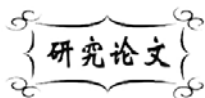


中图分类号: TB33
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2017) 02-0122-06
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.11.004



石墨烯纳米片复合氧化锆陶瓷的制备与性能研究

王明辉¹, 方海亮², 顾士甲²

¹ 东华大学 分析测试中心, 上海 201620

² 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620

摘 要: 放电等离子体烧结 (SPS) 技术作为一种比较新的烧结技术已经被广泛用于制备各种材料。本文以 3Y-ZrO₂ 粉体和石墨烯纳米片为原料, 采用 SPS 技术制备了石墨烯纳米片复合 ZrO₂ 陶瓷, 利用扫描电镜、透射电镜和 X 射线衍射仪等对烧结样品的显微结构和晶相进行了表征, 同时对所制备材料的密度、显微硬度和断裂韧性进行了测试。结果表明, 烧结温度和石墨烯纳米片对所制备样品的显微结构和性能都有显著的影响。随着烧结温度的增加, 样品的密度提高, 晶粒生长明显。而石墨烯纳米片的引入则显著抑制了 ZrO₂ 晶粒的生长, 但是由于分散性问题, 其显微硬度和断裂韧性反而略有降低。

关键词: 石墨烯纳米片; 氧化锆陶瓷; 显微结构; 放电等离子体烧结

陶瓷材料作为一类应用性强的工程材料, 其脆性很大程度上限制了它的广泛应用。为了解决陶瓷的脆性问题, 通常采用各种增韧方式 (如引入碳纤维、碳纳米管或者晶须等) 来增强基体材料的性能。例如, 碳纤维增强显著提高了陶瓷基复合材料的力学性能, 使之实现了工业应用。碳纳米管由于具有极为优异的力学性能, 同样引起了广泛的关注, 已经有很多关于碳纳米管复合陶瓷材料的报道。但是, 由于碳纳米管之间存在相互缠绕的问题, 导致其在基体中往往分散不均, 易团聚, 这就在一定程度上限制了碳纳米管在陶瓷基复合材料领域的应用^[1-2]。和碳纳米管一样, 石墨烯材料也被广泛认为是一种理想的增强相材料, 已经成为当前的研究热点^[3-6], 被广泛用于制备各种石墨烯复合材料, 特别是在能源和纳米材料领域。

石墨烯是一种二维材料, 并且与碳纳米管一样具有优异的力学和电学性能。相对于碳纳米管, 石墨烯能够较好地分散在陶瓷基体中, 所以石墨烯复合陶瓷材料的制备研究也得到了极大关注^[7-13]。

本文采用氧化锆粉体和石墨烯纳米片为原料, 采用放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering,

收稿日期: 2016-11-11

收到修改稿日期: 2017-02-15

基金项目: 国家自然科学基金 (50625414)。

通讯作者: 王明辉 (1973 -), 女, 辽宁兴城人, 工程师。E-mail: wmh@dhu.edu.cn。

SPS) 技术制备了石墨烯复合氧化锆陶瓷材料, 研究了烧结温度和烧结压力对所制备石墨烯纳米片复合氧化锆陶瓷的密度、显微结构和力学性能的影响。

1 实 验

1.1 样品制备

本文选用商用 3 mol% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (3Y- ZrO_2) 粉体 (TZ-3Y, 日本 Tosoh 公司, 纯度 > 99.99%, 平均粒径约为 100 nm) 和实验室自制的石墨烯纳米片为原料。

将 3Y- ZrO_2 粉体和石墨烯纳米片进行球磨湿混 6 h, 经过干燥后分别装入石墨模具 ($\phi 15$ mm) 并置于 SPS 炉中。将 SPS 炉抽真空, 待真空度达到 4 Pa 后开始烧结; 升温控制速率为 $100^\circ C/min$, 烧结压力为 50 MPa; 在最高烧结温度下保温 3 min 后关掉 SPS 系统, 样品随炉自然冷却。所得烧结样品为尺寸约 $\phi 15$ mm $\times$ 5 mm 的圆片。

对烧结样品表面进行研磨, 除去表面包裹的石墨纸, 最后采用金刚石研磨膏抛光。

1.2 表征与测试

采用日本 Rigaku 公司的 D/max-2550 PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析烧结样品的晶相; 采用日本 Hitachi 公司的 S-4800 型扫描发射描电镜 (FESEM) 观察烧结样品的显微结构; 采用密度天平测试了烧结样品的密度。

采用日本 Future-Tech 公司的 FV-700 型显微硬度计测试了烧结样品的显微硬度和断裂韧性, 测试采用的载荷为 98 N。其中, 断裂韧性 K_{IC} 由下式计算^[14]:

$$K_{IC} = P(\pi c)^{-3/2} \cot \beta \quad (1)$$

其中, P 为载荷, c 为压痕裂纹半长, $\beta = 68^\circ$ 为压头半锥角。

2 结果与讨论

2.1 烧结温度对样品致密性的影响

为了考察 SPS 烧结工艺对氧化锆陶瓷显微结构和致密度的影响, 制定了不同的烧结工艺, 考察了样品致密度随烧结工艺的变化规律, 测试结果列于表 1。从表中可以清楚看出: 当烧结温度在 $1275^\circ C$ 时, #1 样品的相对致密度只有 94.6%; 随着烧结温度的提高, 样品密度逐渐增大。当烧结温

表 1 实验样品的组成、烧结参数及密度

Table 1 Composition, sintering parameters and density of the experimental samples

Sample	Composition / wt%		Sintering temperature / $^\circ C$	Measured density / $g \cdot cm^{-3}$	Relative density / %
	ZrO_2	Graphene			
#1	100.0	0.0	1275	5.75	94.6
#2	100.0	0.0	1325	5.97	98.2
#3	100.0	0.0	1400	6.07	99.8
#4	99.5	0.5	1400	5.92	98.3
#5	98.5	1.5	1400	5.82	98.3

度达到 1400°C 时, #3 样品的致密度达到了 99.8%, 几乎实现了完全致密。

采用与 #3 样品完全相同的烧结参数对 #4 样品 (含有 0.5 wt% 石墨烯纳米片) 和 #5 样品 (含有 1.5 wt% 石墨烯纳米片) 进行了烧结。由表 1, #4 样品的密度达到了 $5.92\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 而 #5 样品的密度则略有下降。这说明在相同的烧结条件下, 石墨烯纳米片的引入对 ZrO_2 陶瓷的烧结致密度是有影响的。

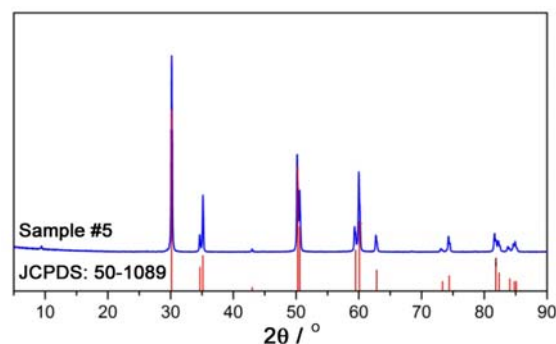


图 1 #5 样品的 XRD 图谱

Figure 1 XRD pattern of samples #5

2.2 烧结温度对样品显微结构的影响

图 1 给出了 #5 样品的 XRD 图谱。可以看出, 图谱中只有 ZrO_2 的衍射峰, 并没有发现其它杂峰。这说明在 1400°C 和 50 MP 条件下, 在 SPS 烧结过程中, 石墨烯与氧化锆并没发生反应。

为了考察烧结样品的显微结构, 对不同温度烧结制备样品的断口进行了扫描电镜观察, 结果如图 2 所示。从 SEM 图可以看出, 对于 ZrO_2 陶瓷样品, 随着烧结温度的提高, 材料的显微结构发生了显著的变化, 主要是样品的晶粒随烧结温度升高而明显长大: 当烧结温度为 1275°C 时, #1 样品的平均晶粒尺寸只有 170 nm, 而当温度升到 1400°C 时, #3 样品的晶粒则达到了 700 nm 以上。对于 #4 和 #5 样品来说, 石墨烯纳米片的引入明显抑制了 ZrO_2 晶粒的长大, 这两个样品中, ZrO_2 晶粒的平均尺寸在 300 nm 左右。从图 2 (e) 中还可以明显看出一些石墨烯纳米片, 其层厚比较大, 严格意义上说应该是石墨纳米片。

为了进一步观察 ZrO_2 晶界处的石墨烯, 采用了高分辨透射电镜对含有石墨烯的 #5 样品进行了显微结构测试, 结果如图 3 所示。从图 3 (a) 中可以看出: ZrO_2 晶粒尺寸比较小, 稍大些的晶粒的尺寸在 200 ~ 300 nm 之间, 小晶粒的尺寸要小于 100 nm, 这与 SEM 观察结果一致。照片中可以清楚地看到, ZrO_2 晶界处有石墨烯的存在, 从而可以推断是晶界处的石墨烯显著抑制了 ZrO_2 晶粒的生长。

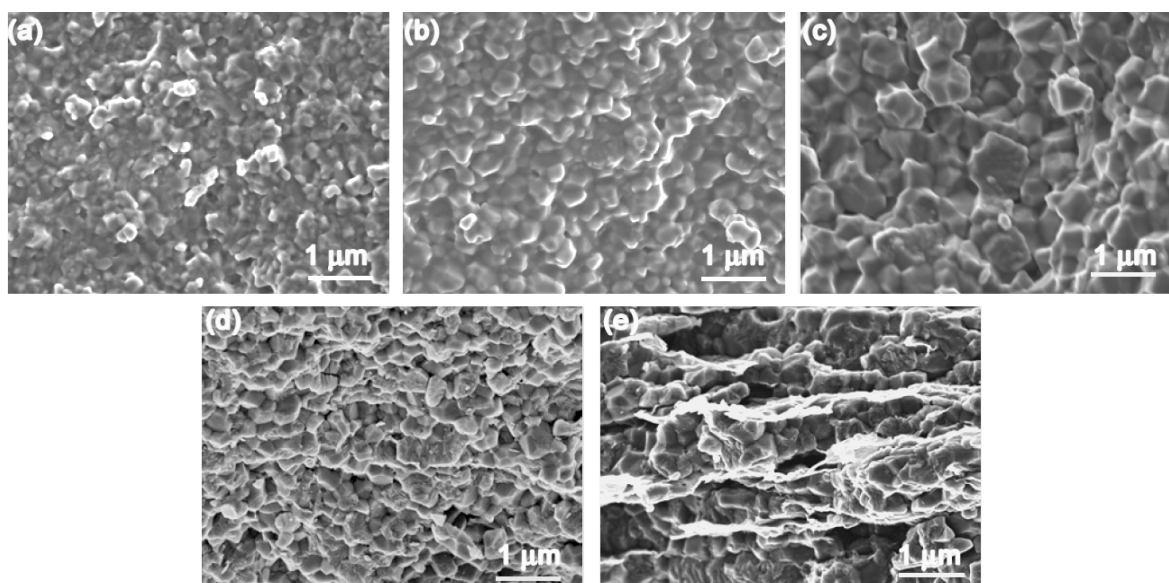


图 2 样品断口 SEM 照片: (a) #1 样品; (b) #2 样品; (c) #3 样品; (d) #4 样品; (e) #5 样品
Figure 2 SEM micrographs of the fracture surfaces of (a) sample #1, (b) sample #2, (c) sample #3, (d) sample #4 and (e) sample #5

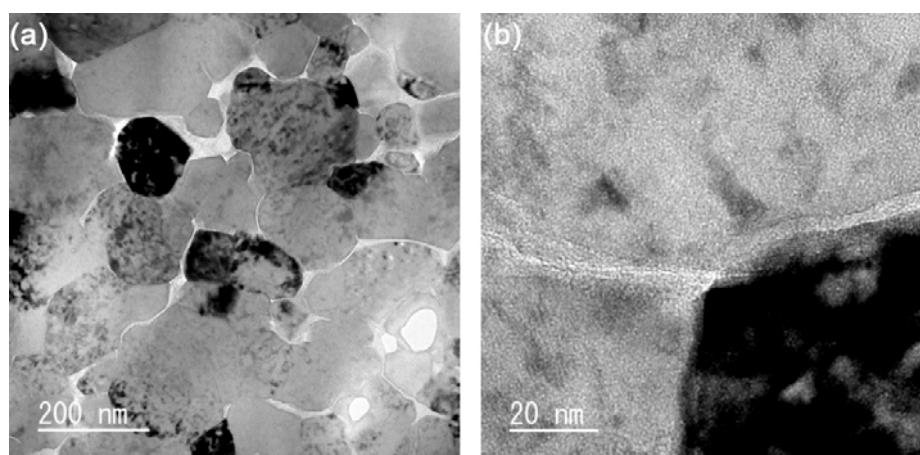


图 3 #5 样品的 (a) 透射电镜和 (b) 高分辨透射电镜照片
Figure 3 (a) TEM and (b) HR-TEM micrographs of sample 5#

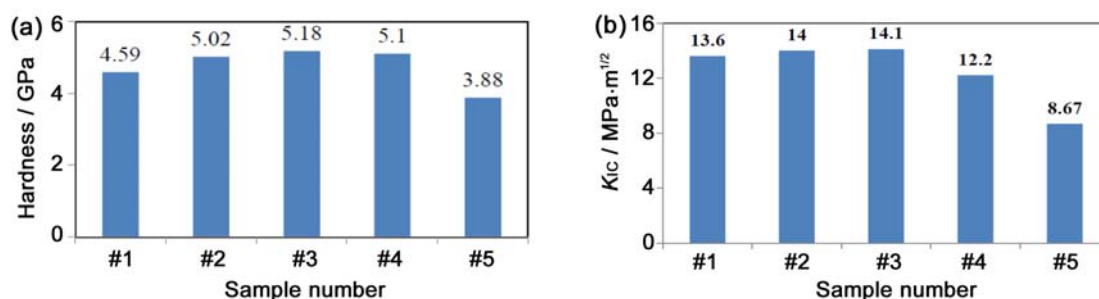


图 4 样品的 (a) 维氏硬度和 (b) 断裂韧性
Figure 4 (a) Vickers hardness and (b) fracture toughness of the test results

因此，在同样的烧结条件 (1400°C / 50 MPa) 下，相对于单相 ZrO_2 样品 (#3)，含有石墨烯纳米片的 #5 样品中 ZrO_2 的晶粒尺寸降低了 50% 左右。图 3 (b) 给出了晶界处石墨烯的高分辨照片。从图中可以看出，石墨烯厚度不超过 5 nm，存在完好。

2.3 力学性能研究

为了研究制备工艺和石墨烯的引入对烧结样品力学性能的影响，将 SPS 烧结制备的样品进行研磨抛光，采用压痕法测试了显微硬度和断裂韧性，测试结果如图 4 所示。

单相 ZrO_2 陶瓷样品 (#1 ~ #3) 的硬度和断裂韧性随着烧结温度增加而略有提高，结合表 1 给出的密度数据，这一结果可以归因于致密度的提高。

石墨烯纳米片的引入并没有提高材料的显微硬度和断裂韧性。#4 样品中石墨烯纳米片的含量仅有 0.5 wt%，在与 #3 样品同样的烧结条件 (1400°C / 50 MPa) 下，致密度达到了 98.3%，显微硬度略有降低，而断裂韧性与 #3 样品相当。但 #5 样品 (石墨烯纳米片的含量为 1.5 wt%) 的显微硬度和断裂韧性的降低幅度都较大。

石墨烯纳米片引入没有提高材料的力学性能，其原因可能在于石墨烯纳米片在 ZrO_2 陶瓷基体中的分散不均匀。对于 #4 样品，由于石墨烯纳米片含量较少，所以相对容易分散，对力学性能的影响并不明显。当石墨烯纳米片含量增加到 1.5 wt% 后，石墨烯巨大的比表面积导致均匀分散的难度增大。在本研究中，粉体混合过程只是采用了简单的球磨，这可能导致了石墨烯纳米片和 ZrO_2 粉体没有完全均匀混合。另外，从图 1 (d) 中可以看出，#5 样品中的石墨烯纳米片比较厚，它虽然可以

抑制 ZrO_2 晶粒生长,但是由于分散不均匀的问题同样也会导致样品显微硬度和断裂性能降低。此外,采用压痕法测试样品的断裂韧性可能也有误差,因为增强相石墨烯属于二维材料,是一种纳米片增强,这与颗粒增强复合材料不一样。例如 Zhan 等人^[1]采用压痕法测试单壁碳管增强氧化铝复合材料样品,得到的断裂韧性高达 $9.7 \text{ MPam}^{1/2}$,但是 Sheldon 等人^[15]发表文章认为上述工作采用压痕法测试这类复合材料存在误差,建议采用切口单边梁法进行测试断裂韧性更为合适。所以本文断裂韧性的测试结果与测试方法也有一定的关系。

3 结 论

本文以商用 3Y- ZrO_2 粉和实验室自制的石墨烯纳米片为原料,借助 SPS 技术烧结制备了石墨烯纳米片复合 ZrO_2 陶瓷材料,考察了烧结温度对其致密度、显微结构和力学性能的影响。研究结果表明,SPS 烧结制备的单相 ZrO_2 陶瓷致密度与晶粒尺寸随着烧结温度升高而增加,当烧结温度由 1275°C 升高到 1400°C 时,晶粒从 170 nm 长大到 700 nm 。石墨烯纳米片的引入显著抑制了 ZrO_2 晶粒的生长,但是由于石墨烯纳米片分散不均匀,导致复合材料显微硬度和断裂韧性略有下降。

参考文献

- [1] ZHAN GD, KUNTZ, JD, WAN J, et al. Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites [J]. *Nature Materials* 2003, 2 (1): 38–42.
- [2] WANG X, PADTURE NP, TANAKA H. Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites [J]. *Nature Materials*, 2004, 3: 539–544.
- [3] ZHOU X, HUANG X, QI X, 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: 10842–10846.
- [4] HUANG X, LI S, HUANG Y, et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures [J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 292–292.
- [5] 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): 7279–7281.
- [6] 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.
- [7] FAN YC, WANG LJ, LI JL, et al. Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites [J]. *Carbon*, 2010, 48 (6): 1743–1749.
- [8] LIU X, FAN YC, LI JL, et al. Preparation and mechanical properties of graphene nanosheet reinforced alumina composites [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17 (1): 28–35.
- [9] FAN YC, JIANG W, KAWASAKI A. Highly conductive few-layer graphene/ Al_2O_3 nanocomposites with tunable charge carrier type [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22 (18): 3882–3889.
- [10] FAN YC, KANG LJ, ZHOU WW, et al. Control of doping by matrix in few-layer graphene/metal oxide composites with highly enhanced electrical conductivity [J]. *Carbon*, 2015, 81: 83–90.
- [11] FAN YC, IGARASHI G, JIANG W, et al. Highly strain tolerant and tough ceramic composite by incorporation of graphene [J]. *Carbon*, 2015, 90: 274–283.
- [12] FAN YC, ESTILI M, IGARASHI G, et al. The effect of homogeneously dispersed few-layer graphene on microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 nanocomposites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34 (2): 443–451.
- [13] CHEN BB, LIU X, ZHAO XQ, et al. Preparation and properties of reduced graphene oxide/fused silica composites [J]. *Carbon*, 2014, 77: 66–75.
- [14] LI JL, JIANG DL, TAN SH, Microstructure and mechanical properties of in situ produced $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiC}$

- nanocomposites [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 551–558.
- [15] SHELDON BW, CURTIN WA. Nanoceramic composites: tough to test [J]. Nature Materials, 2004, 3 (8): 505–506.

※ ※

Preparation and Properties of Graphene Nano-Sheet/ ZrO₂ Composites

WANG Ming-Hui¹, FANG Hai-Liang², GU Shi-Jia²

¹ Analysis and Testing Center, Donghua University, Shanghai 201620, China

² State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620, China

Abstract: As a novel sintering technology, spark plasma sintering (SPS) has been widely used to prepare various materials. In this work, graphene nano-sheet / ZrO₂ composite ceramics was fabricated via SPS by using nano-sized ZrO₂-3Y powders and graphene nano-sheet as raw materials. The phase composition and morphology of the as-sintered samples were characterized by using scanning electron microscope, transmission electron microscope, X-ray diffraction (XRD), etc. The porosity, Vickers hardness and fracture toughness of the as-sintered samples were also measured. The results showed that the sintering temperature and incorporation of graphene nano-sheet have significant impacts on the microstructure and mechanical properties of the as-sintered samples. With the increase of the sintering temperature, the density of the ZrO₂ samples increased, and the grain sizes grew obviously. The incorporation of graphene nano-sheet restricted the growth of ZrO₂ grain dramatically. However, the Vickers hardness and fracture toughness of as-sintered samples decreased slightly due to the bad dispersion of the graphene nano-sheet in ZrO₂ matrix.

Key words: Graphene nano-sheet; ZrO₂; Microstructure; Spark plasma sintering