晶系。相变增韧是指亚稳定状态的四方相氧化锆在应力诱导下可发生向单斜相的转变,并呈现出高强度、高韧性、低脆性、优

异热稳定性等特点^[2-5]。石墨烯是当前的研究热点,也被认为是一种理想的增强相材料^[6-9]。石墨烯具有比表面积大,二维方向延展性高,优异的力学性能等特点,并且在陶瓷基体中有着比碳纳米管更好的分散性,在纳米陶瓷复合材料中表现出良好的应用前景。Song等^[10]将氧化锆粉末加入到石墨烯溶液当中,在1450℃采用电火花烧结制备得到石墨烯/氧化锆陶瓷基复合材料,其断裂韧性较纯氧化锆材料提高了16%,其增韧机制为片拉出和桥接等。

相对于传统加热方式,微波加热是利用微波电磁

收稿日期: 2019-04-22; 修订日期: 2019-05-16

基金项目: 西安市科技创新计划(201805064ZD15CG48)

作者简介: 赵宇航(1994—),男,主要从事复合陶瓷材料研究, E-mail: 849195740@qq.com。

通信作者: 周根树(1964—),男,教授,博士,博士生导师, E-mail: zhousg@mail.xjtu.edu.cn。

引用格式: 赵宇航,周根树,王利斌,等.石墨烯增强增韧氧化锆陶瓷的机制[J].材料热处理学报,2019,40(9):8-13.

ZHAO Yu-hang, ZHOU Gen-shu, WANG Li-bin, et al. Mechanism of graphene reinforced and toughened zirconia ceramics [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2019, 40(9): 8-13.

场中材料的介质损耗使材料整体加热至烧结温度而实现烧结和致密化。与常规烧结相比,微波加热具有很多优点,如烧结温度低、加热速度快、材料致密性好等,同时微波烧结加速了材料的传质过程,从而能获得细晶粒材料,微波烧结技术因而被誉为烧结技术的革命,具有巨大发展潜力和研究价值^[11-13]。

本文采用氧化锆粉体和石墨烯悬浮液为原料,采用微波烧结技术制备出石墨烯复合氧化锆陶瓷,研究了石墨烯悬浮液的浓度对制备石墨烯复合氧化锆陶瓷的显微结构和力学性能的影响,并探究了石墨烯对氧化锆陶瓷的增韧机制。

1 实验材料及方法

1.1 试样的制备

1.1.1 石墨烯悬浮液的制备

取石墨烯、分散剂、溶剂备用;其制备方法包括如下步骤:1)将石墨烯制备成粉体;2)将石墨烯粉体与分散剂按质量比为 2:1 混合后得到混合物;3)将混合后的混合物放入球磨机中,对混合物进行研磨;4)将研磨后的混合物放入溶剂中,在磁场、超声波、搅拌的条件下进行均匀混合;5)混合后即得到石墨烯分散液。

1.1.2 石墨烯复合氧化锆陶瓷的制备

实验中选用的材料是 3 摩尔氧化钇稳定的氧化锆(3Y-TZP),具体制备过程:1)将氧化锆陶瓷粉体在四柱液压机上模压成型素胚;2)放入 CWA 型微波陶瓷烧结炉,在 600 ℃ 下排胶排水 4 h;3)排胶排水后将陶瓷制品素胚在制备好的石墨烯悬浮液环境下,在冷等静压机中常温高压浸渍 10 h;4)将浸渍石墨烯后的素胚放入 CWA 型微波陶瓷烧结炉,在 1500 ℃ 下烧结 1 h,冷却 2 h,待温度降至 200 ℃ 以下后取出;5)将烧结后的试样经过 CNC 加工,磨削制成粗糙度较

好的成品。

为了探究在石墨烯悬浮液浓度对材料的性能影响,采用上述方法制备出不同浓度的石墨烯悬浮液,在不同浓度下石墨烯中浸渍,制得试样,详细参数及编号如表 1。

表 1 试样的制备条件
Table 1 Preparation conditions of the samples

Sample No.	Graphene suspension concentration/(mg/mL)	Preparation condition
B	0	Unburned in graphite
X1	0.2	Burned in graphite
X2	0.4	Burned in graphite
X3	0.6	Burned in graphite
X4	0.8	Burned in graphite
X5	1.0	Burned in graphite

1.2 测试表征

使用 X 射线衍射仪(型号: Xpert PRO)对试样进行物相组成分析。使用场发射扫描电镜(型号: SU6600)和能谱仪对试样的显微结构进行分析。

抗弯强度采用电子拉力机(型号 UTM4000)测试,尺寸为长度 $LT \geq 35$ mm,宽度 $b = (4 \pm 0.2)$ mm,高度 $h = (3 \pm 0.2)$ mm。根据压痕法计算出试样的断裂韧性,试样尺寸为 $\phi 12.5$ mm $\times$ 2.5 mm 的圆片状试样。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯复合对试样力学性能的影响

断裂韧性和抗弯强度都是表征陶瓷材料韧性的重要指标,其测量结果如图 1 所示,由图 1 可以看出:石墨烯复合氧化锆陶瓷试样(X1~X5)抗弯强度相对普通氧化锆(B)均有提升,抗弯强度平均提升 5.8%,其中石墨烯悬浮液浓度为 0.8 mg/mL 的 X4 试样

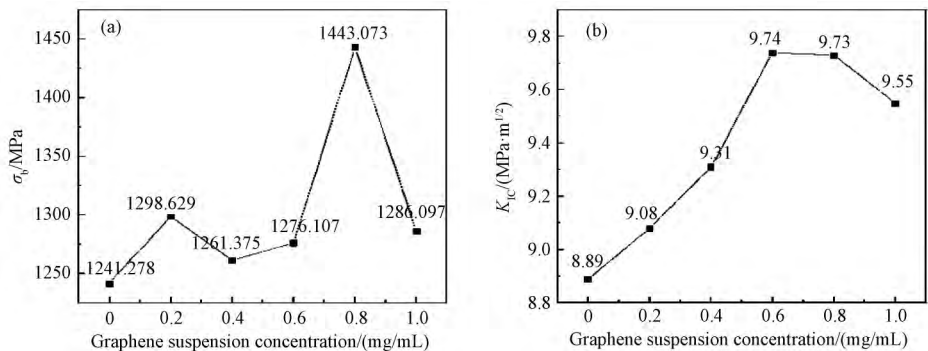


图 1 石墨烯悬浮液浓度对复合材料抗弯强度(a)和断裂韧性(b)的影响

Fig.1 Effects of graphene suspension concentration on flexural strength (a) and fracture toughness (b) of the composite

提升最多,提升了16.3%。断裂韧性平均提升6.7%,其中石墨烯悬浮液浓度为0.6 mg/mL的X3试样提高最多,提升9.6%,表明石墨烯的引入能提高氧化锆的抗弯强度和断裂韧性。

2.2 石墨烯复合对试样显微结构的影响

因为石墨烯浓度为0.8 mg/mL的X4试样强韧

性能最好,因此接下来主要对X4试样和普通氧化锆样品进行分析。使用SU6600场发射扫描电镜对试样表面的微观形貌进行观察,从图2(a)中可以看出,二氧化锆陶瓷的晶粒为各向等大的、均匀的谷粒状。晶粒较大,晶粒尺寸平均为 $0.7 \sim 1 \mu\text{m}$,晶粒之间的孔隙较多。

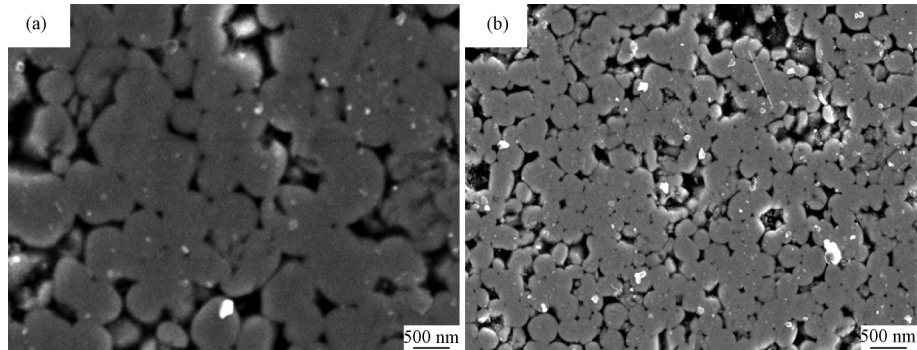


图2 试样表面的微观形貌 (a) 普通氧化锆; (b) 石墨烯复合氧化锆陶瓷 X4

Fig.2 Microscopic morphology of the sample surface (a) ordinary zirconia; (b) graphene composite zirconia ceramic X4

图2(b)为复合材料X4的试样表面,在复合材料中氧化锆的晶粒较小,晶粒尺寸为 $200 \sim 500 \text{ nm}$ 。各个晶粒之间连接紧密,孔隙较少。陶瓷材料的力学性能主要是由晶粒尺寸和孔隙率所决定,晶粒尺寸越小,孔隙率越低,材料韧性越好。

为了探究石墨烯在复合材料中对晶粒长大、陶瓷试样孔隙率的影响,对复合材料断口的微观形貌做进一步观察。使用SU6600场发射扫描电镜观察,所得的SEM形貌图如图3所示。图3(a)为放大5000倍的SEM图,从中可以看到各向等大的、均匀的“鱼

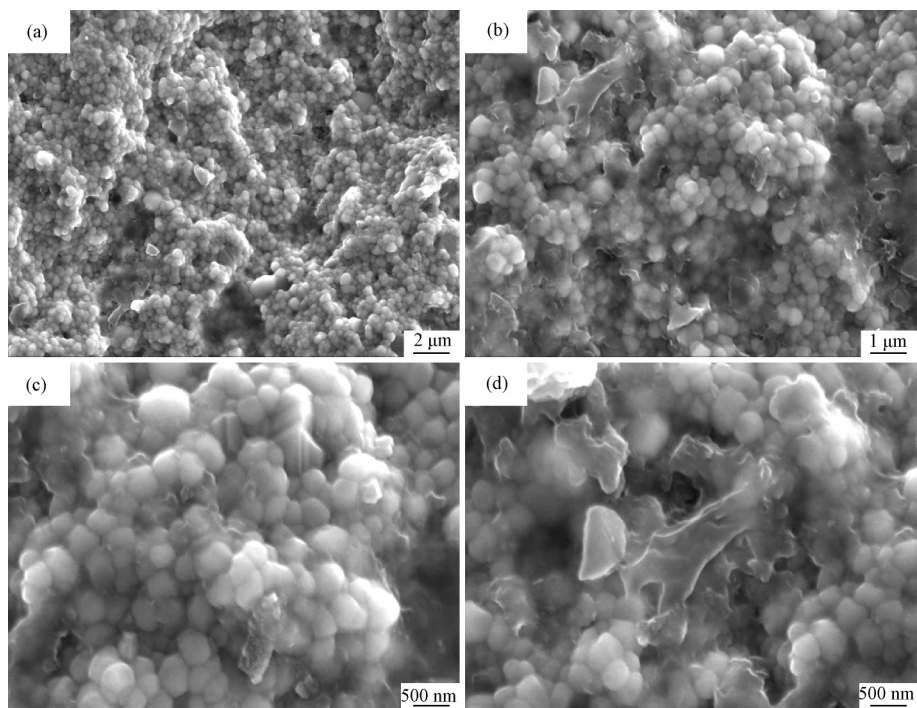


图3 不同倍数下试样X4的断口微观形貌 (a) 5000倍; (b) 10000倍; (c)、(d) 20000倍

Fig.3 Fracture microscopic morphology of the sample X4 at different multiples

(a) 5000 times; (b) 10000 times; (c), (d) 20000 times

籽状”晶粒沟壑林立,各个晶粒之间仿佛有薄膜将它们相连。将其放大到 10000 倍时,观察结果如图 3(b) 所示,在图 3(b) 中可以看到,这些薄膜状物质有的呈蜘蛛网包裹着氧化锆晶粒(如图 3c),有的呈桥梁状连接在晶粒的区域与区域之间(如图 3d)。这种在外文文献[14]报道的时候通常被称为“GNS wrapping”。

为了证明薄膜状物质成分,分别对其进行 EDS 元素组成分析。从图 4(b) 中可以知道,选区 1 中的

“桥梁状”的薄膜中 C 元素的含量为 48.70%,原子含量为 72.18%,因此可以判定该薄膜为石墨烯片层。因为石墨烯片层较薄,做能谱时可以穿过石墨烯片层,所以可以检测到 Zr、O 元素的存在,因为氧化锆本身是含有微量的氧化钇,因此可以检测到微量的 Y 元素。而通过图 4(d) 可以知道,在选区 2 的谷粒状晶粒处的能谱分析中显示,该处元素主要由 Zr、O 组成,含有微量的 Y 元素,不含有 C 元素。所以可以证明该结构为氧化锆晶粒。

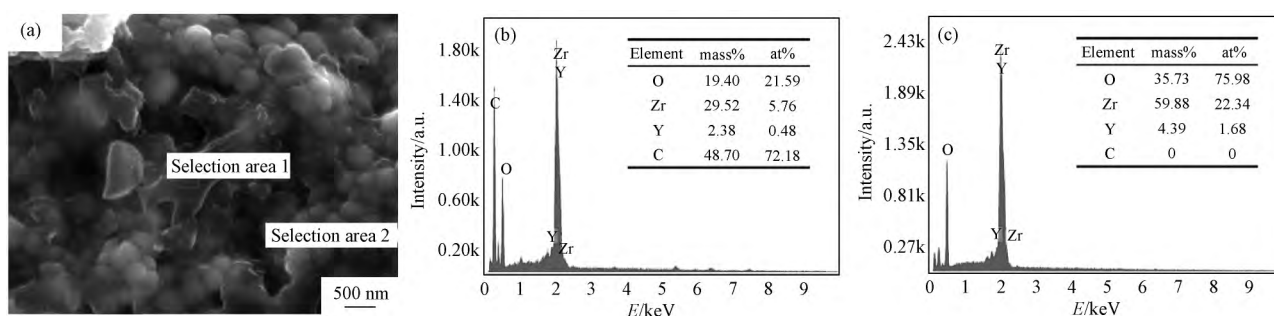


图4 复合材料断口 EDS 分析 (a) 选区 1 桥梁状结构; (b) 选区 1 的 EDS; (c) 选区 2 的 EDS

Fig.4 EDS analysis of fracture of the composite (a) selection area 1 of bridge structure;

(b) EDS of selection area 1; (c) EDS of selection area 2

2.3 石墨烯复合对样品相组成的影响

图 5 是试样的 X-射线衍射分析图。从图 5 中可以看出,石墨烯复合氧化锆陶瓷试样和普通氧化锆中四方相与单斜相共存。根据图谱中最强峰的强度,可以粗略计算纯氧化锆和石墨烯复合氧化锆陶瓷中的四方相和单斜相的质量分数。应用 K 值法计算得,石墨烯复合氧化锆陶瓷中的单斜相约为 60%,四方相约为 40%。而普通二氧化锆中单斜相约占 15%,

四方相约占 85%。结果表明在引入石墨烯之后,复合材料中大约有 45% 的四方相氧化锆发生了向单斜相氧化锆的转变。

2.4 石墨烯增强增韧机理分析

图 6(b) 是石墨烯浓度为 0.8 mg/mL 的 X4 试样的断面 SEM 形貌,可以清楚地看到氧化锆基体里分布着石墨烯(图中褶皱处)。在氧化锆中加入石墨烯的强韧化机理主要有以下几点:首先,石墨烯均匀分布于基体,对晶粒生长起到了钉扎作用,从而达到细化晶粒的作用;其次,石墨烯的引入可使部分四方相发生向单斜相的转变,使材料内部产生微裂纹,当对材料施加应力时,这部分微裂纹能够吸收主裂纹所受的应力,防止裂纹的扩展,起到增韧的效果^[15];第三,石墨烯是一种片状的结构,具有非常大的比表面积,其表面粗糙有褶皱,可以提升氧化锆基体和石墨烯的机械锁合,进而提高了氧化锆基体和石墨烯间的应力传递效率,且石墨烯与氧化锆基体间有更多的接触面积,也正是由于接触面积的变大,石墨烯和氧化锆基体之间的结合力也随之增强,这意味着如果要把氧化锆从基体中拔出来,需要消耗更多的能量^[16]。最后,石墨烯片在裂纹尖端处可以有效地抑制裂纹的进一步生长和繁殖,由于石墨烯在基体晶粒的固定和包

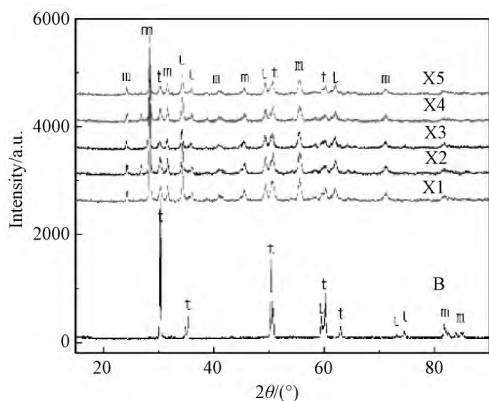


图5 石墨烯复合氧化锆陶瓷试样和普通氧化锆的 XRD 衍射图谱

Fig.5 XRD diffraction patterns of the graphene composite zirconia ceramics and ordinary zirconia

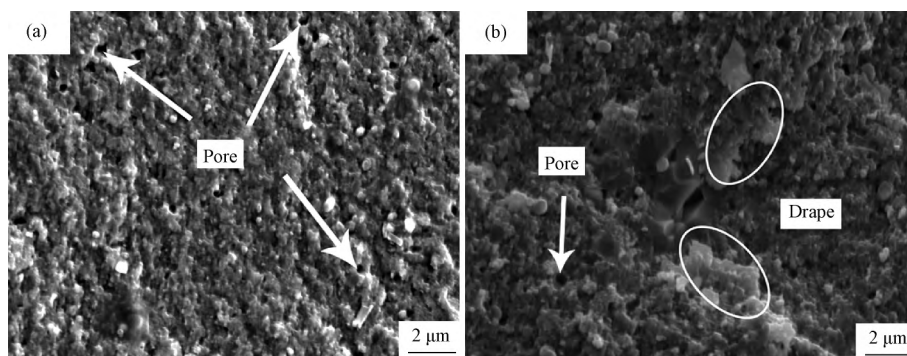


图6 试样断面的 SEM 图 (a) 普通氧化锆; (b) 石墨烯复合氧化锆陶瓷 X4

Fig.6 Cross-section SEM images of the samples (a) ordinary zirconia; (b) graphene composite zirconia ceramic X4

裹下,形成了一个沿着晶界连续的石墨烯墙,从而阻止了裂纹在二维上传播,使裂纹偏转方向由二维转向三维,同时可继续在三维方向上阻止传播,有利于在较小的区域内充分消耗断裂能^[14]。而氧化锆发生相变后,材料内部产生膨胀,原有的结构发生崩塌,石墨烯的包裹和固定作用也可支撑起原有的结构,吸收变化所产生的能量。

3 结论

1) 石墨烯的引入对氧化锆的抗弯强度和断裂韧

性都有良好的提升。其中石墨烯悬浮液浓度为 0.8 mg/mL 的 X4 试样提升最多,抗弯强度提升了 16.3%,断裂韧性提升 9.6%;

2) 石墨烯能包裹着氧化锆晶粒,抑制氧化锆的聚晶长大,石墨烯的添加后,氧化锆中会出现四方相向单斜相的转变,产生微裂纹抑制主裂纹的扩展,达到增韧的效果;

3) 石墨烯会连接着氧化锆不同的区域,使氧化锆更加致密,使石墨烯的拔出需要消耗更多的能量,从而来达到增强增韧的效果。

参 考 文 献

- [1] 叶宏明.现代陶瓷材料的特点及分类[J].浙江树人大学学报,2003,3(6):72-75.
YE Hong-ming.Characteristics and classification of modern ceramic material[J].Journal of Zhejiang Shuren University,2003,3(6):72-75.
- [2] 沈志坚,方中华,李廷凯,等.四方相纯氧化锆粉体的制备及其亚稳机理[J].武汉工业大学学报,1991(3):47-53.
SHEN Zhi-jian,FANG Zhong-hua,LI ting-kai,et al. Preparation and metastability mechanism of tetragonal pure zirconia powders[J].Journal of Wuhan University of Technology,1991(3):47-53.
- [3] 许红亮,卢红霞,王海龙,等.四方相氧化锆粉体制备工艺研究[J].中国陶瓷,2008(6):43-44+60.
XU Hong-liang,LU Hong-xia,WANG Hai-long,et al.Preparation of tetragonal zirconia's powder[J].China Ceramics,2008(6):43-44+60.
- [4] 李廷凯,丁子上,吴速兴.ZrO₂ 增韧陶瓷中四方相氧化锆的相变量、相变区宽度及其增韧机理的研究[J].硅酸盐学报,1988(3):238-243.
LI Ting-kai,DING Zi-shang,WU Su-xing.Study on phase variables,phase transition zone width and toughening mechanism of tetragonal zirconia in ZrO₂ toughened ceramics[J].Acta Silicate Sinica,1988(3):238-243.
- [5] 李红彦,叶建东.四方氧化锆陶瓷复合材料评述[J].中国陶瓷,1998(5):30-33.
LI Hong-yan,YE Jian-dong.Review of quadrate zirconia ceramic composites[J].China Ceramics,1998(5):30-33.
- [6] Zhou X Z,Huang X,Qi X Y,et al.In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces[J].Journal of Physical Chemistry C,2009,113(25):10842-10846.
- [7] Huang X, Li S Z,Huang Y Z,et al.Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures[J].Nature Communications,2011,2:292.

- [8] Liu J ,Fu S ,Yuan B ,et al.Toward a universal “adhesive nanosheet” for the assembly of multiple nanoparticles based on a protein-induced reduction/decoration of graphene oxide [J].Journal of the American Chemical Society 2010 ,132(21) : 7279-81.
- [9] Li Y ,Fan X ,Qi J ,et al.Gold nanoparticles-graphene hybrids as active catalysts for suzuki reaction [J].Materials Research Bulletin 2010 ,45(10) : 1413-1418.
- [10] 宋明 ,李双 ,谢志鹏.放电等离子烧结石墨烯/3Y-TZP 复合陶瓷结构及性能 [J].材料热处理学报 2015 ,36(12) : 1-6.
SONG Ming ,LI shuang ,XIE Zhi-peng.Microstructure and properties of graphene nanoplate/3Y-TZP composite prepared by spark plasma sintering [J].Transactions of Materials and Heat Treatment 2015 ,36(12) : 1-6.
- [11] 张涛 ,王德仁 ,何业东.微波热处理制备硅化物涂层及其抗高温氧化性能 [J].材料热处理学报 2011 ,32(12) : 125-131.
ZHANG Tao ,WANG De-ren ,HE Ye-dong.Preparation and high-temperature oxidation resistance of silicide coating by microwave heat treatment [J].Transactions of Materials and Heat Treatment 2011 ,32(12) : 125-131.
- [12] 赵海锋 ,朱丽慧 ,马学鸣.纳米 WC 硬质合金制备新工艺 [J].材料科学与工程学报 2003 ,21(1) : 130-133.
ZHAO Hai-feng ,ZHU Li-hui ,MA Xue-ming. New techniques of preparing nanostructured tungsten carbides [J]. Journal of Materials Science and Engineering 2003 ,21(1) : 130-133.
- [13] 罗军明 ,魏峥 ,艾云龙 等.微波烧结温度对 WC 钢结硬质合金组织性能的影响 [J].材料热处理学报 2011 ,32(7) : 31-36.
LUO Jun-ming ,WEI Zheng ,AI Yun-long ,et al.Effect of microwave sintering temperature on microstructure and properties of WC steel-bonded cemented carbide [J].Transactions of Materials and Heat Treatment 2011 ,32(7) : 31-36.
- [14] Walker L S ,Marotto V R ,Rafiee M A ,et al.Toughening in graphene ceramic composites [J].ACS Nano 2011 ,5(4) : 3182-3190.
- [15] 邹红 ,邹从沛.TiN 颗粒增韧 Si_3N_4 复合材料增韧机制的研究 [J].中国核科技报告 2003(1) : 1-4.
ZOU Hong ,ZOU Cong-pei.Toughening mechanism of Si_3N_4 composites with TiN particles [J].Chinese Journal of Nuclear Science and Technology 2003(1) : 1-4.
- [16] 罗军明 ,韩京京 ,苏倩.微波烧结制备石墨烯/羟基磷灰石复合材料 [J].材料热处理学报 2017 ,38(7) : 23-27.
LUO Jun-ming ,HAN Jing-jing ,SU Qian. Graphene/hydroxyapatite ceramic composites prepared by microwave sintering process [J].Transactions of Materials and Heat Treatment 2017 ,38(7) : 23-27.