Уральское отделение Российской академии наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт высокотемпературной электрохимии

На правах рукописи

Мурадымов Роман Викторович

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук
Елшина Людмила Августовна

Екатеринбург
2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5
Глава 1 Литературный обзор. Синтез алюминий-графеновых композиционных материалов 11
Выводы к главе 1 19
Глава 2. Методики синтеза и аттестации алюминий-графеновых композиционных материалов 20
2.1 Методика синтеза алюминий- графенового композиционного материала 20
2.2 Механизм взаимодействия карбида бора с жидким алюминием в солевом расплаве 22
2.3 Протокол исследования алюминий-графеновых композиционных материалов 29
2.4 Методики аттестации синтезированного алюминий-графенового композита 31
2.4.1 Рентгеновский фазовый анализ 31
2.4.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия 31
2.4.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света 32
2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия 33
2.4.5 Химический анализ вещества 33
2.4.6 Атомно-силовая микроскопия 34
2.4.7 Коррозионные испытания 34
2.5 Методики исследования свойств синтезированного алюминий-графенового композита 35
2.5.1 Теплофизические характеристики 35
2.5.2 Удельное электросопротивление 35
2.5.3 Механические характеристики поверхности 35

2.5.4 Макромеханические свойства при комнатной температуре 36
2.5.5 Упругопластические свойства при 300ºС 36
2.5.6 Механическое поведение алюминий-графенового композита и структурная стабильность графеновых пленок в условиях сверхпластической деформации 36
Выводы к главе 2. 38
Глава 3 Аттестация синтезированного алюминий-графенового композита в литом и деформированном состоянии 39
3.1 Исследование структуры литых композитов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии 39
3.2 Аттестация углеродных включений в алюминиевой матрице методом Рамановской спектроскопии 47
3.3 Исследование структуры композита методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) 56
3.4 Исследование тонкой структуры поверхности алюминий-графенового композита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии 59
3.5 Исследование состояния поверхности композита методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) 67
3.6 Исследование композита методом рентгеновской дифракции 69
Выводы по главе 3 75
Глава 4 Физико-химические свойства синтезированного алюминий-графенового композиционного материала 76
4.1 Теплофизические свойства 76
4.1.1 Синхронный термический анализ 76
4.1.2 Теплопроводность 80
4.2 Электрическое сопротивление алюминий-графеновых композитов. 84
Выводы по главе 4: 87

Глава 5 Коррозионные свойства синтезированного композита 88
Выводы к главе 5 93
Глава 6 Макромеханические свойства алюминий-графеновых композитов 94
6.1. Механические характеристики поверхности 94
6.2. Упругопластические свойства при комнатной температуре 103
6.3 Определение напряжения сжатия методом Рамановской спектроскопии 111
6.4 Деформационное поведение при 300ºС 116
6.4.1 Реологические свойства 117
6.4.2 Построение диаграммы предельной пластичности 118
6.4.3 Испытания на растяжение цилиндрических образцов 118
Выводы к главе 6 123
Глава 7 Механическое поведение алюминий-графенового композиционного материала и структурная стабильность графена в условиях сверхпластических деформаций 125
7.1 Основные результаты сверхпластической обработки алюминий-графеновых композитов 125
7.2 Исследование графеновых пленок в алюминий-графеновом композите после сверхпластических деформаций методом просвечивающей электронной микроскопии 134
Выводы к главе 7 142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 143
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ 145
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Алюминий-графеновые композиты с улучшенными механическими**,** электрическими и коррозионными свойствами являются новым классом перспективных конструкционных материалов, особенно при использовании в областях, где важны удельные характеристики: авиа- и автомобилестроение, космические применения, электрохимические и электротехнические устройства, теплоизоляционные материалы. Поскольку в настоящее время ни в России, ни в зарубежных странах не существует метода синтеза алюминий-графеновых композитов, который мог бы стать промышленным, необходимость создания такого метода синтеза очевидна. Синтез алюминий-графеновых композитов традиционными металлургическими методами осуществляется в несколько этапов: длительное перемешивание алюминиевого порошка с графеном, прессование, отжиг и горячая экструзия. Такой синтез затрудняется дороговизной качественного графена и отсутствием смачивания углеродных наноматериалов жидким алюминием при температуре ниже 1100 °C, наличием оксида алюминия на поверхности алюминиевого порошка и на межфазной границе «алюминий-графен», образованием карбида алюминия. Это приводит к неоднородному распределению графена в алюминиевой матрице, высокой пористости композиционных материалов с сильной анизотропией свойств. Свойства алюминий-графеновых композитов зависят от дефектности и толщины графеновых пластин, улучшаясь при использовании бездефектного малослойного графена, а также при организации хорошего межфазного контакта «алюминий-графен». В мировой литературе опубликовано более двух тысяч статей, посвященных синтезу алюминий-графеновых композитов, однако, до сих пор не имеется полного понимания происходящих при этом процессов. Свойства алюминий-графеновых материалов, произведенных разными методами многочисленными группами исследователей, сильно отличаются друг от друга.

Настоящая диссертация посвящена разработке метода синтеза алюминий-графенового композиционного материала in situ при химическом взаимодействии углеродсодержащего прекурсора – карбида бора – с жидким алюминием под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов. В результате такого взаимодействия получены слитки композиционного алюминий-графенового материала, который обладает металлическими блеском и проводимостью, а также высокой пластичностью.

Он не имеет недостатков, характерных для металломатричных композитов, сформированных другими методами, а именно, является беспористым и не содержит карбида алюминия.

Изучение физико-химических, теплофизических, электрических, коррозионных и физико-механических свойств алюминий-графеновых композитов в зависимости от содержания и дефектности синтезируемых в алюминиевой матрице графеновых пленок являются **актуальными задачами**.

Целью исследования является разработка нового способа синтеза in situ алюминий-графеновых композитных материалов, определение структуры и изучение физико-химических и механических свойств.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1. Разработка метода синтеза in situ алюминий-графеновых композиционных материалов без образования карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта при взаимодействии расплавленного алюминия с карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов на воздухе в температурном интервале 700-850℃.
2. Изучение структуры и дефектности графеновых включений в алюминиевой матрице.
3. Исследование микроструктуры, химического и фазового состава алюминий-графеновых композиционных материалов.
4. Исследование физико-химических, теплофизических, механических и упругопластических свойств алюминий-графеновых композитов.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

1. Разработан новый уникальный метод синтеза двумерных двух- и трехслойных кристаллических графеновых пленок толщиной 1–3 нм размерами до 100 мкм при температурах 700-850℃ в объеме металлической алюминиевой матрицы при химическом взаимодействии расплавленного алюминия с углеродсодержащим прекурсором – карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов без образования карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта.
2. Предложен механизм синтеза АГК, который заключается в выделении атомов углерода на поверхности расплавленной алюминиевой капли, их диффузии в объеме жидкого металла и самосборке в графеновые пленки при медленном застывании.
3. Впервые показано, что введение более 0.04 масс.% графена в алюминиевую матрицу оказывает влияние на толщину пленки оксида алюминия, образующейся на поверхности АГК.

4. Установлено, что введение в алюминиевую матрицу графена приводит к увеличению теплопроводности и электропроводности материала.

5.Впервые доказана сверхпластичность алюминий-графенового композиционного материала, содержащего от 1 масс. % графена, при температуре 300 °С. Показано, что графеновые пленки не разрушаются в алюминиевой матрице даже при величинах сверхпластической деформация более чем 70%.

6. Впервые показано одновременное повышение твердости, прочности и эластичности при введении in situ графена в алюминиевую матрицу как в литом, так и сверхпластическом деформированном состояниях.

Практическая значимость работы

1.Впервые получены металлические слитки композиционного материала, содержащего в алюминиевой матрице от 0.05 до 2 масс. % графена при прямом химическом взаимодействии углеродсодержащего прекурсора – карбида бора с расплавленным алюминием под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов и исследован комплекс физико-механических свойств композиционного материала.

2. Показано, что характеристики алюминий-графенового композита не изменяются при пластической деформации с получением тонких фольг толщиной менее 100 мкм и проволоки диаметром 0.2 мм.

3. Обладающий повышенной на 6% электропроводностью по сравнению с высоко чистым алюминием алюминий-графеновый композит в виде тонких проволок может найти практическое применение в производстве проводов.

4. Отсутствие питтингообразования и равномерная коррозия алюминий-графеновых композитов при повышенных механических свойствах делает алюминий-графеновый композит перспективным конструкционным материалом в авиа- и автомобилестроении.

Методология и методы исследования

Основным методом получения алюминий-графеновых композиционных материалов был прямой химической синтез графеновых пленок в расплавленной алюминиевой матрице под слоем расплавленных галогенидов. После синтеза проводили аттестацию состава и структуры синтезированного алюминий-графенового композита методами физико-химического анализа, а именно, сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа (ЭДС), рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), СКР (Раман) - спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света), атомно-силовой микроскопии (АСМ), синхронного

термического анализа (СТА). Аттестованные образцы алюминий-графенового композита исследовались при помощи методов определения теплопроводности, удельного электрического сопротивления. Часть образцов подвергали сверхпластической деформации и определяли механические и упругопластические свойства алюминий-графеновых композитов. Твердость, прочность и пластичность образованных алюминий-графеновых материалов до и после сверхпластической деформации были изучены комплексом современных методов исследования в сертифицированных лабораториях ИМаш УрО РАН и ИФМ УрО РАН.

Положения диссертации, выносимые на защиту

1.Способ синтеза алюминий-графенового композита in situ при прямом химическом взаимодействии углеродсодержащего прекурсора – карбида бора с расплавленным алюминием под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов.

2. Механизм синтеза алюминий-графеновых композитов.

3. Результаты оценки влияния условий синтеза на концентрацию и морфологию образующихся в алюминиевой матрице графеновых пленок.

4. Результаты исследования образуемых в алюминиевой матрице графеновых пленок методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света.

5. Результаты изучения механических свойств алюминий-графеновых композитов в зависимости от концентрации графеновых включений.

6 Результаты изучения влияния введения графена на тонкую электронную структуру поверхности алюминий-графеновых композитов.

7. Результаты измерения тепло- и электропроводности алюминий-графеновых композитов.

8. Результаты определения скорости коррозии алюминий-графеновых композитов.

9. Результаты исследования сверхпластичности алюминий-графеновых композитов при 300℃.

Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных, в синтезе алюминий-графеновых композитов, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Постановка цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н. Елшиной Л.А.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия была выполнена в ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ им. Б.Н.Ельцина к.ф.- м.н. Пряхиной В.И.

Суперпластическую деформацию образцов проводили в ИФМ УрО РАН и РФЯЦ НИИТФ (г.Снежинск).

Просвечивающую электронную микроскопию и атомно-силовую микроскопию выполнили в ЦКП ИЭФ УрО РАН.

Просвечивающая электронная микроскопия деформированных образцов, определение твердости, упругопластических свойств, электрического сопротивления были выполнены ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН совместно с профессором, д.т.н. Бродовой И.Г.

Исследование макромеханических свойств прочности и пластичности при стандартных испытаниях на одноосное растяжение при комнатной температуре и температуре 300°С проводили в ИМаш УрО РАН совместно с к.т.н. Вичужаниным Д.И.

Остальные исследования проведены в ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Достоверность результатов исследования обеспечена высокой воспроизводимостью экспериментов, использованием комплекса аттестованных высокоточных современных приборов и методов исследования, апробацией результатов в высокорейтинговых рецензируемых изданиях, а также сделанными докладами на российских и международных конференциях.

Апробация работы

Результаты представленной работы были обсуждены на следующих российских, с международным участием и международных конференциях: XVI Российской конференции с международным участием «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов» (Екатеринбург, 2013), Международной научно -технической конференции «Развитие фундаментальных основ материаловедения легких сплавов и композиционных материалов на их основе для создания для создания изделий аэрокосмической и атомной техники» (Москва, 2013), 10-й Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий» (Звенигород, 2015), «Фундаментальные исследования и последние достижения в области литья, деформации, термической обработки и защиты от коррозии алюминиевых сплавов» (Москва, 2015), XIV Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2015), X международной конференции «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций» (Екатеринбург, 2016), XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2017), XII международной конференции: «Механика, ресурс и диагностика материалов и

конструкций» (Екатеринбург, 2018), Всероссийской конференции с международным участием «XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Екатеринбург, 2016), Первой международной конференции по интеллектоемким технологиям в энергетике (Екатеринбург, 2017), XI Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, Москва, 2018), Шестом международном симпозиуме по изучению графеновых устройств (Ст.-Петербург, 2018), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ст.-Петербург, 2019), Международном конгрессе по изучению передовых материалов, науки и инженерного искусства «AMSE» (Осака, 2019), 5-й ежегодном мировом конгрессе по изучению умных материалов «WCSM– 2019» (Рим, 2019), XIX Российской конференции, посвященной 65– летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (Екатеринбург, 2023).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 31 публикациях, в том числе 13 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, входящих в WoS и Scopus и рекомендуемых ВАК РФ, 17 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях и 1 патента РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, заключения, которая содержит сделанные по работе выводы и списка литературы. Материал работы изложен на 161 странице, содержит 80 рисунков и 30 таблиц. Библиографический список содержит 204 ссылки.

Глава 1 Литературный обзор. Синтез алюминий-графеновых композиционных материалов

В настоящее время внимание исследователей в области получения новых перспективных материалов сконцентрировано не только на синтезе чистых углеродных структур, но и композитов, в которых армирующая фаза углерода является наполнителем для металлической матрицы. В первую очередь это связано со значительным повышением механических свойств композитов по сравнению с чистыми металлами, а именно, появлением эффекта упрочнения, повышением сопротивления матрицы нагрузкам, увеличением твердости, при сохранении высокого уровня электропроводности материала [1 – 4].

Данные композитные материалы перспективны для применения в качестве конструкционных материалов, например, в авиастроении и космической промышленности, а также тепло- и токопроводящих материалов для целей тепло- и электротехники. Особый интерес в качестве армирующей добавки представляет собой графен из-за комплекса присущих ему уникальных свойств: большой механической жесткости, высокой подвижности носителей заряда, химической стабильности, рекордно большими значениями прочности и теплопроводности. Очевидно, что во главу угла ставятся вопросы не только повышения характеристик получаемых композиционных материалов, но и их коммерческой выгоды и доступности для массового производства. Дороговизна чистого графена, а также отсутствие методов его синтеза в промышленных масштабах ставят задачи по получению алюминий-графеновых композиционных материалов методами, которые исключают непосредственное введение ранее синтезированных графеновых пленок и порошков в алюминиевую металлическую основу.

Алюминий-графеновый композиционный материал (АГКМ) представляет собой новый класс металлических материалов, в котором уникальные свойства введенного графена изменяют свойства АГКМ в целом. Хорошо известно, что свойства упрочняющих элементов, такие как размер, форма, ориентация, а также их концентрация напрямую влияют на конечные характеристики всего материала. Помимо этого, углеродные наноматериалы, используемые в качестве добавки в композиты, различаются в зависимости от методов их получения, допирования легирующими атомами и последующей обработки материалов. Поэтому при получении нового материала, обладающего необходимыми оптимальными функциональными свойствами, важно изучение свойств отдельных фаз, каждая из которых вносит свой вклад в тонкую

структуру композитов, а также исследование возможного взаимодействия между алюминиевой матрицей и графеновыми пленками.

Графен является одной из базовых sp^2 модификаций истинно кристаллических форм углерода. Каждая из аллотропных форм углерода, равно как и наноматериалы на их основе, обладает уникальными структурой и сочетанием физических и химических свойств [1, 2], что делает их привлекательными как для теоретического и экспериментального изучения фундаментальных явлений, так и применения их в отраслях современной промышленности. Сочетание ковалентных сил с различной энергией связи, наличие кристаллической решётки, выделяет графен и относимые к нему графеновые материалы из всех известных наноматериалов, пригодных для армирования металлических матриц.

Однослойный и двуслойный графен обладают широким спектром выдающихся свойств [5 – 14], способных при совмещении графена с алюминием существенно улучшить эксплуатационные качества алюминий-графенового композита (Таблица 1.1). Тем не менее, даже графен, состоящий из нескольких слоев атомов углерода, обладает достаточно высокими значениями теплопроводности и подвижности электронов по сравнению с неграфеновыми материалами.

Таблица 1.1 – Сравнение свойств алюминиевой матрицы [3] и графена [4]

Свойство	Al	Графен однослойный	Двуслойный графен	Трех-пятислойный графен
Прочность на растяжение	40 – 700 МПа	130 ГПа	94.9 – 300 ГПа	~ 200 ГПа
Модуль Юнга	70 ГПа	0,5 – 1 ТПа	2000 ± 500 ГПа	1850 ГПа
Теплопроводность	237 Вт/мК	4840 – 5300 Вт/мК	1900 Вт/мК	1100 Вт/мК
Подвижность электронов (298 К)	12 $см^2$/Вс	15000 $см^2$/Вс	100 000 $см^2$/Вс	300 – 1150 $см^2$/Вс
Прозрачность, %	–	> 97	95	84
Удельная площадь поверхности	–	2630 $м^2$/г	1314 $м^2$/г	270 – 1500 $м^2$/г

Удельная площадь поверхности однослойного графена очень велика, величина удельной поверхности остается достаточно большой и при увеличении числа графеновых слоев.

Как видно из данных таблицы 1.1 с увеличением числа базальных плоскостей графена существенно снижается теплоопроводность и мобильность электронов,

несмотря на рост механических характеристик, что обусловлено значительными искажениями электронного поля углеродного кристалла – гибридизацией. Наличие химически активных оксо- и гидроксильных групп так же снижает ряд физических характеристик, связывая изначально свободные электронные поля базальных плоскостей в химические структуры [14]. Поэтому можно считать, что и графен, и графеновые материалы не являются классическими армирующими компонентами металлических матриц. Они могут непредсказуемо влиять на свойства содержащих их металломатричных композитов (ММК) вследствие увеличения влияния поверхностно активных явлений физической и химической природы на поведение двумерного графенового кристалла в процессе технологических операций, особенно в сравнении с классическими для армирования трехмерными углеродными, карбидными и керамическими кристаллами.

Графен можно получить в виде углеродного порошка, суспензий либо частиц и покрытий на металлических и керамических подложках путём конверсии из различных аллотропных форм углерода [5, 6]. Функционализация, стабилизация, гибридизирование и декорирование структуры графеновых материалов, часто необходимые для их адаптации к материалам металлических матриц, в основном происходят либо в сильных кислотах, либо в полимерных и полимер-содержащих соединениях, растворах и матрицах [15 – 16].

Применимость и качество графенового материала для массового производства критически зависит от технологического пути его получения [17 – 18], например, от количества базальных кристаллических плоскостей, степени окисленности графеновых материалов и их дефектности [19 – 20]. Основными методами получения графена является разложение крупных кристаллов графита, графитсодержащего порошка либо графит-интеркаллированных соединений до окисленного состояния графита, либо графена с последующим восстановлением химической и кристаллической структуры пластинок и пленок. Схема основных методов синтеза графена, разбитых на две основные группы, представлена на рисунке 1.1.

Методы получения графена разделены на методологии «сверху-вниз» и «снизу-вверх», как и других наноматериалов [5 – 20]. Очевидно, что качество синтезированного графена влияет на состояние контактной зоны «графен-алюминий» и фундаментально определяет сообщаемые алюминиевой матрице физические, химические и термические свойства. В мировой литературе и практике к графеновым материалам относят широкий

спектр углеродных материалов с различной степенью дефектности и окисления поверхности, содержащих до 10 атомных слоёв углерода [7].

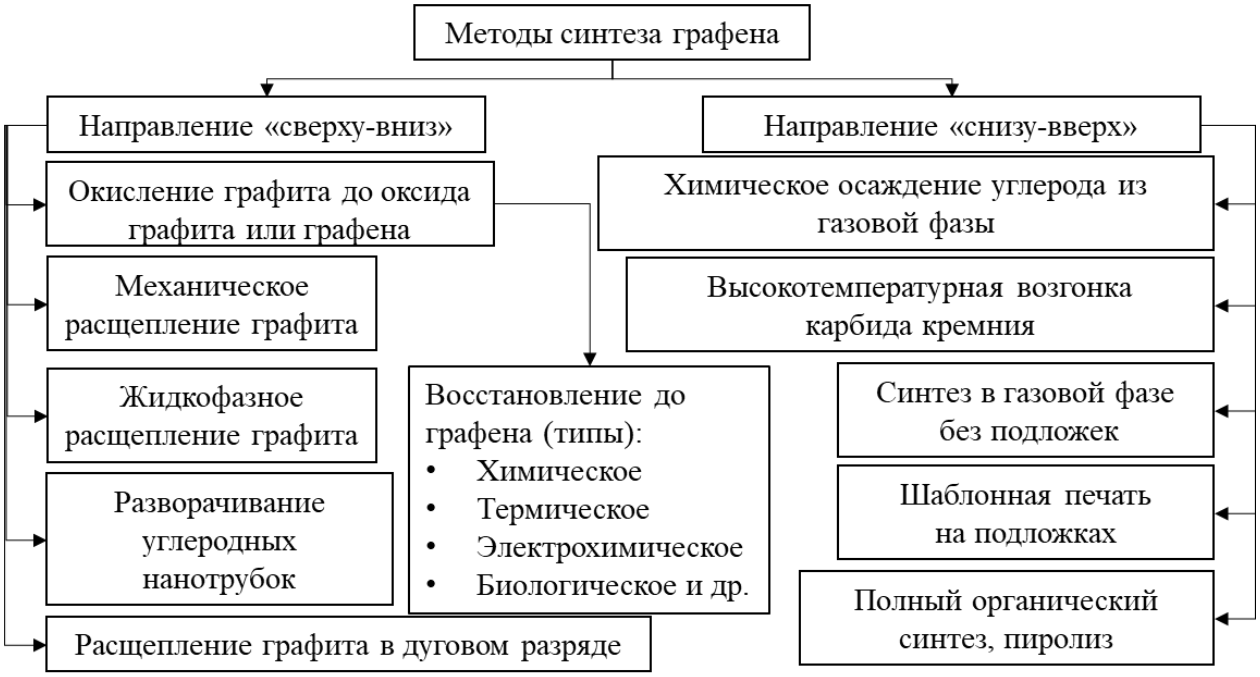


Рисунок 1.1 – Схема основных методов синтеза графена [5 – 20]

Для хорошего межфазного контакта с алюминиевой матрицей кристаллическая графеновая составляющая должна преобладать в базальных структурах планарного углеродного материала. Ранее исследователи предполагали [20], что хороший межфазный контакт (МФК) на интерфейсе Al|C можно обеспечить путём намеренной карбидизации поверхности армирующих частиц, модификации их поверхности химически активными группами, модификации матрицы компонентами, вступающими с графеновыми пленками и пластинами в хемосорбционное взаимодействие для улучшения смачиваемости алюминием углеродных микро- и наночастиц.

Несмотря на отсутствие единой системы классификации для большинства современных технологий производства АГКМ характерны три основных технологических этапа [21, 22]: ИП – исходные процессы подготовки материала, такие как смешение, термическая обработка материалов, нанесение покрытий, ОП – основной процесс консолидации и взаимодействия компонентов и ПП – пост-процессы обработки деформацией, давлением, температурой и т.д. Большинство реально осуществляемых методов синтеза алюминий-графеновых композитов носит гибридный характер ввиду высокой популярности и гибкости современных подходов, реализуемых в рамках порошковой металлургии, литейного производства и фрикционной обработки. В

литературном обзоре П.Л.Кумара [23], содержащем более 500 литературных ссылок, металлургические методы синтеза алюминий-графеновых композитов составляют преобладающее большинство, другие методы используются как вспомогательные, либо редкие, составляя менее 14% от общего числа.

Согласно теории Хашина-Штрикмана [24], которая описывает образование и развитие новой фазы внутри существующей фазы, взаимное совмещение (адаптация) и равномерное распределение армирующих частиц в материале металлической матрицы вносит определяющий вклад в конечную прочность и качество алюминий-графенового композита. На первом этапе в ИП осуществляют синтез графеновых пленок и пластин и их адаптацию к взаимодействию в рамках ОП, в ПП осуществляют деформационную и термическую обработку полученных конструкционных материалов для создания заготовок, либо конечных изделий. В результате исследований методов синтеза алюминий-графеновых композиционных материалов, которые активно начались с 2010 года, разработан широкий постоянно расширяющийся спектр методов и методик основных процедур, характеризующихся индивидуальными схемами получения АГКМ.

При создании металломатричных композитов все существующие методы могут быть разделены на методы ex situ, когда армирующие частицы приготавливаются заранее (отдельно вне матрицы) и потом вводятся в матрицу при изготовлении АГКМ, и in situ, когда армирующие частицы синтезируются за счет химических реакций непосредственно в матрице во время изготовления композита [25]. Основные трудности при получении композиционных материалов состоят в оптимальном взаимодействии между матрицей и упрочнителем (графеном) без чрезмерной химической или механической деградации их свойств.

К методам получения дисперсноупрочненных АМКМ ex situ относятся твердофазные (методы порошковой металлургии, механического легирования в высокоэнергетических размольных агрегатах, трения с перемешиванием поверхностных слоев и диффузионной сварки) и жидкофазные (литейные) методы, так как литые композиты по сравнению с твердофазными могут обладать более сильной адгезионной межфазной связью, что необходимо для обеспечения высоких механических свойств АГКМ.

Металлокомпозитный алюминий-углеродный материал, как правило, производят самыми распространенными и простыми методами ex situ, т. е. прессованием, точнее «вдавливанием» алюминия в волокнистые углеродные матрицы [26], «смешением в расплаве» частиц, усов или коротких волокон углерода (до 50 мас.

%) с расплавом алюминия с последующим формованием деталей по стандартной технологии литья или пропиткой углеродных волокон жидким металлом [27], причем, для улучшения смачиваемости углеродных волокон и частиц в расплавленной алюминиевой матрице их покрывают тонкими слоями меди, никеля, серебра толщиной 0.4 – 1 мкм [28].

Были предприняты многочисленные попытки создать композиты на основе алюминия путём введения в металлический расплав различных дисперсных частиц, таких как углеродные нанотрубки (УНТ) и графен [29, 30], имеющие малую плотность и высокий модуль упругости. Но вследствие трудности равномерного распределения этих наночастиц в металлическом расплаве из-за разницы в плотности смешиваемых в расплаве графена, плохой смачиваемости углерода расплавленным алюминием, а также неконтролируемой кристаллизации композитов до настоящего времени не удалось разработать промышленную технологию создания конструкционных материалов таким способом. Алюминий-графеновые композитные материалы, получаемые таким образом, имеют низкие эксплуатационные и технологические характеристики и характеризуются анизотропией механических свойств вдоль и поперек волокон, и, как следствие, низким сопротивлением межслойному сдвигу и поперечному обрыву.

В последние десять лет опубликовано значительное количество работ по синтезу и механическим свойствам алюминий-графенового композита [31 – 34]. В основном, так же, как и в случае использования в качестве упрочняющей добавки углеродных нанотрубок [35], процессы синтеза сводятся к перемолу и последующему отжигу предварительно синтезированного графена или оксида графена с алюминиевым порошком. Однако при смешивании образуются конгломераты частиц графена большого размера – до 1 – 3 мкм вследствие высокой поверхностной энергии пластин графена. Поэтому важнейшей задачей исследователей является не просто синтез металл-графеновых композитных материалов, а равномерное распределение нанодисперсных углеродных частиц по всему объему алюминиевого композиционного материала, поскольку именно равномерность их распределения влияет на физические и технологические свойства готового композиционного материала.

Одной из основных проблем получения алюминий-графеновых композитов таким методом является наличие тонкой оксидной пленки, покрывающей всю поверхность алюминиевых гранул, в результате чего при компактировании и дальнейшем отжиге оксидные пленки могут оставаться на границах зерен, ухудшая

равномерность распределения графена и, как следствие, его электрические и тепловые свойства [32, 33].

Последние несколько лет получил развитие метод изготовления конструкционных материалов (КМ) на базе контролируемых химических реакций in situ, когда армирующие наполнители формируются непосредственно в процессе химического взаимодействия компонентов матрицы и реакционно активных добавок [25], а также гибридные методы [36 – 39]. Такие КМ характеризуются, как правило, высокими физико-механическими свойствами вследствие формирования когерентных или частично когерентных границ между матрицей и новыми фазами, зародившихся в реакциях in situ. Несмотря на то, что ежегодно публикуются сотни статей по синтезу и свойствам алюминий-графеновый композиционных материалов [40 – 43], в настоящее время не имеется надежных данных о влиянии введения графена на фундаментальные свойства алюминий-графенового композита, имеющие также важное практическое значение, такие как теплопроводность, электропроводность, окисление кислородом воздуха, а также устойчивость в водных растворах электролитов.

В большинстве работ синтез алюминий-графеновых композитов осуществляется по традиционным металлургическим методикам путем смешения графена и расплавленного металла, после чего проводятся дополнительные стадии формовки. Из-за крайне плохой смачиваемости всех углеродных материалов расплавленным алюминием приходилось проводить синтез при повышенных температурах с использованием высокого давления, в результате в алюминиевой матрице образовывался карбид алюминия. Только в последние несколько лет развиты методы, позволяющие избегать образования карбида алюминия при синтезе алюминий-графеновых композитов путем смешения расплавленного алюминия и порошкообразного графена. Принципиально свойства алюминий-графеновых композиционных материалов зависят от того, будет ли синтезироваться карбид алюминия Al_4C_3 в процессе производства композита. Все работы, которые были опубликованы до 2015 года, связывали увеличение механических свойств (твердость и прочность, в частности) с образованием кристаллического карбида алюминия [44 – 46]. Работы, в которых обсуждается формирование в АГКМ карбида алюминия, публикуются до сих пор [47].

Существует несколько точек зрения на присутствие карбида алюминия в АГКМ. С одной стороны, в работе [40] отметили, что Al_4C_3 оказывает положительное упрочняющее действие в АМС из-за прочного интерфейса Al_4C_3–Al, который может

обеспечить эффективную передачу нагрузки от матрицы к Al_4C_3, с прочной ковалентной связью внутри Al_4C_3, которая гарантирует эффективную передачу нагрузки между атомными плоскостями, и кристаллической структуры Al_4C_3, которая может перераспределять значительную нагрузку. Напротив, в [48, 49] считают, что эта межфазная реакция приводит к ухудшению свойств композита, и связь на границе графит/алюминиевая матрица может быть затруднена присутствием Al_4C_3. Кроме того, карбид алюминия гидролизуется водой с образованием гидроксида алюминия и выделение газообразных углеводородов – метана и даже ацетилена, что может приводить к разрушению деталей из алюминий-графенового композита в случае наличия в них кристаллов карбида алюминия. Поэтому так важно было проведение длительных коррозионных испытаний в традиционных водных растворах. Таким образом, можно заключить, что наличие или отсутствие карбида алюминия будет иметь решающее значение при измерении физико-химических свойств алюминий-графеновых композитов.

Поскольку в настоящее время не существует единого признанного метода синтеза АГКМ, нет и согласия относительно влияния графена и его критических (более 1 масс. %) содержаний на механические, коррозионные и другие свойства композитов [23].

Очевидно, что главную роль в улучшении физико-химических свойств АГКМ имеют структурное совершенство и малое количество слоев используемого графена, отсутствие его агломерации и наличие тонкого межфазного контакта на границе Al – C. Очень важно определить механизмы упрочнения алюминий-графенового композиционного материала, т.к. в мировой литературе нет единого мнения, позволяющего объяснить упрочнение алюминия графеном. В настоящее время опубликованы работы по синтезу алюминий-графеновых композитов, в которых наблюдается одновременное увеличение прочности и относительного удлинения для композитов, содержащих до 3 масс. % графена [50 – 52]. Как известно, графен одновременно обладает высокими прочностными и пластическими свойствами. В частности, модуль Юнга графена 0.5 – 1 ТПа, а его предел прочности 130 ГПа. По всей видимости, и алюминий-графеновый материал может проявлять это уникальное сочетание свойств в тех случаях, когда графеновые включения в композите представляют собой графен, а не малослойный графит, количество дефектов в графене минимально, а листы графена равномерно распределены по всему объему композита.

Выводы к главе 1

К основным проблемам [21 – 23], стоящим при синтезе АГМК графеновыми пленками, с потенциально увеличенными показателями физических, химических и механических эксплуатационных характеристик можно отнести следующие:

1.Свойства АГМК зависят от количества и качества базальных плоскостей графена. Отсутствие пор, трещин, дендритов, расслоений позволяет достигать существенного увеличения механических характеристик алюминий-графенового композита, таких как прочность и твёрдость [45, 50].

2.Необходимость обеспечения однородности углеродных наноматериалов, отсутствие агломерации армирующих частиц, а также однородности распределения графеновых пленок по объёму матрицы, глубины армирования конструкционных материалов без расслаивания и уноса армирующих частиц при синтезе вследствие разницы плотностей алюминия (2.7 г/см^3) и графеновых материалов (1.8–2.3 г/см^3 [23]).

3.Предотвращение окисления поверхности графеновых материалов с высокой химической активностью π– связей углеродной структуры.

4.Эффективное совмещение алюминиевой матрицы и углеродных наноматериалов, затрудненное из-за наличия плотной оксидной плёнки на гранулах алюминиевого порошка, так как даже сверхпластическая деформация не всегда приводит к удалению оксидной фазы с интерфейса Al/графен, и малой растворимости углерода в алюминиевой матрице.

5. Отсутствие структурного и химического (например, при функционализации органическими кислотами) повреждения графеновых материалов при механических и термических обработках на всех производственных этапах синтеза АГМК вследствие высокой химической активности поверхности графена.

6. Отсутствие карбидизации интерфейса Al/графен с образованием карбида алюминия Al_4C_3 [44, 45], улучшающего смачиваемость графена алюминиевой матрицей и прочностные характеристики и приводящего к ухудшению пластических и коррозионных свойств композиционных материалов, что в большей мере происходит при использовании наиболее реакционноспособного высоко дефектного графена.

Таким образом, создание нового метода синтеза алюминий-графеновых композиционных материалов без образования в них фазы карбида алюминия, обладающих высокими механическими, теплофизическими, электрическими и коррозионными свойствами является крайне актуальной задачей, решению которой была посвящена данная диссертационная работа.

Глава 2 Методики синтеза и аттестации алюминий-графеновых композиционных материалов

Разработанный нами уникальный способ получения алюминий-графенового композиционного материала основан на химическом взаимодействии углеродсодержащего прекурсора с расплавленным алюминием в среде солевого галогенидного расплава в температурном интервале 700 – 850°С [53]. Согласно последним литературным обзорам [23, 25, 41, 54], это единственный метод армирования алюминия графеном среди существующих в настоящее время, который осуществляется in situ, то есть «по месту», непосредственно в процессе химического взаимодействия прекурсоров, а не из приготовленных заранее компонентов.

Принципиальная схема синтеза алюминий-графеновых композитов приведена на рисунке 2.1, она описана в патенте РФ Елшиной Л.А., Мурадымова Р.В. [60]. Формула патента охватывает алюминий, магний, а также алюмомагниевые сплавы с содержанием от 0.1 до 99.9 масс. % магния, в которых можно синтезировать графеновые композиты. В патенте показана возможность синтеза графена в алюминиевой матрице с использованием как неорганических углеродсодержащих прекурсоров, так и органических прекурсоров. В качестве неорганических прекурсоров могут применяться карбиды металлов – титана или вольфрама, либо карбиды неметаллов – карбид бора или карбид кремния. Органическими прекурсорами могут быть твердые углеводороды (нафталин), углеводы (глюкоза) либо карбоновые кислоты (аскорбиновая кислота). При использовании всех вышеперечисленных углеродсодержащих соединений в алюминиевой матрице были сформированы графеновые пленки, которые отличались количеством слоев, дефектностью, размерами и т. д. Наибольшее количество исследований было проведено с карбидом бора.

2.1 Методика синтеза алюминий- графенового композиционного материала

В качестве солевого расплава использовали эквимолярную смесь KCl – NaCl с температурой плавления 700ºС с добавками 0.1 – 5 масс. % трифторида алюминия либо фторида калия, которые использовались в качества активатора алюминиевой поверхности от оксидных слоев. В качестве углеродсодержащей добавки использовали порошок карбида бора с линейными размерами до 200 мкм. Предварительно переплавленную смесь солей тщательно размалывали в фарфоровой ступке и перемешивали с навеской от 0.1 до 10 масс. % порошкообразного карбида бора и помещали на дно тигля.

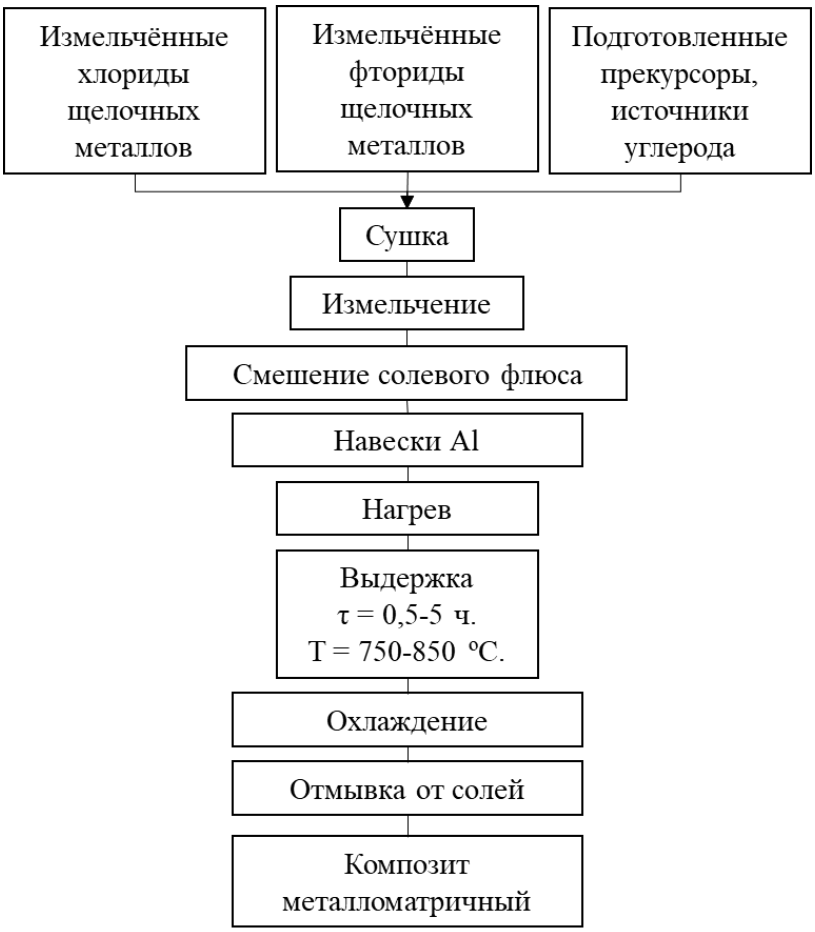


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема синтеза алюминий-графенового композита

Гранулы технического алюминия марки АД0 чистотой 99.65 масс. % либо диск Al (ч.д.а.) диаметром 5 см загружали в тигель, сверху засыпали такую же смесь галогенидов щелочных металлов с карбидом бора. Корундовый тигель помещали в печь вертикального нагрева, нагревали до заданной температуры и выдерживали при ней. Основные эксперименты были выполнены при температурах от 700 до 850 °C в атмосфере воздуха над солевым расплавом. После высокотемпературной выдержки расплавленного алюминия в солевом расплаве, содержащем B_4C, соль вместе с жидким корольком металлокомпозита выливали в корундовый тигель и охлаждали в печи с контролируемой скоростью охлаждения с заданной скоростью <1 °C/мин [56]. После застывания солевой смеси ее растворяли в дистиллированной воде, застывший металлокомпозитный королек отмывали от солей. Более крупные образцы, пригодные для проточки в исследованиях напряженно-деформированного состояния, получали путём сплавления предварительно синтезированных малых образцов в той же реакционной смеси галогенидов и карбида бора.

Нижний предел температурного интервала получения алюминий-графенового композитного материала, равный 700 ºC, был определен исходя из температуры

плавления алюминия (662 ºС) с тем, чтобы весь объем алюминия был расплавлен в ходе синтеза. При повышении температуры выше 850 °С наблюдается значительный солеунос компонентов солевой смеси, что ухудшает экологичность и технологичность процесса. Кроме того, дальнейшее повышение температуры взаимодействия нежелательно из-за повышения риска образования карбида алюминия при 1100 ºС [40]. Поэтому был выбран оптимальный температурный интервал синтеза 700 – 850°С.

Время синтеза составляло от 1 до 5 часов в зависимости от концентрации углеродсодержащей добавки в солевом расплаве [55]. Время застывания расплавленного металла составляло более 20 часов, т. к. именно в процессе крайне медленного застывания алюминия атомы углерода в металлической матрице объединяются в графеновые пленки площадью до 1000 мкм^2 [53]. Чем выше концентрация атомов углерода, достигнутая при высокотемпературном взаимодействии расплавленных металлов с углеродсодержащими прекурсорами, а также температура высокотемпературного синтеза, тем больше времени требовалось для формирования слоев графена при постепенном охлаждении.

2.2 Механизм взаимодействия карбида бора с жидким алюминием в солевом расплаве

Синтез графена в алюминиевой матрице происходит по суммарной реакции (2.1).

$$4Al + B_4C + 6O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + C + 2B_2O_3 \qquad (2.1)$$

Изменения энергии Гиббса химической реакции (2.1), записанной без участия галогенидов щелочных металлов, рассчитанные с использованием пакета программ HSC 5.11, составляют $\Delta G_{700°C} = -4373\ кДж / моль$, $\Delta G_{850°C} = -4863\ кДж / моль$.

Очевидно, что очень большие отрицательные значения изменений энергий Гиббса представленной системы позволяют реакции протекать в одном направлении, являясь необратимой. В результате проходит синтез in situ атомов углерода непосредственно на поверхности металла из карбида бора. На поверхности расплавленной алюминиевой капли высаживаются атомы углерода, которые затем диффундируют в объеме металла.

Как известно, карбид бора B_4C является одним из самых термодинамически устойчивых соединений (плавится выше 2723 К). Разложения карбида бора на бор и углерод по реакции (2.2) в указанном температурном интервале не происходит (таблица 2.1). Однако порошок карбида бора окисляется кислородом воздуха даже при пониженном давлении кислорода. В [61] рассчитана термодинамическая вероятность протекания различных реакций в системе $B_4C – O_2$ при давлении кислорода $1.3 \cdot 10^{-3}$ кПа.

Показано, что в процессе окисления B_4C возможно образование, наряду с конденсированными (B_2O_3, B, C), целого ряда газообразных (CO, CO_2, B_2O_2, BO, BO_2) продуктов.

Таблица 2.1 – Значения изменений энергий Гиббса для реакций (2.2) – (2.7)

Реакция		$\Delta G_{750°C}$, кДж/моль	$\Delta G_{800°C}$, кДж/моль	$\Delta G_{850°C}$, кДж/моль
$B_4C=4B+C$	(2.2)	64.431	64.897	65.372
B_4C+4O_2(г)$=2B_2O3+CO2$(г)	(2.3)	-2804.023	-2800.997	-2798.09
B_4C+3O_2(г)$=2B_2O_3+C$	(2.4)	-2409.376	-2406.246	-2403.235
$B4C+6Cl_2$(г)$=4BCl_3$(г)$+C$	(2.5)	-1548.904	-1548.721	-1548.572
$2Al+3CO$(г)$=Al_2O_3+3C$	(2.6)	-1357.027	-1355.644	-1354.206
$4Al+3CO_2$(г)$=2Al_2O_3+3C$	(2.7)	-2202.918	-2201.643	-2200.311

Порошкообразный мелкодисперсный карбид бора (размер зерна около 100 мкм), который использовался в исследованиях, адсорбирует на своей поверхности кислород воздуха. Как показывают расчеты энергии Гиббса, окисление карбида бора адсорбированным кислородом, протекающее по реакции (2.3) (Таблица 2.1) с образованием оксида бора и диоксида углерода, термодинамически более выгодно во всем температурном интервале, чем реакция (2.4), согласно которой окисление карбида бора проходит с образованием углерода. Была рассчитана и энергия Гиббса реакции окисления карбида бора газообразным хлором (реакция 2.5). Как показывают расчеты, такая реакция менее термодинамически вероятна, чем окисление газообразным кислородом при тех же температурах.

Были проведены «холостые» эксперименты длительностью до 5 ч по выдержке порошка карбида бора в расплавленном хлоридном электролите под атмосферой аргона, однако, при этом не было отмечено образование углерода либо выделение газообразных продуктов в объеме солевого электролита [62].

Содержание ионов бора в застывшем хлоридном плаве после 5-часовой выдержки порошка карбида бора контролировали при помощи химико-аналитического метода. Для определения содержания бора навеску соли растворяли при нагревании с обратным холодильником, после чего анализировали на оптическом эмиссионном спектрометре iCAP 6300 Duo (США). По данным химического анализа при 590°C из 0.2 масс.% B_4C, внесенного в расплав в виде навески, за 5 час в расплав переходит лишь $6.4\cdot10^{-4}$ масс.% B^{3+}, а при 630°C $7.6\cdot10^{-4}$ масс.% B^{3+}, причем растворимость карбида бора в хлоридном

расплаве определялась только массой навески, т.е. была тем выше, чем большее количество кислорода, адсорбированного на поверхности порошинок карбида бора было внесено в реакционную систему [62].

Окисление карбида бора кислородом воздуха незначительно при температурах 500-700 ℃, однако, после достижения температуры 700℃ окисление карбида бора по реакциям (2.3) и (2.4) происходит более эффективно. Экспериментально было показано [63], что окисление карбида бора кислородом воздуха происходит частично и величина энтальпии процесса окисления частиц B_4C, определенные по ДСК кривым, равны примерно −236.12 кДж/моль, −108.72 кДж/моль и −45.79 кДж/моль для частиц со средним размером 10, 32 и 93 мкм при 800℃, соответственно, то есть окисление существенно зависит от размера частиц порошка карбида бора. Температура начала окисления карбида бора кислородом была одинаковой для частиц карбида бора разных размеров, однако, при увеличении размера частиц окисление заканчивалось при более высоких температурах. Поскольку в нашем исследовании использовали порошок карбида бора с размерностью до 100 мкм, можно считать, что величина энтальпии окисления соответствует энтальпии для частиц размером 93 мкм.

Так как процесс взаимодействия карбида бора с расплавленным алюминием протекает в среде расплавленных солей с ограниченной растворимостью кислорода, то мы не наблюдали выделения газообразных оксидов углерода CO и CO_2 при температурах ниже 900 ℃. Однако, если монооксид или диоксид углерода все-таки образуются в этом процессе, то, как видно из изменения энергий Гиббса уравнений (2.6) и (2.7), алюминий восстанавливает оксиды углерода до углерода, окисляясь при этом до оксида алюминия. Таким образом, можно утверждать, что на поверхности расплавленного алюминия при окислении кислородом частиц карбида бора образовались атомы углерода по одной из вышеприведенных реакций.

Как известно, любой металлургический процесс сопровождается переносом вещества и тепла. Скорости переноса определяют три родственных явления: теплопроводность, вязкость и диффузия.

При диффузии частицы растворенного вещества переходят из области с большей концентрацией в область с меньшей (или нулевой) концентрацией. Большое влияние на величину коэффициента диффузии оказывает температура.

В расплавленных чистых металлах коэффициент диффузии возрастает в 1.5 – 2.5 раза при нагреве на 100 градусов. Больше всего влияет на диффузию размер атома растворяющегося элемента. Так, величина коэффициента диффузии кислорода и

углерода при растворении в металлическом расплаве, в том числе, алюминиевом, составляет (1 – 5) $\cdot 10^{-4}$ см^2/с [64]. Кроме диффузионного, массопереносу в жидких металлах способствует конвективное перемещение слоев в процессе плавки, скорость движения отдельных слоев расплава может достигать 1 м/с.

Известно, что растворимость углерода в решётке алюминия составляет 0.03 ат. % при 900°С по данным Шранка [59]. Диаграммы состояния систем Al – C и Al – B приведены на рисунке 2.2 а и б.

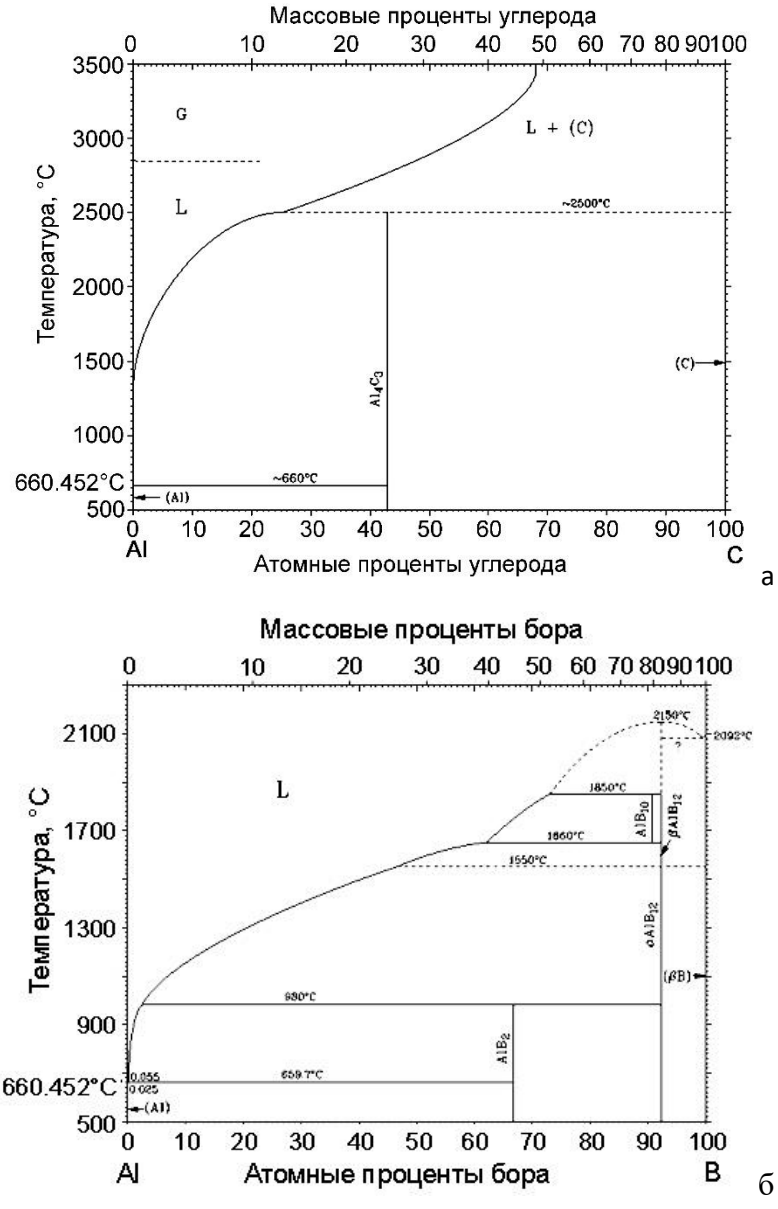


Рисунок 2.2 – Диаграммы состояния систем Al – C (а) и Al – B (б) [65]

Как видно из диаграмм состояния алюминия и углерода, алюминия и бора, растворимость углерода и бора в алюминии ничтожно мала в исследуемом нами температурном интервале [65]. Побочный продукт – карбид алюминия – образуется при температуре выше 1400°С и содержаниях углерода выше 44 ат.%. Следовательно, можно

рассчитывать, что при невысоких температурах синтеза и содержаниях углерода в композите карбид алюминия в алюминиевой матрице образовываться не будет.

Образцы алюминий-графенового композита были растворены в 20% растворе соляной кислоты и проанализированы при помощи оптического эмиссионного спектроскопа iCAP6300Duo (США). Предел аналитического определения бора для этого прибора составляет 10^{-6} масс. %, однако, ни в одной из проб бор определен не был. Следовательно, он не внедряется в алюминий-графеновый композит во время синтеза.

Образуемые по реакции (2.1) побочные продукты реакции – оксиды алюминия и бора, растворяются фторидами калия или алюминия, которые содержатся в составе расплава. Взаимодействие оксида бора B_2O_3 с расплавом $KF – AlF_3$ протекает с образованием KBF_4 и $K_2Al_2OF_6$ [66]. Оксид алюминия Al_2O_3 также растворяется во фторидном расплаве с образованием комплексных оксифторидов $Al_2OF_8^{4-}$, $Al_2OF_6^{2-}$, $Al_2OF_4^{2-}$ [67]. Скорость растворения оксида алюминия Al_2O_3 в $KF – AlF_3$ составляет от 2.4×10^{-3} до 5.45×10^{-5} моль/с в зависимости от содержания оксида в расплаве, как показано в [68].

В случае, когда в процессе синтеза углерода и диффузии его вглубь металлического расплава, концентрация углерода превышает заявленную растворимость, атомы углерода при медленном застывании [53] образуют сначала углеродные кластеры, а затем и пленки графена значительной площади [57, 58]. Определенные методом молекулярной динамики коэффициенты самодиффузии для атомов алюминия в 1.76 раз выше по сравнению с коэффициентами самодиффузии для атомов углерода ($D_{Al} = 10.32 \times 10^{-10}$ м^2/с, $D_C = 5.84 \times 10^{-10}$ м^2/с) [58], что указывает на большую подвижность атомов металла по сравнению с углеродом.

Рассчитанное значение коэффициента диффузии атомов углерода хорошо совпадает с экспериментально полученным значением из литературных данных [64].

Исследователями предпринимались попытки получить композиционные материалы при смешении расплавленного алюминия и карбида бора [69]. Химическое взаимодействие карбида бора B_4C с металлическим алюминием изучалось при температурах от 627 до 1000 °C. Порошковые смеси $Al – B_4C$ подвергались холодному прессованию, нагреванию в течение 1÷450 ч в запаянной ампуле под давлением 10^5 Па очищенного аргона. До 868.4 °C продуктами реакции являются Al_3BC и AlB_2, при температурах выше 868.4 °C образуются Al_3BC и $Al_3B_{48}C_2$ ($\beta – AlB_{12}$). Взаимодействие протекает по механизму, включающему последовательно инкубационный период, насыщение алюминия бором и углеродом, зарождение и рост путем растворения–

осаждения Al_3BC и борида с низким содержанием углерода и, наконец, пассивацию поверхности частиц B_4C карбоборидом алюминия Al_3BC (Рисунок 2.3).

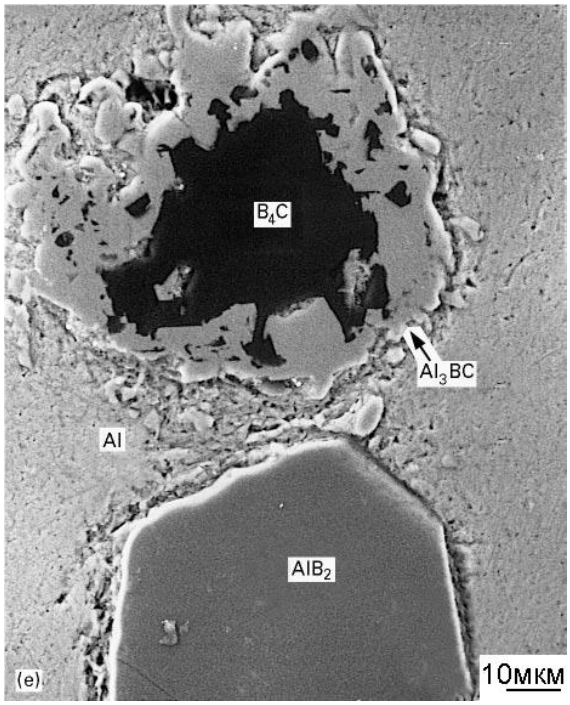


Рисунок 2.3 – Электронная микрофотография цилиндра из смеси Al: B: C=95:4:1 at %, выдержанной при 727 ℃ в течение 160 ч [69]

Как можно видеть, даже в ходе длительных изотермических выдержек смеси алюминия с карбидом бора при температурах выше температуры плавления алюминия в инертной атмосфере без солевого флюса в алюминиевой матрице не образовывался свободный углерод ни в форме кристаллов графита, ни в форме пленок графена.

Как следует из диаграммы на рисунке 2.4, при содержаниях бора и углерода в алюминии ниже 5 ат. % не могут образовываться дополнительные фазы в виде борида или карбида алюминия, как это наблюдалось в [69].

Ранее Елшиной Л.А. было проведено исследование коррозионно-электрохимического поведения алюминия в хлоридном расплаве, содержащем до 2 масс. % карбида бора, в температурном интервале 540 – 650 ℃ [70]. При анодной поляризации твердого алюминиевого электрода на его поверхности при температуре 630 – 650 ℃ выделялся чистый углерод в виде тонкой серой пленки, которая впоследствии была идентифицирована как графен методом СКР (Рамановской) спектроскопии. В данной работе исследование проводится при температурах выше температуры плавления алюминия. Следовательно, выделение бора на поверхности или в объеме алюминия крайне маловероятно и не наблюдается экспериментально.

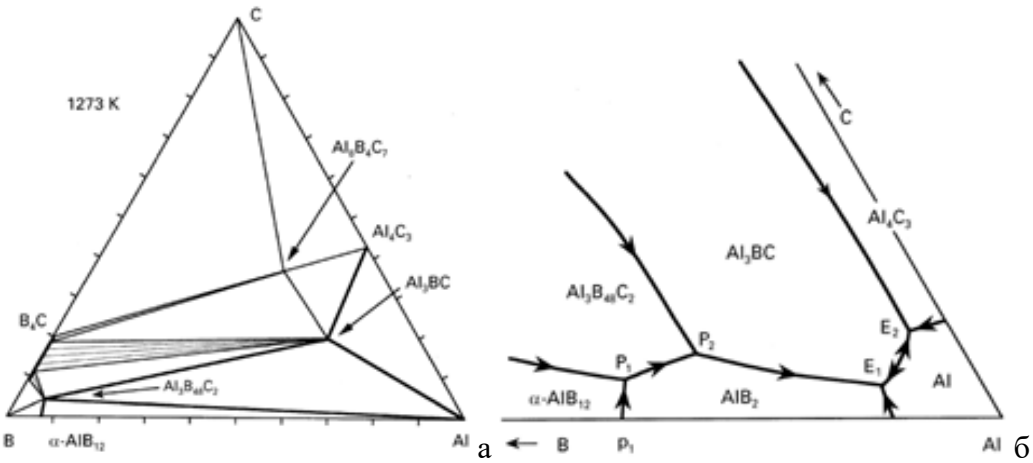


Рисунок 2.4 – Тройная диаграмма Al– B– C при 1000 °C (а) и угол, богатый алюминием (б) [69]

Как видно из [69], в системе, состоящей из тех же компонентов, а именно, алюминия и карбида бора без солевого расплава между ними ни в объеме, ни на поверхности алюминия не происходит синтеза графена даже при значительно более высоких температурах и выдержке 450 часов. Также графен не образуется при длительных выдержках карбида бора в расплаве солей без наличия металла, в данном случае, алюминия. То есть очевидно, что для синтеза графена в среде солевых расплавов необходимо наличие трехфазной границы металл/расплавленная соль/углеродный прекурсор, что было нами показано в патенте РФ Елшиной Л.А. № 2500615 "Электрохимический способ получения графена» [71], где в качестве металла–катализатора выступали твердые металлические подложки – титан и цирконий. Однако, процесс окисления карбида бора до графена проходил только при анодной поляризации металлов, при этом графен выделялся на поверхности металлического анода, часть графена из-за плохой адгезии с твердыми металлами оказывалась в солевом плаве после эксперимента. В случае использования жидкого металла – алюминия выше температуры плавления этот процесс проходит без дополнительной активации электрическим током на поверхности жидкой металлической капли. Основное количество выделенного углерода диффундирует в расплавленный металл, а часть остается в солевом расплаве, также, как и в случае использования твердых металлических анодов – катализаторов.

Кроме того, на синтез пленок графена в алюминии влияет газовая фаза над зоной синтеза. Так, замена воздуха на высокочистый аргон над солевым расплавом при взаимодействии карбида бора с расплавленным алюминием в наших экспериментах приводит к тому, что углерода формируется ничтожно малое количество, образование которого, вероятно, происходит вследствие наличия некоторого количества

адсорбированного кислорода на поверхности порошкообразных карбида бора. Очевидно, что кислород расходуется при синтезе графена в алюминиевой матрице.

Коэффициенты диффузии углерода в расплавленных галогенидах сопоставимы по величине с коэффициентами диффузии углерода в расплавленном алюминии [53, 58], что позволяет проводить реакции химического взаимодействия углеродсодержащих добавок с расплавленным алюминием при сравнительно низких температурах (700–850 °C) с высоким выходом алюминиевых композитов, содержащих графен.

2.3 Протокол исследования алюминий-графеновых композиционных материалов

Алюминий-графеновые композиционные материалы были исследованы по стандартному протоколу.

1. Рентгенофазовый анализ (РФА) для определения фазового состава,
2. Метод инфракрасной (ИК) спектрофотометрии для определения содержания углерода в композите,
3. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с микрорентгеноспектральным анализом (энергодисперсионные спектры) для исследования микроструктуры, фазового состава и анализа элементного состава композитов,
4. Просвечивающая электронная микроскопия со снятием рентгеновских дифракционных спектров (ДОРЭ – дифракция обратно рассеянных электронов) для исследования микроструктуры, фазового состава и анализа элементного состава композитов,
5. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для определения толщины оксидной пленки на АГМК, а также аллотропной модификации углерода,
6. Спектроскопия комбинационного рассеяния света графеновых включений (КРС) для определения аллотропной модификации углеродных включений,
7. Синхронный термический анализ (СТА) для определения термического поведения АГМК,
8. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) для определения толщины и линейных размеров графеновых включений,
9. Определение теплофизических свойств алюминий-графеновых композитов: теплопроводности, температуропроводности, удельной теплоемкости методом двойной лазерной вспышки,

10. Аттестация механических и прочностных характеристик,
11. Определение электропроводности алюминий-графеновых композиционных материалов,
12. Исследование коррозионной стойкости алюминий-графеновых композитов,
13. Определение упругопластических свойств алюминий-графенового композита,
14. Концентрацию ионов алюминия после коррозионных тестов в 3% растворе хлорида натрия и ионов бора после высокотемпературной выдержки карбида бора в расплаве солей определяли при помощи атомно-абсорбционного метода химического анализа.

На первом этапе синтезированные алюминий-графеновые композиты распиливали на равные части, половину заливали в токопроводящую смолу и полировали на полировальном станке фирмы “Struers” (Австрия). Для исследования равномерности и оценки плотности синтезированных композитов распределения углерода по толщине образцов сделали послойные разрезы литых образцов АГМК толщиной 2 мм. Основным абразивным материалом выступал SiC и содержащие его суспензии, зернистость полировальной бумаги составляла Р1000 – Р2000, обработка поверхности металла включала не менее 6 стадий полировки. Макроструктура алюминия и композитов исследована на поперечных шлифах, травленных в растворе 10% HF, 10г $FeCl_3$+25мл HCl+100мл H_2O.

Для удаления загрязнений поверхность шлифов обрабатывали органическими растворителями на мягких тканях. Полученные шлифы исследовали методами СЭМ, ЭДС, ДОРЭ на микроэлектронном аналитическом оборудовании систем, Quanta – 200, Neophot 32, JEOL 5900LV, TESCAN MIRA 3 LMU, Zeiss Sigma VP с ускоряющим напряжением на эмиссионном катоде (УНЭК) в диапазоне 10–20 кВ. Энергодисперсионная спектрометрия (ЭДС) рентгеновского рассеяния пучков вторичных электронов, проводимая на приставке «Oxford Instruments INCA Energy 350/X– max 80» обладает разрешением двух типов: (In– Beam SE) – 1 нм при 30 кВ и 2 нм при 3 кВ и разрешением (SE типа ET) – 1.2 нм при 30 кВ и 2.5 нм при 3 кВ; УНЭК: 0.2 – 30 кВ; возможное увеличение прибора – до 300 000. Метод дифракции обратно-рассеянных электронов (ДОРЭ или EBSD) был реализован с использованием аналитической приставки «HKL NORDLYSS console» в пакете ПО «Channel 5» [72].

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили в режимах вторичного (SE) и обратного (BSE) рассеяния электронов эмиссионного пучка; метод ЭДС позволял оценивать химический состав анализируемой

поверхности; метод ДОРЭ позволял дополнительно оценить фазовый состав локальных включений размерностью до ~10 – 30 нм [72]. Поверхность шлифа алюминий-графенового композита для определения реальных размеров (длины и высоты) графеновых пленок на поверхности была исследована с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47p (NT – MDT, Россия).

Комплексное применение указанных методов позволяет проводить корректный анализ морфологии и химического состава алюминиевой матрицы и углеродных включений.

Поверхность синтезированных алюминий-графеновых композитов была оценена как до, так и после коррозионных тестов.

2.4 Методики аттестации синтезированного алюминий-графенового композита

2.4.1 Рентгеновский фазовый анализ

Был проведён рентгеновский фазовый анализ (РФА) шлифов и пластин, вырезанных из поверхности и из объёма АГМК, методом угловой рентгеновской дифракции на установках RIGAKU DMAX 2200PC (Япония) и BRUKER (США). Кроме того, были проведены уточняющие исследования на установке «Empyrean» (стандарт «PANalytical») [73]. Исследования проводили при комнатной температуре, излучателями служили Cu катоды, приборы были откалиброваны на эталон по линии меди Cu – K_{α} ($K_{\alpha ср}$ = 0.15418 нм) в интервале углов 10–90 ° с шагом съёмки 0.01 ° и временем экспозиции 0.8 секунды. Анализ полученных дифрактограмм проводился с помощью программы SmartLab Studio II. Рассчитанные межплоскостные расстояния сопоставляли с данными, приведенными в международных рентгенометрических таблицах JCPDS – ICDD (PDF – 2 – 2021).

2.4.2 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) была применена для исследования поверхности алюминий-графеновых композитов при помощи РФЭ спектрометра K Alpha XPSSysПЭМ, ThermoFisherScientific. Этот метод основан на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием характеристического рентгеновского излучения [74], и является эффективным методом для изучения электронной структуры заполненных состояний на поверхности и приповерхностной области различных материалов, в том числе углеродных. Обзорный спектр, измеренный методом РФЭС, позволяет получить

информацию об элементном составе материала [75]. Определив площади под пиками, сформированными фотоэлектронами, эмитированными различными атомами образца, можно оценить относительные концентрации компонентов мишени в приповерхностном слое толщиной порядка нескольких нанометров.

Спектрометр РФЭС К – Alpha обладает разрешением до 30 мкм. Размер пятна рентгеновского излучения составляет 30 – 400 мкм, диапазон измеряемых энергий фотоэлектронов 5 – 1500 эВ (разрешение по энергии 3 мэВ). Разложение контура полученных сложных спектров на составляющие компоненты было проведено с помощью программного обеспечения PeakFit. Анализ полос разложения проводили, главным образом, основываясь на электронной базе данных XPSsimplyfied.

Получаемая информация из РФЭС позволяет определить следующие параметры: элементный состав композита; относительные концентрации элементов, вплоть до относительных величин ~10^{-4} – 10^{-3}; химическое состояние элементов, форму линий; соотношение состояний углеродных атомов в sp^2 /sp^3 модификациях, т.е. графитоподобное/алмазоподобное, а также количество алюминия, который находится в окисленном и неокисленном состоянии. Для каждого образца снимали не менее 10 спектров, диаметр пятна составил 400 мкм.

2.4.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Для оценки молекулярной и кристаллической структуры синтезированных углеродных материалов было проведено исследование поверхности образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР) или Рамановской спектроскопии на установке «Renishaw U1000» (Великобритания), применяемой для спектрального анализа микроскопических включений множества классов углеродных, в том числе, графеновых материалов [76]. Для эмиссии частиц применяли ионный эмиттер «model 1160 spectra Physics», испускающий зелёное монохроматическое лазерное излучение в атмосфере Ar через линейный поляризатор.

Длина волны излучения составляла 514.5 нм, а мощность – 20 мВт. Мощность лазера ограничивали для предотвращения поверхностных реакций с атмосферой и выгорания частиц вследствие нарушения контакта с матрицей. Установка оборудована микроскопом «Leica DML» с конфокальной линзой и объективами с режекторными фильтрами (×50 и ×100). Разрешение спектральных картин КРС составляет 2 $см^{-1}$; точность подсчёта волнового числа для Рамановского сдвига ± 1 $см^{-1}$; фокальное пятно схождения луча имело диаметр 1 мкм.; глубина зондирования также составила ~ 1 мкм.;

время получения одного спектра на углеродную пленку без обработки составило 20 – 30 с [77].

Исследовали не менее 10 образцов каждого состава алюминий-графеновых композитов с поверхности и объема материала шлифов либо пластин, для каждого образца было снято не менее 10 спектров [77]. В диссертационной работе приведены усредненные спектры. Исследование спектров колебательной системы решёток углеродных наноматериалов по методу Рамана проводили при помощи пакета программного обеспечения (ПО) Wire 3.0. Разложение колебательных полос реальной системы на Гаусс-кривые и дальнейшая обработка форм аппроксимаций полученных пиков проводили по методу Лоренца при применении ПО Fityk 0.9.8.

2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Были проведены исследования наноструктуры углеродных частиц и пленок, содержащихся в алюминиевой матрице, на микрокристаллическом и атомарном уровне методом просвечивающей электронной микроскопии с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) «Tecnai $G^2$30 Twin» с УНЭК 300 кВ.

Просвечивающая электронная микроскопия позволят получать изображение, разрешение которого составляет около 1–2 Å. Электроны высокой энергии (80 кэВ – 200 кэВ) передаются через электронно-прозрачные образцы (толщиной около 100 нм).

ПЭМ имеет лучшее пространственное разрешение, чем СЭМ, но требует более сложной подготовки образца. Аттестуемые металломатричные фольги изготавливали при помощи метода струйной полировки на установке «Tenupol – 5» на анодном напряжении 15 – 20В при температуре –25 °С. Раствором травления служила смесь на основе 80% метанола, содержащая 20% азотной кислоты.

2.4.5 Химический анализ вещества

Количественный химический анализ содержания углерода в композите был проведён методом инфракрасной (ИК) спектрометрии. Для оценки содержания углерода в алюминий-графеновом композите проводили отбор проб поверхности и объёма образцов. Пробы в виде металлического порошка сжигали в токе кислорода и анализировали с помощью ИК спектрометра CS – 230 (LECO, США). Концентрации алюминия после длительных коррозионных тестов в 3% растворе NaCl, а также концентрацию бора после растворения алюминий-графенового композита в 20% HCl определяли при помощи оптического эмиссионного спектроскопа iCAP6300Duo (США) методом спектрометрии индукционно связанной плазмы.

2.4.6 Атомно-силовая микроскопия

Поверхность шлифа алюминий-графенового композита исследована с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47p (NT – MDT, Россия).

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – сканирующий зондовый микроскоп высокого разрешения, способный определять рельеф поверхности с разрешением от нанометра и выше. Физической основой работы АСМ является взаимодействие острия зонда и поверхности. Метод измерения топографии поверхности при помощи АСМ – полуконтактный. Полуконтактный метод измерения универсален по сравнению с другими методами АСМ, так как позволяет на большинстве исследуемых образцов получать разрешение 1 – 5 нм [72]. Для измерения использовали кантилевер с резонансной частотой 420÷630 кГц, силовая константа 48 Н/м, частота сканирования 504,67 кГц. Сканирования проводили в режимах *Height, Phase* и *Cropping.*

2.4.7 Коррозионные испытания

Для проведения коррозионных испытаний из объема металлического композита с разным содержанием графена и графита, а также исходного алюминия вырезали по три образца, которые затем полировали на шлифовальных бумагах. Затем поверхности образцов обезжиривали этиловым спиртом и высушивали. Отношение объема электролита к площади образцов было постоянным и составляло 150 мл $см^{-2}$.

Образцы алюминия, алюминий-графенового и алюминий-графитового композитов свободно подвешивали на полимерной нити в открытом стакане в 3% водном растворе NaCl. Взвешивания проводили 1 раз в неделю: образцы отмывали дистиллированной водой от соли и продуктов коррозии, которые имели плохую адгезию к металлической основе, высушивали, взвешивали, обезжиривали и снова помещали в раствор. В стаканы доливали раствор хлорида натрия, т. к. часть раствора испарялась из открытых стаканов.

Скорость коррозии алюминиевых композитов определяли по формуле:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \text{ (г/см}^2\text{·ч)} \qquad (2.8),$$

где $\Delta m = m_1 - m_2$, разность между начальной и конечной массой, г; S– площадь образцов, $см^2$; τ– продолжительность выдержки, ч.

Поверхность алюминия, алюминий-графенового и алюминий-графитового композитов, а также продукты их коррозии в 3% растворе NaCl исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL 5900LV и TESCAN MIRA

3, Рамановской спектроскопии на Рамановском спектрометре-микроскопе “Renishaw – 1000”, а также анализировали на рентгенофазовой установке “RIGAKU” DNAX 2200PC.

2.5 Методики исследования свойств синтезированного алюминий-графенового композита

2.5.1 Теплофизические характеристики

Было проведено комплексное исследование теплофизических свойств синтезированных образцов алюминий-графеновых композитов. Синхронный термический анализ был проведён на установке «STA 449C Jupiter® thermal analyzer», производства фирмы «NETZSCH» (Германия) в атмосфере аргона, позволяющей обеспечивать одновременное измерение экспериментальных кривых нагрева–охлаждения по методу термической гравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Скорость нагрева измерительной камеры составляла 10 К/мин. Температуропроводность, удельную теплоемкость и теплопроводность исходного алюминия и алюминий-графенового композита измеряли методом двойной лазерной вспышки на «NETZSCH LFA 467 HyperFlash» в соответствии с международными стандартами ASTM E – 1461, DIM EN 821 и DIN 30905.

2.5.2 Удельное электросопротивление

Для измерения удельного электросопротивления были методом горячей деформации вытянуты тонкие проволоки из алюминий-графеновых композитов различного диаметра – от 0.2 до 0.6 мм. Измерения проводили на нескольких проволоках различного диаметра и длины. Значения электросопротивления определяли по общепринятой 4-контактной методике на постоянном токе при комнатной температуре на приборе Solartron 7081 (Великобритания).

2.5.3 Механические характеристики поверхности

Твердость НВ измеряли методом Бринелля по ГОСТ 9012–59, микротвёрдость HV измеряли на приборе «ПМТ – 3» на нагрузке 0.2 Н методом Виккерса, при этом погрешность не превышала 10%. Твёрдость и микротвёрдость по Виккерсу HV и модули эластичности/упругости поверхности по кривым нагружения/релаксации (метод Оливера-Фарра) определены методом микроиндентирования на установке «WINHCU Fischerscope HM 2000 XYm», разработанной под тест Мартенса по стандартам ISO 14577 [78]. Для исследований, связанных с определением предельных деформационных характеристик пластичности был так же определён коэффициент трения поверхности методом осадки двух образцов, приведенном в работе [78, 79].

2.5.4 Макромеханические свойства при комнатной температуре

Исследование макромеханических свойств характеристик прочности и пластичности при стандартных испытаниях на одноосное растяжение синтезированных алюминий-графеновых композитов проводили на серво-гидравлическом испытательном стенде INSTRON 8801 при комнатной температуре [79, 80] в соответствии с ГОСТ 1497.

2.5.5 Упругопластические свойства при 300ºС

Длительные исследования деформационного поведения композитов и исходного алюминия в режиме облегчённого движения дислокационных течений проводили в нагревательной камере INSTRON 8801 в стационарных условиях при 300 ºС. Температура 300 ºС выбрана как наиболее удобная для последующих термообработок. Эти исследования позволили оценить оптимальные диапазоны и виды деформационных нагрузок для дальнейшей модификации зерна матрицы алюминий-графенового композита. Для полного описания механического поведения металлических композиционных систем использован комплекс испытаний материалов, описанный в работе [78], а именно:

- испытания на растяжение гладких цилиндрических образцов и образцов с кольцевой выточкой на боковой поверхности;
- испытания на растяжение и сжатие образцов типа «колокольчик»;
- испытания на сжатие образцов в виде толстостенного стаканчика с утонением донышка.

2.5.6 Механическое поведение алюминий-графенового композита и структурная стабильность графеновых пленок в условиях сверхпластической деформации

Проведено исследование структурной стабильности графеновых пленок и АГКМ в целом при сообщении сверхпластических деформаций матрице алюминий-графенового композита, а также оценены некоторые упругопластические свойства синтезированного материала в сверхдеформированном состоянии.

Для оценки структурной стабильности компонентов в образцах алюминия и алюминий-графенового композита с 0.08 – 0.12 масс.% графена были приложены две скорости динамического деформационного сжатия матрицы ἑ. Первый режим, при ἑ = (1.8 – 4.7) · 10^3 $с^{–1}$ (скорость ударника 6.57 – 19.23 м/с), был исследован на цилиндрических образцах 8 × 4 мм по методу динамического канально-углового прессования (ДКУП), являющимся эффективной модификацией метода

равноканального углового прессования (РКУП) Гопкинсона-Кольского для снижения количества проходов к супермикрокристаллическому (СМК) состоянию [81]. Второй режим, при $\dot{\varepsilon} = (1.6 – 2.4) \cdot 10^5$ $с^{-1}$ (скорость ударной части 630 ± 30 м/с) реализован методом взрывного разгона пластины. В обоих случаях напряженно-деформированное состояние (НДС) образцов реализуют в режиме сжатия материала. Ударной поверхностью служили стальные диски диаметром 1.0 мм, образцами служили алюмоматричные пластины толщиной 0.2 мм. Схемы экспериментальных установок и стандарты исследований в данной области НДС представлены в [82]. Волновые профили ударного импульса регистрировали с помощью лазерного измерителя скорости VISAR с высоким пространственно-временным разрешением.

Образцы для динамического сжатия вытачивали из слитков алюмоматричных композитов на основе алюминия АД0, упрочнённого 0.10 – 0.12 масс. % графена. Образцы для динамического канально-углового прессования (ДКУП) в форме прутка диаметром 14 мм и высотой 100 мм отливали в стальной кокиль. На рисунке 2.5 представлена схема установки ДКУП [83, 84]. С помощью специальной пушки образцы разгоняли до скоростей V = 215 – 300 м/с и направляли в матрицу, содержащую два канала разного диаметра, пересекающиеся под углом 90°. Прессование образцов выполняли с использованием поршневой схемы. Число циклов прессования N= 2 или 4. Для того, чтобы задействовать несколько плоскостей сдвига при многократном прессовании реализовывали схему маршрута, при которой между проходами образец поворачивается вокруг своей продольной оси по часовой стрелке на угол 90° со скоростью деформации материала $\dot{\varepsilon} = 10^4$ $с^{-1}$.

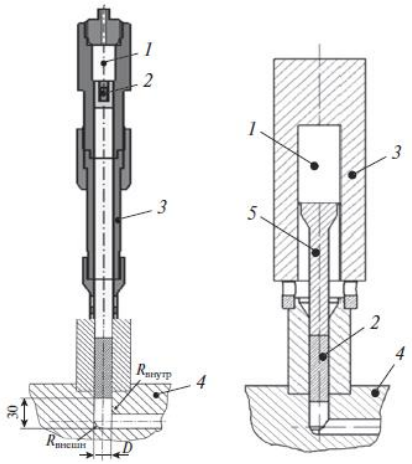


Рисунок 2.5 – Принципиальная схема установки ДКУП, исполнение: а – инерционное и б – поршневое; 1 – пороховой заряд, 2 – образец, 3 – ствол, 4 – матрица, 5 – поршень

Количество проходов бойка или разгонной пластины варьировали, поскольку при обработке металлических материалов ДКУП происходит «ковка» в режиме СПД с двумя основными испытательными скоростями деформационных течений: $\dot{\varepsilon} = 1.8 – 4.7 \times 10^3\ с^{-1}$ и $\dot{\varepsilon} = 1.6 – 2.4 \times 10^5\ с^{-1}$, что может приводить к различным изменениям структуры и размера зерна материала.

Выводы к главе 2.

Представлена приниципиальная схема синтеза алюминий-графенового композиционного материала при “one pot” in situ химическом взаимодействии расплавленного алюминия с порошком карбида бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов и алюминия с атмосферой воздуха над расплавом.

Порошкообразный карбид бора может частично окисляться кислородом воздуха с образованием углерода, моно- и диоксида углерода, которые затем могут восстанавливаться на поверхности алюминия под слоем галогенидов щелочных металлов. Этот процесс требует дальнейшего изучения.

Показано, что взаимодействие протекает на поверхности расплавленной алюминиевой капли с выделением атомарного углерода и дальнейшей диффузии атомов углерода в объем расплавленного алюминия. При превышении предела растворимости углерода в алюминии образуются углеродные кластеры, которые при дальнейшем медленном застывании соединяются в графеновые пленки.

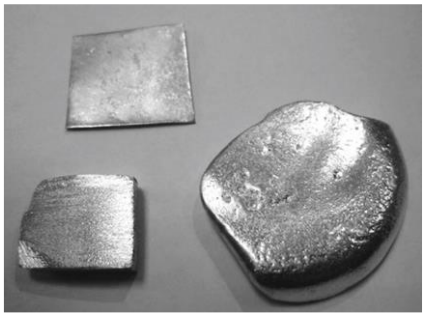
Фториды калия или алюминия, входящие в состав солевой смеси, позволяют полностью удалять оксиды бора и алюминия, образующиеся в результате реакции (2.1), что позволяет избегать загрязнения ими целевого алюминий-графенового композита.

Проведенные исследования с исключением одного из исходных веществ, участвующих в реакции, а именно, кислорода над солевым расплавом, а также удаление жидкого алюминия из зоны реакции не приводит к образованию графена, следовательно, процесс образования графена протекает по предложенной схеме реакции (2.1). Основное количество образованного углерода диффундирует в расплавленный металл, а часть остается в солевом расплаве в виде графеновых пленок.

Глава 3 Аттестация синтезированного алюминий-графенового композита в литом и деформированном состоянии

3.1 Исследование структуры литых композитов методами оптической и сканирующей электронной микроскопии

Синтезированные по методике, описанной в п.2.1, алюминий-графеновые металлические материалы беспористы, имеют характерный металлический блеск, прекрасно механически обрабатываются и подвергаются пластической деформации. На оптических фотографиях 3.1 представлены алюминий-графеновый композит в литом состоянии, холоднокатанная фольга толщиной менее 100 мкм и проволока диаметром до 0.2 мм, вытянутая из алюминий-графенового композита методом горячей пластической деформации**.**


а


б

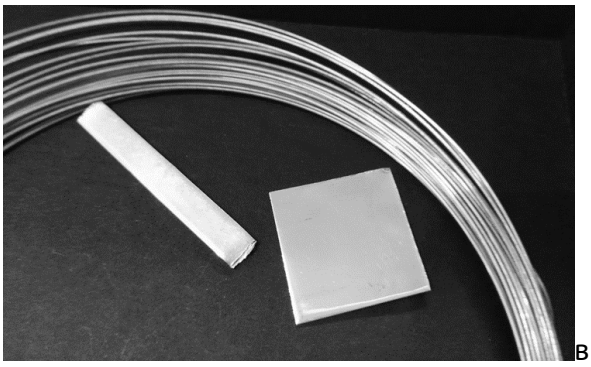

в

Рисунок 3.1 – Оптическое изображение алюминий-графенового композита в литом состоянии (а, б) и подвергшихся горячей и холодной пластической деформации (в): слева – фольга, h ~ 100 мкм, справа – проволоки, d ~ 60 мкм

Сравнительные результаты исследований макроструктуры поперечных сечений слитков алюминия АД0 и композита алюминий-графен, содержащего 0.1 масс.% графена, представлены на рисунке 3.2 а, б. Согласно этим данным, допирование алюминия графеном меняет характер кристаллизации матрицы алюминий-графенового композита.

В макроструктуре слитка исходного АД0 формируется две зоны: зона столбчатых кристаллов, растущих в направлении теплоотвода от стенок изложницы, и центральная

зона мелких равноосных кристаллов (Рисунок 3.2 а). Наличие двух структурных зон направленной и объемной кристаллизации свидетельствует о неравномерном температурном градиенте по сечению отливки. Средний поперечный размер столбчатых зерен равен 2 мм, а равноосных зерен центральной зоны 1.3 мм. Границы зерен экранированы пластинчатой эвтектикой (Al+$AlFe_xSi_y$).

В отличие от зональной структуры, присущей литому алюминию (Рисунок 3.2а), слитокалюминий-графенового композита имеет равномерную структуру, сформированную полиэдрическими зёрнами Al – твёрдого раствора (Рисунок 3.2б).

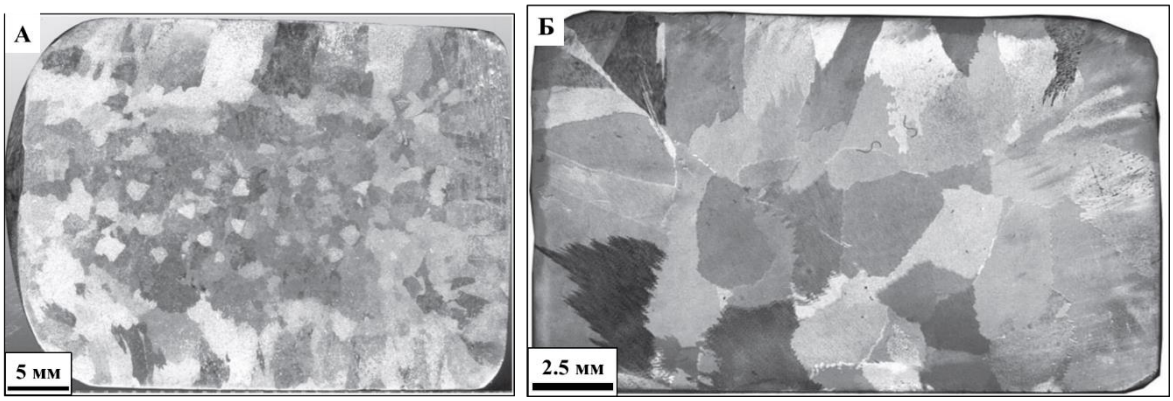


Рисунок 3.2 – Оптическая фотография структуры поперечных сечений слитков: алюминия АД0 (а) и композита Al – 0.1 масс.%. графена (б), отлитых в чугунную горизонтальную изложницу (×40)

Количественная оценка размера зерна показала, что он практически одинаков и равен 2.0 – 2.5 мм, т. е. графен не является инокулятором и не измельчает литую структуру алюминия. Равномерность и однотипность структуры композита могут быть обусловлены его более высокой теплопроводностью за счёт добавки графена, которая будет экспериментально определена в главе 4. В связи с этим при кристаллизации композита температура расплава быстро выравнивается по сечению отливки и создаются одинаковые температурно-скоростные условия зарождения и роста твёрдой фазы, что способствует формированию равномерной макроструктуры.

Анализ литой структуры матрицы алюминий-графенового композита показал уникальную композицию без пористой плотной компоновки зёрен алюминия с высокой степенью однородности распределения межзёренных границ (Рисунок 3.2б) [81]. Не было зафиксировано каких-либо нарушений макроструктуры объема алюминий-графеновых композитов, таких как расслоения, дендриты, поры, трещины и дефекты.

Очевидно, что в слитках АД0 формируется смешанная структура, состоящая из нескольких зон, отличающихся формой и размером зерен, а в слитках алюминий-графенового композита структура однотипная и более равномерная.

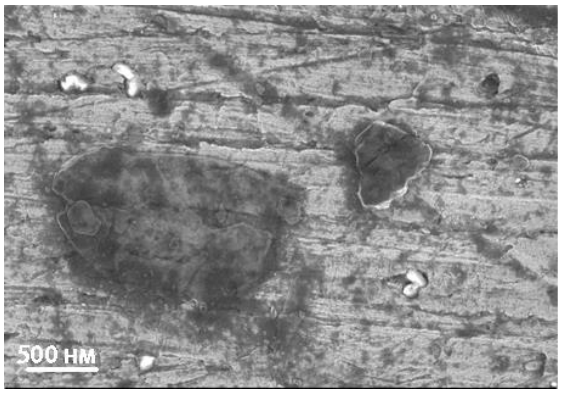
Поверхность шлифов, вырезанных из различных сечений литого алюминий-графенового композита, и холодно катанной фольги была исследована методом сканирующей электронной спектроскопии.

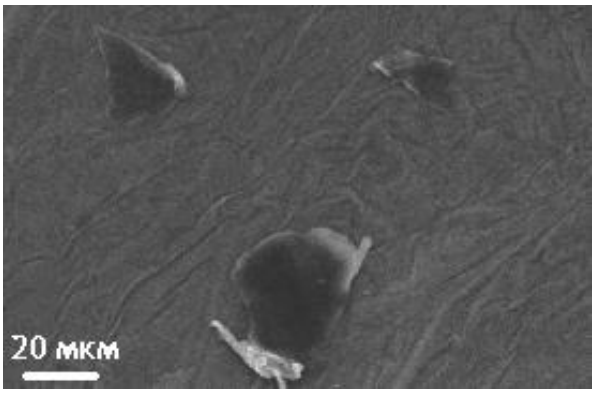
Содержание углерода в АГКМ методом ИК спектрометрии позволило определить очень широкий диапазон – с 0.04 масс. % до 2 масс.%. Однако, было необходимо определить, в какой аллотропной модификации графена или графита углерод выделяется в алюминиевой матрице в зависимости от концентрации и скорости охлаждения.

Среднее содержание углерода в каждом слое металлокомпозита после охлаждения и послойного анализа является величиной постоянной, не меняющейся в зависимости от глубины исследуемого слоя.

При содержаниях углерода до 0.3 масс. % практически во всех случаях был образован композит, в алюминиевой матрице которого содержался углерод только в форме графена. Микрофотографии и энергодисперсионные спектры разных точек поперечного шлифа алюминий-графенового композита приведены на рисунках 3.3 – 3.4.

Тонкие углеродные пленки остаются на поверхности шлифа после механической резки и полировки (Рисунок 3.3). Очевидно, что графен не образует непрерывную сеть на поверхности алюминий-графенового композита, а также в поперечном шлифе, оставаясь в виде многочисленных отдельных прозрачных для вторичного электронного излучения листов.



а


б

Рисунок 3.3 – СЭМ изображение в режиме вторичного электронного излучения поперечного шлифа (а) и поверхности слитка (б) алюминий-графенового композита

Прозрачные пленки на поверхности поперечного шлифа и поверхности литого слитка в соответствии с данными химического анализа состоят из углерода (Рисунок 3.4, Таблица 3.1), в которых был обнаружен адсорбированный кислород в концентрациях, не превышающих 2.7 %. Таким образом, судя по 100% содержанию углерода в пленках и их прозрачности можно сделать вывод, что эти пленки очень тонкие и состоят из нескольких слоев атомов углерода. Кроме того, проведенное исследование показало

наличие небольшого количества углерода (около 5 масс. %) на чистой (без пленок) поверхности алюминия в композите (Таблица 3.1). Этот примесный углерод появляется на поверхности всех исследуемых в электронном микроскопе материалов вследствие натекания масла из вакуумного насоса. На точке шлифа 14 в месте, где не обнаружены пленки графена, содержание кислорода равно нулю, что может свидетельствовать об образовании на поверхности алюминий-графенового композита оксидной пленки нетипично малой толщины

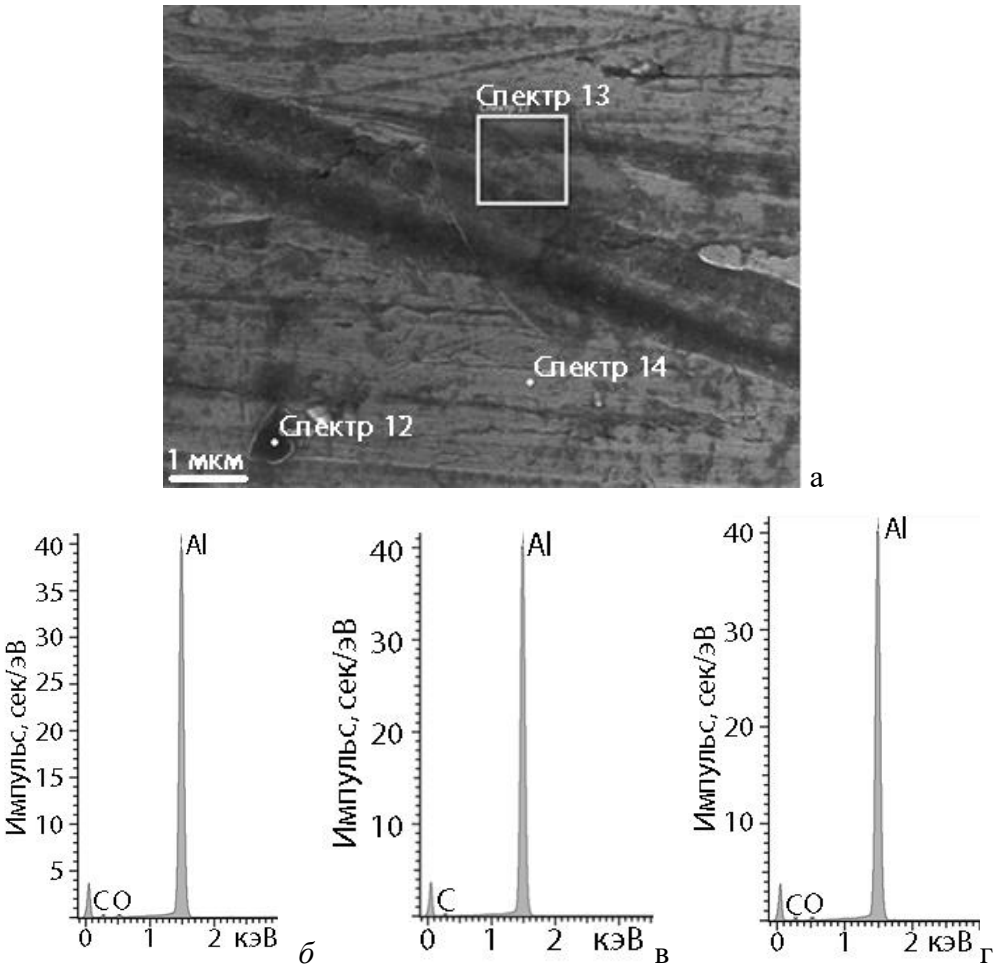


Рисунок 3.4 – Электронное изображение поперечного шлифа алюминий-графенового композита (а), энергодисперсионные спектры, измеренные в точках 12(б), 14 (в), области 13 (г)

Таблица 3.1 Содержание элементов (масс. %) в различных точках поверхности поперечного шлифа на рисунке 3.4

Название спектра	Спектр 12	Спектр 13	Спектр 14
C	10.83	9.26	5.45
O	2.71	2.33	
Al	86.46	88.41	94.55
Сумма	100.00	100.00	100.00

Алюминий-графеновый композит растворили в 20% соляной кислоте, и тонкие бледно-серые пленки, оставшиеся на поверхности раствора кислоты после растворения, высадили на титановую фольгу. Как видно из микрофотографии 3.5, пленки представляют собой плоские прозрачные пластины, по данным рентгеновского микроанализа состоящие из 100% углерода, с высокой степенью идеальности геометрии периметра роста кристаллических границ базальных плоскостей 2D структур с характеристическими углами хиральности 120º.

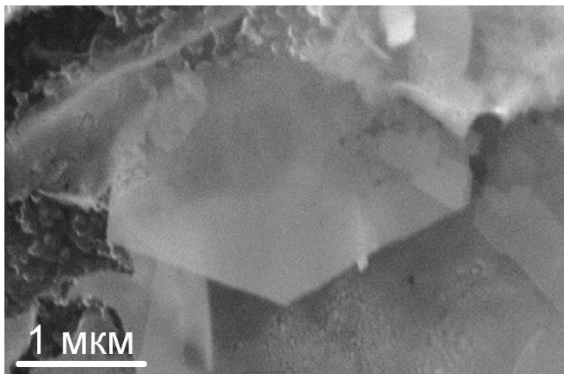
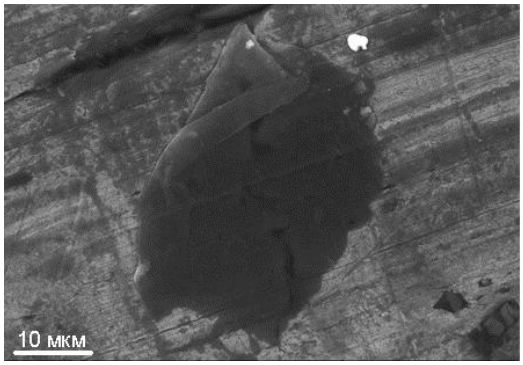


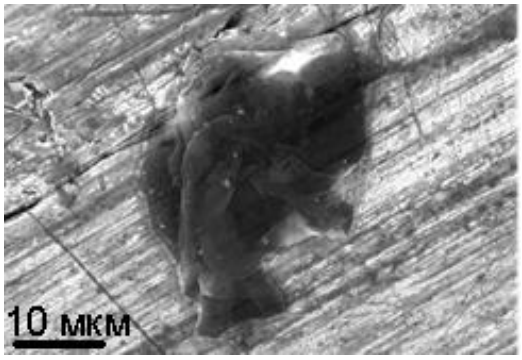
Рисунок 3.5 – Микрофотография пластинок графена полученных после растворения алюминий-графенового композита в 20% HCl

При увеличении содержания углерода в алюминиевом композите наряду с тонкими плоскими прозрачными пленками графена могут образовываться также большие пленки графена с линейными размерами более 30×50 мкм, которые при превышении линейных размеров выше 20 мкм могут скручиваться и сминаться по краям (Рисунок 3.6 а и б).

Как известно, при кристаллизации 2D графеновые материалы склонны к агломерации вследствие влияния сил межплоскостного взаимодействия, возникающих в механически неуравновешенной структуре углеродной решетки графена [23].



а



б

Рисунок 3.6 – СЭМ изображение поверхности шлифа алюминий-графенового композитов со скрученными во время синтеза пленками графена в них

Теорема Мермина-Вагнера утверждает об отсутствии идеального дальнего порядка в подобных 2D системах [85], что приводит что приводит к неуравновешенному распределению тепловых волн по поверхности семейства графеновых материалов СГМ [86, 87]. Неуравновешенность распределения тепловых волн по поверхности графена проявляется в виде нановолнистостей (наноандуляций) поверхности графена, формирующих характерную текстуру, которая при нарушении межфазного контакта приводит к нарушению регулярности и деградации структуры углеродных армирующих частиц при дальнейших обработках [88], что по мнению Фасолино А. и Мейера Дж. С. [87, 88] приводит к схлопыванию, комкованию и агломерации графена. Это было показано как теоретическими расчетами, так и экспериментально (Рисунок 3.7) [90].

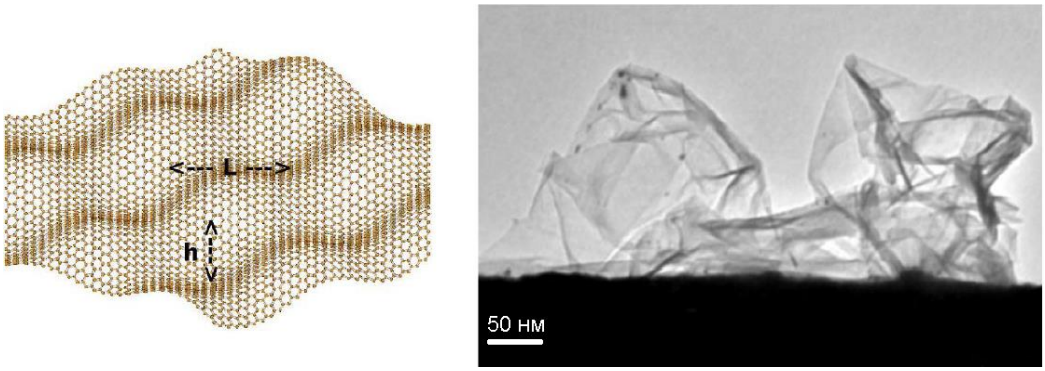


Рисунок 3.7 – Изображения: слева – наноандуляции (нановолнистости), справа – результат схлопывания наноструктуры графена в реальном эксперименте [90]

При превышении размера пленок более 20 мкм в углеродной решётке накапливается избыточная механическая энергия, вызывающая наноандуляции. Нескомпенсированные π– связи приводят к сминанию и скручиванию пленок по краям кристалла. Однако синтезированные в объеме алюминий-графенового композита графеновые плёнки даже после сминания и скручивания остались достаточно структурно устойчивы, сохранили высокую степень кристалличности. Количество скрученных графеновых структур в поперечном сечении тем больше, чем выше общее содержание углерода в структуре композита. Кроме того, экспериментально наблюдалась агломерация графеновых пленок в алюминиевой матрице при увеличении концентрации углерода в композите выше 0.5 масс.%. (Рисунок 3.8).

Крайним проявлением этого эффекта при концентрациях углерода более 1 масс. % и более высокой скорости охлаждения можно считать формирование наряду с графеновыми скрученными пленками кристаллов графита, которые на микрофотографиях представлены черными кристаллами (Рисунок 3.9).

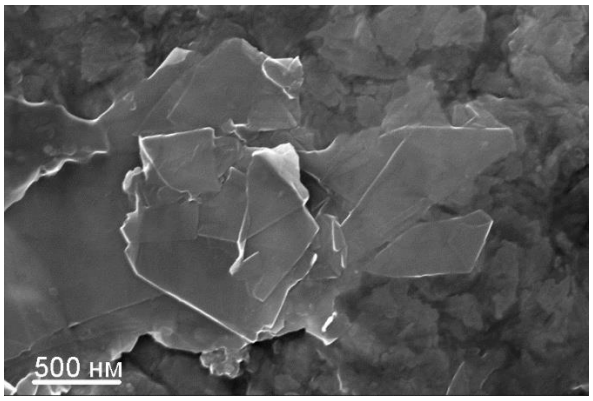


Рисунок 3.8 – СЭМ изображение агломерированных графеновых пленок в алюминиевой матрице

Морфология и качество синтезированных графеновых плёнок в алюминиевой матрице предложенным методом уникальны и не были получены другими исследователями. На рисунке 3.10 (а) представлена деформированная под воздействием сил межплоскостного взаимодействия тонкая графеновая плёнка. Помимо естественной для тонких графеновых материалов прозрачности плёнки при сгибе фиксируются характеристические для графена краевые углы, иногда именуемые по аналогии с углеродными нанотрубками хиральностью, 30º, 60º, 90º, 120º, сформированные краевыми дефектами по типу «кресло» и «зигзаг» (б) [91 – 95], как это и следует из МД расчетов [57, 58].

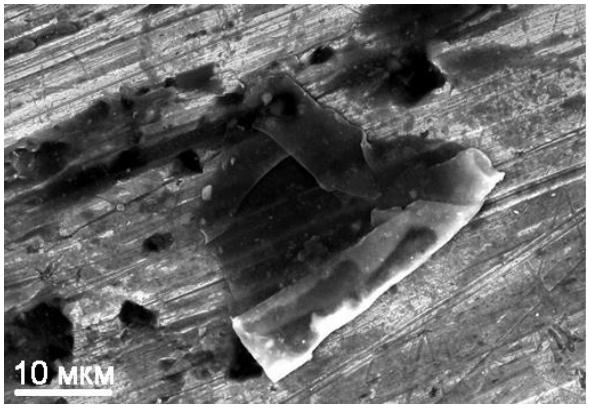
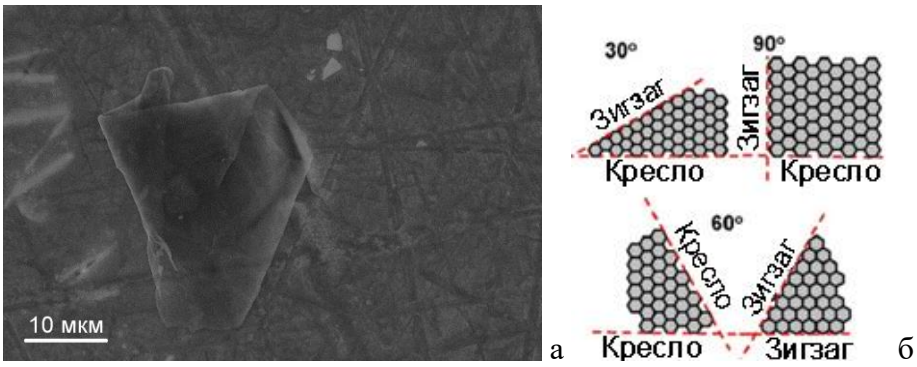


Рисунок 3.9 – СЭМ изображение поперечного шлифа алюминий-графенового композиционного материала со скрученной графеновой пленкой и многочисленными графитовыми кристаллами

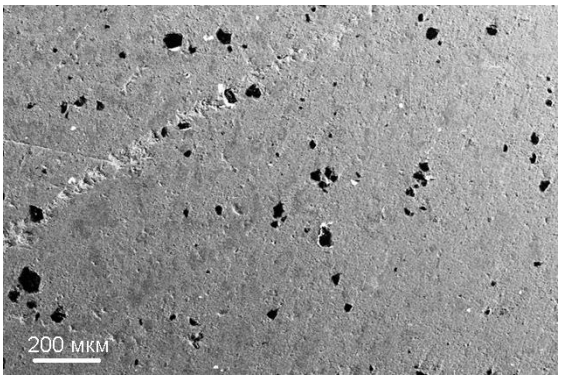
Синтез графеновых пленок в количествах, превышающих 1.5 масс. %, в алюминиевых матрицах очень сложен экспериментально, так как увеличение скорости закалки только на 5% приводит к образованию графита вместо графена, как это экспериментально показано на рисунке 3.11.



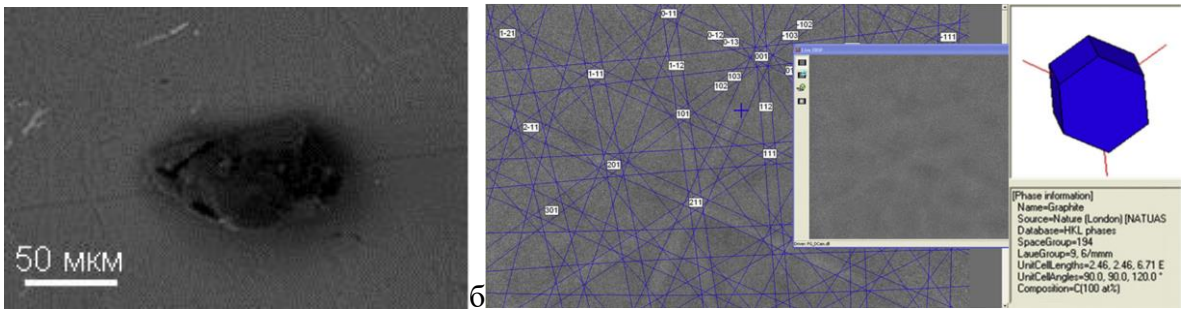
а б

Рисунок 3.10 – (а) СЭМ изображение синтезированной плёнки графена на поверхности шлифа поперечного разреза алюминий-графенового композита, (б) схематическое представление характеристических углов графена [91 – 95]

Как было показано измерениями методом дифракции обратно-рассеянных электронов, в таком случае в алюминиевой матрице формируются совершенные кристаллы графита, характеризующиеся углами 90×90×120º, а также параметрами решетки 0.246×0.246×0.671 нм [56].



а



б в

Рисунок 3.11 – Изображение шлифа алюминий-графитового композита (а) в режиме BES, (б) кристалла графита в объёме слитка алюминий-углеродного композита, (в) – характеристическая широкоугольная картина ДОРЭ анализа, решётка графита в обратном пространстве с рассчитанными параметрами, синие полосы – линии Кикучи

Как было показано измерениями методом дифракции обратно-рассеянных электронов, в таком случае в алюминиевой матрице формируются совершенные кристаллы графита, характеризующиеся углами 90×90×120º, а также параметрами решетки 0.246×0.246×0.671 нм [56].

Таким образом, можно заключить, что при высокотемпературном взаимодействии углеродных прекурсоров с расплавленным алюминием под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов в алюминиевой матрице выделяются атомы углерода, которые в процессе самоорганизации могут либо объединяться в графеновые пленки, либо в кристаллы графита в зависимости от концентрации углерода и условий кристаллизации.

3.2 Аттестация углеродных включений в алюминиевой матрице методом Рамановской спектроскопии

Для более полной аттестации наноструктуры синтезированных в алюминиевой матрице углеродных частиц, пленок и кристаллов был применен метод комбинационного рассеяния света или метод исследования Рамановского сдвига, происходящего при рассеянии света. Данный метод широко применяют для анализа всех известных аллотропных форм углерода. Рамановский спектр является результатом неупругого частотного сдвига при рассеянии испускаемого на объект монохроматического излучения. Облучённую кристаллическую решётку углеродных химических связей рассматривают как жёсткую колебательную систему, к которой применимы законы Гука, так как графен относят к истинным двумерным твердым кристаллическим телам, поскольку в идеальных условиях каждый слой атомов углерода обладает регулярной структурой, состоящей из двух симметричных подрешёток A и B [96, 97].

Ячейка Браве для каждой подрешётки обладает ромбовидной симметрией атомов углерода. Наличие нановолнистостей в графеновых структурах нарушает идеальность симметрии, сжимая структуру графена, положение атомов углерода смещено относительно идеального положения. Поэтому единичная элементарная ячейка графена в этом случае рассматривается не как ячейка Браве, а как гексагональная сингония, представленная в обратном пространстве – зона Бриллюэна, и именно она характеризует симметрию структуры. Из-за уникальной компоновки атомов углерода в слоях графита и многослойного графена ($1< n<7$) возникает явление двойного резонанса фононов света, благодаря чему метод обладает высокой чувствительностью к различным дефектам структуры и используется при анализе углеродных форм. Согласно данным института Бельштейна, все аллотропные модификации углеродных форм точно определены методом СКР [98, 99], структурная чувствительность которого составляет не менее 2% [92, 100 – 103]. Основной вклад в СКР спектроскопию графена внесли М.Дрессельхаус [92] и А.Ферарри [104].

Известно [105], что смачиваемость графеновых листов металлическими матрицами Al, Ag, Cu, Au и Pt (111) настолько слаба, что сохраняется его уникальная «ультрарелятивистская» электронная структура. Для подобного слабого взаимодействия был введен термин «physico-sorption», то есть процесс, при котором не происходит перемешивания электронных орбиталей и образования ковалентной связи между фазами, поэтому Рамановский спектр углеродных двумерных пленок в объеме алюминия остается практически в неизменном виде по сравнению, например, с изолированным подвешенным графеном и, как следствие, может использоваться для описания его структуры.

СКР спектры графена (Рисунок 3.12) разделяют на две колебательные зоны (1000 – 1700 $см^{-1}$) – первичная и (2400 – 3200 $см^{-1}$) – вторичная колебательная область. По соотношению интенсивностей и площадей основных полос G и 2D можно определить количество слоев и дефектность образованного графена.

Основными особенностями спектров Рамана монослойного графена являются полоса G, появляющаяся при 1580 – 1582 $см^{-1}$ (графит) и полоса около 2700 $см^{-1}$ при использовании лазерного возбуждения 514 нм, при этом соотношение интенсивностей полос 2D/G, служащее мерилом количества слоев в графене, равно 2 (Рисунок 3.12 б) [104]. Появление линии первого порядка D (Disorder) 1350 $см^{-1}$ (Рисунок 3.12 а) обусловлено наличием беспорядка в sp^2-гибридизированных углеродных структурах, таких как разупорядоченности и дефекты, например, в виде разрывов в шестигранной двумерной углеродной сетке [92]. Известно, что положение полосы G смещается линейно к более низким волновым числам по мере увеличения количества слоев графена. Этот синий сдвиг вызван различным взаимодействием димеров по мере увеличения количества слоев. Это явление указывает на то, что смещение пика G может служить для идентификации количества слоев графена (Рисунок 3.12 в).

Кроме того, интенсивность и вид полосы 2D также изменяются в зависимости от количества слоев графена (Рисунок 3.12) [104, 105]. Монослойный графен имеет одну узкую полосу 2D, примерно в два раза более интенсивную, чем полоса G. Двухслойный графен имеет не только гораздо более широкую и смещенную вверх 2D полосу по сравнению с графеном, но и состоит из четырех компонентов (Рисунок 3.12 г). При наличии более пяти слоев 2D – полоса становится едва отличимой от 2D полосы объемного графита. Таким образом, Рамановская спектроскопия позволяет четко идентифицировать количество слоев из нескольких (менее пяти) слоев графена [106].

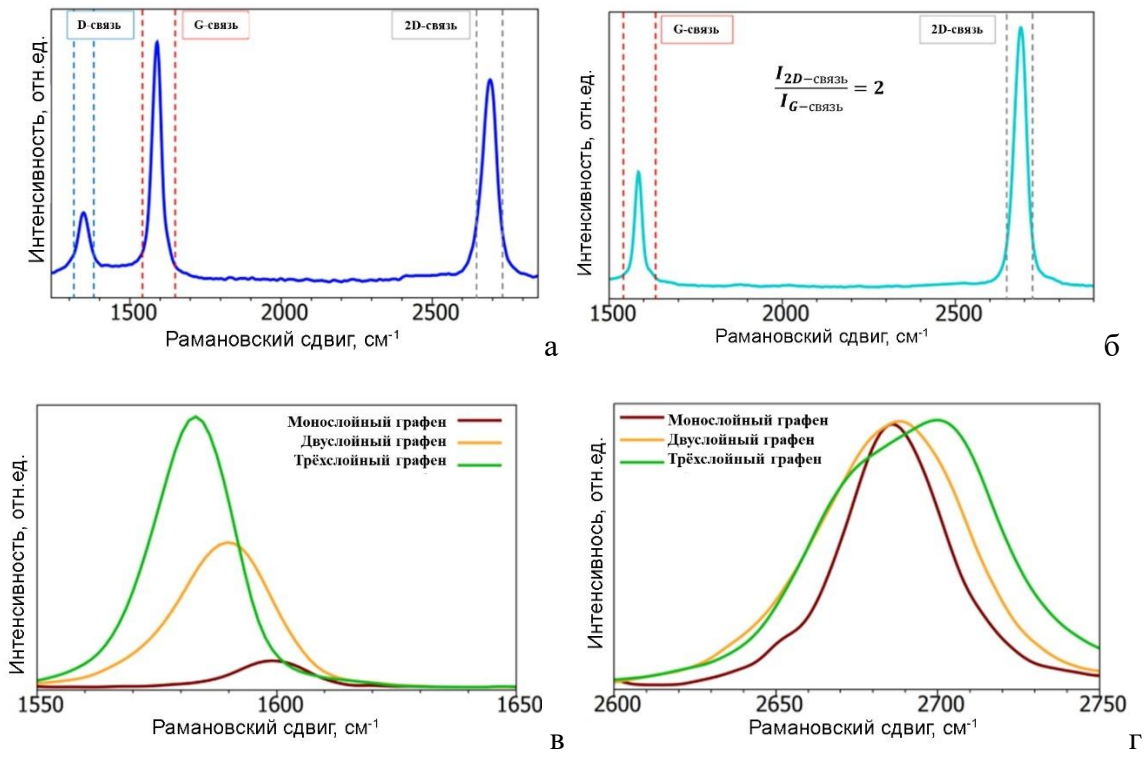


Рисунок 3.12 – Рамановские спектры графена, (а) содержащие полосы D, G, 2D, (б) однослойного графена, (в) сдвиг положения линии G при увеличении количества слоев в графене от 1 до 3, (г) изменение положения и конфигурации пика 2D при увеличении количества слоев в графене от 1 до 3 слоев [107]

На рисунке 3.13 представлен спектр комбинационного рассеяния графена на поверхности алюминий-графенового композита, синтезированного при 750°С. СКР спектры композита, синтезированного при 850°С, а также прокатанной из него алюминий-графеновой фольги имели аналогичный вид.

Характерные полосы, идентифицированные на полученных нами спектрах, позволяют отнести изучаемую структуру к аллотропной модификации углерода, находящегося в sp^2 -гибридизированном состоянии. Численные характеристики хорошо выраженных и симметричных линий рассеяния первого и второго порядка представлены в таблице 3.2.

Полоса G, связанная с дважды вырожденной фононной модой симметрии E_{2g} из центра зоны Бриллюэна и относящейся к тангенциальным плоскостным С – С колебаниям, явно преобладает над D – линией. Такое поведение полос относится именно к графену, имеющему двумерную геометрию, а не к объемному графиту [104].

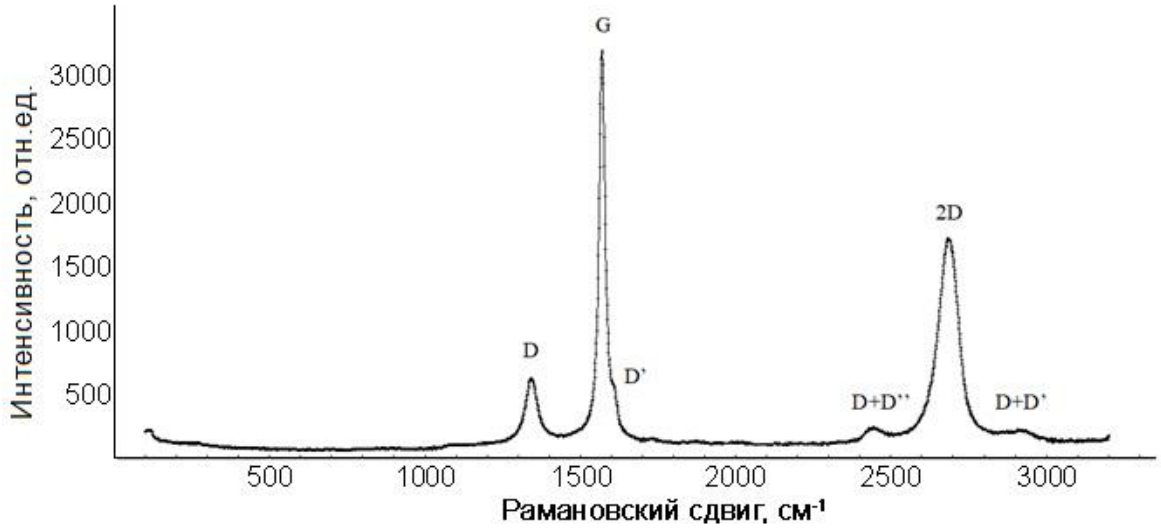


Рисунок 3.13 – Рамановский или СКР спектр углеродного включения алюминий-графенового композита, синтезированного при температуре 750 ºС

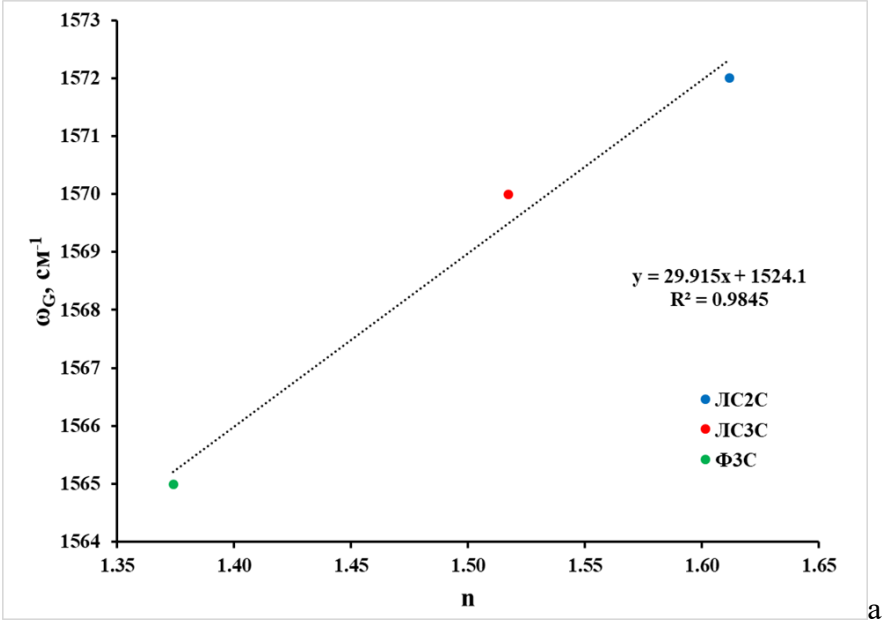
Таблица. 3.2. Характеристики полос Рамановского спектра образцов, синтезированных при 750 – 850 ºС, и холоднокатанной фольги толщиной 100 мкм

Образец	Параметр	D	G	D’	D+D”	2D	D+D’
750 ºС	Полуширина полосы, $см^{-1}$	42	22	26	53	77	97
	Волновое число, $см^{-1}$	1339	1572	1608	2440	2685	2,920
	Интенсивность, отн. ед.	6320	31560	2020	1590	16380	1360
850 ºС	Полуширина полосы, $см^{-1}$	42	19	–	39	78	106
	Волновое число, $см^{-1}$	1343	1570	–	2437	2703	2900
	Интенсивность, отн. ед.	1452	32370	–	1560	12300	1650
Фольга 750 ºС	Полуширина полосы, $см^{-1}$	40	19	–	52	82	–
	Волновое число, $см^{-1}$	1341	1565	–	2432	2685	–
	Интенсивность, отн. ед.	2650	32790	–	1310	11470	–

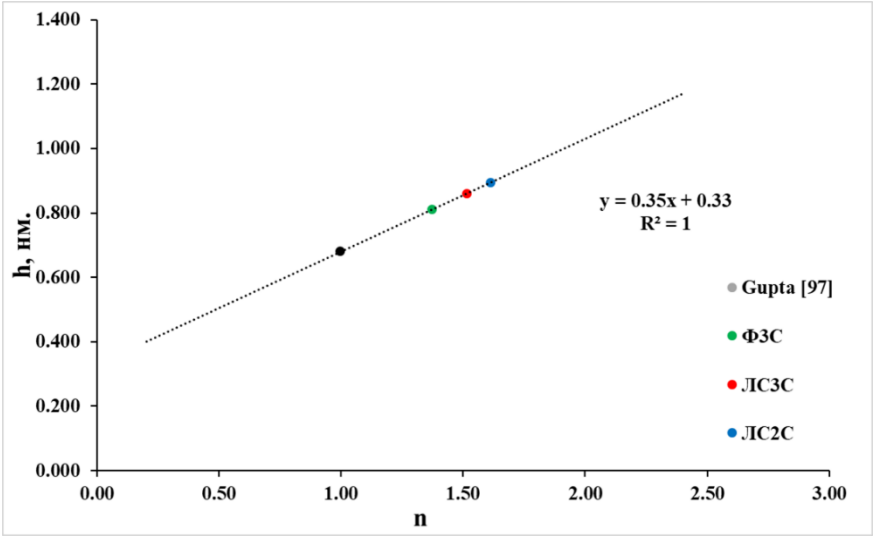
Малая полуширина полос на СКР спектре говорит о высокой степени кристалличности графена. В пользу высокой химической чистоты алюминий-графенового композита говорит то, что во всех наблюдениях не было обнаружено характеристических Рамановских полос Eg и A1g для СКР спектра Al_4C_3, расположенных на частотах Eg (252.8 $см^{-1}$, 288.6 $см^{-1}$, 718.2 $см^{-1}$) и A1g (340.8 $см^{-1}$, 493.0 $см^{-1}$, 864 $см^{-1}$) [108]. В зоне от 252.8 до 864 $см^{-1}$ отсутствуют какие-либо пики.

Количество слоев углерода в пленке графена можно рассчитать из положения полосы G с помощью следующего уравнения, где ωG – положение полосы, а n – количество слоев графена по формуле (3.1) [109, 110]:

$$\omega_G = 1581.6 + 11(1 + n^{1.6}) \quad (3.1)$$



а



б

Рисунок 3.14 – Количество слоев (а) и высота слоя графена (б), рассчитанные по положению полосы G: ЛС2С – литое состояние при 750°С, ЛС3С – литое состояние при 850 °С, ФЗС – фольга из него

Полученные расчетные данные по формуле (3.1) (Рисунок 3.14) показывают, что количество слоев графена в образцах, синтезированных при 750 и 850 °С, а также в образце прокатанной фольги можно оценить в интервале 1<n<3.

Пример разложения полос первого порядка Рамановского спектра в диапазоне 1500 – 1700 $см^{-1}$ представлен на рисунке 3.15 а. Как видно из аппроксимации, помимо

уже известных фундаментальных полос D и G, присутствует широкая и пологая бесдисперсная «А» полоса с центром в районе 1538 см$^{-1}$ [76]. Её появление обусловлено присутствием дефектов в виде образования пяти- и семичленных колец в плоскости углеродной сетки графена. Линия D’ с центром в точке 1608 см$^{-1}$ имеет происхождение из внутридолинных процессов рамановского двойного резонанса с участием одного LO – фонона вблизи Г – точки и одного дефекта.

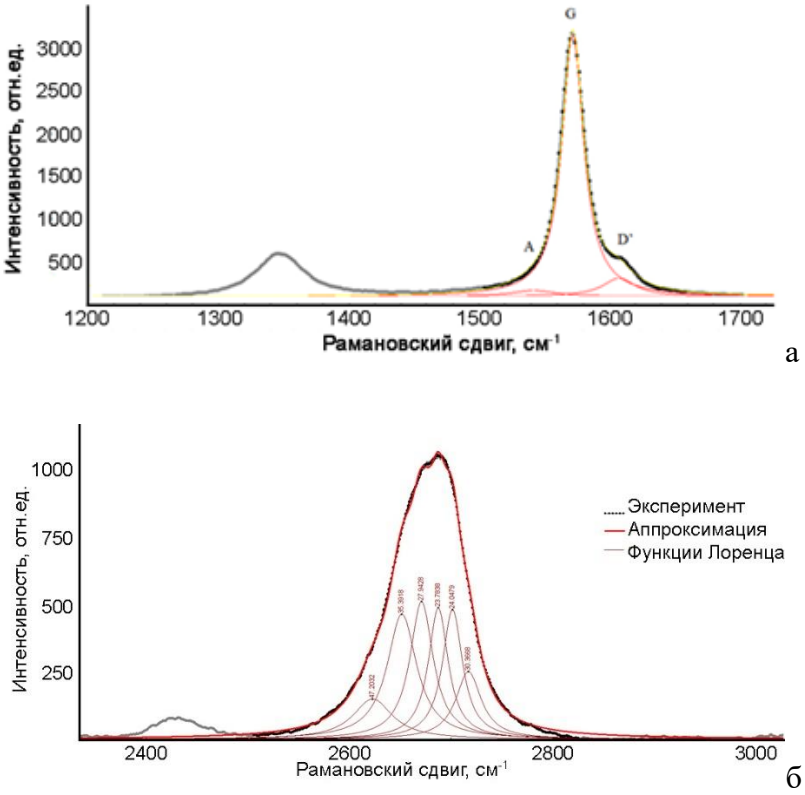


Рисунок 3.15 – Примеры разложения Рамановских спектров графеновых пленок алюминий-графенового композита, синтезированного при 850 °С: а – в первичной области колебательных частот фононов света, б – во вторичной области колебательных частот фононов света

Значения отношений интенсивностей полос I_{2D}/I_G, которое является одним из показателей количества слоев углерода в графене, для образца алюминий-графенового композита, полученного при температуре выдержки 750°С, составляет 0.52, а для литого образца, синтезированного при 850°С, и для фольги, прокатанной из него, составляют 0.38 и 0.35 соответственно (Таблица 3.2), что наиболее близко к 2 слойному графену для первого образца и трехслойному графену для образца, полученного при 850°С, и фольги из него.

Для случаев, когда отношение интенсивностей линий I_{2D}/I_G <1, более точная оценка количества слоев графена проводится, основываясь на аппроксимации

спектральной линии 2D с центром 2700 см$^{-1}$. Пример разложений спектральной линии 2D по компонентам, представленными лоренцианами, изображены на рисунке 3.15 б, величины полных ширин на уровне половинной амплитуды (FWHM) обозначены для каждой полосы.

Согласно анализу точечных групп дисперсии исследованных полос выражаются в 6- ти компонентах каждая, что соответствует трехслойному графену (рисунок 3.15 б). Помимо этого, средний показатель FWHM, полных ширин на уровне половинной амплитуды, соответствует значениям 29 см$^{-1}$ для композита и 31 см$^{-1}$ для фольги, что коррелирует с данными теоретических работ [111, 112], в которой подобная аппроксимация проводилась для трехслойного графена с ABA упаковкой атомов углерода в кристаллической решетке графена.

В общем случае в СКР спектрах, измеренных на графеновых пленках во всех образцах алюминий-графенового композита, присутствуют все характеристические полосы графена: D, G – полосы первого порядка и 2D, 2D’, D’, D+D’, D+D’’ – полосы второго порядка. Полосы D, D’, 2D’, D+D’, D+D’’ относятся к разупорядоченной части структуры графена, различным дефектам, таким как: углерод в sp^3 состоянии, вакансии, функциональные группы атомов, границы зёрен и углеродных плоскостей [106]. Пик G (1560–1580 см$^{-1}$) выражает графитоподобную регулярную симметрию связей атомов углерода, находящихся в sp^2- гибридизированном состоянии. Пик 2D при положении максимума вблизи 2700 см$^{-1}$ является отличительной чертой графена, определяющей число слоёв графена, что проявляется в виде удвоенных колебательных мод при разложении пика [113 – 115].

Дефектность графена зависит от метода синтеза, а также его функционализации. Количество и природа происхождения дефектов в графене оказывают сильное влияние как на свойства самого графена, так и алюмоматричного композиционного материала в целом. Графен с высокой концентрацией дефектов может стать катализатором нежелательных химических реакций, в частности, с образованием карбида алюминия.

В спектроскопии комбинационного рассеяния графитоподобных структур широко применяется метод расчета размеров зерен с sp^2-гибридизацией атомов углерода с использованием обратной пропорциональности отношения интенсивностей линий D и G к размеру кристаллического домена ($I_D/I_G \propto 1/L_a$). По известным в литературе расчетным формулам [116 – 119] была проведена оценка структурных особенностей графеновых пленок, результаты которой приведены в таблице 3.3.

Как видно из расчетов, значения размеров зерен графена $L_{a\ и}$ расстояний между ближайшими точечными дефектами L_D согласуются между собой. Наиболее бездефектным из композитов является АГМК, синтезированный при 850°С. Размеры графеновых зерен (кристаллитов), достигают величин около 350 нм, средние расстояния между ближайшими точечными дефектами – порядка 50 нм, что является крайне высоким показателем качества графена.

Таблица 3.3 – Результаты расчетов размеров зерен L_a, расстояний между ближайшими точечными дефектами L_D и дефектности графена n_D в алюминий-графеновом композите, синтезированном при 750 и 850 °С и прокатанном в виде фольги, где nC – число атомов в плоскости идеально изолированного однослойного графена ($3.82 \cdot 10^{15}$ см$^{-2}$ [119])

Образец	L_a, нм [116]	L_a, нм [117]	L_a, нм	L_D, нм [118]	L_D, нм	$\sigma_D * 10^{-3}$, нм$^{-2}$	$n_D * 10^9$, см$^{-2}$ [119]	n_D/n_C, ppm
№1 (750°С)	99	100	85	25	28	1.33	32.6	8.5
№2 (850°С)	365	373	348	49	53	0.35	9.6	2.5
Фольга	205	207	192	36	39	0.64	17	4.5

При прокате алюминий-графенового композита, синтезированного при 850°С, расстояние углеродной кристаллической решетки в виде зерен графена снижается в среднем до 201 нм, соответственно порождая уменьшение расстояний между точечными дефектами и повышение плотности присутствующих несовершенств.

При приложении стандартных механических нагрузок, применённых для получения фольг толщиной до 100 мкм, отклонения положений максимумов для основных характеристических частотных полос СКР спектра G, D, 2D, составляют всего несколько единиц – от 2 до 15 см$^{-1}$, аналогично для деформационного стандарта жесткости ω_o, (Таблица 3.2), что при сравнительно малой полуширине полос говорит о высокой механической устойчивости решётки графеновых пленок и косвенно о хорошем состоянии межфазного контакта, поскольку при пластической деформации не происходит структурной деградации решётки углерода (Таблица 3.3).

Отношение интенсивностей $I_D/I_{D'}$ равно 3.13, что указывает на наличие краевых дефектов типа «зигзаг» [120], наличие дефектов типа «зигзаг» в системе Al – графен было определено также методом МД моделирования. Движение вакансий по текстуре поверхности графена может происходить по наноандуляциям, выражающим общее напряжённое состояние решётки на структурном уровне (Рисунок 3.17) [121, 122].

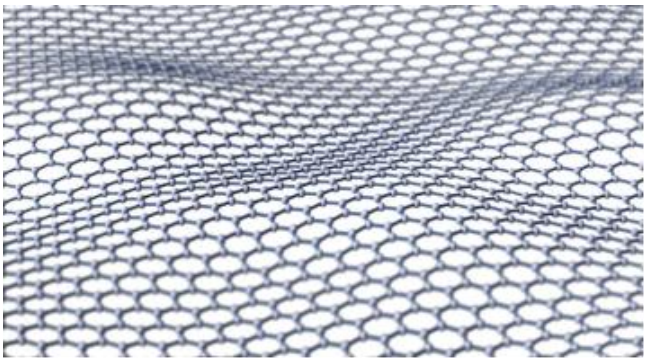


Рисунок 3.16 – Наноандуляции графеновой решётки для монослойного графена, рассчитанные по методу Монте-Карло [123, 124]

Границы способны смещаться при механическом и термическом воздействии, меняя тем самым размер кристаллитов, доменов и кластеров графеновых материалов [116 – 119]. Раман-активные зоны таких кристаллитов, формирующих каркас поверхности графеновых пленок, показаны на рисунке 3.17 [125 – 127].

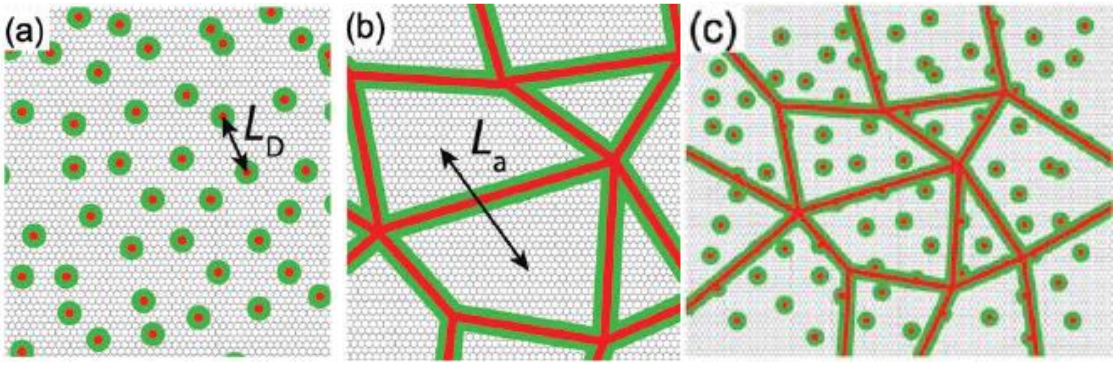


Рисунок 3.17 – Изображения графеновых образцов, содержащих: (a) точечный локальный тип дефектов, (b) линейный доменный тип дефектов – кристаллиты, зёрна, (c) смешанный тип дефектов; красные регионы отвечают структурно повреждённым участкам поверхности (S – область), зелёные регионы отвечают активной площади в КРС (A – область) на D полосе [125 – 127]

Доля точечных дефектов по отношению ко всем несовершенствам, способным обнаруживаться при Рамановском рассеянии, в СКР спектрах всех синтезированных по представленному методу АГМК крайне мала – порядка 14 – 15% для всех образцов, что является важной особенностью, так как именно точечные дефекты могут приводить к нежелательной химической нестабильности поверхности углеродной фазы, в том числе к образованию оксида графена или карбида алюминия.

Методом спектроскопии комбинационного света было показано, что в ходе синтеза композитов в алюминиевой матрице формируется двух- и трехслойный графен, размеры зерен которого в плоскости в зависимости от температуры выдержки составляют от 100 до 370 нм, при этом процесс пластической деформации

алюмоматричных композиционных материалов влечет за собой уменьшение расстояния между дефектами.

Вероятно, самосборка углеродных атомов в кристаллическую решетку графена происходит с образованием структур в основном с зигзагообразными краями, что позволяет говорить о формировании когерентных границ матрица – пленка, а это, в свою очередь, является причиной стабильности конструкционного материала и его беспористости. В целом кристаллическая структура графена достаточно устойчива к обработке композитов давлением, что делает возможным последующие применение данных материалов в виде тонких фольг толщиной около 100 мкм без ухудшения механических характеристик.

3.3 Исследование структуры композита методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)

Просвечивающая электронная микроскопия проведена для исследования микроструктуры, фазового состава и анализа элементного состава композитов [128 – 130]. Метод ПЭМ является надежным и эффективным методом определения тонкой кристаллической структуры углеродных наноматериалов, а также этих материалов в алюминиевой матрице и является широко используемым методом в современных исследованиях состояния графена, а также границы графен-алюминий в композитах, что иллюстрируется рисунками 3.18 и 3.19, приведенными в литературе [130, 131].

Исследования методом ПЭМ были проведены на образцах алюминий-графенового композита, полученного в виде тонких хлопьев, на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM 2100 (Япония) в Институте электрофизики УрО РАН. Основные характеристики просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM 2100: ускоряющее напряжение от 80 до 200 кВ; сверхвысокое разрешение по линиям 0.14 нм, по точкам 0.19 нм при 200 кВ.

Процесс подготовки образцов в виде наноразмерных фольг включает в себя ряд этапов, в рамках которых реализуются коррозионные нагрузки высокой интенсивности на поверхность исследуемых алюминий-графеновых композитов в виде потока ионов. Характер коррозии остался сравнительно равномерным и позволил извлечь тонкие фольги толщиной до 100 нм при травлении тонкой фольги алюминий-графенового композита.

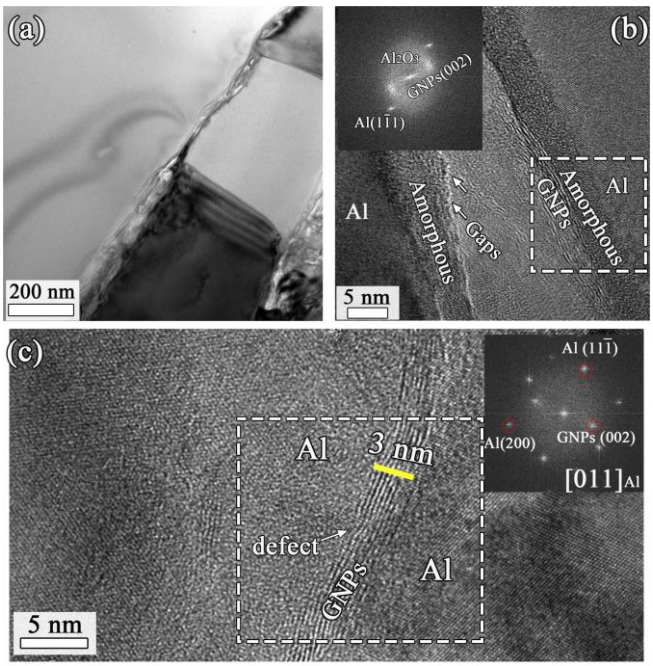


Рисунок 3.18 – Морфология в просвечивающем электронном микроскопе (а) композита Al– 0.7 масс.% графена, полученного методом искрового плазменного спекания, (б) ПЭМ высокого разрешения 5 – слойного интерфейса и картины преобразования Фурье области, обозначенной пунктиром, на рисунке b, (в) интерфейс Al/графен/Al. Вставка на рисунке – картина преобразования Фурье области, обозначенной пунктиром [130]

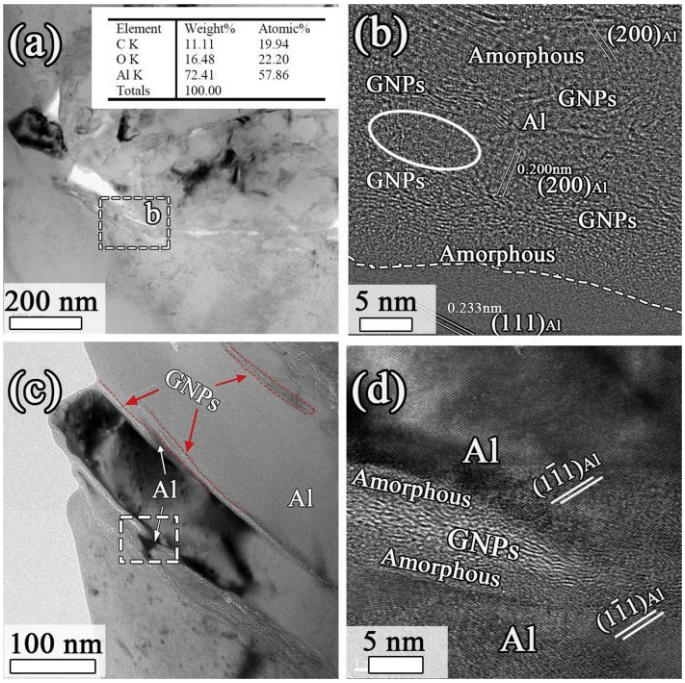


Рисунок 3.19 – Морфология ПЭМ (а) экструдированных композитов Al– графен, (б) наблюдение многослойной структуры на границе раздела с помощью ПЭМ высокого разрешения; (в) эволюция GNP, поглощенных зернами Al, (г) GNP, встроенные в зерна Al со слоем Al_2O_3 на поверхности [131]

На рисунке 3.20 представлено изображение тонкой фольги алюминий-графенового композита, синтезированного по вышеприведенному методу, на фоне аморфной углеродной пленки. Очевидно, что в алюминиевой матрице содержатся крупные включения графена, которые имеют контрастное серое изображение, с большими линейными размерами – от 20 до 1000 нм вследствие того, что тонкие пленки графена прозрачны для электронного пучка эмиссии микроскопа и остаются серыми. Интерметаллиды, например, Al_3Mg_2 или карбиды, в частности, карбид алюминия Al_4C_3, которые могли бы образовываться в композите, имеют гораздо большую толщину, чем графен, и в работах [130, 131] они имеют вид чёрных включений.

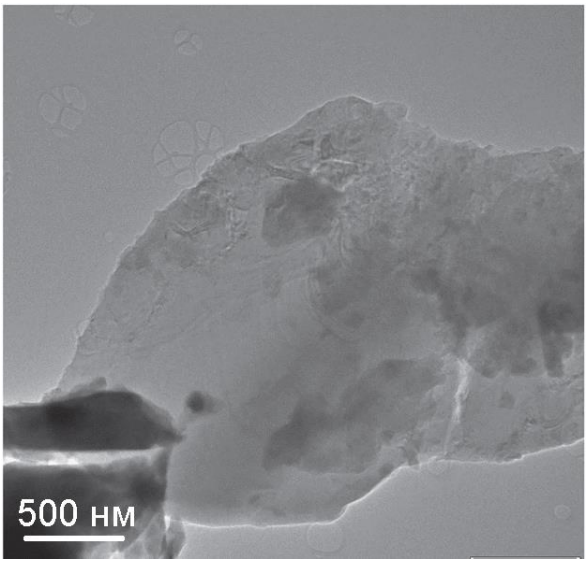


Рисунок 3.20 – ПЭМ изображение алюминий-графенового композита

Графеновые пленки имеют типичный вид для таких включений – с характеристическими углами 120º, что указывает на отсутствие побочных процессов карбидообразования и графитообразования даже в условиях дополнительной химической обработки агрессивными реактивами, а, следовательно, и низкую долю наиболее реакционноспособных sp^3 состояний атомов углерода в синтезированных графеновых пленках в объеме алюминий-графеновых композитов.

Линейный размер синтезированных пленок графена находился в широком диапазоне от десятков нм до долей мкм (рисунок 3.20), но при этом не было обнаружено каких-либо переходных слоёв оксидов, либо карбидов в регионе межфазного контакта, а регулярность решёток алюминия и графена не была значимо нарушена. Графеновые пленки видны в алюминиевой матрице как иголки/палочки или пластинки в зависимости от их размера и положения, которое они занимают относительно плоскости наблюдения в просвечивающем электронном микроскопе. Изображение ПЭМ на рисунке 3.22

показывает область полос с характерным межплоскостным расстоянием 0.34 нм, что говорит об образовании графеновых пленок в алюминиевом композитном образце.

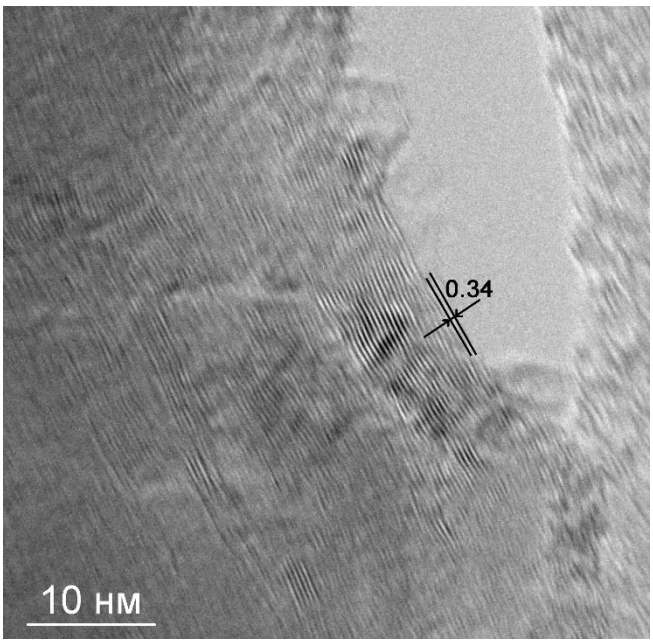


Рисунок 3.21 – ПЭМ изображение высокого разрешения алюминий-графенового композита с образованием слоев графена с межплоскостным растоянием 0.34 нм

Общий вид изображений в режиме просвечивающей электронной микроскопии соответствует представленным в литературе изображениям графена в составе алюминий-графенового композита [130, 131].

3.4 Исследование тонкой структуры поверхности алюминий-графенового композита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Исследования с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили с измерениями спектров высокого разрешения Al2p, C1s, O1s и обзорных спектров с оценкой относительного вклада химических элементов и примесей.

На обзорных фотоэлектронных спектрах поверхности исходного алюминия (Рисунок 3.22) и поверхности шлифа алюминий-графенового композита (Рисунок 3.23), имеются пики Al2p, C1s, O1s и Cl 2p, Na 1s, а также небольшой пик азота. Количественные характеристики обзорных спектров алюминия и алюминий-графенового композита сведены в таблицы 3.4 и 3.5.

Общий вид обзорных РФЭС спектров исходного алюминия и алюминий-графенового композита аналогичен, однако, как видно из сопоставления данных таблиц 3.4 и 3.5 при введении графена в алюминиевую матрицу на 30 ат.% увеличивается содержание углерода и на 18 ат.% уменьшается содержание кислорода в поверхности

алюминий-графенового композиционного материала, что свидетельствует о менее окисленном состоянии поверхности АГМК по сравнению с исходным алюминием.

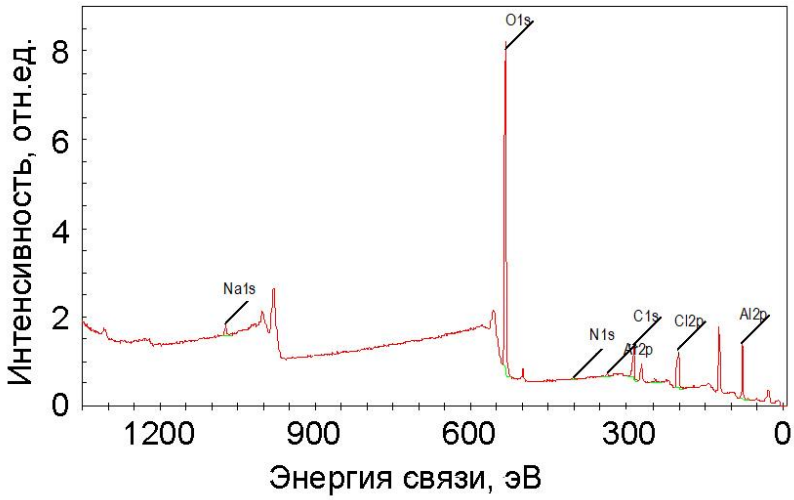


Рисунок 3.22 – Обзорный фотоэлектронный спектр исходного алюминия

Таблица 3.4 – Элементный состав и полуколичественная оценка спектра РФЭС исходного алюминия

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM, эв	Атомные %
Al2p	76.80	119433.16	2.95	28.52
Cl2p	201.25	84624.72	3.79	5.26
C1s	286.98	74051.97	3.50	14.73
O1s	533.80	711821.36	3.46	49.09
N1s	401.69	5357.03	3.27	0.66
Na1s	1074.01	26067.83	3.29	1.05

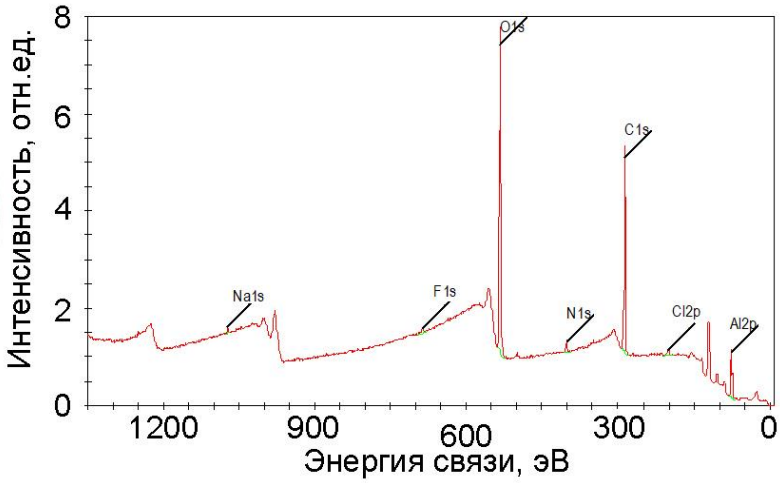


Рисунок 3.23 – Обзорный фотоэлектронный спектр поверхности шлифа алюминий-графенового композита

Таблица 3.5 – Элементный состав и полуколичественная оценка спектра РФЭС алюминий-графенового композита

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM, эВ	Атомные %
Al2p	75.71	88824.48	1.93	19.88
Cl2p	200.79	11559.70	3.81	0.76
C1s	286.31	370989.95	2.77	44.93
O1s	533.10	629419.18	3.24	31.43
N1s	401.29	21425.05	2.60	1.70
Na1s	1073.32	11979.58	3.33	0.17

Для сравнения с фотоэлектронными спектрами высокого разрешения алюминий-графенового композита, полученных в условиях синтеза при 750°C, а также холодно катанной фольги на основе композита, синтезированного при 850°C, был произведен анализ спектров высокого разрешения технического алюминия (рисунок 3.25). Спектр является стандартным для покрытого прочной оксидной пленкой толщиной более 10 нм поверхности металла и соответствует литературным данным [132 – 134]. Разложение пика выражено в двух полосах оксида алюминия, центры которого соответствует значению энергии 74.48 эВ, а также оксида алюминия на алюминиевой подложке – с энергией 75.45 эВ (Таблица 3.6).

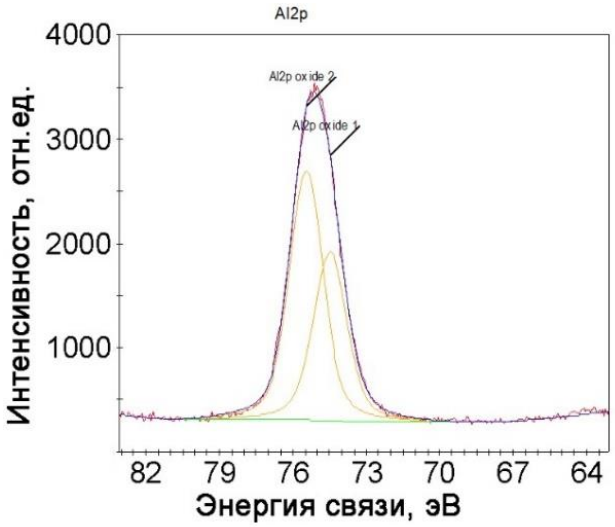


Рисунок 3.24 – Фотоэлектронный спектр высокого разрешения Al2p поверхности исходного алюминия

Таблица 3.6 – Характеристики полос разложения спектра высокого разрешения исходного алюминия

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM, эВ	Атомные %
Al2p oxide 1	74.48	1618.18	1.63	40.73
Al2p oxide 2	75.45	2380.24	1.61	59.27

Фотоэлектронный спектр алюминия поперечного шлифа алюминий-графенового композита, синтезированного при 750°С, изображенный на рисунке 3.25, показывает, как образование графеновых пленок в алюминиевой матрице изменяет окисленное состояние поверхности алюминий-графенового композита по сравнению с исходным алюминием.

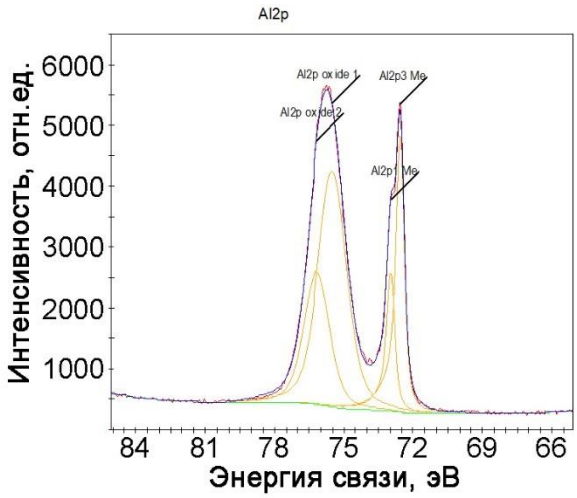


Рисунок 3.25 – Фотоэлектронный спектр высокого разрешения Al2p поверхности поперечного шлифа, литого алюминий-графенового композита, синтезированного при 750 °С

Разложение левого пика выражено в двух полосах: оксида алюминия с энергией 75.51 эВ и гидроксида алюминия, центр которого соответствует значению энергии 76.06 эВ. Правый пик, максимум которого отвечает кинетической энергии 72.56 эВ, соответствует чистому металлическому алюминию. Этот пик не фиксируется или фиксируется очень слабо на РФЭС спектре исходного алюминия. Численные характеристики полос разложения алюминия представлена в таблице 3.7.

Суммарная площадь пиков для алюминия в оксидной форме составила 52.96%, для неокисленного – 47.03%, что несущественно отличается от доли окисленного металла. Такое соотношение явно указывает на возможность образования очень тонкой оксидной пленки на поверхности алюминий-графенового композита.

Таблица 3.7 – Характеристики полос разложения спектра алюминия в литом композите

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM, эВ	Атомные %
Al2p3 Me	72.56	4563.55	0.44	23.54
Al2p1 Me	72.96	2281.78	0.44	23.49
Al2p oxide 1	75.51	3873.43	1.45	35.04
Al2p oxide 2	76.18	2183.62	1.31	17.92

Аналогичным образом себя проявляют атомы алюминия, находящиеся на поверхности, холодно катанной алюминий-графеновой фольги. Спектр РФЭС для образца прокатанной фольги изображен на рисунке 3.26 и, как и в случае литого композиционного материала с включениями графена, представлены двумя практически равными по площадям разложения пиками.

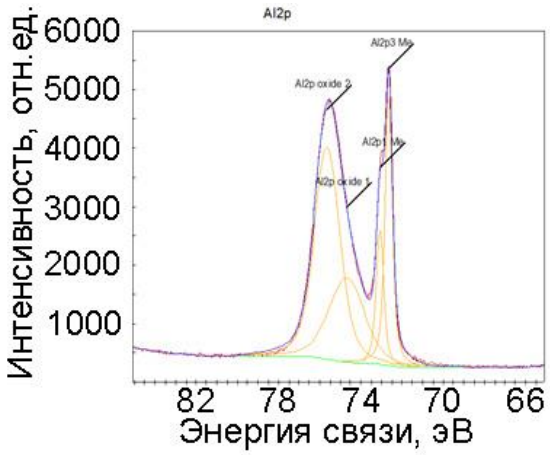


Рисунок 3.26 – Фотоэлектронный спектр высокого разрешения алюминия Al2p на поверхности алюминий-графеновой фольги

Доля неокисленного алюминия в случае фольги составила 45.52% от общего числа идентифицированных атомов металла (таблица 3.8), что чуть меньше, чем для литого композита.

Таблица 3.8 – Характеристики полос разложения спектра алюминия в алюминий-графеновой фольге

Наименование	Положение пика, эВ	Высота пика, отн.ед.	FWHM, эВ	Атомные %
Al2p3 Me	72.64	4597.94	0.43	21.79
Al2p1 Me	73.06	2298.97	0.43	21.73
Al2p oxide 2	75.64	3621.74	1.46	36.41
Al2p oxide 1	74.68	1434.08	2.04	20.07

РФЭС спектры исходного алюминия и алюминий-графенового композита содержат ярко выраженные характеристические пики оксида Al_2O_3. Однако спектр Al – графенового композита наряду с оксидным пиком содержит пик металлического алюминия. Причём площади пиков окисленной и неокисленной частей спектра близки к 50 %. В работах [135 – 138] обсуждена сходная спектральная картина для систем Al – C. Из-за наличия спин-орбитального момента у электронов электропроводного металла при облучении появляется двоение пика металлических связей алюминия Al2p на субпики $Al2p_{1/2}$ и $Al2p_{3/2}$ при стандартной средней разнице $\Delta_{металл}$ = 0.44 эВ. Появление металлических связей в спектральной картине характерно для тонких оксидных плёнок на поверхности алюминий-графенового композита.

В случае, когда толщина окисленной поверхности алюминия составляет менее 9 нм, ее толщину можно оценить из данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, исходя из выражения [138, 139]:

$$d = 2{,}8 * ln\left(1{,}4 * \frac{I_o}{I_m} + 1\right), \qquad (3.2)$$

где d – толщина пленки окисленного металла, нм; I_0, I_m – интегральные интенсивности окисленного и неокисленного металла, соответственно.

Исходя из расчетов, толщина оксидной пленки на поверхности литого алюминий-графенового композита составляет 2.7 нм, а для прокатанного образца фольги толщиной 100 мкм – 3.0 нм, что по крайней мере в три раза меньше толщины типичной пленки окисленного чистого алюминия при нормальных условиях. Толщина оксидного слоя на алюминии после его производства нарастает, достигая толщины 10 нм через неделю и 100 нм через год хранения [140].

Таким образом, по измеренным спектрам высокого разрешения Al2p, представленным на рисунках 3.26 и 3.27, можно сделать вывод, что наличие графена в матрице алюминия приводит к формированию на поверхности исследуемого композиционного материала нетипично тонкой пленки оксида алюминия, которая предотвращает дальнейшее окисление металла.

Вероятно, доля части неокисленного алюминия спектра коррелирует с долей, занимаемых дисперсными графеновыми пленками на поверхности Al– матричных шлифов, либо равна ей [141].

Следовательно, при формировании двух- и трехслойного графена в алюминиевой матрице композиционного материала, на поверхности алюминия не образуется толстая плотная оксидная пленка, как это происходит при окислении поверхности исходного алюминия вследствие высокого сродства алюминия к кислороду

(ΔG^0_{298}= – 1582 кДж/моль Al_2O_3) даже в атмосфере сухого воздуха. Такое же предположение было сделан нами на основании определения кислорода в энергодисперсионном спектре на поверхности литого композита алюминий-графен.

Исходя из измеренного спектра высокого разрешения C1s углеродной фазы в алюминий-графеновом композите и результата его разложения, представленных на рисунке 3.27, углерод в образце в виде прокатанной фольги, также, как и в литом образце композита, находится в основном в состоянии sp^2-гибридизации, о чем говорит явная асимметричность пика с центром, соответствующем энергии 284.8 эВ и соответствует энергии связи графена.

Присутствие полос разложения с кинетической энергией 286 эВ связано с образованием связи C – O, а 289 эВ с образованием карбонат-иона O – C = O, что хорошо согласуется с работами [136, 137, 142], в которых также отмечается образование кислородсодержащих групп на поверхности графена в алюминиевом металломатричном композите, и может быть объяснено хемосорбцией кислорода на графене с образованием ковалентных связей либо адсорбцией углекислого газа из воздуха при длительном хранении. Следует учитывать, что даже тщательная обработка и очистка образцов не может полностью защитить поверхности углеродных наноматериалов от формирования нескольких монослоев окиси и двуокиси углерода, а адсорбированные из воздуха оксиды углерода могут давать вклад в общую спектральную картину.

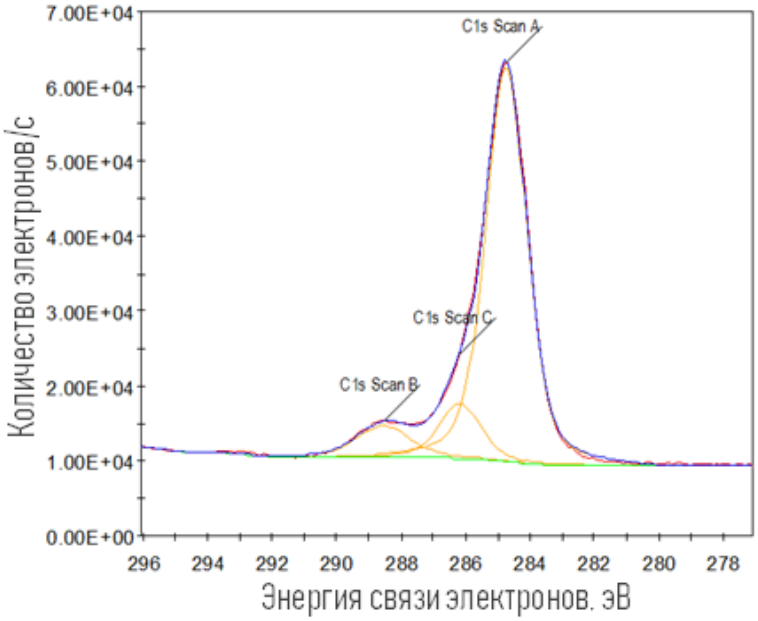


Рисунок 3.27 – Результат разложения спектра высокого разрешения C1s углеродной фазы в алюминий-графеновой фольге

Пик углерода C1s 282.8 эВ, относящийся к Al_4C_3, [142] обнаружен не был, что свидетельствует о высокой химической чистоте синтезированного графена и качестве межфазного контакта, который не сопровождается образованием карбида алюминия. Микрорентгеноспектральный анализ графеновых пленок в алюминиевой матрице также показал отсутствие переходной зоны между углеродом и алюминием с образованием карбида алюминия. Характеристические полосы для карбида алюминия не были зафиксированы и на СКР спектрах. Следовательно, можно заключить, что образуемый алюминий-графеновый композит содержит многочисленные пленки двух- и трехслойного графена и не содержит вредной примеси – карбида алюминия, который может ухудшать коррозионные свойства композита, что отлично коррелирует с данными, полученными методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Практически все исследователи считают, что защитные свойства проявляют только сплошные покрытия графена на металлах, таких, как медь и никель, отмечая, что наилучшие протекторные свойства проявляют дву- или даже многослойные пленки графена [143 – 145]. Значит, пленки графена служат только механическим барьером, который предотвращает окисление металлов под ним.

Имеется ряд теоретических и компьютерных исследований взаимодействия графена с металлическими подложками, в частности, алюминием [105]. Как было показано, алюминий крайне слабо взаимодействует с графеном – энергия связи была оценена как 0.027 еВ – это энергия, рассчитанная на 1 атом углерода, требуемая для удаления графена с поверхности металла. Рассчитанное изменение энергии Ферми – самое отрицательное из всех металлов, составляет – 0.57 еВ, что соответствует n-допированию графена. По оценкам, избыточный номинальный отрицательный заряд на ячейку графена, состоящего из 2 атомов углерода, который находится на поверхности алюминия, составляет – $14.6 \cdot 10^{-3}$ ē [146]. Хотя величина заряда очень мала, общее количество атомов углерода в алюминий-графеновом композите велико и, следовательно, общее количество электронов, оттянутых графеном от алюминия, будет значительно. Вследствие чего поверхность графена приобретает небольшой отрицательный заряд, который компенсируется небольшим положительным зарядом поверхности алюминия. Возможно, этот факт и является причиной образования аномально тонкой пленки на поверхности литых и прокатанных алюминий-графеновых композитов, которая сохраняет свою толщину до 3 нм в течение 13 лет исследований.

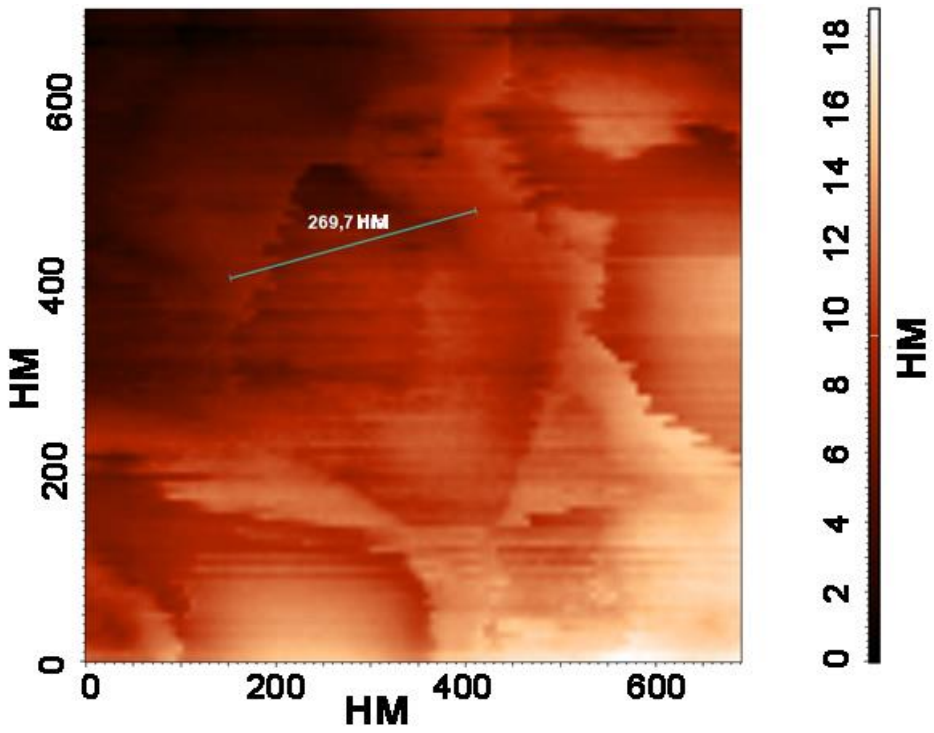
3.5 Исследование состояния поверхности композита методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

АСМ обычно используется для определения толщины графена и связанных с ним двумерных материалов. Как показано на рисунке 3.28, листы графена равномерно распределены по поверхности шлифа алюминий-графенового композита. Из-за разницы в высоте области, покрытой листом графена и подложки, можно получать информацию о линейных размерах и толщине графена в алюминиевой матрице. Лист графена имеет четко определяющиеся углы в 120º, линейные размеры листа графена составляют 300 ×400 нм. Он имеет измеренную толщину по линии 269.7 нм в диапазоне от 1 нм до 1.1 нм и среднюю толщину 1 нм (рисунок 3.2 б).

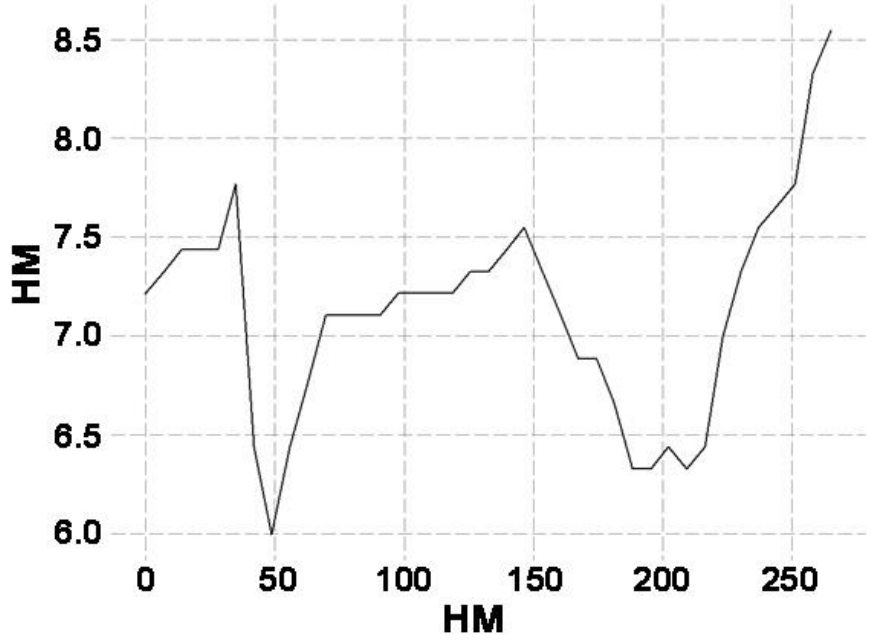
Проведенное по линии 299.5 нм сканирование высоты графенового листа также дает среднюю высоту графенового листа в шлифе порядка 1 нм (Рисунок 3.29).

Число слоев графена в графеновой пленке было нами определено, исходя из величины межплоскостного расстояния графита, определенное как 0.34 нм , как это было сделано авторами в предыдущих работах [147]. Таким образом n – число слоев графена было определено как n =1.1 нм : 0.34 нм ~ 3.

То есть, количество слоев в графеновых пленках, синтезированных в алюминий-графеновых композитах, определенное методом атомно-силовой микроскопии соответствует определенному методом Рамановской спектрометрии и равно трем.

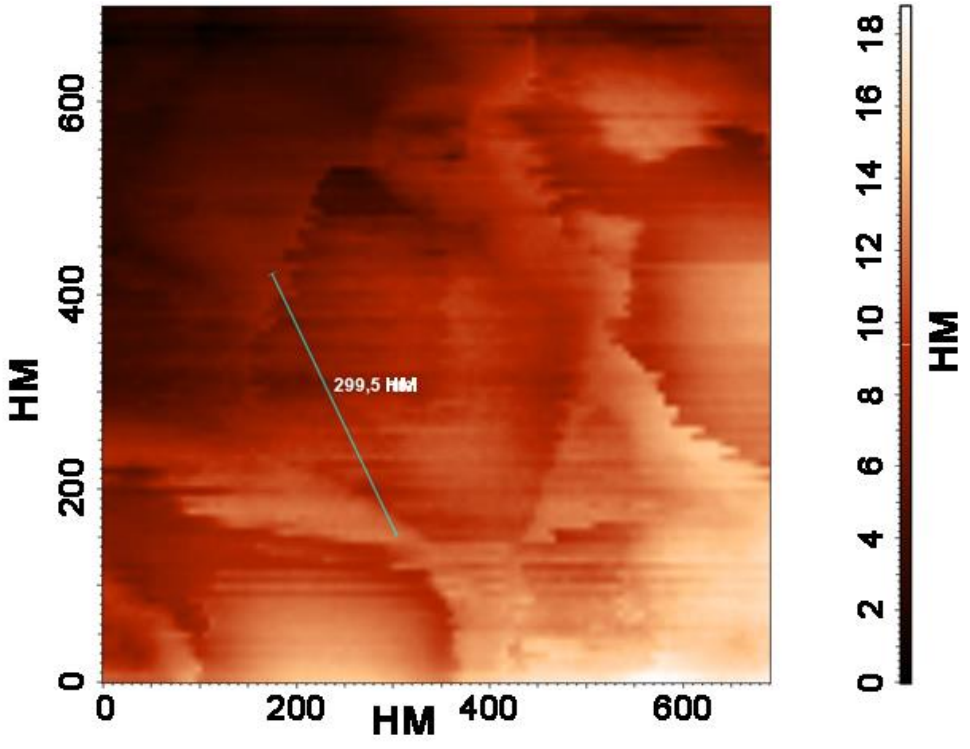


а

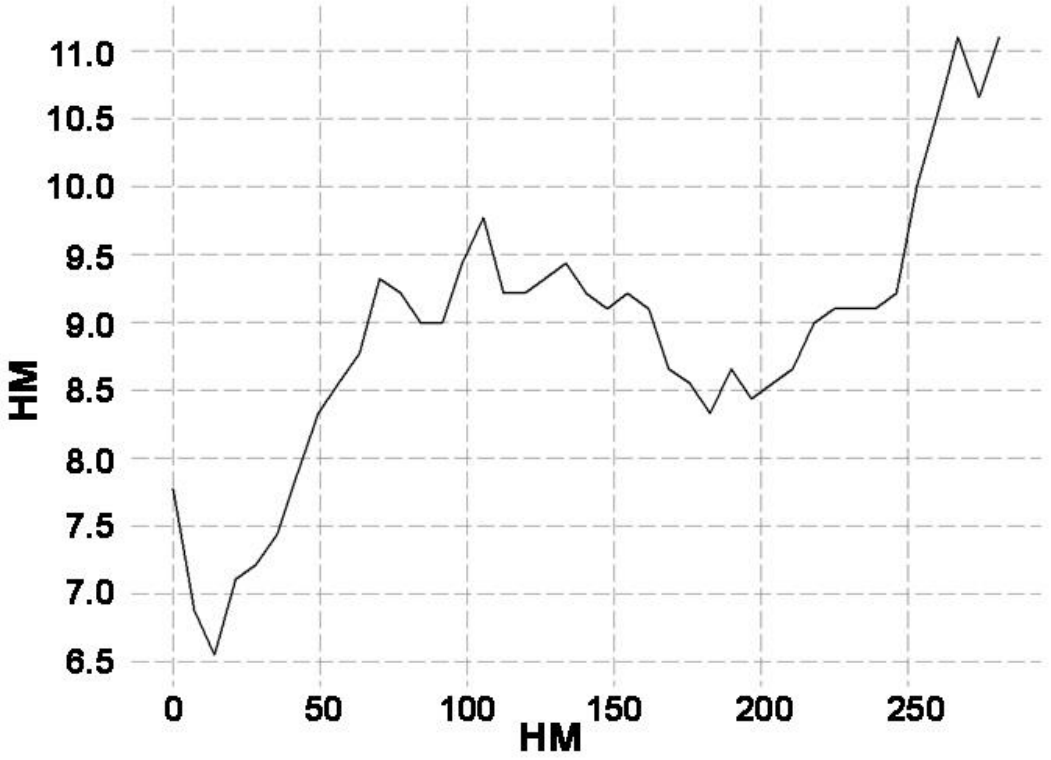


б

Рисунок 3.28 – АСМ изображение листа графена на поверхности шлифа алюминий-графенового композита (А) и его линейный скан АСМ, полученный вдоль проекции направления ионного пучка, которая является горизонтальной слева направо (б)



а



б

Рисунок 3.29 – АСМ изображение листа графена на поверхности шлифа алюминий-графенового композита (а) и его линейный скан АСМ, полученный вдоль проекции направления ионного пучка на поверхности, которая является горизонтальной слева направо (б)

3.6 Исследование композита методом рентгеновской дифракции

Фазовый состав алюминия и синтезированных алюминий-углеродных композитов исследовали методом угловой рентгеновской дифрактометрии (РФА).

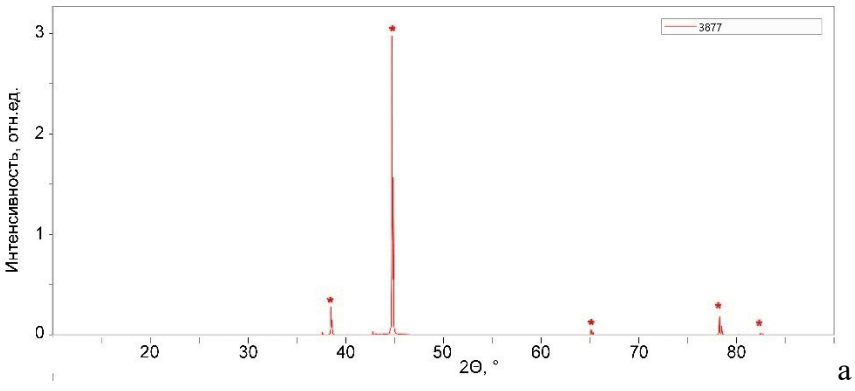
Был проведен сравнительный рентгенофазовый анализ с развёрткой углов Брэгга 2Θ от 0º до 90º исходного алюминия, алюминий-графенового и алюминий-графитового композиционных материалов, содержащих от 0.1 до 1 масс. % углерода (Рисунок 3.30). На рентгенограмме алюминий-графенового композита отсутствуют как углеродные пики, так и пики, соответствующие карбиду алюминия (Рисунок 3.30 в). Пики с малой интенсивностью на малых углах идентифицировать не удалось. При синтезе графена в алюминиевой матрице полученная дифракционная картина полностью соответствует рентгеновскому спектру химически чистого алюминия с измененной текстурой (Рисунок 3.30 а).

При образовании в алюминиевой матрице кристаллов графита на рентгеновской дифрактограмме был дополнительно зафиксирован основной пик плоскости

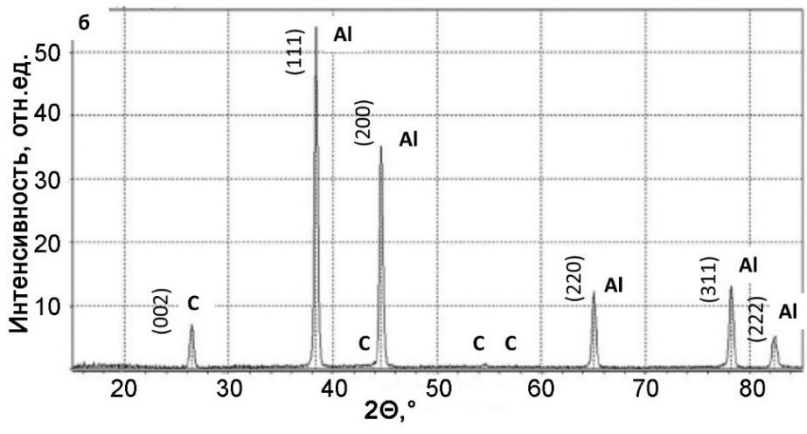
пространственной симметрии (002), относящийся к структурно идеальному графиту. Согласно Никитиной Е.А. [73], в случае наличия неидеальностей регулярного упорядочения решётки графита, в его ренггеновском спектре регистрируют многочисленные вторичные пики, которые не наблюдаются на дифрактограмме алюминий-графитового композита (Рисунок 3.30 б). Так же наличие единственного или основного характеристического пика углерода (002) косвенно говорит о неокисленном состоянии контакта Al|C, т.к. в случае наличия оксида графита или графена плоскость (002) подавляется, и основной плоскостью симметрии углерода становится (001) [148, 149].

Кристаллографическая решетка всех синтезированных образцов соответствует кубической гранецентрированной решетке с сингонией Fm – 3m.

Степень идеальности графита определяется по степени графитизации. Согласно Влахову [150], методика расчёта степени графитизации углерода, исходя из рентгенографических данных, до сих пор остаётся дискуссионной, поэтому структурная идеальность синтезированных кристаллов графита была подтверждена независимым дифракционным методом сопоставления широкоугольных картин Кикучи (Рисунок 3.11).



а



б

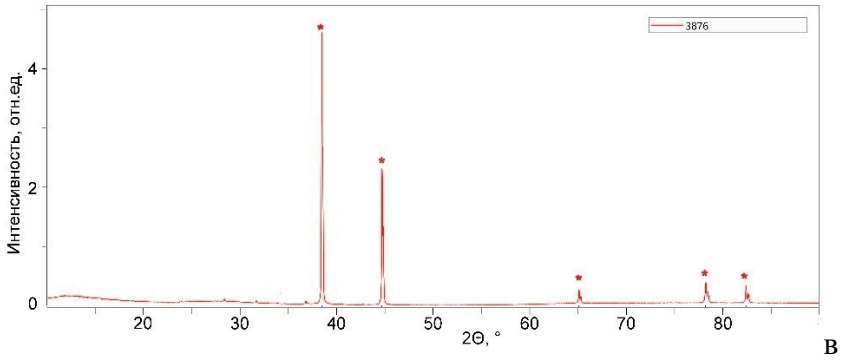


Рисунок 3.30 – Рентгеновские дифрактограммы: (а) – исходного высокочистого литого алюминия А5, (б) – алюминий-графитового композита, (в) – алюминий-графенового композита

Т. к. содержание углерода в алюминий-графеновом композите достаточно велико для рентгенофазового определения, очевидно, что причиной отсутствия пиков углерода на рентгенограмме может быть то, что размер/толщина частиц углерода в алюминиевом композите меньше 20 нм. При попытке анализа тонких графеновых пленок на шлифе алюминий-графенового композита, наличие которых было подтверждено микрорентгеноспектральным методом, широкоугольные картины Кикучи не были сформированы и размывались в шумовой фон, что говорило о недостаточном количестве обратно рассеянных электронов, подверженных дифракции при анализе объекта, т.е. о том, что количество слоев углерода в графене меньше 10. Получить характеристические пики (001) либо (002) для тонких пленок углерода на алюминиевой подложке не удалось на дифракционных картинах высокого разрешения (Рисунок 3.30 в), что полностью согласуется с данными работы Ли [131]. Так же как на алюминиевой матрице (Рисунок 3.31 а), так и при синтезе в ней графеновых пленок на дифрактограмме фиксируются только хорошо выраженные пики основных симметрий доминирующей ГЦК фазы Al (111), (200), (220), (311), (222) (Рисунок 3.31) [131].

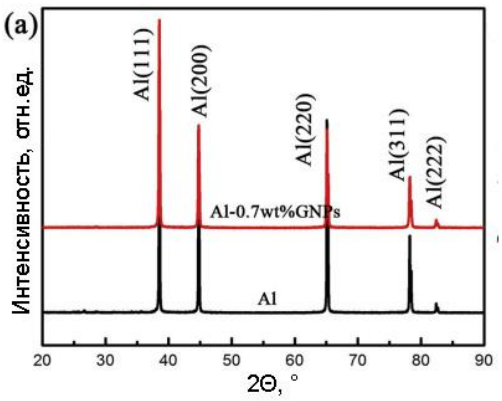


Рисунок 3.31 – Рентгеновская дифрактограмма алюминиевого композита с 0.7 масс.% графена [131]

Очевидно, что при введении значительного количества углерода в виде графена меняется текстура алюминиевой матрицы – соотношение рефлексов (111) и (200) изменяется (Рисунок 3.30 а – в), что также было отмечено в [131, 151].

Отсутствие характеристического пика графита (002) вблизи угла 2Θ 28º в случае синтеза графеновых пленок в объеме алюминиевой металлической матрицы объясняется видом имеющихся в литературе рентгеновских дифрактограмм графена и сопоставлением их с дифрактограммами графита (Рисунок 3.32) [152].

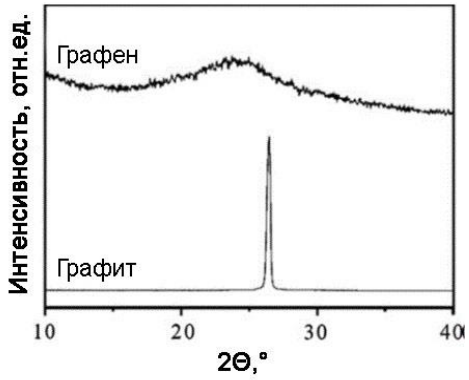


Рисунок 3.32 – Типичные рентгеновские дифрактограммы (верхняя кривая) графена, (нижняя кривая) графита в интервале углов 2θ от 10 до 40° по литературным данным [153]

Пик, относящийся к графену, обладает существенно более низкой интенсивностью при близком положении максимума к симметрии (002), так же данный рефлекс обладает характеристической полушириной, значительно превосходящей показатель его максимума – широким размытием (Рисунок 3.32). При высоком значении фона, получаемом при дифракционном анализе алюминий-графенового композита пик графена неразличим в рентгеновской спектральной картине.

В литературе много обсуждается высокая вероятность карбидизации интерфейса Al|C с образованием карбида алюминия, неизбежность окисления межфазной границы с образованием оксида Al_2O_3, либо невозможность полного удаления оксидной составляющей из контактной зоны. В. Ханна в работе [153] описал положения характеристических пиков Al_4C_3 и Al_2O_3 в алюминий-графеновых композитах при 2Θ, равных 44.78º, 65.07º, 78.28º и 82.45 º. На рентгеновских дифрактограммах алюминий-графитового и алюминий-графенового композитов (Рисунок 3.30 б и в) не обнаружено соответствующих фаз, что говорит об отсутствии межфазного взаимодействия с образованием карбида или оксида алюминия. Обнаружение пика углерода при 2Θ = 27.17º, соответствующего плоскости (002), возможно при наличии агломерации

графеновых пленок в алюминий-графеновом композите при содержании 1 мас. % углерода и выше. Пик на 27.17º на дифрактограммах исследованных нами алюминий-графеновых композитов не наблюдался, что говорит об отсутствии существенной агломерации графеновых пленок в алюминиевой матрице.

Проведена оценка смещения характеристических полос рентгеновского дифракционного спектра алюминия при внедрении графеновых пленок в алюминий в рамках in-situ процесса, т.к. это косвенно характеризует напряженно-деформированное состояние матрицы алюминия.

Объём ячейки Бравэ алюминия и алюминий-графенового композита был рассчитан, исходя из ГЦК алюминиевой решетки кубической сингонии. Показано (Таблица 3.9), что при образовании графеновых пленок в кристаллической структуре алюминия происходит уменьшение среднего размера рёбер на 0.04 % в каждом декартовом направлении, что соответствует общему сжатию объёма ячейки Бравэ на 0.12 %.

Было решено оценить, насколько симметрично происходит сжатие ГЦК ячейки, для чего рассчитали смещение углов Брэгга и характеристического параметра d – среднего линейного расстояния по каждому пику и соответствующей плоскости симметрии ячейки алюминия и алюминий-графенового композита (Таблица 3.10).

Таблица 3.9 – Параметры решетки алюминия и алюминий-графенового композита

Образец	А5 исх	Алюминий-графен
Состав, масс.%	100.00	100.00
a, Å	4.0513(3)	4.04968(12)
b, Å	4.0513(3)	4.04968(12)
c, Å	4.0513(3)	4.04968(12)
сторона ГЦК, Å	4.05133	4.04968
объём, Å^3	66.49559	66.41438
α, °	90.000	90.000
β, °	90.000	90.000
γ, °	90.000	90.000

С этой же целью была произведена нормировка данных на наиболее стабильный пик (111) – основной в спектре, позволяющий оценить изменение долей каждого типа атомной симметрии решётки относительно него.

Очевидно, среднее изменение каждого линейного расстояния симметрии ГЦК сингоничной ячейки укладывается в Δd ~ 0.04 % (Таблица 3.10).

Нормированные данные (Таблица 3.11) показывают, что изменение объёма ячейки алюминия происходит несимметричных образом: смещение долей характеристических симметрий происходит в обе стороны и не на равный модуль для разных типов симметрий. Общее отрицательное отклонение составляет (– 1.4) + (– 0.4) + (– 0.6) = – 2.4 %, а общее положительное увеличение доли симметрий только 1.6 %, причём только за счёт одного типа симметрии (220).

Таблица 3.10 – Смещение углов Брэгга и характеристического параметра d – среднего линейного расстояния по каждому пику и соответствующей плоскости симметрии ячейки алюминия и алюминий-графенового композита (АС)

No.	hkl	2θ ($_{A5}$), °	2θ ($_{AC}$), °	d ($_{A5}$),Å	d ($_{AC}$), Å	Δ2θ, °	Δ2θ, %	Δd, Å	Δd, %
1	111	38.45566	38.47159	2.33901	2.33808	– 0.01593	– 0.0414	0.00093	0.0398
2	200	44.70108	44.71985	2.02565	2.02484	– 0.01877	– 0.0420	0.00081	0.0400
3	220	65.06609	65.09523	1.43235	1.43178	– 0.02914	– 0.0448	0.00057	0.0398
4	311	78.19027	78.22739	1.22151	1.22102	– 0.03712	– 0.0475	0.00049	0.0401
5	222	82.39408	82.43406	1.16951	1.16904	– 0.03998	– 0.0485	0.00047	0.0402

Таблица 3.11 – Нормирование долей типов атомной симметрии алюминия и алюминий-графенового композита

No.	hkl	A5, %	AC, %	ABSΔ, %
1	111	100	100	–
2	200	47	45.6	– 1.4
3	**220**	22	23.6	**1.6**
4	311	24	23.6	– 0.4
5	222	7	6.4	– 0.6

Значит, есть не скомпенсированная разница – 0.8 %, которая, скорее всего тратится на энергетические взаимодействия между атомами. Во-вторых, так как растёт только доля симметрий одного вида (220), то по-видимому, атомы углерода занимают позиции преимущественно по этому виду плоскостей, увеличивая его долю на фоне общего сжатия ячейки, что согласуется с предположением о регулярном типе кристаллизации углерода по нормали.

Как известно, карбид алюминия в значимых количествах образуется только при температурах 1100 ℃. Синтез алюминий-углеродных металлических материалов происходит при температурах на 350 – 400 ℃ ниже. Проведенный рентгенофазовый анализ алюминий-графеновых металлических композитов показал наличие только одной фазы – алюминия с несколько уменьшенными параметрами решетки, а на рентгеновской дифрактограмме алюминия с крупными графитовыми включениями имеются только пики алюминия и углерода без образования карбида алюминия.

Выводы по главе 3

1. Предложен новый метод синтеза двумерных кристаллических графеновых пленок при температурах 700 – 850℃ в объеме металлической алюминиевой матрицы при химическом взаимодействии расплавленного алюминия с углеродсодержащим прекурсором – карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов без образования карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта.

2.Исследована проблема графитообразования и агломерации синтезированных частиц, показано, что вероятность нежелательных процессов может быть снижена при малых концентрациях углерода в алюминии (до 0.2 масс.%).

3.Достигнуто равномерное распределение углерода по объёму металлической матрицы, пленки графена не локализованы на границах зёрен и глубоко интегрированы в теле зерна, благодаря чему кристаллизация носит однородный характер.

4. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что синтезированный в виде пленок с линейными размерами до 100 мкм кристаллический углерод относится к sp^2 состоянию углеродной аллотропной формы двух- и трехслойного графена с низкой степенью дефектности.

5. Показано, что введение графена в алюминиевую матрицу приводит к образованию на поверхности крайне тонкой пленки оксида алюминия толщиной до 3 нм.

7. Литое состояние синтезированного алюминий-графенового композита характеризуется высокой степенью однородности микроструктуры зерна.

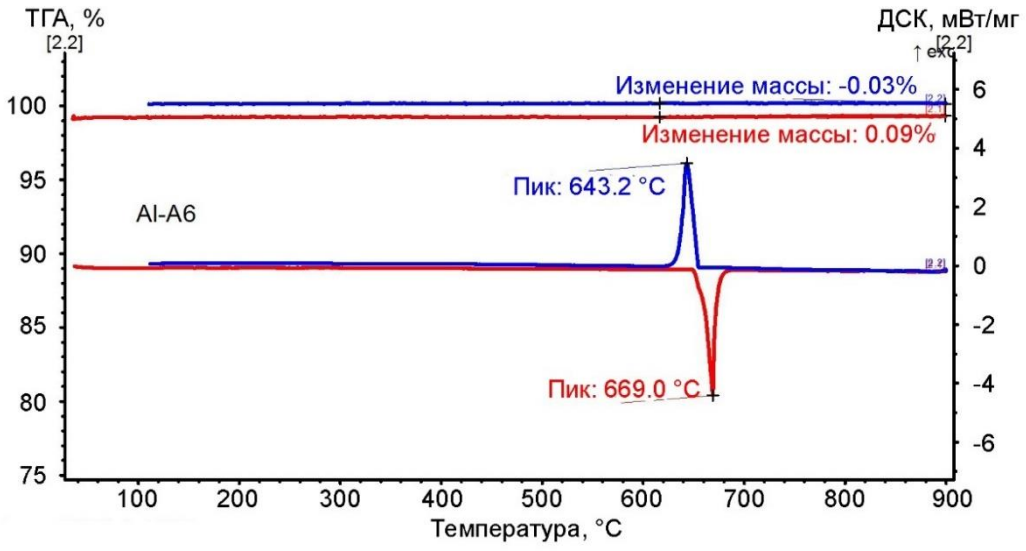
Глава 4 Физико-химические свойства синтезированного алюминий-графенового композиционного материала

4.1 Теплофизические свойства

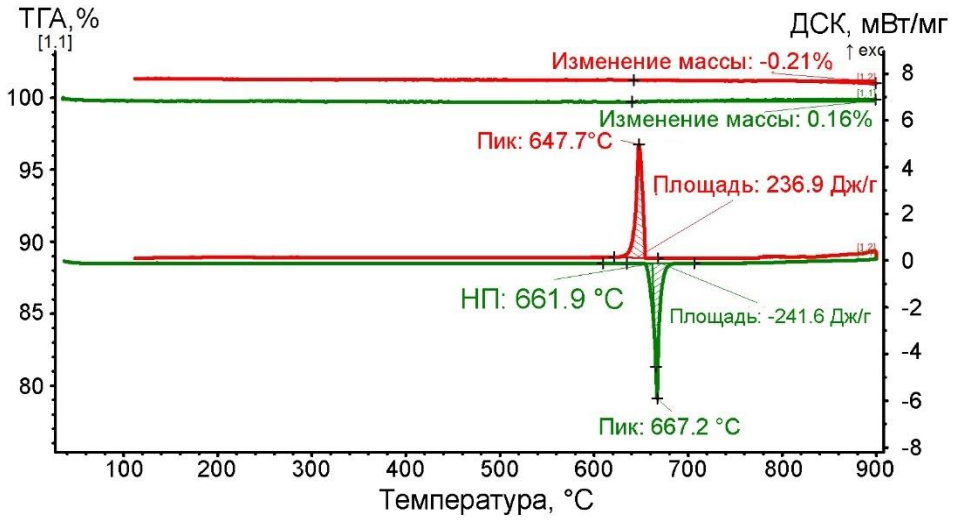
4.1.1 Синхронный термический анализ

Исследования ДСК и ТГА проводились на алюминии и алюминий-графеновых материалах в широком температурном диапазоне с целью обнаружения возможных фазовых превращений, таких как образование карбида алюминия. Некоторые авторы [154], которые синтезировали алюминиевые композиты, содержавшие до 5 масс.% высоко дефектных углеродных нанотрубок, фиксировали дополнительные эзотермические пики при температурах выше температуры плавления алюминия, указывающие на образование карбида алюминия. Зафиксировать возможность карбидообразования в системе алюминий-графен было одной из задач проводимого в этой системе синхронного термического анализа.

На рисунках ДСК (Рисунок 4.1 а) приведены кривые плавления/охлаждения алюминия и алюминий-графеновых образцов при нагревании от комнатной температуры до 900°С в атмосфере аргона. Исходный высокочистый алюминий чистотой 99.999 масс. % в токе аргона увеличивает массу при нагреве на 0.09%, что говорит о крайне незначительном окислении высокочистого алюминия. Температура плавления алюминия соответствует табличной и составляет 669°С. Теплоты плавления исходного алюминия при плавлении и охлаждении очень близки и составляют 239.6 и 232.9 Дж/г.



а



б

Рисунок 4.1 – ТГА и ДСК кривые алюминия (а) и алюминий-графенового композита с 0.12 масс.% графена

Характер плавления литого образца алюминий-графенового композита аналогичен плавлению высокочистого алюминия, точка начала плавления составляет 662 °С (Рисунок 4.1 б). Температура плавления на 2 °С ниже, чем у исходного алюминия и равна 667°С. Аюминий-графеновый материал показывает несколько большее изменение массы при нагреве и охлаждении – 0.16 и 0.21%, соответственно. Величины теплоты плавления алюминий-графенового композита при плавлении и охлаждении очень близки и составляют 241.6 и 236.9 Дж/г.

Точка Onset, являющаяся точкой пересечения касательных базовой линии ДСК и левого плеча пика, является началом интенсивного эндотермического пика, определяющего температуру плавления вещества, т. е. температуру начала фазового перехода. Онсетные точки алюминия и алюминий-графеновых композитов очень близки.

Хорошо известно, что добавление в алюминий других элементов, в том числе легирующих, снижает температуру его плавления. Для всех проводимых измерений температура плавления алюминий-графенового композита несколько ниже, чем температура плавления чистого алюминия. Такая близость значений для полученных композитов к показателям исходного металла может быть обусловлена прежде всего высокой смачиваемостью графеновой дисперсной фазы металлом.

Были проведены эксперименты с трехкратными циклами плавления– охлаждения алюминий-графеновых образцов. Образец алюминий-графенового композита нагрели до температуры 750 °С, затем охладили до 300°С, не вынимая образец из тигля в установке,

нагрели повторно до такой же температуры, затем при третьем измерении повторили цикл нагрева/охлаждения. Результаты термоциклирования алюминий-графенового композита представлены на рисунке 4.2.

Образцы исследуемых композитов проявляли конгруэнтное плавление, то есть пики плавления воспроизводятся при повторных охлаждениях и нагревах, при этом линии выражены в одной аномалии ДСК с одинаковыми площадями при каждом повторном цикле охлаждения/нагрева (рисунок 4.2). Температуры максимума, свидетельствующие о прекращении процесса плавления образцов, отличаются незначительно и колеблются в диапазоне 667 – 669°C.

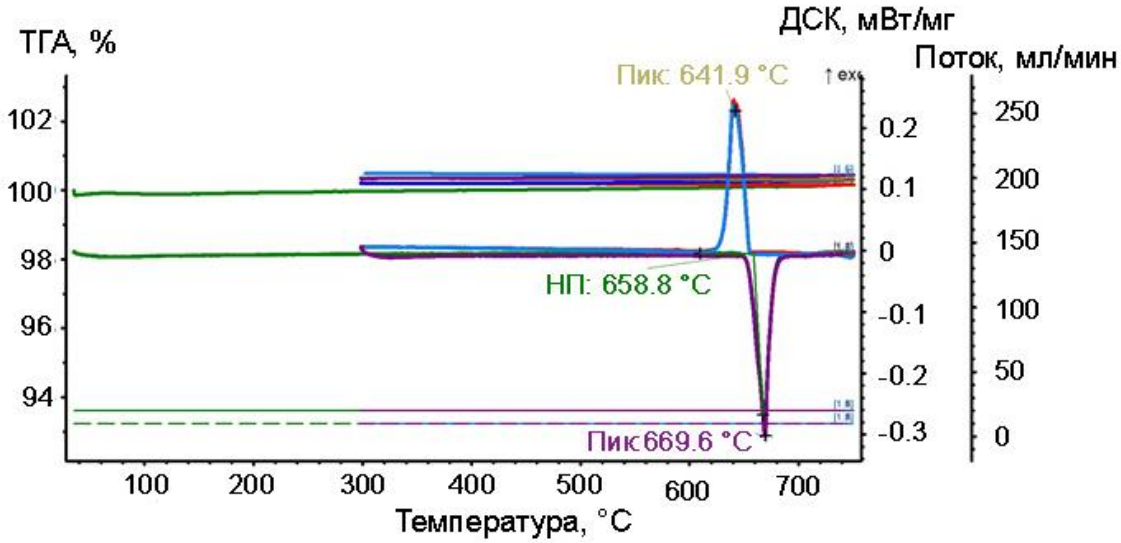


Рисунок 4.2 – ДСК и ТГА кривые трех циклов плавления/охлаждения алюминий-графенового композита

Проводимая термогравиметрия одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией выявила термостабильность полученных композиционных материалов при термоциклировании, близкую к чистому алюминию (рисунок 4.2). Регистрируемое изменение массы исследуемого образца в течение трех процессов нагрева и охлаждения не превысило 0.3%. Такое незначительное изменение массы навески при проводимых измерениях, сопровождающееся при этом появлением линий, относимых к эндотермическим аномалиям при ДСК, прямо указывает на процесс, являющийся фазовым переходом первого рода с высоким показателем воспроизводимости.

Помимо этого, был проведен синхронный термический анализ проволоки и фольги, изготовленных из алюминий-графенового композита (Рисунок 4.3). Очевидно,

что пластическая деформация графена и, как следствие, алюминий-графенового композита не сказалась на его термическом поведении, а именно, онсетные точки и температуры плавления близки к полученным для литого образца. Тепловые эффекты плавления проволоки, и особенно фольги существенно выше, чем это было зафиксировано для литого образца алюминий-графенового композита – 248 Дж/г для проволоки, 256 Дж/г для фольги против 241 Дж/г для литого образца (Таблица 4.1).

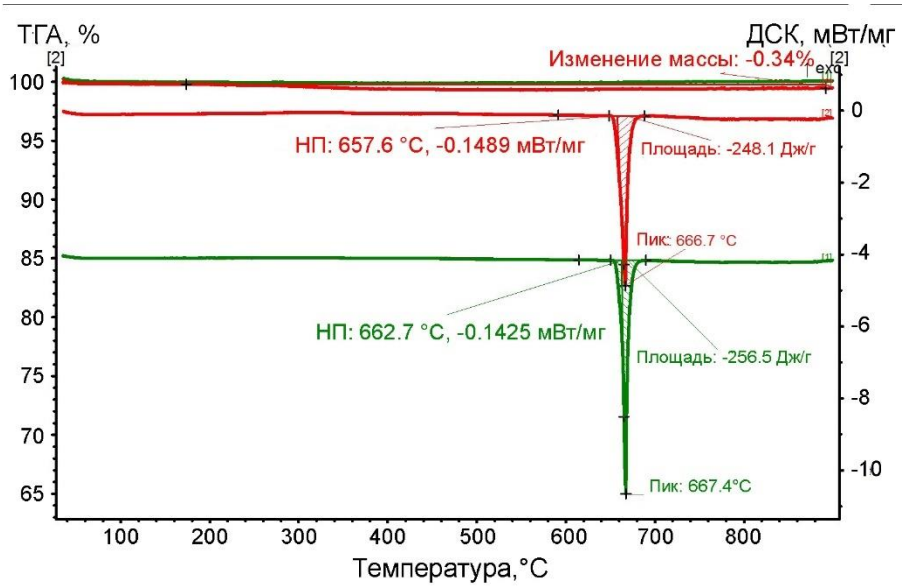


Рисунок 4.3 – ДСК и ТГА кривые проволоки (1 – красная) и фольги (2 – зеленая) алюминий-графенового композита

Таблица 4.1 – Сопоставление экспериментальных данных по термическим свойствам чистого алюминия и алюминий-графеновых композитов

Состав	Эндотермический эффект			Экзотермический эффект	
	$T_{пл}$ пик	$T_{пл}$ начало	Площадь пика, Дж/г	$T_{затв}$ пик	Площадь пика, Дж/г
Al	669.0	658.6	247	643.2	243.3
Al– C литой	667.2	661.9	241.6	647.7	236.9
Al– C фольга	667.4	662.7	256.5	–	–
Al– C проволока	666.7	657.6	248.1	–	–

Близость значений температуры плавления для полученных композитов к показателям исходного алюминия при плавном воспроизводимом ходе ДСК кривых может свидетельствовать о хорошей смачиваемости графеновых пленок, химической чистоте межфазного контакта, а также об отсутствии образования кристаллов графита и

других реакционно способных компонентов и загрязнений на поверхности и в объеме синтезированных литых и деформированных АГКМ.

Кривые ДСК не показали никаких превращений, происходящих при нагревании образцов до 900℃, за исключением большого эндотермического пика при плавлении около 669 ℃. Очевидно, что на ДСК кривых не имеется никаких дополнительных пиков, которые могли бы свидетельствовать об образовании новой фазы в системе, а именно, карбида алюминия. При втором и третьем циклах нагрева/охлаждения с нагревом образцов до 750 ℃ и выдержкой в течение 1 часа на кривых ДСК также не наблюдали никаких существенных различий между чистым алюминием и образцом алюминий-графенового композита, что однозначно говорит об отсутствии образования карбида алюминия в системе «алюминий-графен».

4.1.2 Теплопроводность

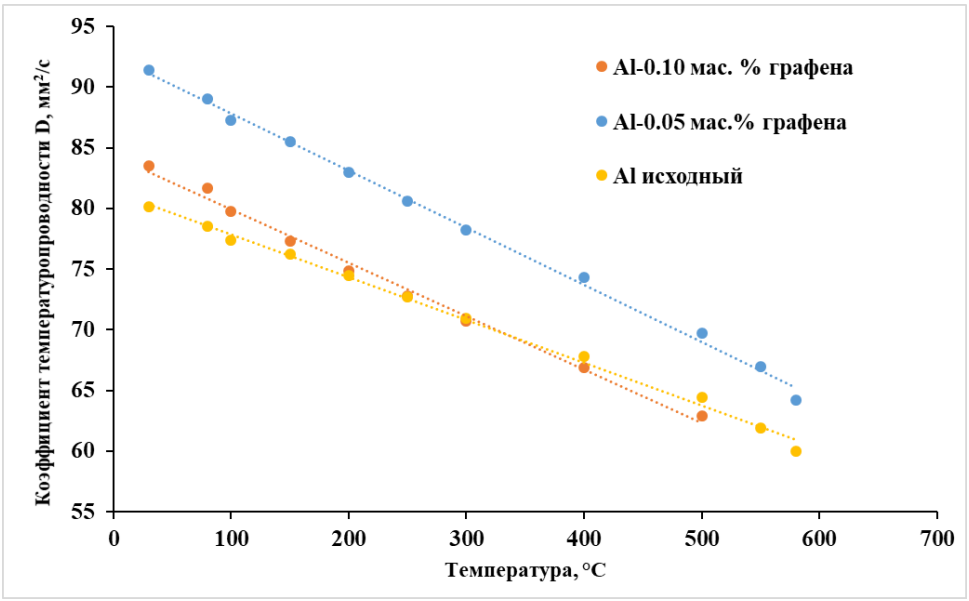
Изучением теплофизических свойств алюминий-графеновых композитов в настоящее время занимаются исследователи во всем мире [155, 156]. Очевидно, что нет единства относительно влияния графена на теплопроводность алюминий-графеновых композитов. Как правило, исследователи наблюдают увеличение теплопроводности алюминий-графеновых композитов при содержаниях графена до 0.3 масс.%. При более высоких концентрациях графена до 0.5 – 1.0 масс.% зависимость теплопроводности от содержания графена проходит через максимум [157], либо сильно уменьшается при увеличении температуры. Повидимому, основную роль в изменении теплопроводности алюминий-графеновых композитов играет способ синтеза, а именно, образование тонких межфазных интерфейсов и отсутствие или наличие образования продуктов вторичного взаимодействия между алюминиевой матрицей и графеном. Считается, что несмотря на высокое значение теплопроводности графена для свободно подвешенных образцов, теплопроводность графена в плоскости значительно уменьшается, когда этот 2D – материал находится в контакте с подложкой или заключен в графеновые нанолenты [157].

Так как экспериментальные данные по влиянию графена на темплопроводность графеновых композитов на основе алюминиевой матрицы отличаются у разных исследователей, были выполнены теоретические работы по влиянию различных параметров графеновых пленок на теплопроводность алюминий-графеновых композитов [158 – 160]. В результате компьютерного моделирования были сделаны выводы о влиянии различных параметров графена, а также его расположения в алюминиевой матрице на теплопроводность композита, а именно, увеличение общего содержания графена, а также

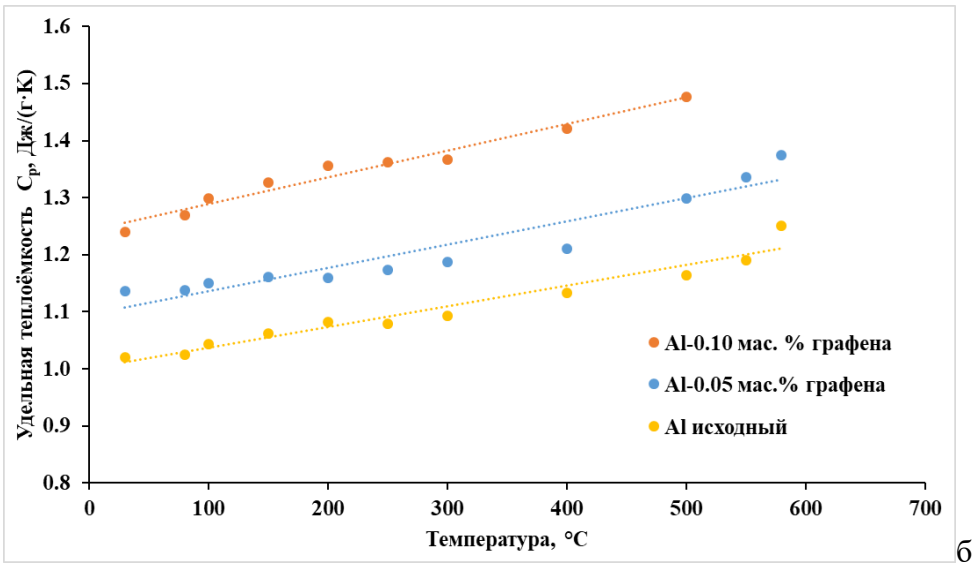
линейных размеров и габитуса (в частности, тонкие круглые пленки графена дают наибольшее увеличение теплопроводности) [160] графеновых пленок увеличивает теплопроводность композита. Теплопроводность достигает своего максимального значения, когда ориентация графена параллельна направлению теплового потока и значительно уменьшается, если графеновые пленки расположены перпендикулярно оси измерения из-за высокой анизотропии тепловых свойств графена в продольном и поперечном направлениях. Теплопроводность алюминий-графенового композита зависит от теплопроводности материала интерфейса графен – алюминий [161]. Она увеличивается с использованием тонкого бездефектного графена. Следовательно, модификация, способ синтеза графена и введения его в алюминиевую матрицу играет важную роль в регулировании теплопроводности алюминиевых матричных композитов.

Теплопроводность исходного алюминия и алюминий-графеновых композитов, содержащих от 0.05 до 0.10 масс.% графена, измеряли в температурном интервале 50–580°C.

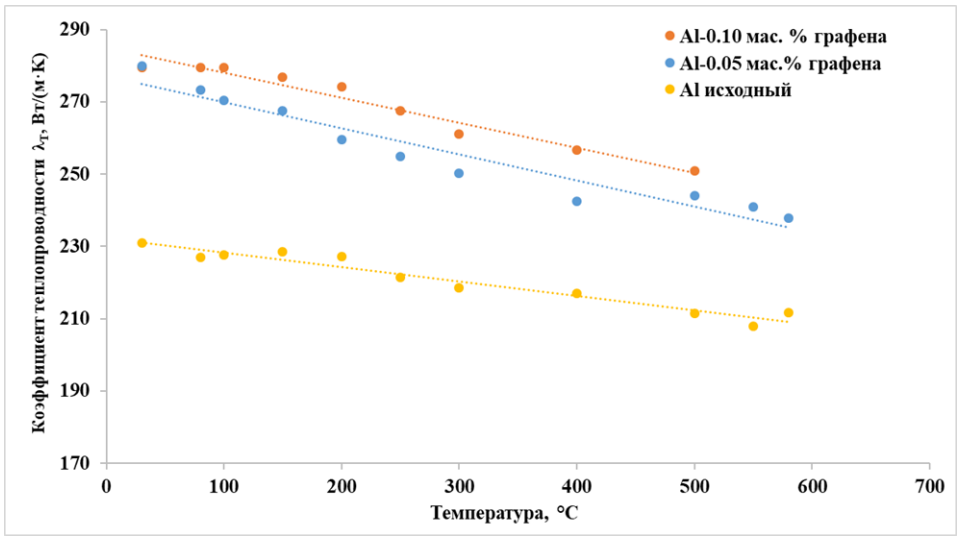
Как видно из представленных рисунков, при температурах от 50 до 580°C температуропроводность обоих алюминиевых композитов, содержащих 0.05 и 0.10 масс.% графена, выше температуропроводности исходного чистого алюминия (рисунок 4.4 а). Линии тренда проведены с квадратом коэффициента корреляции 0.99.



а



б



в

Рисунок 4.4 – Кривые зависимости температуропроводности (а), удельной теплоемкости (б) и теплопроводности (в) от температуры исходного алюминия и алюминий-графеновых композитов с различным содержанием графена

Температуропроводность алюминий-графенового композита с 0.10% графена всего на 4% выше температуропроводности высокочистого алюминия при комнатной температуре. При повышении температуры эта разница становится еще меньше. В то время как температуропроводность алюминий-графенового композита с 0.05% графена на 14 % выше этой величины для алюминия при комнатной температуре и эта разница сохраняется вплоть до повышения температуры до 580 °С.

Удельная теплоемкость композитов (рисунок 4.4 б) во всем исследованном диапазоне температур (30 – 580°С) намного выше удельной теплоемкости исходного алюминия, причем, величина удельной теплоемкости для композита с 0.1% графена на 21% выше, а у композита с 0.05% графена только на 11% выше, чем у исходного

алюминия. Измеренная теплопроводность обоих графеновых композитов (рисунок 4.4 в) во всем диапазоне температур также на 21 % выше теплопроводности чистого алюминия, причем, величина теплопроводности обоих графеновых композитов при комнатной температуре одинакова и равняется 280 Вт/м·К, что составляет 71% теплопроводности меди и 65% теплопроводности серебра.

Таблица 4.2 – Температуропроводности и теплопроводности алюминия и алюминий-графеновых композитов с разным содержанием графена

	D	λT	D	λT	D	λT
T, °C	1) Al–0.10%графена		2) Al– 0.05% графена		Al исх	
30	83.536	279.524	91.424	279.914	80.130	231.040
80	81.641	279.523	89.050	273.207	78.515	227.009
100	79.745	279.522	87.280	270.418	77.370	227.723
150	77.304	276.821	85.510	267.629	76.224	228.437
200	74.863	274.120	83.017	259.458	74.488	227.317
250	72.801	267.581	80.622	254.896	72.731	221.504
300	70.739	261.042	78.227	250.333	70.926	218.603
400	66.890	256.568	74.316	242.487	67.823	216.946
500	62.908	250.952	69.703	243.937	64.405	211.502
550	–	–	66.973	240.914	61.872	207.887
580	–	–	64.243	237.891	60.007	211.763

Возможно уникально высокие теплофизические характеристики графена позволяют выравнивать межзеренные границы, позитивным образом влияя на течения дислокаций при надлежащем контакте с матрицей, о чём свидетельствует изменение характера кристаллизации слитка алюминий-графенового композита по сравнению с кристаллизацией исходного алюминия.

Основной причиной столь существенного увеличения теплопроводности алюминий-графеновых композитов, синтезированных и исследованных в настоящей работе, следует считать введение графена, обладающего самой высокой теплопроводностью от 4800 до 5300 Вт/м·К в зависимости от количества слоев и дефектности, в металлическую алюминиевую матрицу. Очевидно, что даже невысокие содержания больших (до 50 мкм) тонких пленок двух- и трехслойного совершенного графена без образования побочных продуктов на границе раздела алюминий-графен могут существенно улучшить теплофизические свойства графеновых композитов по сравнению с исходным металлом.

Так как теплопроводность и электропроводность металлов и сплавов обычно хорошо коррелируют между собой, можно ожидать, что введение графена в исходный алюминий может повысить также и электропроводность получаемого композита.

4.2 Электрическое сопротивление алюминий-графеновых композитов

Как можно видеть из обзора электрических свойств алюминий-графеновых композитов, содержащих аналогичное количество графеновых пластин или пленок, которые были получены методом порошковой металлургии с дальнейшим горячим прессованием [162] и горячей экструзии [163], наблюдается как существенное улучшение электропроводности [162] до 66% IACS, так и стремительное ухудшение электропроводности композита до 31 МСм/м [163], планомерно снижающееся с ростом содержания графена. По-видимому, на электропроводность алюминий-графеновых композитов влияют те же факторы, что и на теплопроводность.

Предшествующие экспериментальные исследования показали, что введение одно- или двухслойных графеновых пленок в алюминиевую матрицу может приводить к получению графеновых композитов с улучшенной электронной проводимостью [164]. Повышенная проводимость, наблюдаемая в композитах алюминий/графен, сложно объяснима с точки зрения традиционных принципов понимания проводимости в металлах, таким как правило Маттиссена, которое утверждает, что электропроводность уменьшается с несовершенством металла при введении в него любых примесей.

Электросопротивления двух образцов алюминий-графеновых проволок различного диаметра и длины определяли по общепринятой 4- контактной методике, для сравнения было измерено сопротивление тонкой проволоки из высокочистого алюминия, изготовленной в ИФМ УрО РАН. Результаты измерений приведены в таблице 4.2.

Как видно из данных таблицы 4.2, при комнатной температуре электрическое сопротивление алюминий-графеновой проволоки на 5.6% ниже электрического сопротивления проволоки из высокочистого алюминия и составляет 63 % электросопротивления меди, то есть стандарта IACS.

Увеличение электронной проводимости, наблюдаемой в композитах алюминий-графен без образования в них непрерывной сетки графена, можно связать с образованием интерфейсного покрытия бездефектными графеновыми пленками, служащими в качестве канала для переноса электронов через металлические зерна.

Таблица 4.3 – Удельное электросопротивление алюминия и алюмини-графеновых композитов, измеренных при комнатной температуре

№	Образец	R (Ом)	D (мм)	L (м)	$\rho \cdot 10^6$ (Ом·см)
1	№2.1	0.393	0.3	1	2.7765
2	№1.1	0.389	0.3	1	2.7483
3	№1	0.101	0.59	1	2.7599
4	№2	0.09	0.63	1	2.8041
7	№2.1	0.196	0.3	0.5	2.7695
8	№1.1	0.196	0.3	0.5	2.7695
9	№1	0.051	0.59	0.5	2.7872
10	№2	0.045	0.63	0.5	2.8041
	Al – ИФМ	0.058	0.8	1	2.9139

Многочисленные исследования выявили несколько ключевых проблем, связанных с изменением тепло- и электропроводности алюминий-графенового композитного материала. При отсутствии адекватного смачивания между графеном и алюминиевой матрицей могут образовываться трещины, пустоты и другие дефекты на границе раздела, препятствуя эффективному связыванию между двумя компонентами. Кроме того, если материал подвергается воздействию высоких температур во время синтеза, высоко дефектные частицы графена могут реагировать с алюминиевой матрицей, что приводит к созданию интерфейсного продукта карбида алюминия Al_4C_3, который является крайне вредной примесью для алюминий-графеновых композитов, что было показано нами еще в первой нашей работе [53]. Al_4C_3 обладает низкой теплопроводностью и высокой хрупкостью и разлагается водой. При содержаниях графена в композите более 0.3% скорость увеличения теплопроводности экспериментально испытанного композитного материала заметно замедляется с ростом содержания графена. Это связано с тем, что при более высоком содержании графена частицы графена могут иметь тенденцию к агрегации и формированию графеновых кластеров с пустотами между кластерами, которые препятствуют повышению теплопроводности. Кроме того, при более низком содержании графена совместимость между частицами графена и алюминиевой матрицей лучше, что повышает теплопроводность. По мере увеличения содержания графена взаимодействие между

частицами графена и алюминиевой матрицей может снизить их совместимость, влияя на скорость роста теплопроводности, что и наблюдалось в нескольких экспериментальных исследованиях.

Поэтому значительное изменение электрических и тепловых свойств для алюминиевых систем со стандартной плотностью 2.7 г/см^3 при малых концентрациях графеновых пленок можно объяснить только сплошностью всего объема композиционного материала. В случае высокой доли агломерированных частиц в металлической матрице, образования повреждённого графена, неравномерного его распределения и малой глубины проникновения в объем зерна наблюдалась бы либо зональная структура слитка, либо слоистая – за счёт неравномерного распределения тепловых волн при стандартной литейной обработке.

Согласно данным, представленным на рисунке 3.2, микролегирование алюминия графеном меняет характер кристаллизации. В отличие от зональной структуры, присущей литому алюминию (рис. 3.2 а), слиток композита имеет равномерную структуру, сформированную полиэдрическими зёрнами Al – твёрдого раствора (рис. 3.2, б). Равномерность и однотипность структуры композита обусловлены его более высокой теплопроводностью за счёт добавки графена, что наглядно видно на рисунке 4.4. Все значения теплопроводности исходного алюминия лежат ниже теплопроводности композитов с различным содержанием графена. На основании этих данных можно предположить, что при кристаллизации композита температурный градиент расплава быстро выравнивается по объёму металлической капли, и создаются одинаковые температурно-скоростные условия зарождения и роста твёрдой фазы, что способствует формированию равномерной макроструктуры по сечению отливки.

При подтверждённом равномерном распределении пленок графена по объёму матрицы и хорошем межфазном контакте, пленки графена не выполняют функцию инокулятора [81], но при этом, способствуют существенному выравниванию физико-химических свойств АГКМ, создавая однородную текстуру доменов и зёрен дальнего порядка.

Синтезированный нами in situ алюминий-графеновый композит лишен недостатков, характерных для композитов, полученных традиционными металлургическими методами. Тонкие пленки размером более 20 мкм совершенного бездефектного двух- и трехслойного графена формируются непосредственно в металлической матрице без образования карбида алюминия на границе раздела алюминий-графен, что было показано методами рентгеновской фотоэлектронной и

Рамановской спектроскопии, а также рентгеновской дифракции, в результате чего такой композит обладает улучшенными электрическими и теплофизическими характеристиками по сравнению с высокочистым алюминием.

Выводы по главе 4:

1.Исследованы теплофизические и электрические свойства алюминий-графеновых композиционных материалов.

2.Показано, что образцы исследуемых алюминий-графеновых композитов проявляли конгруэнтное плавление, т. к. пики плавления воспроизводятся при повторных охлаждениях и нагревах, при этом линии выражены в одной аномалии ДСК с одинаковыми площадями при каждом повторном цикле охлаждения/нагрева.

3. На ДСК кривых отсутствуют пики выше температуры плавления алюминия, которые могли бы быть связаны с образованием карбида алюминия. Это доказывает факт отсутствия образования карбида алюминия при синтезе алюминий-графеновых композитов.

4. Проводимая термогравиметрия одновременно с дифференциальной сканирующей калориметрией выявила термостабильность полученных композиционных материалов, близкую к чистому алюминию. Регистрируемое изменение массы исследуемого образца в течение трех процессов нагрева и охлаждения не превысило 0.3%.

4. Теплопроводность, температуропроводность и удельная теплоемкость алюминий-графенового композита во всем исследованном интервале температур выше этих величин для чистого алюминия. Измеренная теплопроводность графеновых композитов на 21% выше теплопроводности чистого алюминия, причем, величина теплопроводности графеновых композитов при комнатной температуре составляет 280 Вт/м·К, что составляет 71% теплопроводности меди и 65% теплопроводности серебра.

5. Электросопротивление алюминий-графеновых композитов, измеренное при комнатной температуре, на 4–6 % ниже электросопротивления высокочистого алюминия.

Глава 5 Коррозионные свойства синтезированного композита

Коррозию исходного алюминия, а также алюминий-графеновых и алюминий-графитовых металлических материалов с различным содержанием углерода в них в 3 % растворе NaCl с естественной аэрацией по ГОСТ 9.913–90 определяли гравиметрическим и химико-аналитическими методами в ходе длительных 14 – недельных коррозионных испытаний при комнатной температуре [165]. Известно, что 3 % раствор NaCl является стандартным для определения склонности алюминия и его сплавов к питтингообразованию (локальной коррозии) вследствие образования трихлорида алюминия при взаимодействии алюминия с хлоридным раствором**.**

Хлорид алюминия ($AlCl_3$) обычно присутствует в растворе внутри питтинга (язвы), и его концентрация увеличивается при развитии коррозии или при снижении влажности окружающего воздуха. Вследствие гидролиза по реакции:

$$AlCl_3+H_2O=AlOHCl_2+ HCl \quad (5.1)$$

насыщенный раствор хлорида алюминия имеет величину pH около 3.5, поэтому на дне коррозионных язв коррозия продолжается до тех пор, пока туда еще может мигрировать корродирующий электролит.

Т.к. питтинги могут достигать значительной глубины и приводить к сквозной коррозии, очевидно, что необходимо знать склонность новых алюминиевых материалов к питтинговой коррозии прежде, чем рекомендовать их промышленное внедрение.

Как показано в главе 3, в объеме алюминий-графитового композита содержится большое количество кристаллов графита (Рисунок 3.11 а), которые прекрасно смачиваются жидким алюминием при синтезе и не выкрашиваются при механической обработке. Рамановский спектр этого углеродного включения в точности соответствует графиту пиролитического качества (Рисунок 5.1) с единственной экстремально интенсивной линией на 1585 cm^{-1}, соответствующей G – связи, и асимметричным узким пиком на 2717 cm^{-1}. Полоса на 850 cm^{-1}, соответствующая карбиду алюминия Al_4C_3 [108] никогда не наблюдалась на СКР спектрах как алюминий-графеновых, так и алюминий-графитовых композитных материалов.

Таким образом, можно заключить, что образованные предложенным методом алюминий-графеновые и алюминий-графитовые композиты не содержат включений карбида алюминия, что может положительно сказаться на их коррозионных свойствах.

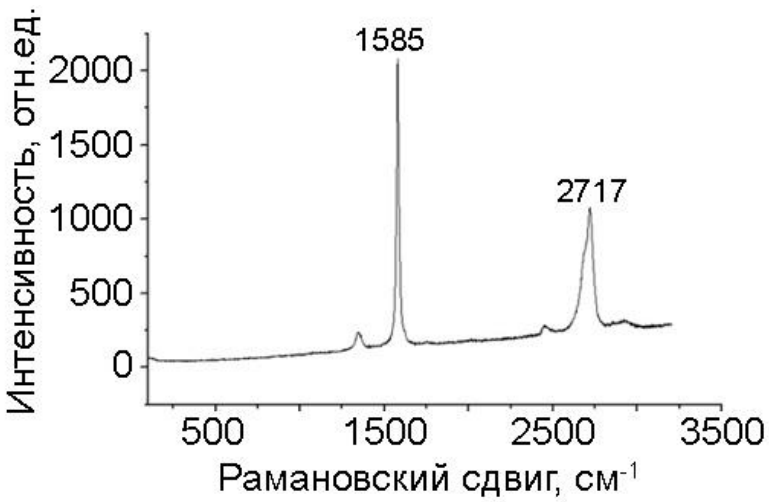


Рисунок 5.1 – Рамановский спектр графитового включения в алюминий-графитовом композите

На рисунке 5.2 представлены кинетические кривые бестокового растворения алюминия, алюминий-графенового и алюминий-графитового композитов с различным содержанием углерода в них. Скорости коррозии алюминия и алюминиевых композитов, определенные гравиметрически по формуле (2.8), представлены в таблице 5.1.

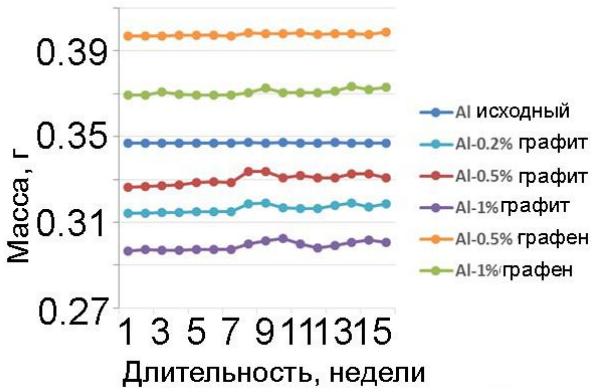


Рисунок 5.2 – Кинетические кривые изменения массы образцов исходного алюминия, алюминий-графеновых и алюминий-графитных композитов, измеренные в растворе 3 % NaCl

Как видно из приведенных данных, скорости коррозии обоих композитов с графеном и графитом закономерно увеличиваются с повышением их концентрации. Абсолютные величины скоростей коррозии очень малы, класс коррозионной стойкости алюминия – 3 (стойкий), а алюминиевых композитов – 4 (весьма стойкие) [140].

Можно заметить, что скорости коррозии алюминий-графитового композита примерно в 1.5 – 2.0 раза выше, чем у алюминий-графенового композита при равном содержании углерода в них, причем скорости коррозии алюминий-графеновых

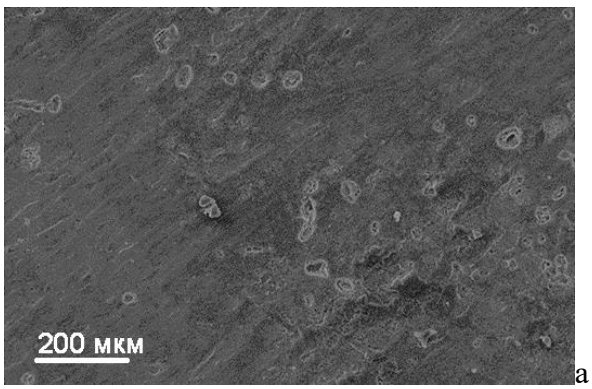
композитов, определенные гравиметрическим и химико-аналитическим методом совпадают, в то время как скорость коррозии алюминий-графитового композита, определенная гравиметрическим методом всегда выше скорости коррозии, определенной химико-аналитическим методом. Этот факт можно объяснить сравнением микрофотографий алюминия, алюминий-графенового и алюминий графитового композитных материалов после их 14-недельной выдержки в растворе хлорида натрия, сделанные при одинаковом увеличении (Рисунок 5.3).

Таблица 5.1 – Скорости коррозии исходного алюминия, алюминий-графеновых и алюминий-графитных композитов, измеренные в растворе 3 % NaCl методами гравиметрического и химического анализа

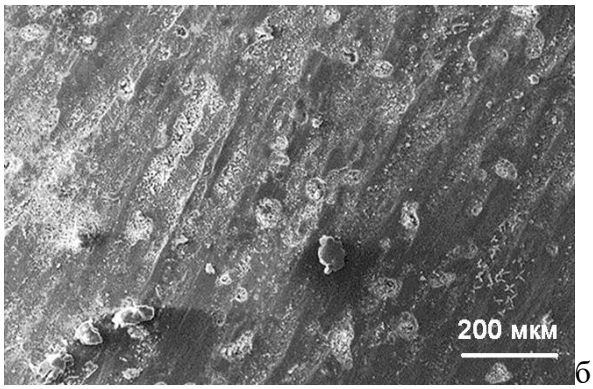
Система Al– C, масс. %	хим. анализ $V \times 10^7$, г/см^{2}ч	грав. анализ $V \times 10^7$, г/см^{2}ч	Характер коррозии	Класс коррозионной стойкости
Al	2.31	1.6	однородный	III
Al– 0.2 % графен	5.20	4.20	однородный	IV
Al– 0.5 % графен	5.87	5.22	однородный	IV
Al– 1.0 % графен	6.75	6.24	однородный	IV
Al– 0.2 % графит	5.92	10.30	Питтинг*	IV
Al– 0.5 % графит	8.52	11.30	Питтинг*	IV
Al– 1% графит	13.0	–	Питтинг*	IV

*Питтинг– местная коррозия питтингового типа.

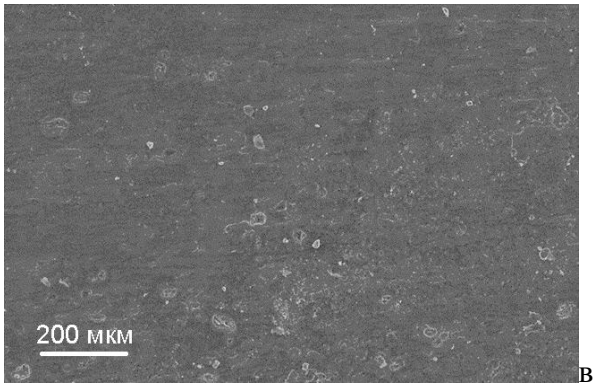
На поверхности алюминия после выдержки в растворе хлорида натрия наблюдаются многочисленные неглубокие питтинги и растравы, поверхность алюминий-графитового композита имеет многочисленные глубокие питтинги и растравы, в то время как поверхность алюминий-графенового композита равномерно корродирует, а пленки графена остаются на поверхности композитного материала даже после длительного коррозионного теста (Рисунок 5.3). Наличие графена на поверхности алюминий-графеновых композитных образцов после коррозионного теста было подтверждено сканирующей электронной микроскопией (Рисунок 5.4 б) и Рамановской спектроскопией.



а



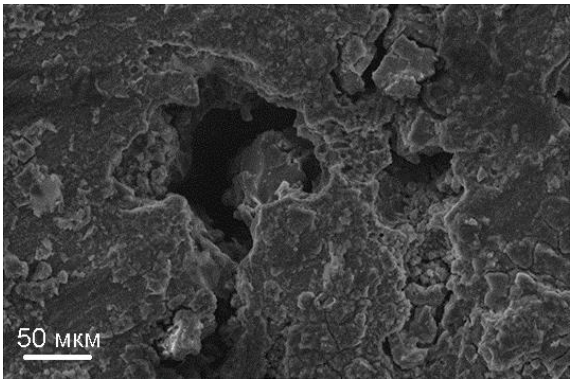
б



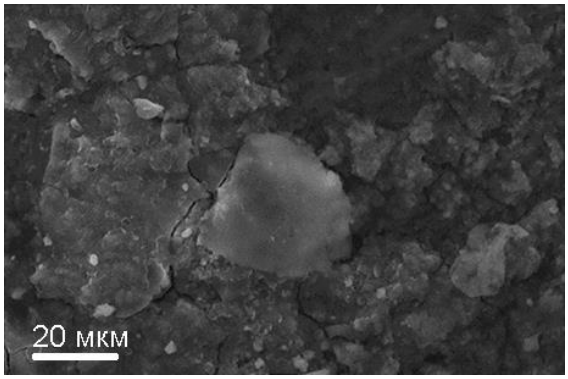
в

Рисунок 5.3 – Электронные изображения поверхности образцов после 4 мес выдержки в 3% растворе NaCl: а – алюминий, б – алюминий-графитовый композит, в – алюминий-графеновый композит

При рассмотрении увеличенного электронного изображения очевидно, что глубокие питтинги образуются вокруг кристаллов графита, что и становится причиной повышения скорости коррозии алюминий-графитового композита по сравнению с исходным алюминием в 10 раз (Рисунок 5.4а).



а



б

Рисунок 5.4 – Электронные изображения питтингов вокруг кристаллов графита на поверхности алюминий-графитового образца после выдержки 4 мес (а) и изображение пленки графена на продуктах коррозии алюминий-графенового композита (б)

Коррозия алюминий-графитового композита носит неравномерный характер из-за большой разницы в стандартных потенциалах углерода и алюминия: графит

становится катодом, провоцируя растворение алюминия. Потенциал коррозии графита в 3% растворе NaCl, измеренный нами, равен 0.028 В, потенциалы коррозии композитных материалов из алюминия и графена в 3% растворе NaCl устанавливаются в течение первых 3 минут, по абсолютным значениям на 200– 250 мВ более отрицательные, чем у исходного алюминия, и составляют – 1.2 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Более отрицательный потенциал коррозии алюминий-графенового композита по отношению к исходному алюминию говорит о большей химической активности алюминий-графенового композита и, как следствие, более высокой скорости коррозии графенового композита по сравнению с алюминием, что и наблюдается в ходе гравиметрического определения скорости коррозии.

Глубина питтингов может достигать десятков микрон, площадь корродирующего вещества невозможно правильно оценить, поэтому расчет скорости коррозии такого материала из формулы (2.1) может быть только оценочным. Определение скорости коррозии алюминий-графитового композита по выходу ионов алюминия в раствор представляется более точным.

Вокруг графеновых пленок не наблюдается образование трещин из-за малой толщины графеновых включений, поэтому коррозия алюминий-графенового композита носит равномерный характер.

Очевидно, образование графита в алюминиевой матрице, вероятное при агломерации частиц углерода, приводит к уменьшению смачиваемости в системе и увеличению межатомарного расстояния в зоне межфазного контакта, поверхность алюминия становится не эквипотенциальной, вследствие чего характер коррозии становится питтинговым; в то время как вблизи графеновых пленок глубина коррозии алюминия остаётся сравнительно равномерной по периметру контакта пленок вследствие экранирующего действия графена.

Скорости коррозии алюминий-графенового композита, также, как и исходного алюминия и графитового композита, составляют очень малую величину, тем не менее на поверхности исследованных материалов образуется тонкая оксидная пленка, которая была определена методом рентгеновской дифракции как оксид алюминия Al_2O_3.

Из-за чрезвычайно малой толщины оксидной пленки пики оксида алюминия определяются не все и их интенсивность крайне мала (Рисунок 5.5). Эти данные соответствуют опубликованным ранее в работе [166], соответствующих стандарту JCPD 71–1123. Следовательно, параметры решётки Al_2O_3 должны составлять a = b = 4.761 Å, c = 12.99 Å с пространственной группой симметрии R3c.

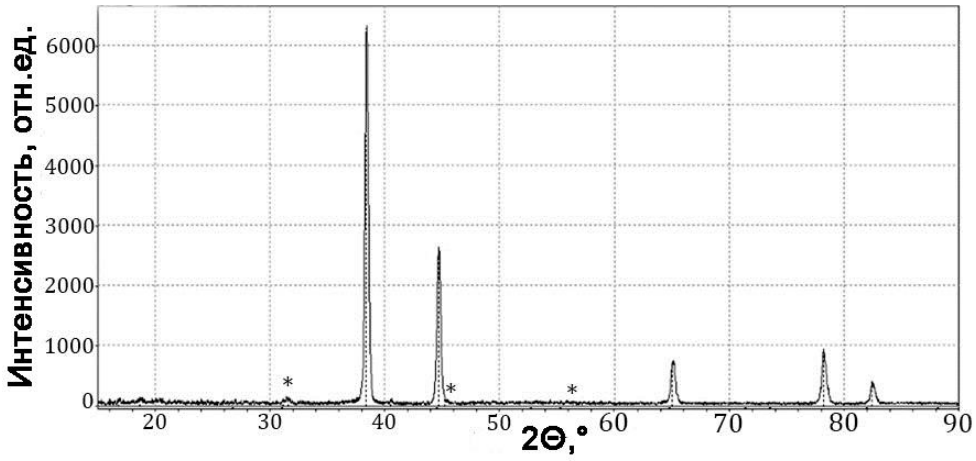


Рисунок 5.5 – Рентгенограмма алюминий-графенового образца после 4 месячной выдержки в 3% растворе хлорида натрия. * отмечены пики, соответствующие оксиду алюминия Al_2O_3.

Как уже писалось выше, при несоблюдении технологии синтеза и, как следствие, нарушении стабильности межфазного контакта на интерфейсе Al/C могут реализовываться процессы графитизации либо обсужденной ранее агломерации, а именно, образование мелких кристаллов графита, присутствие которых в алюминиевой металлической матрице снижает класс коррозионной стойкости АГКМ с 3 (стойкий) до 4 (весьма стойкий) (таблица 5.1). Коррозионная и структурная стабильность межфазного контакта на интерфейсе Al/C, очевидно, определяет коррозионную стойкость алюминий-углеродного материала в целом.

Выводы к главе 5

Присутствие углерода в виде графеновых пленок и графитовых кристаллов в алюминий-углеродных композиционных материалах снижает класс коррозионной стойкости на 1 по сравнению с исходным алюминием до IV класса. Присутствие равномерно распределённых по матрице пленок графена при соблюдении надлежащего качества межфазного контакта не нарушает эквипотенциальность поверхности АММК, характер коррозии остается равномерным. Вероятно, базальные плоскости пленок графена остаются малопроницаемы для ионов хлора, что подтверждается малой дефектностью и высокой химической стабильностью синтезированного в алюминиевой матрице графена. Наличие/отсутствие питтингообразования в зоне межфазного контакта может выступать косвенным признаком формирования графита в алюминиевой матрице и может быть использовано как критерий экспресс-анализа алюминий-углеродных композиционных материалов.

Глава 6 Макромеханические свойства алюминий-графеновых композитов

Механические свойства алюминий-графеновых композиционных материалов были изучены в состояниях, характеризующих физико-механическое поведение межфазной границы в алюминий-графеновых металломатричных композитах, для создания конструкционных материалов с повышенными физическими, механическими и коррозионными свойствами:

1. Исследование литого состояния алюминий-графеновых композиционных материалов с высокими содержаниями графена (выше 0.5 масс.%),
2. Исследование литого состояния алюминий-графеновых композиционных материалов с малыми содержаниями графена (от 0.05 до 0.2 масс.%),
3. Исследование влияния пластической деформации на механические и упругопластические свойства алюминий-графеновых композитов,
4. Исследование влияния интенсивной деформации и супермикрокристаллического состояния (СМК) на механические и упругопластические свойства алюминий-графеновых композитов, содержащих не более 0.12 масс.% графена.

6.1. Механические характеристики поверхности

Оценка механических параметров системы алюминий-графен была необходима для определения потенциального вклада синтезированных в алюминиевой матрице графеновых пленок в характеристики износостойкости и твёрдости поверхности алюминиевых композитов, а также для оценки вклада синтезированных графеновых пленок в состояние межфазного контакта алюминий-графеновых композитов, так как разброс значений твёрдости напрямую указывает на однородность либо неоднородность распределения армирующих углеродных пленок в приповерхностных слоях шлифа алюминий-графенового композита. В главе 3 установлено формирование сравнительно крупного зерна с одинаковыми размерами и ориентацией в алюминий-графеновом композите, однородность решётки таких зёрен и доменных образований позволяет связать микромеханические характеристики непосредственно с наличием и концентрацией синтезированных графеновых пленок.

Были проведены механические испытания алюминиевых композиционных материалов, армированных равномерно распределёнными пленками графена в объеме металлической матрицы, методами Бриннеля, Виккерса и Оливера-Фарра [167].

Теория метода Оливера-Фарра приведена в литературе [168, 169], типовой вид кривых нагружения– релаксации поверхности и соотносящиеся с ним геометрические

характеристики следа индентора показан на рисунке 6.1. Расчёты проведены с использованием программного пакета по стандарту ISO4577. Данный метод позволяет измерить модуль упругости поверхности образцов путём исследования реакции материала на сообщаемую нагрузку.

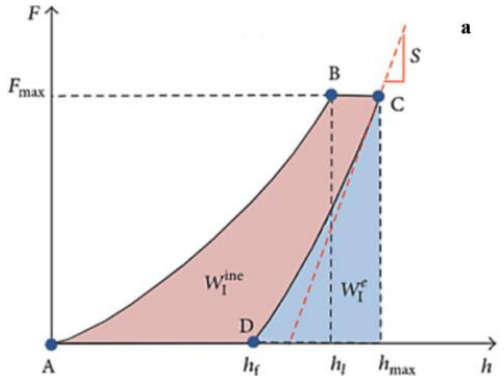


Рисунок. 6.1 – Параметры процесса трибологических измерений по методу Оливера–Фарра: (а) – общий случай для кривых нагружения– релаксации, (б) след индентора в момент макс. нагрузки Fmax и после снятия нагрузки

Из формулы (6.1), устанавливающей соотношение трех модулей упругости, рассчитывают модуль упругости по Юнгу E. Здесь: E_r – модуль восстановления, E_{IT} – модуль упругости при индентировании, υ_i – для индентора.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\vartheta^2}{E} + \frac{1-\vartheta_i^2}{E_i} \qquad (6.1)$$

На основе измеряемых при индентировании характеристик рассчитывали следующие параметры: отношение твердости вдавливания к контактному модулю упругости H_{IT}/E_{IT} [170, 171], степенное отношение H_{IT}^3/E_{IT}^2 [172] и показатель пластичности $\delta A = 1 - (We/Wt)$ [173], характеризующие способность материала сопротивляться упругопластическому деформированию. При каждой максимальной нагрузке проводили три измерения характеристик индентирования. На графиках (Рисунок 6.2) и в таблицах 6.1 и 6.2 приведены средние значения параметров.

По приведенным кривым (Рисунок 6.2) был проведен анализ диаграммы нагружения по методу Оливера-Фарра. Очевидно, что глубина оттиска наименьшая у алюминий-графенового композита как по отношению к исходному алюминию, так и алюминий-графитовому композиту, а глубина индентирования алюминий-графитового композита больше, чем у исходного алюминия, что однозначно свидетельствует о более высоких механических свойствах алюминий-графенового композита. Данные измерений приведены в таблицах 6.2 и 6.3. Микротвердость по Виккерсу определяли по соотношению: $Hv=0.0945\ H_{IT}$ [174].

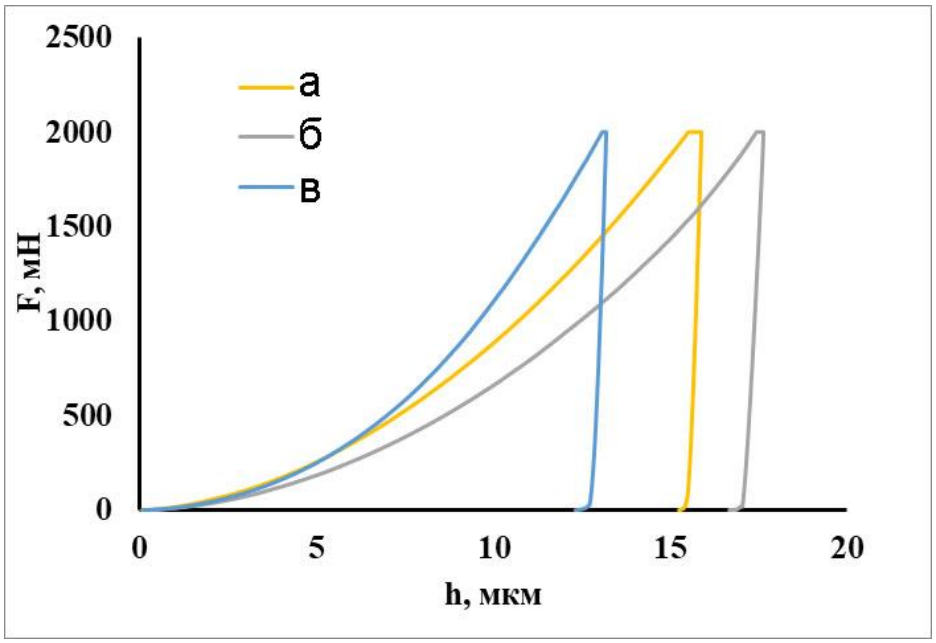


Рисунок 6.2 – Кривые нагружения– релаксации при микроиндентировании: 1 – исходного алюминия, б – алюминиевого композита с 2 масс.% графита, в – алюминий-графенового композита с 1 % графена при максимальной нагрузке 2000 мН

Как видно из данных таблиц 6.1 и 6.2, введение графена в алюминиевую матрицу приводит к уменьшению максимальной и остаточной глубины вдавливания h_{max} и h_p и увеличению на 40% твердости по Мартенсу HM и твердости вдавливания при максимальной нагрузке HIT. Также при введении графена в алюминий наблюдается увеличение работы обратной упругой деформации вдавливания We и уменьшение общей механической работы вдавливания Wt. Подобное изменение измеряемых при индентировании характеристик h_{max}, h_p, HM, HIT, We и Wt является закономерным следствием упрочнения алюминий-графенового композиционного материала. При этом, если в алюминиевую матрицу вводятся не графеновые пленки, а кристаллы графита, твердость алюминий-графитового композита понижается на 21% по сравнению с исходным алюминием (Таблица 6.1).

Введение графена в алюминиевую матрицу также увеличивает контактный модуль эластичности E_{IT}, который по сравнению с исходным алюминием увеличился на 16 % (Таблица 6.2). При этом величина модуля эластичности снижается почти в 2 раза при введении в алюминиевую матрицу графита.

Из данных таблицы 6.2 очевидно, что после введения графена в алюминий возрастают расчетные параметры H_{IT}/E_{IT} на 26% и H_{IT}^3/E_{IT}^2 в 2.3 раза, что свидетельствует о повышении сопротивления алюминий-графенового композита

упругопластическому деформированию. При этом пластичность δ_A незначительно снижается вследствие существенного упрочнения поверхности композита.

Таблица 6.1 – Результаты определения твердости и микротвердости при микроиндентировании алюминия, алюминий – 1% графенового и алюминий – 2% графитового композита при нагрузке 2000 мН

Образец	Глубина индентирования, мкм			Универсальная твердость	Твердость по Мейеру	Твердость по Мартенсу	Микротвердость по Виккерсу
	hmax	hp	hl	Hupl, МПа	H_{IT}, МПа	HM, МПА	HV
Al	15.998	15.68	0.318	308.516	329.4	310.68	31.128
Al– 2% графита	17.763	17.26	0.502	254.066	270.066	245.23	25.521
Al– 1% графена	13.307	12.97	0.335	450.433	479.6	435.266	45.322

Таблица 6.2 – Результаты микроиндентирования алюминия, алюминий – 1% графенового и алюминий – 2% графитового композита при нагрузке 2000 мН

	E_{IT}, ГПа	H_{IT}/E_{IT}	H_{IT}^3/E_{IT}^2	Wt, мДж	We, мДж	Wr, мДж	η_{IT}, %	δ_A, %
Al	76.08	0.00432	0.00622	10.916	0.35	10.533	3.224	96.775
Al– 2% графита	42.5	0/00638	0.01113	11.566	0.53	11.033	4.631	95.368
Al– 1% графена	87.93	0/00545	0.01430	8.2	0.4	7.833	4.88	95.118

Таким образом, можно сделать вывод, что углерод в высокой концентрации, введенный в алюминиевую матрицу, дает положительный эффект только в том случае, если в алюминии образуются пленки графена. Образование же графитовых кристаллов крайне негативно влияет на механические и пластические характеристики алюминий-углеродного композита.

Типичный вид образцов поверхности исходного алюминия после нагружения представлен на рисунке 6.3, а алюминий-углеродных композитов до и после нагружения показан на рисунке 6.4.

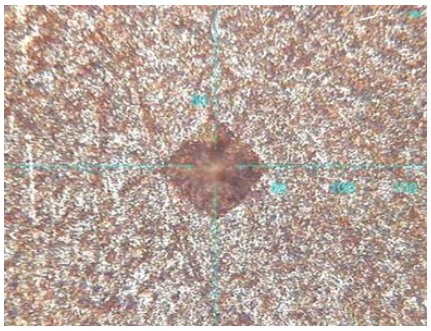


Рисунок 6.3 – Оптическое изображение исходного алюминия после нагружения

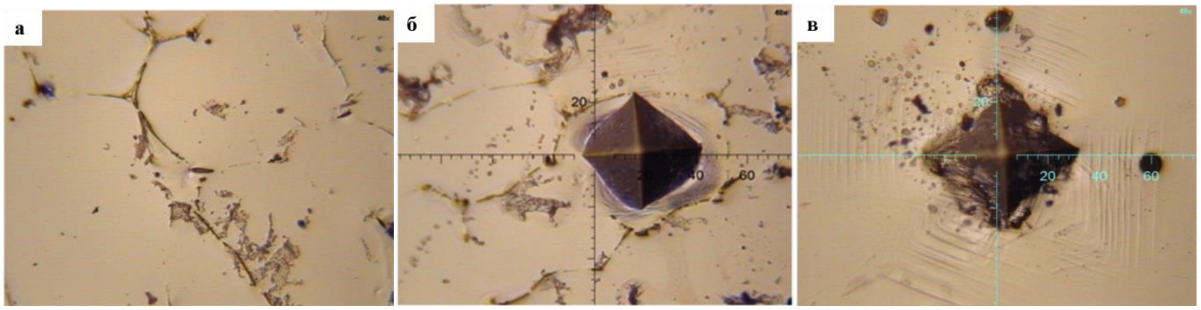


Рисунок 6.4 – Оптическое изображение типичных поверхностей образцов системы Al– C с содержанием углерода до 1 масс.%, ×40: (а) – алюминий-графеновый композит до индентирования, (б) – алюминий-графеновый композит после индентирования, (в) – алюминий-графитовый композит после индентирования

Плёнки графена при исследовании на оптическом микроскопе при увеличении в 40 раз обнаруживали преимущественно на границах зёрен шлифа алюминий-графенового композита без травления, в то время как данные микроэлектронного анализа говорят о глубокой интеграции пленок графена в структуру зерна. Возможно, в объеме зерна образуются пленки графена с меньшими линейными размерами, а избыточный углерод мигрирует к границам зерна при застывании, что, как отмечалось ранее, может увеличивать вероятность агломерации частиц. Регистрируемые на вокруг отпечатков волнообразные полосы и искажения (полосы Чернова-Людерса) (Рисунок 6.4 б, в) нетипичны для большинства алюминиевых материалов с низкой степенью легирования и, скорее всего, отвечают крайне напряжённому состоянию кристаллической решётки алюминиевой матрицы, причем такую реакцию демонстрируют как алюминий-графеновые, так и алюминий-графитовые композиты. Образцы Al – графен выявляют структурную реакцию на обоих типах волнообразных искажений: как продольных, дающих искажение периметра отпечатка на данной нагрузке, так и поперечных, дающих текстурную реакцию на площади вблизи отпечатка. Полосы Чернова-Людерса обладают некоторым характеристическим периодом вследствие неоднородности распространения упругих деформационных течений. Они

формируются при достижении предела текучести в режиме холодной пластической деформации. Данные микроинденирования вероятно коррелируют лучше с данными испытаний образцов с высоким содержанием графена вследствие высокой собственной жёсткости внутренних структур атомов углерода алмазной пирамидки, что снижает разницу в степенях сжатия алмазного индентора на разных рабочих нагрузках. Зернограничная составляющая и разница в рабочих давлениях при индентировании обуславливает конечную разницу оцениваемых характеристик, так как на разных рабочих нагрузках упругая работа сопротивления материала нагрузке W_I^{ine} и работа пластического ответа материала W_I^{e} будут отличаться. Соответственно в некоторых пределах могут различаться трибологические характеристики, определяемые из кривых нагружения– релаксации Оливера-Фарра, что также может объяснить разницу в оценённых значениях твёрдости. Механические характеристики алюминиевых композиционных материалов с высоким содержанием углерода приведены в таблице 6.3 и на рисунке 6.5.

Таблица 6.3 – Механические свойства алюминиевого композита с высокими содержания углерода в литом состоянии по сравнению с исходным алюминием по методу Виккерса и Оливера-Фарра при P_{max} = 2 Н

Свойство, отклонение к Al	Матрица Al	Al– 2 масс. % графита	Al– 1 масс. % графена	Al– 2 масс. % графена
E, МПа	60.61	58.54	82.48	87.93
ΔE_{Al}, %	0	– 3.42	+36.08	+45.08
HV_{2H}	16.72	25.52	45.32	57.19
ΔHV_{Al}, %	0	+52.63	+171.05	+242.05

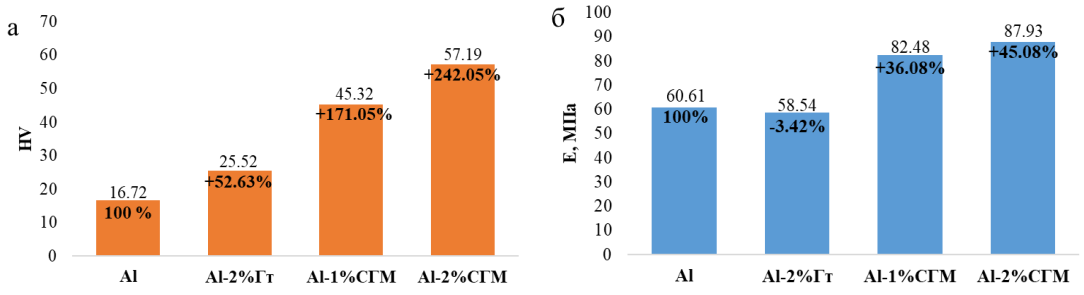


Рисунок 6.5 – Механические свойства системы Al– C относительно показателей матрицы Al при P_{max} = 2Н: (а) – параметр твёрдости по Виккерсу HV, (б) – модуль упругости по Юнгу E

Более низкие значения HV и E у алюминий-графитовых композитов по сравнению с алюминий-графеновыми композитами при равных содержаниях углерода в 2 масс. %

могут указывать на более низкую адгезию в зоне межфазного контакта Al|графит по сравнению с Al|графен.

Очевидно, что характеристики алюминиевой матрицы с введенными кристаллами графита во всех случаях ниже, чем для матриц, армированных графеном, т.к. несмотря на сопоставимый линейный размер всех сформированных из атомов углерода пленок и кристаллов в случае образования графита смачиваемость межфазного контакта хуже (угол смачивания алюминием графита составляет 140º [175]). Межфазный контакт «алюминий-графит» разрушается в процессе нагружения скорее, чем при введении 2D пленок графена, которые показали хорошую сжимаемость, вследствие увеличенного межатомарного расстояния между фазами интерфейса Al|C.

Твёрдости поверхности образцов алюминия и алюминий-графенового композита с 0.1 масс. % графена были исследованы на других рабочих нагрузках индентирования по методу Бринелля (Таблица 6.4).

Таблица 6.4 – Твердость и микротвердость композита Al– 0.1 масс. % графена в литом состоянии при P_{max} = 0.2 Н

Свойство, отклонение к Al	Al	Al – 0.1 масс. % графена	Δ к Al, %
HB	15	17	13
Hv	200	245	23

Как было показано в главе 3, средний размер зерна алюминий-графенового композиционного материала в литом состоянии составляет 2.0–2.5 мм. Поэтому, исходя из геометрических ограничений, комплекс исследований был проведён на малых площадях характеристического отпечатка и малых рабочих нагрузках индентирования, чтобы не выходить за границы зерна. Для алюминиевой матрицы применили ту же нагрузку, что и для алюминий-графенового композита для стандартизации данных при оценке параметра микротвердости по Виккерсу Hv, чтобы исключить вклад дефектов границ в аттестуемую характеристику и тем самым снизить систематическую погрешность измерений. В проведенных измерениях HV алюминий-графеновых и алюминий-графитовых образцов с высоким содержанием углерода (до 2 масс. %) применяли рабочую нагрузку 2000 мН (2Н), при измерении свойств образцов алюминий-графеновых композитов с содержанием графена около 0.1 масс.% её снизили до 0.2 Н, общая погрешность измерений составила ± 10º. Два типа индентора также были применены с целью снижения систематической погрешности, вероятно, проявляемой

при деформации шарика вследствие высокой жёсткости поверхности испытуемых образцов.

Оценённые изменения твёрдости образцов, содержащих до 0.1 масс. % графена, исследований по Бринелю НВ и микротвёрдости по Виккерсу Hv поверхности алюминий-графенового композита относительно показателей чистой металлической матрицы алюминия в литом состоянии приведены в таблице 6.4 и на рисунке 6.6. Для чистой матрицы алюминия твердость НВ измерена равной 15 [81], а добавка 0.1 масс. % графеновых пленок увеличивает твёрдость алюминий-графенового композита на 13 % до 17 НВ.

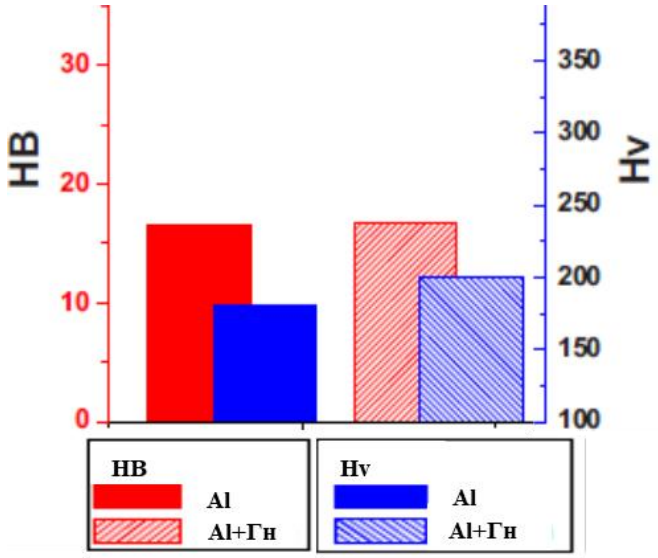


Рисунок 6.6 – Трибологические параметры ЛС Al– Гн ММНК (штрих) и матричного Al (мат) при P_{max} = 0.2 Н: красная область – твёрдость по Бринеллю НВ и синяя область – микротвердость по Виккерсу, содержание графена ~ 0.1 масс.%

Микротвердость алюминиевой матрицы в алюминий-графеновом образце, содержащем 0.1 масс. % графена, увеличивается на 23 % по сравнению с исходным алюминием, что показывает увеличение микротвердости алюминиевой матрицы при введении графена даже в малых количествах.

Увеличенное межатомарное расстояние в графите, вероятно, может само по себе выступать потенциальным барьером для движения дислокационных и тепловых течений по сравнению с образованными графеновыми пленками, несмотря на физикосорбционный характер межфазного взаимодействия и в том, и в другом случае. Механические характеристики всех алюминий-графеновых композитов находятся в прямо пропорциональной зависимости от содержания графеновых пленок. Введение графита уменьшает твердость и модуль упругости по сравнению с чистым алюминием, в то время как введение графена в тех же концентрациях на 50% повышает твердость по

Виккерсу по сравнению с алюминием, а значение модуля эластичности практически не меняется.

Матричный алюминий по общепринятой классификации является пластичным материалом, следовательно, работы упругой и неупругой реакции материала W_I^{ine} и W_I^{e} при индентировании на сопоставимых нагрузках будет давать и сопоставимую глубину проникновения в приповерхностные слои на разных типах индентора, поэтому характеристики будут сопоставимы при отсутствии деформации шарика при оценке НВ. При оценке показателей твердости на более прочной матрице, содержащей высокий объёмный процент графеновых пленок, шарик будет деформироваться, а деформация пирамидки будет минимальной, соответственно при одинаковых нагрузках наблюдается разная глубина индентирования. Наличие линий Чернова-Людерса или аналогичных явлений в литом состоянии также указывает на некоторое гипернапряжённое или близкое к этому состояние приповерхностных слоёв в модифицированных углеродными пленками и кристаллами образцах. Все значения измеренных в рамках работы механических характеристик алюминий-графеновых композитных материалов приведены в таблицах 6.1–6.4.

Значение коэффициента трения μ определяли в режиме скольжения, который относится к трибологическим свойствам системы алюминий-графен, исходя из подхода Э.Зибеля [176, 177]. Коэффициент трения скольжения, как и коэффициент трения покоя согласно определению закона Амонтона-Кулона устанавливает отношение максимального значения давящей силы к модулю силы ответа поверхности по нормали по уравнению (6.2).

$$p = \sigma_s \left(1 + \frac{\mu}{3} \cdot \frac{D_{mid}}{H}\right) \qquad (6.2).$$

Здесь: μ – коэффициент трения, P – рабочее давление, σ_S – напряжение текучести, D_{mid} – средний диаметр образца, H – высота образца после испытаний.

В режиме скольжения он меньше, чем в режиме покоя, зависит от природы контактных пар материалов, качества обработки и состояния рабочей поверхности.

Измеренное в нашем исследовании значение коэффициента трения μ алюминий-графенового композита равно 0.31, что соответствует коэффициенту трения пары Al– Al со смазкой (Таблица 6.5) [178].

Это указывает на высокий качественный уровень увеличения трибологических характеристик алюминиевой матрицы под воздействием напряжённого состояния от синтезированных графеновых пленок в ней при сравнительно низкой степени

легирования образцов алюминий-графенового композита по сравнению с матрицей неармированного алюминия. Подобный эффект можно объяснить только принимая, что графеновые пленки, равномерно распределенные по поверхности и объему алюминий-графенового композита, могут выступать в качестве эффективной смазки, подобно хорошо известной графитовой смазке. Влияние графита на трибологические характеристики алюминий-углеродного композита крайне негативны – при введении графита в композит как твердость, так и модуль эластичности понижаются, что говорит о том, что при синтезе углеродсодержащих композитов необходимо избегать формирования графитовых кристаллов в алюминиевой матрице, также, как и образования кристаллов карбида алюминия Al_4C_3 в регионах межфазного контакта Al – C по всему периметру Al|C вблизи армирующих частиц.

Таблица 6.5 – Стандартные значения коэффициента трения покоя μ (сцепления) для Al матрицы без учёта смены класса шероховатости [178]

Контактная пара трения	μ без смазки	μ со смазкой
Al– Al	1.05– 1.35	0.3
Сталь– Al	0.38	0.18

Из-за вероятности синтеза наряду с графеновых пленками и графитовых кристаллов, крайне негативно влияющих как на механические и пластические, так и на коррозионные характеристики композитов, в алюминиевых композитных материалах при 1 и 2 масс. %, которые были нами успешно достигнуты на малых образцах, далее было решено проводить исследования при пониженных концентрациях углерода до 0.1–0.2 масс. % для снижения риска образования графита. Кроме того, имеются работы Амосова и др. про эффективный предел армирования алюминиевых матриц в ряде «in-situ» синтезов в вблизи ~ 0.3 – 0.5 масс. % для наночастиц углерода и карбидов [25].

6.2. Упругопластические свойства при комнатной температуре

Упругопластические свойства системы «алюминий-графен» синтезированных алюминий-графеновых композитных образцов в литом состоянии оценивали в рамках стандартных испытаний на одноосное растяжение по Р.Гуку при комнатной температуре. Вид аттестуемых гантелевидных образцов до и после испытаний показан на рисунках 6.9 а и 6.10 а; вид образцов с кольцевой проточкой – на рисунках 6.7 б и 6.8 б; вставками отмечены микрофотографии характеристических сужений образцов – «шейки».

Образцы с кольцевой проточкой были необходимы для локализации места разрыва материала, в этом случае разрушение материала прямо соотносится с осью симметрии образца, в то время как при классическом варианте места разрыва образцов могут смещаться под воздействием градиента напряжений сравнительно большего вертикального момента сил [179]. Применение образцов двух типов способствует так же статистически более корректной оценке удельных механических характеристик (Рисунки 6.7–6.9) [180].

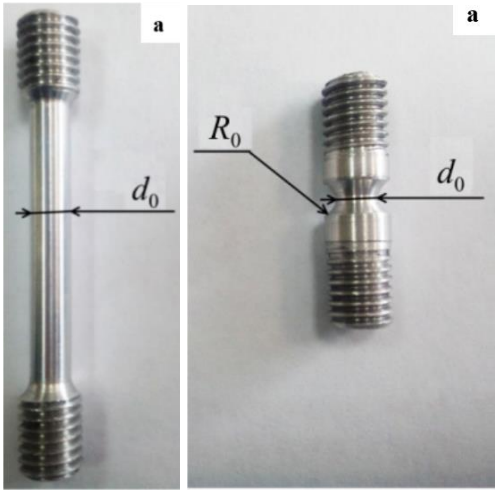


Рисунок 6.7 – Оптическое изображение вида образцов алюминий-графеновых композитов до тестов на растягивающие напряжения: а – цилиндрический гантелевидный образец; б – образец с кольцевой выточкой: d_0 – диаметр рабочей части, R_0 – радиус скругления кольца

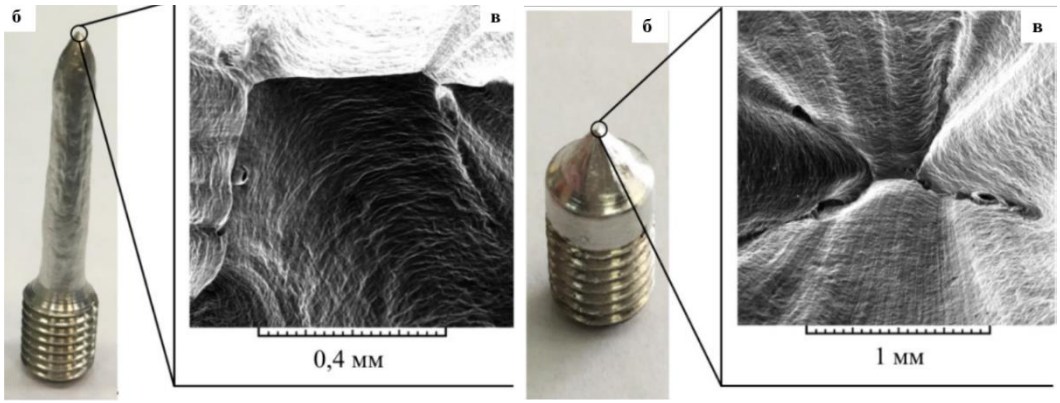


Рисунок 6.8 – Оптическое изображение вида образцов алюминий-графеновых композитов после тестов на растягивающие напряжения и СЭМ изображения мест разрыва: а – цилиндрический гантелевидный образец; б – образец с кольцевой выточкой

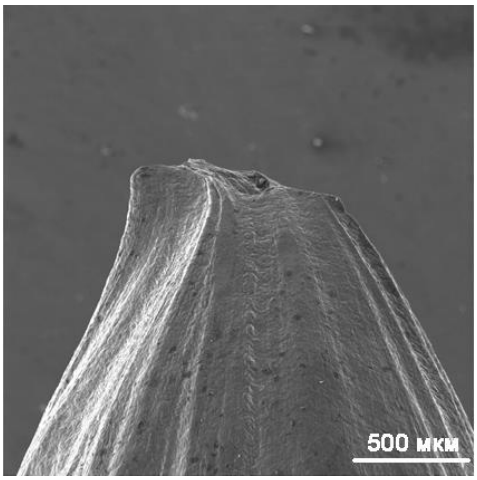


Рисунок 6.9 – Изображение шейки гантелевидного образца алюминий-графенового композита

Согласно работе [181], в большинстве программных пакетов для анализа подобных диаграмм применяют процедуру совмещения или фитингования на основе различных модификаций подхода Рамберга-Осгуда. У алюминия отсутствует плато текучести или ползучести – зона, где материал деформируется с пренебрежимо малым упрочнением после достижения предела пропорциональности. Вследствие особенностей ГЦК упаковки атомов алюминия происходит упрочнение материала в пластическом регионе нагрузок прямо пропорционально и монотонно до предельной нагрузки σ_u, после чего начинается смягчение напряженно-деформированного состояния (НДС) материала и образование шейки.

Поэтому на классических кривых НДС алюминия (Рисунок 6.10) выделяют три основных участка. Зона неупругого пластического НДС разделена на два участка, характеризующих упругопластическое поведение материала при осевом растяжении:

I. Зона или регион упругого характера НДС – характеризует память материала и его способность восстанавливаться до $\sigma_{pl;}$
II. Зона или регион деформационного упрочнения алюминия – характеризует способность материала накапливать механическую энергию с одновременным упрочнением вплоть до максимума функции $\sigma(\varepsilon)$ – ультимативного предела σ_u, предела прочности или жёсткости;
III. Зона или регион сверх пластического характера НДС – смягчение НДС, формирование шейки и разрушение образца вследствие критических искажений решётки атомов матрицы в виде трещин, аморфных структур, шпинелей, субмикрокристаллов и других образований вплоть до предела разрушения или излома $\sigma_{f.}$

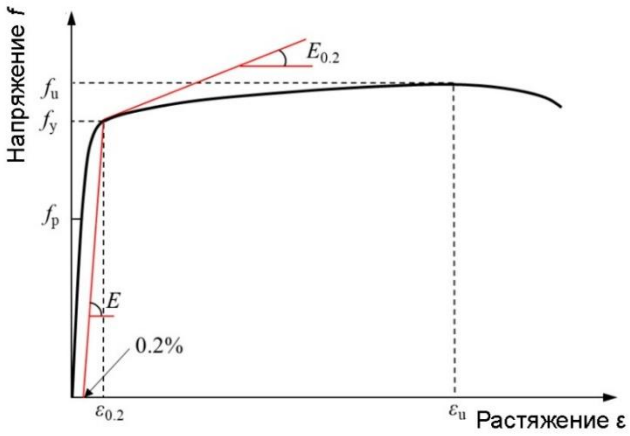


Рисунок 6.10 – Типичная кривая нагружения для алюминиевых сплавов [181]

Вид кривых НДС алюминий-графеновых композитов с различным содержанием графена, так же как и исходного алюминия соответствует преобладающему пластическому разрушению материала и показан на рисунке 6.11. Скорость деформации образцов έ при испытаниях на осевое растяжение при комнатной температуре и впоследствии при 300 ºС варьировали от 0.1 до 5 $с^{-1}$.

Испытания механических свойств композитов при комнатной температуре на растяжение цилиндрических образцов проведены в соответствие с ГОСТ 1497. Результаты испытаний приведены в таблице 6.6. Установлено, что механические свойства улучшаются с увеличением содержания графена в композите.

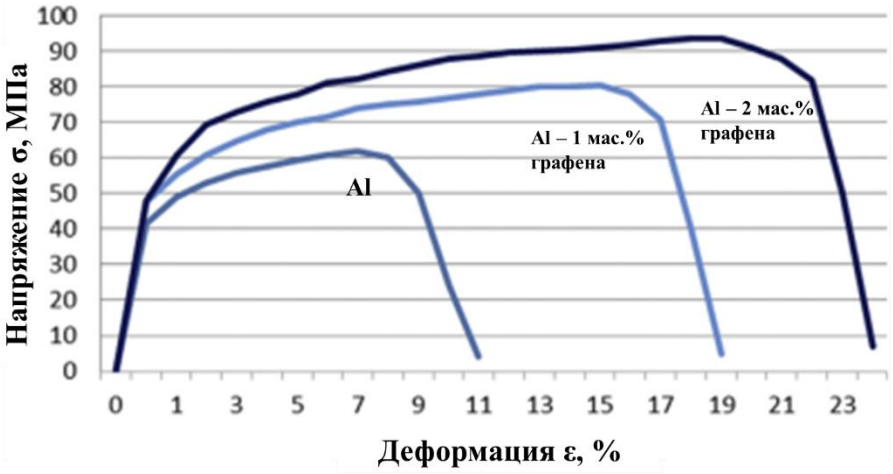


Рисунок 6.11 – Характеристические диаграммы напряженно-деформированного состояния материалов, полученные при стандартных испытаниях на одноосное растяжение для матричного Al и алюминий-графеновых композитов, содержащих 1 масс.% (АСТ1) и 2 масс.% (АСТ2) графена

Таблица 6.6 – Значения упругопластических характеристик НДС состояния системы Al– C ММНК, определённые при испытаниях на одноосное растяжение при комнатной температуре

Характеристика	Al	Al– 2 масс. % графита	Al– 1 масс. % графена	Al– 2 масс. % графена
Предел прочности σ_u, МПа	61.87	75.5	80.4	93.78
Нижний условный предел пластичности $\sigma_{0.2}$, МПа	41.46	43.92	47.61	48.1
Напряжение разрушения σ_f, МПа	~ 5	–	~ 6	~ 8
Отн. удлинение δ_S, %	13.04	19.04	20.6	24.2
Модуль упругости по Юнгу E, ГПа	60.61	58.54	82.48	87.93

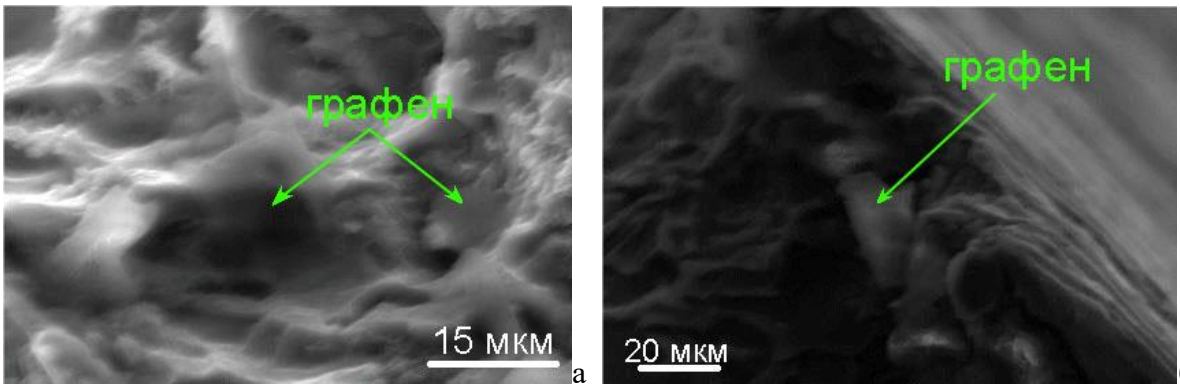
Модифицированные графеном алюминиевые материалы по соотношению характеристик прочности и пластичности можно отнести к классу «жесткие». Значения пределов прочности на растяжение растут с увеличением содержания частиц графена с 1 масс. % до 2 масс. % в объеме алюминиевой матрицы. В условиях равномерного распределения средних линейных границ зёрен алюминиевой матрицы такой характер упрочнения можно объяснить влиянием повышенной концентрации графеновых пленок, обладающих высоким армирующим эффектом, то есть синтезированные в объеме металлической матрицы графеновые пленки эффективно сообщают напряжённое состояние матрице металла. Значения упругопластических характеристик на комнатной температуре приведены в таблице 6.6. Пределы прочности алюминий-графенового композита с 1 масс. % и 2 масс. % графена возросли в 1.3 и 1.52 раз по сравнению с исходным (61.9 МПа) и составили 80.4 и 93.78 МПа, соответственно, что хорошо согласуется с литературными данными [23]. Предел пластичности для чистой матрицы Al составляет 13 %; добавка пленок графена порядка 1 масс. % увеличивает это значение до 20.4 %, а добавка 2 масс. % графена ведёт к увеличению на 24.2 %, что фактически в 2 раза больше исходного. Однако, случаи одновременного увеличения параметров пределов прочности и относительного удлинения согласно данным Кумара [23] остаются сравнительно редкими, что можно со сложностью организации хорошего межфазного контакта на интерфейсе Al|C, которая обсуждена в Главе 3. Примером увеличения упругопластических свойств алюминия при введении 0.5 – 1 масс.% графена с одновременным увеличением протяжённости 3-й зоны суперпластической деформации

в НДС кривых является работа [179]. Однако в этой работе сочетание свойств проявляется только при значительном увеличении скорости динамических нагрузок спекания алюминиевого порошка, предварительно инкапсулированного частицами графена, то есть при существенном улучшении межфазного контакта состояния границы Al|Спо сравнению с металлургическими методами.

Образование кристаллов графита при высоких содержаниях углерода [165] при исследовании коррозионных свойств и СПД состояния системы «алюминий-углерод» оценивали в целом как негативный фактор и специально понижали концентрацию углерода в композите с целью избежать формирования графитовых кристаллов. Обычно упрочнение композитов системы Al – C связывали с образованием карбида Al_4C_3, образование которого в нашем методе синтеза не было зафиксировано никакими доступными методами. Из-за наличия побочных фаз, дополнительных атомов металлов, аморфных оксидных плёнок и иных загрязнений в традиционных методах синтеза на границе интерфейса Al|C могут формироваться дополнительные потенциальные барьеры, препятствующие свободному течению дислокаций на периметрах графеновых пленок и частиц. Поэтому формирование и излом шейки образца обычно имеет весьма ограниченные деформационные пределы для сплавов и композитов на основе алюминия. В данном исследовании участок кривой, соответствующий формированию и разрушению шейки образцов, имел почти аномальную протяжённость, что обусловило необходимость изучения предельных упругопластических свойств, синтезированного алюминий-графенового композита при повышенных температурах без изменения концентрации углерода.

Наличие подобного участка на кривой НДС для чистой алюминиевой матрицы может быть объяснено низким содержанием дефектов вследствие малого количества примесей в матрице. Малая скорость деформации рабочего объёма образцов позволила обеспечить монотонный характер $\sigma(\varepsilon)$ и исследовать III регион НДС исследуемой системы Al|C на большей протяжённости. В таком случае формирование и распространение шейки по материалу в III этапе не будет значительно затруднено, о чём говорит тот факт, что разрыв материала для всех образцов произошёл ниже значений для напряжений разрушения $\sigma_f \sim 10$ МПа (Рисунок 6.11 и Таблица 6.6).

На рисунке 6.12 приведены микрофотографии мест разрыва алюминий-графеновых композитов. Очевидно, что разрыв образцов происходит по металлу, в то время как листы графена остаются недеформированными и не уменьшаются в размерах по отношению к изначально синтезированным пленкам графена.



а б

Рисунок 6.12 – СЭМ изображения графеновых пленок в местах разрыва образцов из алюминий-графенового композита: (а) 1 масс. % графена, (б) 2 масс. % графена

На месте разрыва образца алюминий-графенового композита был снят Рамановский спектр углеродного включения (Рисунок 6.13), который представляет собой типичный спектр графена, отличающийся от синтезированного в алюминиевой матрице в литом состоянии большей величиной интенсивности полосы D на 1339 $см^{-1}$, которая становится выше интенсивности полосы G на 1578 $см^{-1}$, что говорит об увеличении дефектности графена при испытании алюминий-графенового композита на растяжение. Соотношение интенсивностей I_{2D}/I_G равно 1, что соответствует двуслойному графену, то есть при испытании алюминий-графенового композита на растяжение не происходит разрыв и разрушение графеновой пленки в металлической матрице.

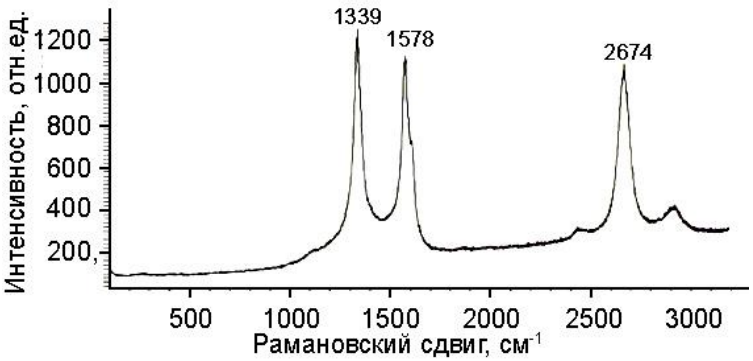


Рисунок 6.13 – СКР (Рамановский) спектр пленки графена в месте разрыва образца алюминий-графенового композита

Во всех параллелях испытаний на осевые растягивающие напряжения разрушение материала соответствует нехрупкому типу разрушения, о чём говорит отсутствие ярко выраженных граней излома зерна, выкрашивания и трещин на СЭМ изображениях мест локализации разрывов образцов (шейки). Ярко выраженные слои (Рисунок 6.14 б), образованы в качестве структурной реакции материала композита на дислокационные течения, обладают некоторым периодом, соответствующим их среднему линейному

размеру: для вертикальных полос 0.05 мм, для горизонтальных 0.05–0.08 мм. Вероятно, они также относятся к линиям Чернова-Людерса. Подобный профиль разрушения отвечает данным диаграммы и соотносится с пластическим типом разрушения, а наличие некоторого условного постоянного периода может свидетельствовать об условной постоянной скорости деформации материала на конечных этапах формирования и разрушения шейки, что соответствует характеру НДС кривых в третьей зоне сверхпластической деформации. Наноразмерный характер упрочняющей фазы, высокое качество состояния межфазного контакта, а также способность пленок графена перераспределять механическое напряжение по поверхности и стабилизирующая данный процесс роль матрицы в совокупности обуславливают данный процесс, значительно удлиняя данный участок на характеристической кривой напряжения (Рисунок 6.11). На местах разрыва были обнаружены пленки графена (Рисунок 6.12) с линейными размерами 25 – 35 мкм.

Вид Рамановского спектра данных пленок графена (Рисунок 6.13) отражает увеличение доли повреждённых структур базальных плоскостей графена, по соотношению относительных интенсивностей пиков I_D, I_G и I_{2D} [65, 88, 94].

Вероятно, высокая адгезия в случае эффективного состояния межфазного контакта Al|C позволяет поддерживать НДС графеновых пленок при растяжении в каждый единичный момент времени измерения, избегая схлопывания базальных плоскостей графена под нагрузкой. Тонкие волнистые пленки графена в алюминиевой матрице образуют общую колебательную систему, они способны «пружинить», то есть наряду с армирующей могут выполнять и демпфирующую функцию. Основные исследования упругопластических характеристик были получены для однослойного графена, по которым можно с осторожностью оценить свойства трехслойных пленок графена [182]. Несмотря на то, что механические показатели графена зависят от направления трансляции решётки, сорбционных атомов, дефектности и иных факторов, средние показатели могут быть равны показателю деформации для базальной плоскости ε от 14 и до ~ 20 – 24 % при отсутствии дефектов решётки атомов углерода и сорбированных атомов. Разрыв базальных плоскостей однослойного графена начинается на всех температурах в районе ε ~ 18 – 20 %. Механические характеристики графена монотонно растут вместе со степенью деформации ε до достижения предела прочности с дальнейшим образованием трещин.

Из-за того, что армирующая частица сопоставима по размерному фактору с дефектом, она не препятствует продольному распространению деформационной волны,

что позволяет сбрасывать избыточные механические напряжения в случае их возникновения на контакте Al|C в объём металла. В то время как при фронтальном воздействии деформационных волн на контакт Al|C происходит растяжение графеновой пленки, а избыточные напряжения могут формировать дополнительные кристаллиты или дефекты решётки графена; что только увеличивает её армирующие функции в широком диапазоне НДС. Это происходит из-за высокой жёсткости базальных структур и сравнительно широкого диапазона возможных НДС армирующих графеновых пленок. При малом содержании углерода и равномерном распределении синтезированных графеновых пленок допустимые расстояния скольжения вероятно много больше, чем их средний линейный размер, поэтому столкновений жёстких частиц, «схлопываний», агломераций и т. п. либо не происходит в условиях монотонной деформации, либо происходит ограниченно для малого количества частиц, изначально находившихся близко друг к другу. Напряженно-деформационное состояние матрицы алюминия как бы компенсирует возможное «схлопывание» базальных плоскостей графена. Это предположение было учтено в дальнейшей работе при испытаниях сверхпластической деформации (СПД) при более высоких скоростях деформации έ.

6.3 Определение напряжения сжатия методом Рамановской спектроскопии

Матрица или подложка, с одной стороны, ввиду своих пластифицирующих свойств принимает на себя избыточную механическую энергию, с другой стороны – выполняет стабилизирующую функцию, препятствуя релаксации базальных структур графеновых пленок и оставляя их в стабильном НДС, зависящем от функции σ(ε). Следовательно, графеновая пленка имеет тенденцию к «схлопыванию» под действием сил межплоскостного взаимодействия, а атомы алюминия, обладающие плотной ГЦК упаковкой и неограниченным объёмом реакции опоры по отношению к графену, препятствуют этому на молекулярном и субмолекулярном уровне. Т. е. растягивается и сжимается контактная колебательная система, в которой действуют тепловые и электромагнитные колебания, а также квантовые эффекты, проявляющиеся в этом масштабе. Таким образом, в объёме матрицы алюминия данная контактная система «алюминий-графен» работает эффективнее, чем на поверхности. Оценить НДС контакта Al|C непосредственно в объёме алюминия затруднительно, поэтому проведена оценка напряжённого состояния по напряжению сжатия графена σ для контактной системы Al|C.

Пиковое положение G линий Рамановского спектра чувствительно к внешним возмущениям, таким как дефекты, легирование, деформации и температура, и, таким образом, отслеживание частот максимумов используется для определения возмущений графеноподобных материалов на внешние взаимодействия [65]. Отличительной чертой, присущей всем полученным в данной работе спектрам графена (рисунок 3.15), является смещение положений частот максимумов G – полос в область низких частот (таблица 3.2) относительно хорошо изученного показателя для подвешенного изолированного однослойного графена, для которого полоса G соответствует 1580 $см^{-1}$. Данный сдвиг связан с возникшими механическими напряжениями растяжения/сжатия в углеродной сетке, представленной гексагональной решеткой с параметром a=2.460 Å, образовавшейся непосредственно в ходе синтеза в металлической матрице, имеющей гранецентрированную кубическую упаковку атомов алюминия с параметром решетки a=4.050 Å. В работе [183] было показано, что в рамках модели двуосной деформации величину напряжений сжатия σ (Таблица 6.7) в плоскости графенового слоя можно оценить с использованием соотношения (6.3):

$$\sigma = \frac{|\omega_\sigma - \omega_0|}{\alpha}, \quad (6.3),$$

где ω_σ – частоты максимумов полосы G в спектре СКР графена при наличии деформации; ω_0 – частота положения в Рамановском спектре недеформированного кристаллического графена, равная 1580 $см^{-1}$; α – деформационный коэффициент графита, равный 7.47$см^{-1}$ /ГПа, который применяется и для расчетов напряжений деформации в графене ввиду слабых межслойных связей.

В приведенных расчетах напряжения сжатия σ плотности активных Раман-дефектов использованы константы для зелёного аргонового лазера, сравнительные параметры α, n_C применены для однослойного графена, характеристики которого рассматривают в качестве стандарта, здесь n_C – число атомов в плоскости идеально изолированного графена ($3.82 \cdot 10^{15}$ $см^{-2}$) [119].

Таблица 6.7 – Напряжение сжатия в плоскости слоя

	$\lvert\omega_\sigma - \omega_0\rvert$, $см^{-1}$	σ, ГПа
Композит №1 (850°C)	10	1.34
Композит №2 (750°C)	8	1.07
Фольга из композита №1	15	2.00

Различия параметров кристаллических решеток графена и алюминия в 1.5 раза, а также коэффициентов термического расширения графена и алюминия привели к возникновению возмущений С–С связей и механическим напряжениям в гексагональной углеродной сетке. Причем величина напряжения сжатия для фольги, подвергнутой холодной пластической деформации, превысила напряжение сжатия исходного композита, синтезированного при 850°С, на 47%. Значит, пластическая деформация привела к увеличению напряжений сжатия в плоскости углеродного слоя. Как видно из сравнения величин напряжений сжатия для первых двух алюминий-графеновых образцов, значение σ для второго композита меньше, что коррелирует с данными об образовании в ходе синтеза одномерных дефектов в виде дислокаций и идентификации пяти- или семичленных колец во втором образце. Скорее всего, подобные нарушения при самосборке атомов углерода в кристаллическую решетку графена проявились как следствие препятствия внешним возмущениям и снятия напряжений сжатия ковалентных связей углерод – углерод.

Соотношение концентрации Раман- активных дефектов nD/nC (ppm) увеличивается на 240% при переходе от двухслойного графена к трехслойному графену в литой алюминиевой матрице (Таблица 6.8, Рисунок 6.14). Концентрация Раман-активных дефектов уменьшается при холодной прокатке алюминий-графенового композита, содержащего пленки трехслойного графена, в тонкую фольгу.

Таблица 6. 8 – Изменение дефектности графена в литом состоянии (2 и 3 слоя) и после пластической деформации (3 слоя)

Параметр	nD/nC ppm	ΔC_D 2– 3L, ppm	ΔCD 2– 3C, %
ЛС2С	2.5	6	240.00
ЛС3С	8.5	ΔC_D 3L– ПД, ppm	ΔCD 3C– ПД, %
ПД3С	4.5	4	47.06

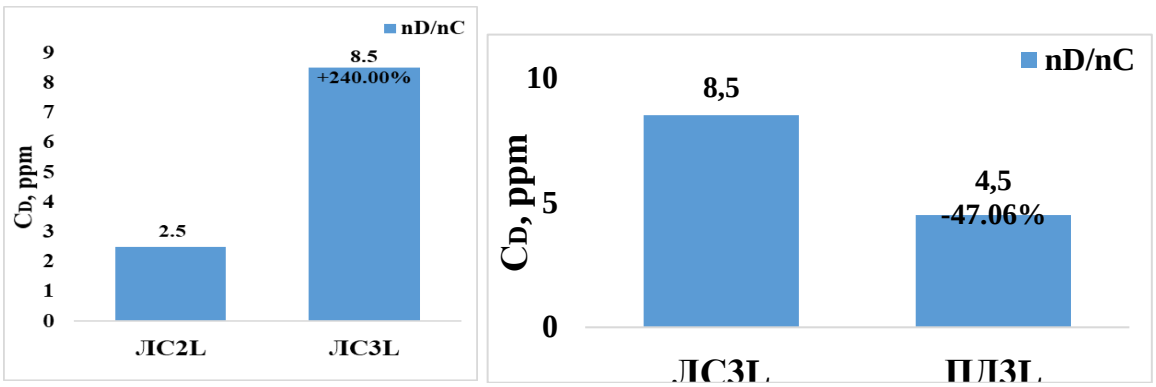


Рисунок 6.14 – Гистограммы дефектности графена в литом состоянии (2 и 3 слоя) и после пластической деформации (3 слоя)

При пластической деформации (ПД) литого состояния до тонких алюминий-графеновых фольг определены изменения Рамановских спектров графеновых пленок. Дефект- чувствительная полоса D и ее производная полоса второго порядка 2D при малых деформациях, сообщённых материалу при изготовлении фольги, реагирует на изменение НДС исследуемой системы классическим образом: интенсивности I_D и I_{2D} растут, а отклонения частотных полос ω их максимумов остаются минимальны. Положения пиков Рамановских спектров D, G и 2D в зоне формирования шейки в состоянии сверхпластической деформации (СПД) сдвинуты в области меньших значений частотных полос, причем наиболее сильно увеличивается сдвиг полосы 2D (рисунок 6.15 и таблица 6.9).

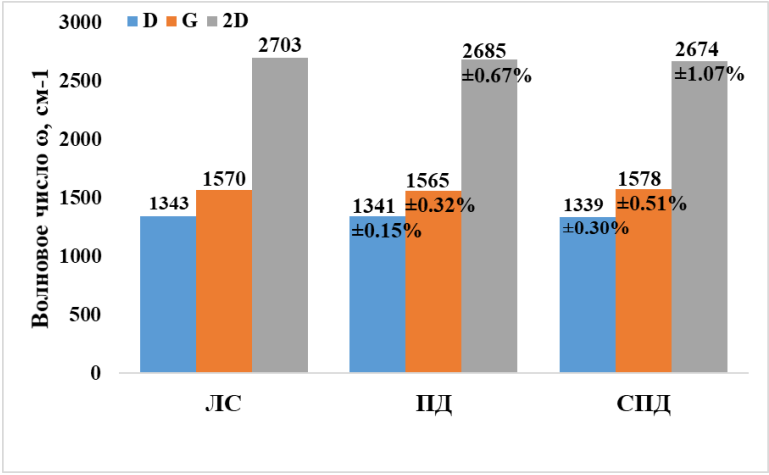


Рисунок 6.15 – Отклонения основных характеристических полос СКР спектра при деформации трехслойных пленок графена относительно литого состояния алюминиевой матрицы: ЛС – литое состояние, ПД – пластически деформированное состояние (фольга), СПД –сверхпластическая деформация (шейка) образца

Таблица 6.9 – Частотные отклонения положений максимумов пиков основных характеристических полос СКР спектра Рамановского сдвига при деформации трехслойных графеновых пленок в АГКМ относительно литого состояния (ЛС3С0

Состояние	ЛС3С	ПД	СПД	$\Delta\omega_{ф3с}$		$\Delta\omega_{спд3с}$	
Полоса	ω, $см^{-1}$	$\omega_{Ф3С}$, $см^{-1}$	$\omega_{СПД}$, $см^{-1}$	$см^{-1}$	%	$см^{-1}$	%
D	1343	1341	1339	2	0.15	4	0.30
G	1570	1565	1578	5	0.32	8	0.51
2D	2703	2685	2674	18	0.67	29	1.07

Механические свойства трехслойного графена в контакте с алюминием по параметру σ выше на 25% чем для двуслойного графена. Увеличение показателя σ для

трехслойных графеновых пленок на 47 % при пластической деформации происходит на фоне снижения концентрации Раман активных дефектов на 40 – 50% в ранее оценённом плоском напряжённом состоянии Al|C при прокате. Это говорит о возможности дополнительного улучшения состояния межфазного контакта Al|C вследствие увеличения планарности деформированных графеновых пленок при приложении сжимающих напряжений. Уменьшение напряжения сжатия σ в сверхпластическом регионе при сжатии перед σ_f и изображения во вторичном электронном излучении графеновых пленок в шейке образца показывают, что прерывание данного эффекта происходит только с потерей существенной доли контактной площади графена в регионе Al|C из-за лимитирования количества алюминия в зоне сверхпластической деформации.

Во всех случаях пленки графена остаются двух- или трехслойными упаковками или стэками атомов углерода по типам Бернала AB и ABA с доминирующим sp^2-состоянием и высокой долей графитового упорядочения в спектральной картине, что также подтверждает высокую механическую стабильность графеновых пленок. Зона СПД на момент разрушения шейки материала обладает наиболее высокой накопленной механической энергией (площадь под кривой НДС), каким-либо образом распределённой в материале в виде дефектов и аморфных структур. Несмотря на увеличение относительной интенсивности дефект-чувствительного пика D (I_D ~ 13000 отн. ед.) и вторичных пиков D+D’ ($I_{D+D'}$ ~ 3500 отн. ед.) и D+D’’ ($I_{D+D''}$ ~ 3000 отн. ед.), отклонения положений полос первой колебательной области D (ω_D ~ 1340 $см^{-1}$) и G (ω_G ~ 1580 $см^{-1}$) не превышает ± 5– 10 $см^{-1}$, а вторичной колебательной области из-за явления двойного резонанса для 2D пика (ω_{2D} ~ 2680 $см^{-1}$) отклонение не превышает ± 30 $см^{-1}$ (Таблица 6.9). Уменьшение значений σ для графеновых пленок в зоне сверхпластической деформации шейки образцов объяснено нарушением контакта Al|C при достижении предела разрушения σ_f. Оценённая разница Δσ контактного и частично контактного состояния графеновых пленок с матрицей алюминия прямо пропорциональна контактной площади. Однако, даже в этих случаях сверхпластическая деформация не приводила к смещению положения основных волновых чисел относительно литого состояния алюминий-графенового композита ω_D, ω_G и ω_{2D} более чем на 1%, что укладывается в характеристический диапазон определения для многих графеновых материалов и указывает на высокую механическую стабильность основных структурных элементов базальных плоскостей графеновых пленок, подвергшихся сильному деформационному воздействию в регионе сверхпластической деформации при частичном сохранении контакта с алюминием. Тем не менее даже такие смещения ω

могут приводить к росту механических характеристик в синтезированных пленках графена вследствие накопления механической энергии в его структуре без агломерации и разрушения, а также вследствие качественного МФК состояния интерфейса Al|C. Поэтому, во всех трёх примерах оценённого деформационного воздействия повреждения признаны не критичными, при том, что в шейке материал испытывает максимальные степени деформации вследствие предельного накопления механической энергии перед разрушением, то есть при максимально возможных сообщённых напряжениях в СПД зоне кривых графеновые пленки остались целостными. Без нарушения контактного состояния Al|C сохраняются высокие механические показатели для основной части графеновых пленок, непосредственно не находящихся в шейке. Об этом также говорит тот факт, что локализация места разрыва в образцах с кольцевой проточкой, где относительный рабочий объём деформации рабочей части образца значительно выше, не приводила к значимому снижению характеристик НДС, и данные для двух типов образцов хорошо совпадают.

6.4 Деформационное поведение при 300°C

Известно, что механические характеристики графена остаются высокими и практически не ухудшаются вплоть до температуры 800 °C. Механические характеристики графена больше зависят от дефектности графенового листа, особенно модуль Юнга, значение которого не ниже 0.8 ГПа [184]. Таким образом, актуальной задачей является изучение деформационного поведения алюминий-графенового композита при температурах, повышенных до 300°C.

Важно после получения тем или иным способом композиции металлической матрицы и упрочняющих частиц иметь возможность проведения последующих процессов обработки (механообработки, сварки, обработки давлением) с целью придания нужной формы конструкционным изделиям из таких материалов. При пластической деформации для композиционных материалов, имеющих микронные размеры упрочняющих включений, характерны пониженная пластичность и трещиностойкость, что затрудняет их обработку давлением без разрушения. При снижении размеров частиц упрочняющей фазы до нанометрового диапазона и получения металломатричных нанокомпозитов удается повысить пластические свойства материалов в широком температурном диапазоне без потери их прочностных свойств [23], позволяющих изготавливать изделия с требуемым уровнем свойств. В связи с этим,

большое значение имеет оценка деформационной способности (степени деформации до разрушения) АГКМ в широком диапазоне изменения параметров НДС.

В процессе изготовления из АГКМ деталей или полуфабрикатов методами пластической деформации, напряженно-деформированное состояние будет значительно отличаться от того, которое возникает в условиях стандартных механических испытаний. При этом будут отличаться и пластические свойства материала по отношению к полученным в стандартных испытаниях. Для оценки пластических свойств материалов в широком диапазоне изменения параметров напряженно-деформированного состояния строят диаграммы предельной пластичности материалов [185 – 190].

Коэффициент напряженного состояния k характеризует относительный уровень среднего нормального напряжения. При положительном k преобладают растягивающие напряжения, при отрицательном – сжимающие. Коэффициент Лоде-Надаи характеризует вид напряженного состояния, он изменяется в пределах от -1 до +1. Значения $\mu_\sigma = -1/+1$ соответствуют схемам одноосного растяжения/сжатия. При чистом сдвиге ($\sigma_{11} = -\sigma_{33}$; $\sigma_{22} = 0$) $\mu_\sigma = 0$. Параметры k и μ_σ однозначно характеризуют напряженное состояние при пластической деформации. Все параметры, входящие в функцию $\Lambda_f = \Lambda_f(k, \mu_\sigma)$, описывающую диаграмму предельной пластичности, являются безразмерными. Поэтому можно сравнивать пластические свойства материалов путем сравнения их диаграмм пластичности.

Еще одним параметром, влияющим на пластические свойства материала, является температура испытания. Согласно [191], технически чистый алюминий обладает наиболее высокими пластическими свойствами при температуре 500 °С. Пластичность материала незначительно снижается при температуре 300 °С. Однако, в производственных условиях более низкая температура деформации является более экономически предпочтительной.

6.4.1 Реологические свойства

Выполнены эксперименты на сжатие цилиндрических образцов алюминий-графенового композита на пластометрической установке конструкции ИМАШ УрО РАН. Для идентификации необходимо, чтобы в экспериментах сопротивление деформации изменялось во времени. Поэтому испытания образцов проводили по трем различным законам деформирования. Процесс нагружения при этом делится на две стадии. На первой стадии происходило активное нагружение, т.е. скорость деформации

немонотонно увеличивалась. На второй стадии скорость деформации резко падала. В конце деформации образцы охлаждали водой с целью фиксации полученной микроструктуры. По результатам испытаний построены зависимости сопротивления деформации от степени деформации для трех законов нагружения при температуре 300 °С. Установлено, что на активной стадии нагружения сопротивление деформации постоянно растет, однако, при данной температуре также происходили процессы разупрочнения, что привело к изменению параметров микроструктуры. Высокие температуры деформации привели также к проявлению композитом вязких свойств, что выразилось во влиянии скорости деформации на сопротивление деформации (Рисунок 6.16).

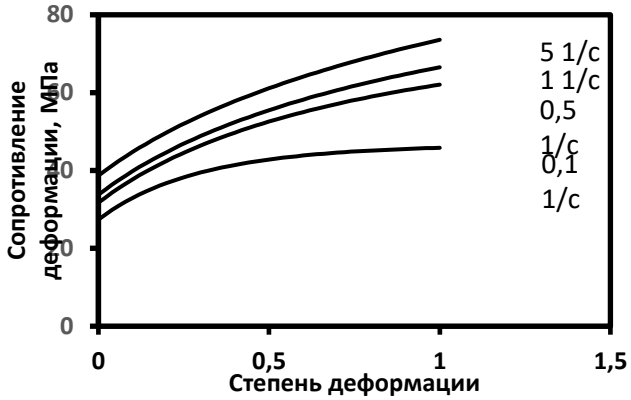


Рисунок 6.16 – Зависимости сопротивления деформации от степени деформации для композита Al – 2 масс. % графена при температуре 300 °С при скоростях деформаций,1/с: 0,1; 0,5; 1 и 5.

6.4.2 Построение диаграммы предельной пластичности

Для построения диаграммы предельной пластичности ММК использовали комплекс испытаний, предложенный в [182]: испытания на растяжение гладких цилиндрических образцов и образцов с кольцевой выточкой на боковой поверхности; испытания на растяжение и сжатие образцов типа «колокольчик»; испытания на сжатие образцов в виде толстостенного стаканчика с утонением донышка.

6.4.3 Испытания на растяжение цилиндрических образцов

В испытаниях на растяжение гладких цилиндрических образцов и образцов с кольцевой выточкой разрушение образца начинается в центре на оси симметрии. Причем на оси симметрии коэффициент Лоде-Надае равен $\mu_\sigma = -1$ на протяжении всего процесса деформации.

В качестве предельной пластичности алюмоматричного композита с содержанием графена до 2 масс. % при температуре 300 °С использовали величину

степени деформации сдвига в момент разрушения, которая является функцией коэффициента напряженного состояния, а также коэффициента Лоде-Надаи. Установлено, что исследованный композит обладает значительной пластичностью даже в условиях растягивающих напряжений, при этом влияние вида напряженного состояния и степени его жесткости на пластичность исследованного композита носит неоднозначный характер.

По результатам моделирования методом конечных элементов испытания на растяжение образца типа «колокольчик» (μ_σ=0) установлено, что степень деформации при разрушении образца из исследованного композита в 1.8 раза выше, чем у образца из алюмоматричного композита с содержанием графена 1 масс. % и в 7.8 выше, чем у образца из технически чистого алюминия [193]. В испытаниях на сжатие образцов типа «колокольчик» добиться разрушения не удалось.

По результатам моделирования испытания на выдавливание донышка толстостенного стаканчика (μ_σ=+1) установлено, что степень деформации при разрушении образца из исследованного композита на 40 % ниже, чем у образца из алюмоматричного композита с содержанием графена 1 масс. % и образца из технически чистого алюминия. При этом степень деформации сдвига при разрушении является довольно значительной и равна 1.6.

По результатам испытаний на растяжение гладких цилиндрических образцов (μ_σ=-1) установлено, что данные образцы пластически деформировались до момента, пока не происходило физическое разделение частей образца в месте разрушения, а поверхность излома при этом сузилась в линию. По результатам испытаний на растяжение гладких цилиндрических образцов определены предел текучести и предел прочности исследованного композита при температуре 300 °С. Предел текучести композита равен $\sigma_{0.2}$=9.5 МПа, предел прочности равен $\sigma_в$=17.7 МПа.

Таким образом, можно утверждать, что композит с 2 масс. % графена при испытаниях на растяжение (μ_σ= – 1) обладает неограниченной пластичностью, в отличие от алюмоматричного композита с содержанием графена 1 масс.% и технически чистого алюминия. При этом степень деформации сдвига в момент разрушения образца определить затруднительно, т. к. она определяется из соотношения площадей поперечных сечений рабочей части образца до и после испытания. В литературе подобных результатов нами обнаружено не было. В литературных источниках приводятся в основном стандартные механические свойства металломатричных композитов при комнатной температуре [194 – 198]. Исследования предельной

пластичности в зависимости от жесткости напряженного состояния и показателя Лоде-Надаи [192, 199] проводятся обычно в области растягивающих напряжений при комнатной температуре.

По результатам проведенных исследований выполнена идентификация диаграммы предельной пластичности исследованного алюминий-графенового композита с содержанием 1 и 2 масс.% графена при температуре 300 °С. (Рисунок 6.17).

Так как исследованный композит обладает неограниченной пластичностью в условиях сжимающих напряжений, а также в условиях растягивающих напряжений при значении коэффициента Лоде-Надаи равном -1, то диаграмма пластичности построена в интервале значений коэффициента Лоде-Надаи (-1…+1) в условиях растягивающих напряжений (при значении коэффициента напряженного состояния k=+1.37).

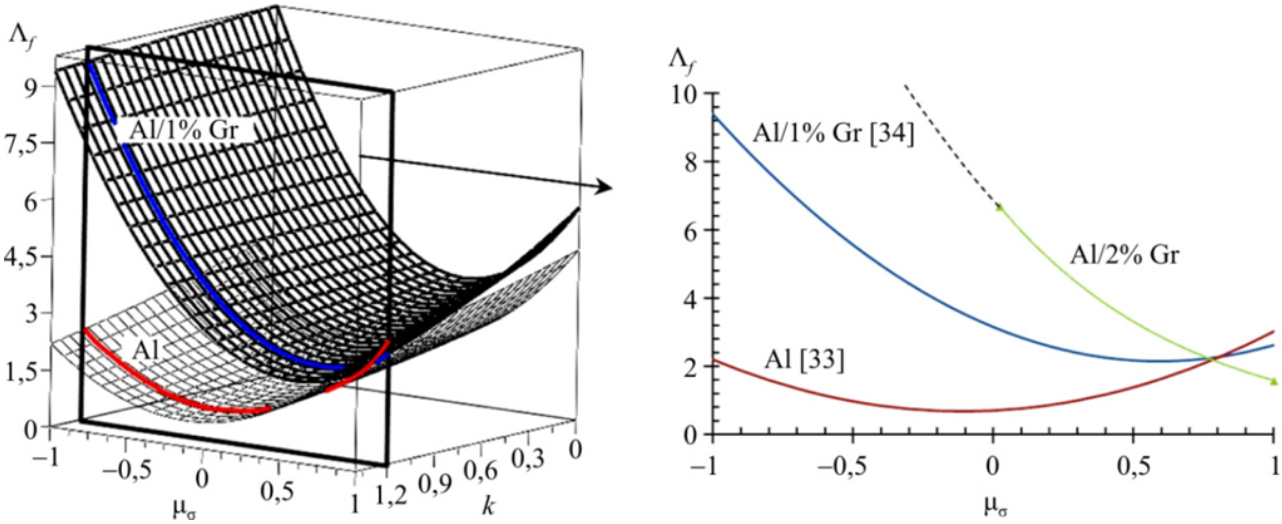
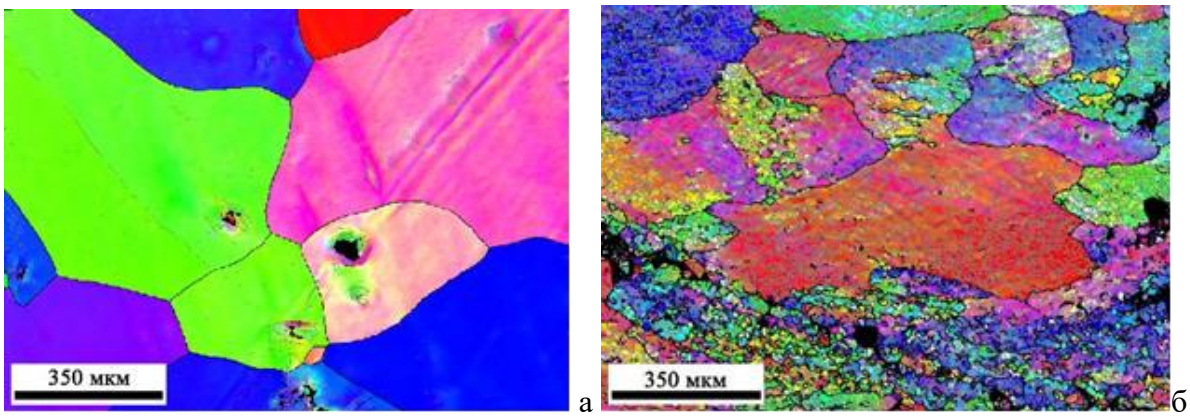


Рисунок 6.17 – Диаграммы предельной пластичности технически чистого алюминия и алюмоматричных композитов с содержанием графена 1 и 2 масс. % при температуре 300 ºС и k = 1.2 (штриховая линия – это экстраполяция диаграммы (6) в область значений μσ <0)

Выполнено металлографическое исследование композитов до и после высокотемпературной деформации. Исследование формирования микроструктуры в процессе деформации выполнено с использованием метода дифракции обратно отраженных электронов (ДОЭ) на растровом электронном микроскопе VEGA II TESCAN с приставкой для анализа ДОЭ OXFORD HKLNordlysF+. На рисунке 6.18 приведено изображение микроструктуры образца до и после деформации. На данном рисунке границы зерен показаны черными линиями, а субзеренные границы – серыми линиями.



а б

Рисунок 6.18 – ДОЭ изображение микроструктуры образца алюминий-графенового композита до (а) и после (б) деформации при температуре 300 °С

В исходной структуре композита находятся крупные зерна порядка 500 мкм. Границы зерен в исходном алюминий-графеновом композите имели разориентацию более 15°, а разориентация субзерен составляла от 2 до 15°. Как видно из рисунка 6.18 б после сверхпластической деформации внутри крупных зерен появились мелкие зерна и субзерна. В результате можно говорить о том, что в процессе деформации в металломатричном композите Al – 2 масс.% графена при температуре 300 °С проходила непрерывная динамическая рекристаллизация, которая происходила в результате образования субзерен с малоугловыми границами. В процессе деформации малоугловые границы увеличивали свою разориентацию, что привело к формированию более мелких зерен внутри исходных крупных. В результате процессов непрерывной динамической рекристаллизации средний размер зерен уменьшился и составил 7 мкм, а плотность малоугловых границ увеличилась с 0.014 в исходном состоянии до 0.109 в момент окончания деформации образца.

Измерения микротвердости образцов в исходном состоянии и после деформирования проводили по методу Берковича на продольном сечении образца. Средние значения твердости были определены по результатам 10 уколов при максимальной нагрузке на индентер 10 мН.

Установлено, что твердость возрастает с увеличением степени деформации вплоть до достижения значения равного 0.568 (Таблица 6.10), после чего твердость не меняется с увеличением степени деформации, что объясняется высокой скоростью релаксационных механизмов, проходящих в процессе деформации при температуре 300 °С.

Таблица 6.10 – Значения твердости композита алюминий – 2 масс.% графена до и после деформации при температуре 300 °С

Степень деформации	Твердость, ГПа
0 (исходное состояние)	0.53
0.262	0.55
0.481	0.60
0.568	0.63
0.765	0.63

Показано, что влияние введения графеновых пленок в алюминиевую матрицу на свойства алюминий-графенового композита существенно зависит от вида напряженного состояния, в котором находится металл в процессе деформации. При одноосном растяжении (μ_σ= -1) увеличение содержания графена до 2 масс. % пластифицирует АГКМ настолько, что поверхность излома на образцах сужается в линию и площадь сечения образца в шейке стремится к нулю. В условиях преобладающих сжимающих напряжений пластичность исследованного АГКМ также значительно увеличивается для всех видов испытаний. Установлено, что увеличение содержания графена в алюминий-графеновом композите вызывает увеличение пластических свойств алюминия.

Феноменологическое поведение синтезированных в алюминиевой матрице пленок графена делает графеновые материалы перспективным армирующим агентом для матричных систем с повышенными эксплуатационными свойствами. Более того, алюминий-графеновые композиционные материалы пригодны для исследований поведения алюмоматричных композиционных материалов при сверхпластических режимах сообщения НДС.

Анализ диаграмм предельной пластичности показывает, что влияние вида и жесткости напряженного состояния на деформационную способность исследованного композита носит неоднозначный характер. Так, в условиях осесимметричной деформации при $\mu\sigma = -1$ степень деформации до разрушения алюминий-графенового композита с 1% графена по крайней мере в 2.6 раза выше, чем у технически чистого алюминия. В условиях плоского напряженного состояния (при $\mu\sigma = 0$) степень деформации до разрушения алюминий-графенового композита по крайней мере в 2.2 раза выше, чем у технически чистого алюминия. По мере смягчения напряженного состояния пластичность композита становится выше по сравнению с технически чистым алюминием.

Область НДС при – 1 <μσ <0 для алюминий-графенового композита, содержащего 2 масс. % графеновых пленок оценена как район аномального поведения интерфейса системы Al|C. Область 0 <μσ <+1 для сжимающих напряжений была определена как область дальнейших исследований СПД состояния матрицы, в которой АГКМ ведёт себя более предсказуемо. Можно предположить, что зона контакта Al|C на большей части измеренного диапазона НДС по Лоде-Надаи – 1 <μσ <0.8 находится в эффективном «растянутом» или «активном НДС, и при сдвиге в более отрицательную зону НДС μ_σ <0.8 контакт Al|графен становится напряжённее.

Выводы к главе 6

1. После проведения стандартных механических испытаний синтезированные графеновые пленки остались высоко ориентированными кристаллическими гексагональными сетками атомов углерода с высокой степенью планарности базальных структур и приемлемой для дальнейших испытаний долей повреждений структур базальных плоскостей.
2. Введение графена до 1 масс. % в алюминиевую матрицу приводит к увеличению твердости по Мартенсу НМ на 40%.
3. Введение графена в алюминиевую матрицу увеличивает контактный модуль эластичности на 16 % по сравнению с исходным алюминием. При этом величина модуля эластичности снижается в два раза при введении в алюминиевую матрицу графита.
4. Модуль упругости Юнга увеличивается в полтора раза, а микротвердость по Виккерсу увеличивается более, чем в три раза при введении в алюминиевую матрицу до 2 масс. % бездефектного графена, обеспечивающего хороший межфазный контакт с металлической матрицей. Микротвердость алюминиевой матрицы в алюминий-графеновом образце, содержащем 0.1 масс. % графена, увеличивается на 23 % по сравнению с исходным алюминием.
5. Оценено напряжение сжатия σ при введении в алюминий двух- и трехслойного графена. Показано, что механические свойства трехслойного графена по параметру σ (напряжению сжатия) выше на 25% чем для двуслойного графена в контакте с алюминием. Увеличение показателя σ для трехслойных графеновых пленок на 47 % при пластической днформации происходит на фоне снижения концентрации Раман активных дефектов на 40–50%, что говорит о возможности дополнительного улучшения состояния межфазного контакта Al|C вследствие увеличения планарности деформированных графеновых пленок при приложении сжимающих напряжений.

6. По результатам испытаний на растяжение гладких цилиндрических образцов установлено, что в этих условиях композит обладает неограниченной пластичностью. Образцы пластически деформировались до момента, пока не происходило физическое разделение частей образца в месте разрушения, а поверхность излома при этом сузилась в линию. По результатам исследований построена диаграмма предельной пластичности композита при температуре 300 °С.

7. В процессе деформации в металломатричном композите Al– 2 масс.% графена при температуре 300 °С проходила непрерывная динамическая рекристаллизация, в результате которой средний размер зерен уменьшился почти в 300 раз – с 2 мм и составил 7 мкм, плотность малоугловых границ увеличилась с 0.014 в исходном состоянии до 0.109 в момент окончания деформации образца, а значения твердости алюминий-графенового композита увеличиваются на 20% при росте степени деформации композита при 300 ℃.

Глава 7 Механическое поведение алюминий-графенового композиционного материала и структурная стабильность графена в условиях сверхпластических деформаций

7.1 Основные результаты сверхпластической обработки алюминий-графеновых композитов

Исследования в главе 7 были проведены с алюминий-графеновыми композитами, массовое содержание графеновых пленок, в которых составило 0.1% во избежание образования крупных частиц графита при нагрузках сверхпластической деформации (СПД) [81]. При сообщении состояния СПД методами динамического канально-углового прессования (ДКУП) и равноканального углового прессования (РКУП) по Гопкинсону-Кольскому реализуется напряженно-деформированное состояние (НДС) исследуемой системы, характеризующееся реакцией материала на высокие скорости деформации при сжатии рабочего объёма образцов. Примеры многофакторного анализа упругопластических характеристик (УПХ) при скоростях течения деформаций сверхпластического диапазона НДС в режиме сжатия для первичных или чистых металлических матриц, а также схема установок, обсуждены в [82].

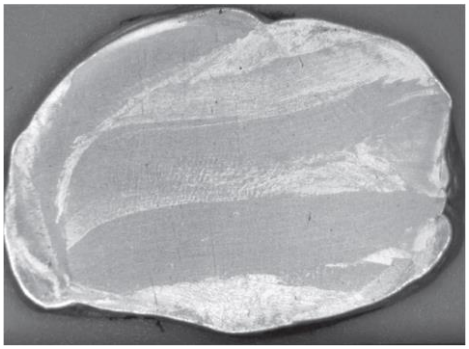
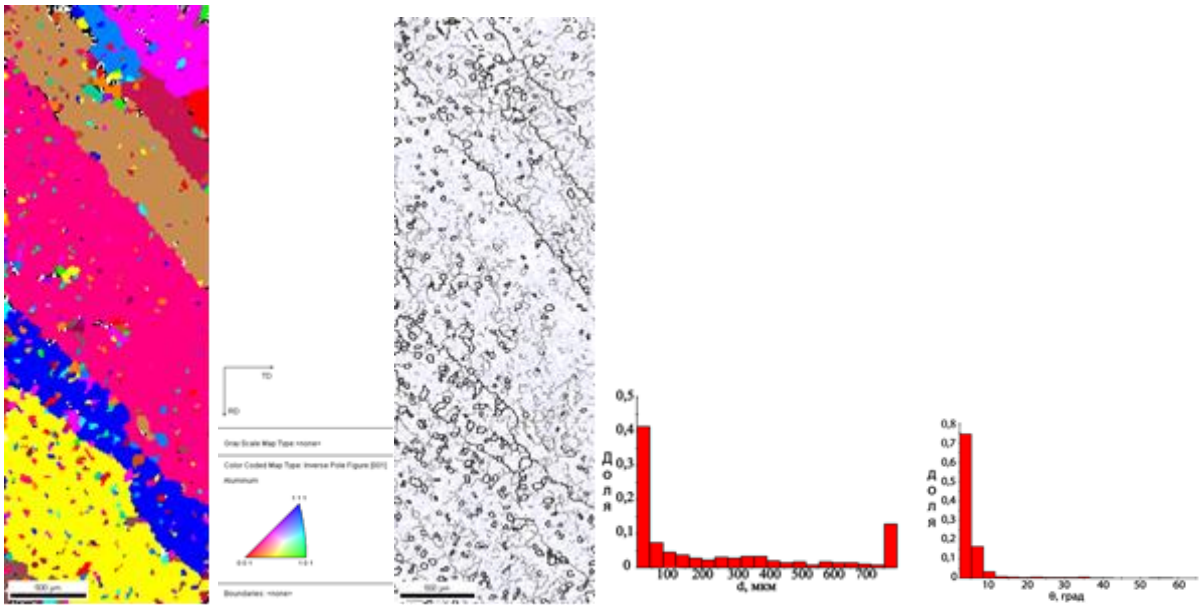


Рисунок 7.1– Структура поперечного сечения слитка композита Al– 0.1% графена после динамического сжатия по Гопкинсону-Кольскому

Структура композита Al – 0.1% графена после динамического сжатия показана на рисунке 7.1. В процессе деформации цилиндрические образцы, вырезанные их центральной части поперечного сечения слитка, теряют правильную геометрическую форму и имеют ярко выраженную полосовую структуру. Ширина макрополос фактически равна размеру литого зерна. Вследствие неравномерности высокоскоростной деформации, в периферийной части образца наблюдается незначительное измельчение структуры и искажение формы графеновых пленок

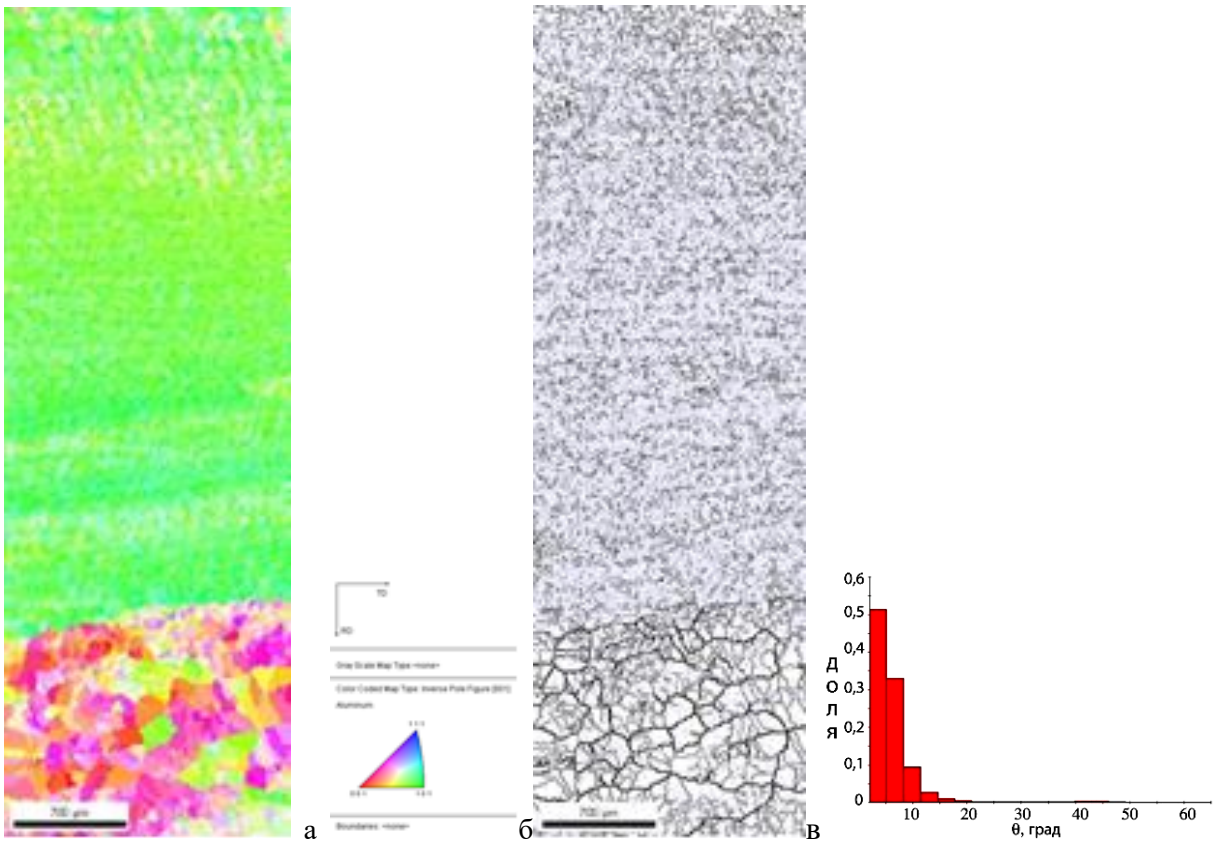
Достижение супермикрокристаллического состояния (СМК) на большей части характеристического объёма образца позволяет значительно увеличивать упругопластические характеристики материала за счёт зернограничного фактора, т.е. многократного увеличения протяжённости межзёренных и междоменных границ с одновременным уменьшением среднего линейного размера зерна. Этот процесс протекает неравномерно по структуре образца. При первых проходах «ковки» формируются мезополосы сдвиговых деформаций (300–500 мкм) и зерна с малыми угловыми границами (МУГ) 2– 5º и 5– 15º, являющиеся зонами условного предельного НДС решётки матрицы материала, выступающие в роли армирующих элементов структуры. МУГ выступают предельно сжатыми при данной нагрузке элементами кристаллической структуры алюминия с постоянными параметрами решётки. Карты ДОЭ распределения границ зерна и субзерна алюминий-графеновых композитов при обработке ДКУП и по Гопкинсону-Кольскому приведены в наших работах, выполненных в сотрудничестве с Институтом физики металлов УрО РАН (Рисунки 7.2 и 7.3) [81, 83, 84].



а б в г

Рисунок 7.2 – Карты ДОЭ микроструктуры композита, испытанного при динамическом сжатии ($\dot{\varepsilon}$ = 1.8 x10^3 c^{-1}) по Гопкинсону-Кольскому: ориентационная карта (а), схема границ зерен (б), черным цветом обозначены БУГ, серым – МУГ, спектры изменения размеров зерен – субзерен (в) и углов разориентировки границ зерен (г).

Карты ДОЭ микроструктуры композита алюминий-графен, который был модифицированы методом ДКУП 2 и 4 прохода, также имеют характерную полосчатую структуру.



=

Рисунок 7.3 – Карты дифракции обратных электронов микроструктуры АГМК композита, с 1 масс.% графена испытанного при динамическом сжатии ($\dot{\varepsilon} = 4.7 \times 10^3$ с-1): ориентационная карта (а), схема границ зерен (б), черным цветом обозначены БУГ, серым – МУГ, и спектры изменения углов разориентировки границ зерен (в)

При четырех проходах бойка и изменении скоростей холодной пластической деформации (ХПД) соотношения БУГ и МУГ могут меняться в сторону увеличения содержания МУГ зерна [1]. В таблице 7.1 сопоставлены результаты ДОЭ – анализа основных структурных параметров алюминия и композита Al – 0.1% графена после ДКУП в близких режимах деформации (N=4, V=250 м/с).

Таблица 7.1 – Результаты ДОЭ алюминия и алюминий-графенового композита после 4 проходов ДКУП

Состав	Средний размер зерна, мкм	БУГ, %	МУГ, %	Средний угол разориентации границ зерен–субзерен, град.
Al	5.0– 7.0	54	46	22
Al – 0.1% графена	1.5 – 3.0	48	52	25

Результаты ДОЭ коррелируют с измерениями твердости алюминий- и алюминий-графенового композита. График на рисунке 7.4 иллюстрирует, как изменяется твердость образцов разного состава в зависимости от их обработки – в литом состоянии и после обработки ДКУП.

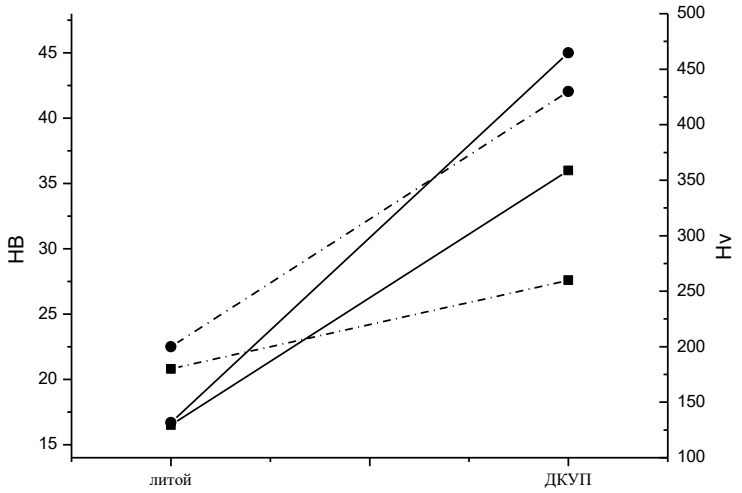
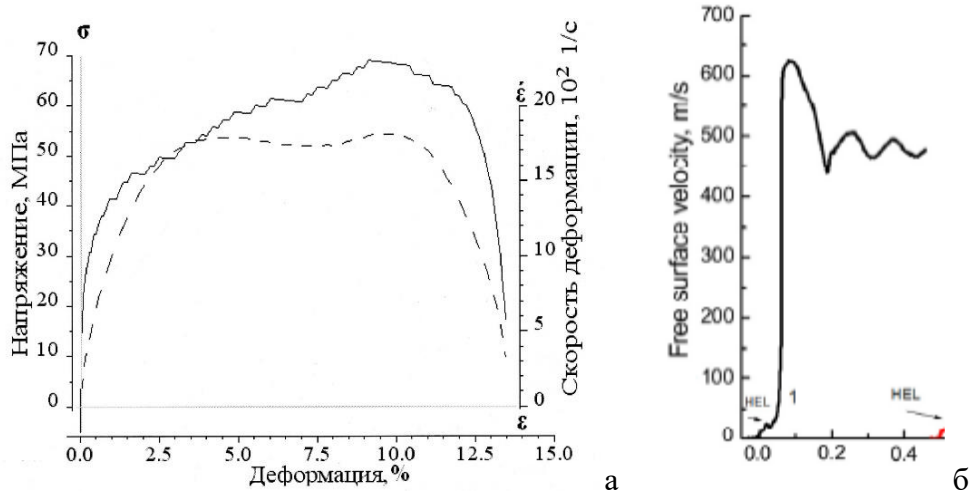


Рисунок 7.4 – Твердость (сплошные линии) и микротвердость (пунктир) алюминия (■) и алюминий-графенового композита (●) в зависимости от вида обработки

Так, при переходе от крупнозернистого литого состояния к СМК– структуре после ДКУП (N=4) твердость композита ожидаемо увеличивается с 17.4 до 45.6 HB, а в случае алюминия – с 15.6 до 36 HB. Следовательно, добавление графена мало влияет на твердость алюминия в литом состоянии, а после ДКУП и формирования СМК-структуры прирост твердости составляет 10 HB. Вероятно, твердость СМК-структуры алюминия после деформации увеличивается в 2.3 раза за счет упрочнения границ зерен Холла-Петча, а добавление графена повышает твердость еще на 26%. Микротвердость матрицы алюминий-графенового композита также существенно выше после ДКУП, HV увеличивается на 65% по сравнению с обработанным ДКУП исходным алюминием. Если предположить, что разница в этих значениях микротвердости до и после деформации определяется образованием дислокационной субструктуры внутри зерен и характеризует степень деформационного упрочнения, то в случае алюминия дислокационный вклад в упрочнение составляет всего 15 МПа. В случае композита за счет фрагментации наночастиц графена и их достаточно равномерного распределения внутри зерен и по границам субзерен мы наблюдаем появление еще одной дисперсной составляющей упрочнения, что приводит к резкому повышению HV более, чем на 200 МПа. Можно предположить, что наночастицы графена оказывают на упрочнение

композита такое же влияние, как и дисперсионно-упрочняющие вторичные фазы в многокомпонентных сплавах алюминия, т. е. упрочнение происходит по механизму Орована.

Снижение среднего линейного размера зерна и субзёренных образований БУГ и МУГ до 1.5 – 3.0 мкм. позволяет увеличивать упругопластические (УПХ) характеристики, т.к. плотность дислокаций возрастает в 1.5 – 2 раза по сравнению с алюминием [84]. Нагрузки на материал при P_{max} этом составляют ~ 3.7 – 3.9 ГПа. Увеличение содержания МУГ с 42 % до 52 % наблюдаемого объёма при N = 4 позволяет существенно превзойти первый уровень модификации без графеновых пленок. Вероятно, способность графеновых слоев перераспределять энергию удара на структурном уровне способствует накоплению высокой механической энергии в зоне межфазного контакта Al|C, а также способствует измельчению зерна матрицы алюминия. Предельно достигнутые средние линейные размеры зерна алюминия алюминий-графенового композита после суперпластической деформации достигают 0.8 – 1.0 мкм, что более, чем в 2000 раз меньше, чем до такой обработки. Вид классических кривых напряженно-деформированного состояния алюминий-графенового композита в таких случаях меняется и критически зависит от скорости деформации ε (Рисунок 7.5 а), что затрудняет стандартную трактовку графиков вследствие нарушения монотонности функции кривой НДС σ(ε).



а б

Рисунок 7.5 – Типичные графики зависимостей НДС образцов алюминий-графен при сжатии в режиме СПД (а) – кривая НДС, пунктир – скорость деформации (б) – ударно-волновой импульсный профиль скорости (образования) свободной поверхности

Нарушения монотонности функции НДС σ(ε) имеют волнообразный характер и вероятно связаны с переориентацией границ зёрен и субзёрен под нагрузкой [81]. Это качественно подтверждает данные исследований, описанные в главе 6, и указывает на то, что в области сжимающих напряжений ($0 < \mu_\sigma < +1$), пластические свойства системы алюминий-графен существенно увеличиваются и проявляются даже при увеличенных скоростях деформации έ. Так как в большинстве случаев полученные деформированные образцы весьма малы, подход к оценке данного вклада графена в упруго-пластические свойства применяют отличный от стандартного и аттестуют динамические свойства показателей упруго-пластических свойств. По изменению интенсивности реакции формы материала на удар отбойника либо пластины, можно построить волновые профили условно свободной поверхности в координатах «скорость – время» или график откольного импульса (Рисунок 7.5 б).

«Хвост» графика (Рисунок 7.5 а) соответствует затуханию волн деформационных течений, перепад от максимального значения к минимуму первой волны – параметр ΔU_{fs} применяют для оценки предела откольной прочности σ_{sp}. Динамический предел прочности σ_{HEL} и динамический условный предел текучести Y (не соответствует $\sigma_{0.2}$) определяют относительно точки HEL (предел упругости по П.А. Гюгонио), характеризующей переход от упругой реакции материала к пластической [200].

Увеличение количества проходов позволяет повысить долю малых угловых границ (МУГ) зерна вплоть до 70 % наблюдаемой площади границ, большие угловые границы (БУГ) смещаются вниз структуры образца. Отсутствие БУГ зерна в большей части модифицированного объёма характеризует состояние решётки металла, близкое к истинному супермикрокристаллическому (СМК) состоянию (100% объёма), сложно достижимому на практике и описанному в теории как поликристаллическое несжимаемое тело. Таким образом, достигнутое СМК состояние кристаллической решетки, справедливое для представленных 70 % объёма матрицы, позволило почти полностью гомогенизировать структуру и свойства алюминий-графенового композита.

Состояние региона межфазного контакта после суперпластической деформации остается состоятельным, положение атомов алюминия полностью соответствует плоскостям симметрии обратного пространства ГЦК сингонии Al по БД, а границы зёрен и субзёрен хорошо выражены (Рисунки 7.2 и 7.3). Очевидно, что крупных кристаллов сингонии графита обнаружено не было, а обнаруженные частицы углерода можно отнести к графену толщиной до трехатомных слоёв. Графен и зерно с малыми угловыми границами (МУГ) одновременно выступают в роли армирующих структурных

элементов. То есть, синтез графена «in situ» высокого качества на практике позволил провести гомогенизацию структуры системы алюминий-графен в режиме суперпластической деформации СПД полноценно без критического разброса размеров упрочняющих структуру СМК элементов

Изменение уровня базовых механических характеристик можно оценить из данных таблицы 7.2 и на рисунке 7.4. В СМК состоянии без учёта зависимости от скорости деформации средние значения базовых механических характеристик композиционного материала на основе системы Al– C, определённые по кривым НДС, составили: σ_B = 99 МПа, $\sigma_{0.2}$ = 33 МПа в режиме СПД сжатия.

Таблица 7.2 – Механические свойства композита Al 0.1% графена в квазистатическом интервале скоростей деформации

Скорость ударника, м/с	έ, 1/с	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B, МПа
6.57	$1.8 \cdot 10^3$	31	69
9.61	$2.5 \cdot 10^3$	37	90
15.62	$3.7 \cdot 10^3$	35	116
19.23	$4.7 \cdot 10^3$	30	119

Результаты динамических испытаний приведены в таблице 7.2. Очевидно, что с ростом скорости деформации прочностные свойства композита возрастают аналогично свойствам разных по составу алюминиевых сплавов, деформированных в квазистатическом диапазоне скоростей деформации [19].

Средние значения изменения динамических и трибологических характеристик до 2 проходов бойка относительно показателей упруго пластических характеристик алюминиевой матрицы можно оценить из данных гистограмм (рисунок 7.6). При увеличении количества проходов до 4 значительно растут все механические свойства системы Al– C, особенно трибологические характеристики (Рисунок 7.7, таблица 7.3). При одном проходе бойка N=1 в структуре АГКМ присутствует крупное или грубое зерно (ГЗ) близкое по размерности к литому состоянию алюминиевой матрицы.

Приведённые данные (Таблица 7.3) показывают, как изменяются свойства алюминий-графеновых композитов с различным размером зерна, степенью деформации при переходе от литого к супермикрокристаллическому состоянию. Установлено, что, когда число проходов и степень деформации растёт, σ_{HEL} увеличивается на 22%, Y увеличивается на 23%, а прочность откола не изменяется, σ_{SP} = 1.48 ГПа. Измельчение

структуры до 1.0–0.8 мкм при переходе от ГЗ к СМК состоянию обеспечивает сильный рост динамических свойств АГМК: σ_{HEL} увеличивается на 72–111%, Y – на 71– 110% при одновременном снижении σ_{SP} на 30 %.

Таблица 7.3 – Механические свойства алюминия и алюминий-графенового композита при различном количестве проходов СПД

Материал	N	Состояние	Pmax, ГПА	σ_{HEL}, МПа	Y, МПа	σSP, ГПа
Al–0.1%Гн	N=1	ГЗ	3.75	131	57	1.89
Al–0.1%Гн	N=2	СМК	3.79	193	84	1.48
Al–0.1%Гн	N=4	СМК	3.70	236	103	1.48
Al	N=4	СМК	3.89	175	76	1.60

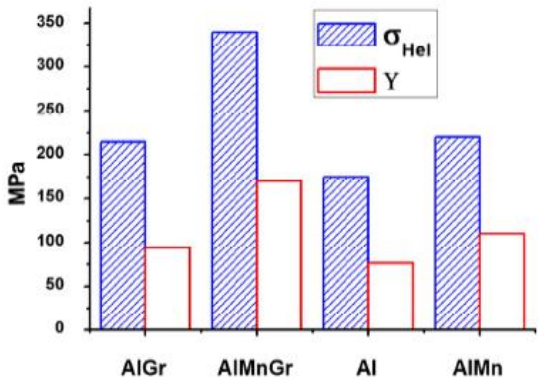


Рисунок 7.6 – Типичный вид гистограмм изменений среднего уровня механических свойств в режиме СПД относительно показателей матрицы исходного алюминия при введении 0.1 масс. %. графена, N=2 [84].

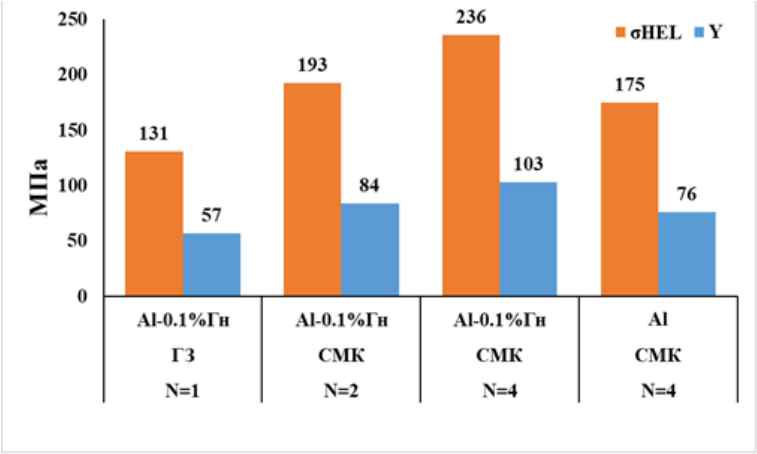


Рисунок 7.7 – Механические свойства алюминия и алюминий-графенового композита при различном количестве проходов СПД

Сопоставление экспериментальных данных при увеличении проходов бойка до N = 4 проходов показывает, что введение графеновых пленок в алюминиевую матрицу приводит к увеличению трибологических свойств алюминий-графеновых композитов в СМК состоянии: σ_{HEL} растёт на 35 %, Y – на 36 %, при одновременном снижении σ_{SP} на 8 % по сравнению с показателями чистой алюминиевой матрицы. Во всех случаях зарегистрировано увеличение предела пластичности Y. Эффективное одновременное увеличение прочностных и пластических свойств АГКМ при внедрении углеродных наночастиц фуллерена C_{60} при сопоставимых нагрузках также описано в [201]. Это указывает на то, что пластифицирующие свойства исходных графеновых материалов и полученных фрагметированных графеновых пленок при надлежащем состоянии межфазного контакта Al|C остаются высокими даже в условиях СПД ввиду их низкой размерности как в начале, так и в конце деформации образцов, что соответствует с выводам Главы 6. Часть характеристик коррелирует прямо пропорционально с содержанием графена в объёме алюминия и даже незначительные изменения массового содержания углерода на 0.05 масс.% могут давать весомый вклад в оцениваемые механические характеристики, увеличивая их на ~ 30 – 34% (Таблица 7.4 и Рисунок 7.8), что существенно превышает любые возможные погрешности измерений в данном случае и не может быть объяснено ими. Подобная концентрационная зависимость указывает на то, что напряженно-деформационное состояние решетки атомов углерода, распределение армирующего агента и зона межфазного контакта после сверхпластической деформации алюминий-графенового композита в разных режимах сохраняют свои свойства, т. к. накопленная механическая энергия передаётся на матрицу с высокой эффективностью.

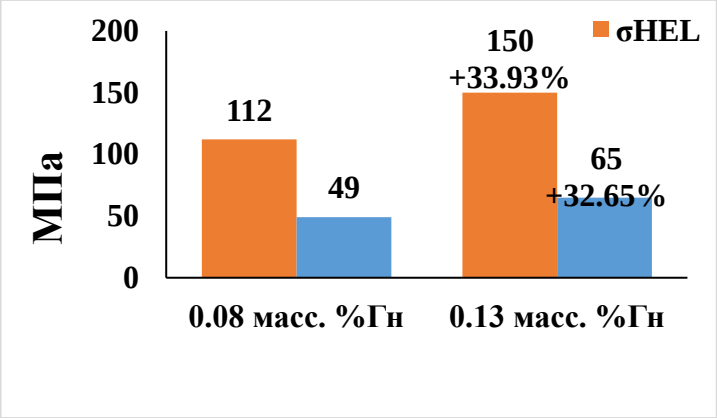


Рисунок 7.8 – Механические свойства композита алюминий-графенового композита в динамическом интервале скоростей деформации в зависимости от содержания графена в композите

Таблица 7.4 – Механические свойства композита алюминий-графенового композита в динамическом интервале скоростей деформации

Мас. % графена	σ_{HEL}, МПа	Y, МПа	σ_{sp}, ГПа
0.08	112	49	1.94
0.13	150	65	1.85

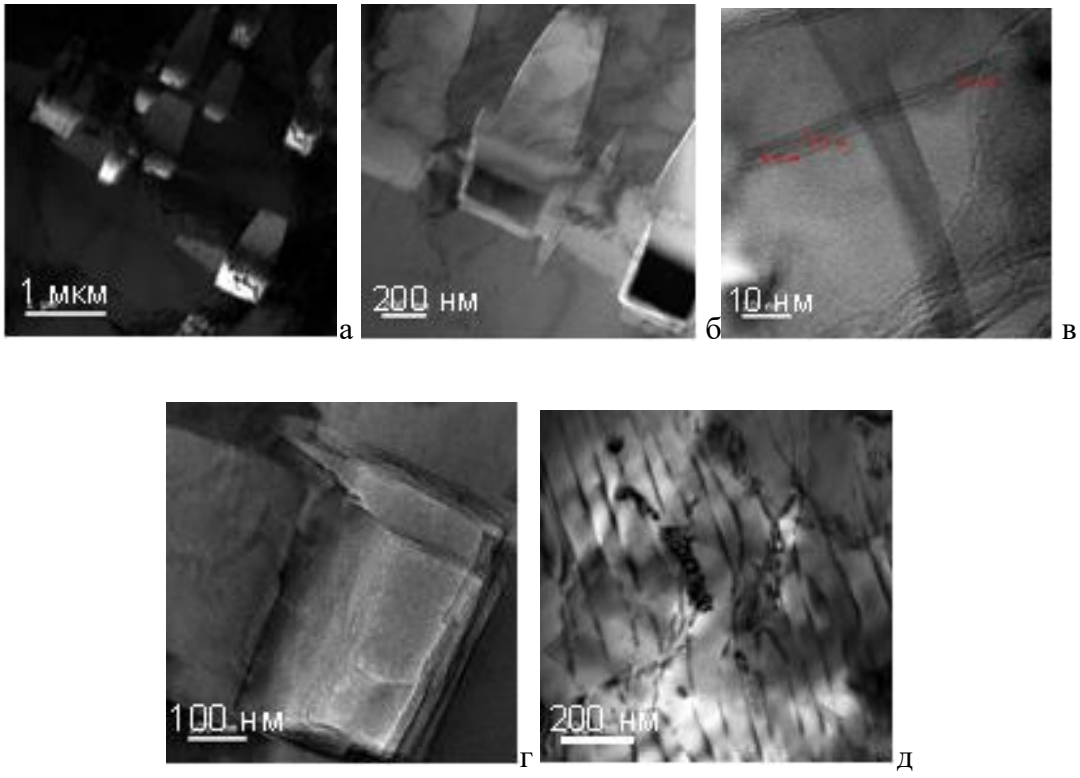
Из данных ударно-волнового эксперимента следует, что увеличение количества графена в композите с 0.08 до 0.13 % приводит к повышению его упругопластических характеристик: σ_{HEL} на 34%, Y на 33%, при этом, наблюдается незначительное снижение σ_{SP} на 5%. Можно предположить, что обнаруженный рост динамического предела упругости связан с увеличением в структуре композита количества плёнок графена, на поверхности раздела которых с зёрнами матрицы образуются барьеры для движения под действием приложенных напряжений дислокаций. Наличие таких барьеров, в свою очередь, сокращает количество подвижных дислокаций и приводит к повышению динамических пределов упругости и текучести. Данные результаты качественно согласуются с экспериментом по ударно-волновому сжатию образцов алюминия и 5% фуллерена, полученных в результате смешения, где наглядно показано, что добавка углеродсодержащей компоненты вызывает значительный рост упругопластических характеристик [201].

Следовательно, армирующая роль наноразмерных фрагментированных пленок углерода сопоставима с влиянием МУГ и эффективна. Объёмное содержание графена и углеродных фрагментов остаётся высоким, распределение всех пленок и пластинок углерода остается равномерным в алюминиевой матрице после сверхпластической деформации.

7.2 Исследование графеновых пленок в алюминий-графеновом композите после сверхпластических деформаций методом просвечивающей электронной микроскопии

Тонкую структуру образцов после измельчения структуры методом динамического канального углового прессования (ДКУП) и сжатия по Гопкинсону-Кольскому (РКУП) исследовали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tecnai G 30 Twin в Институте физики металлов УрО РАН при ускоряющем напряжении 300 кВ. Образцы для исследований тонкой структуры изготавливали методом струйной полировки на приборе «Tenupol – 5» в растворе 20% азотной кислоты и 80% метанола при температуре – 25°С и напряжении 15 – 20 В.

Легирование многослойным графеном приводит к неоднородной электрохимической полировке алюминия в процессе приготовления фольги, что визуализируется на электронномикросокпических снимках в виде участков фольги разной толщины. При таком электрохимическом воздействии происходит точечное разрушение материала, которое проявляется в виде контраста типа «креста» (рисунок 7.9 а, б). По-видимому, это является результатом наложения двух и более нанопластинок в двух взаимно перпендикулярных направлениях или близким к ним (рисунок 7.9 в). Электронно-микроскопические исследования композита Al – 0.1% графена показали, что нанопластинки графена расположены случайным образом в зернах алюминиевой матрицы. Контраст от пленок хорошо наблюдается по краям фольги в виде наложенных друг на друга «чешуек», когда нанопластинки находятся параллельно плоскости наблюдения (рисунок 7.9 г), или в виде протяженных полос толщиной от 5 до 7 нм, в случае если они ориентированы вдоль пучка падающих электронов (рисунок 7.9 д).



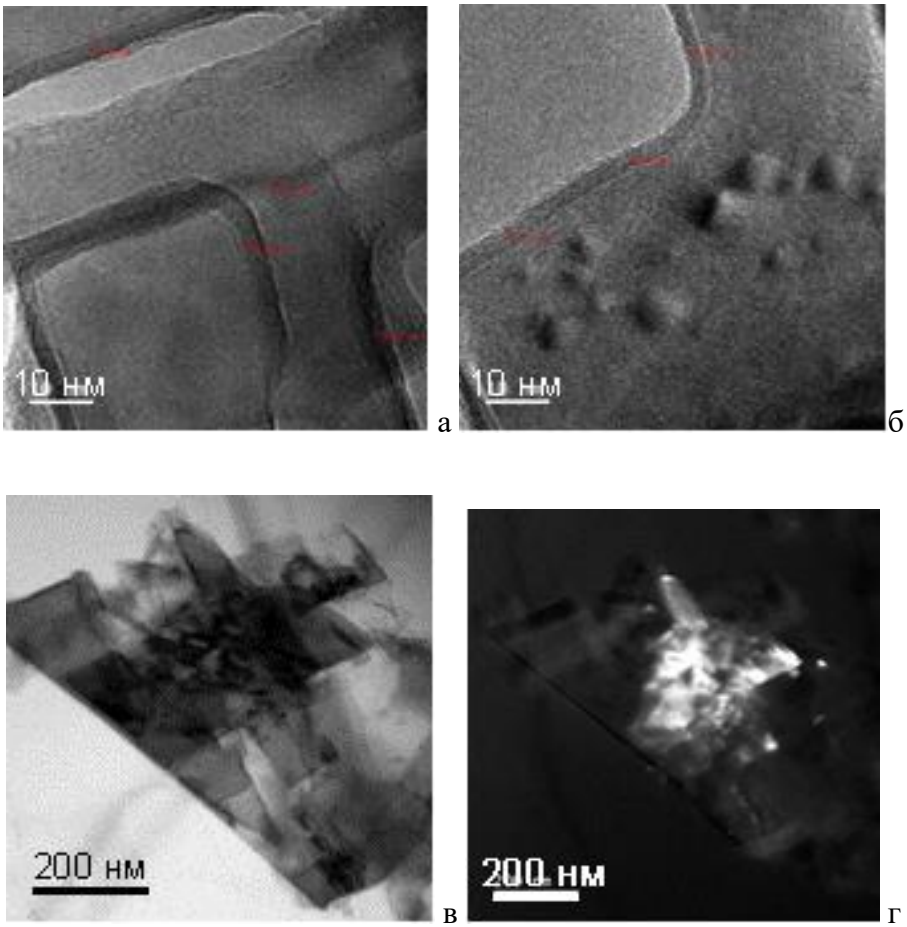
а б в г д

Рисунок 7.9 – Микроструктура композита Al – 0.1% графена после деформации по методу Гопкинсона-Кольского: а – темнопольное изображение в рефлексах (100) $_{графита/графена}$ и (101) $_{графита/графена}$; б - д – светлопольные изображения

По-видимому, процесс деформации нанопластинок графена неоднороден и имеет сложный характер. С одной стороны, на части из них не наблюдается видимых

изменений в результате сжатия, и они сохраняют формы и размеры характерные для литого состояния.

При этом после деформации в отдельных участках образца обнаруживаются изогнутые нанопластинки графена (рисунок 7.10 а, б). На светлопольных изображениях отдельных участков фольги можно различить более темные области размерами от десятков до сотен нанометров (рисунок 7.10 в). Анализ ТП изображений позволяет сделать предположение о принадлежности данных элементов неправильной или огранённой формы к нанопластинкам графена (рисунок 7.10 г). Их появление может быть связано с фрагментацией некоторого количества первичных нанопластинок при деформации.

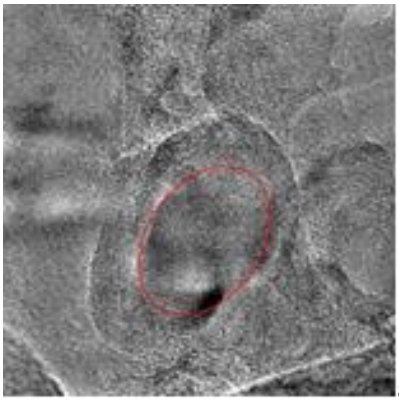


а б в г

Рисунок 7.10 – Изображения фрагментов нанопластинок графена в композите Al– 0.1% графена после деформации по методу Гопкинсона: а-в – светлопольные изображения; г – темнопольное изображение в рефлексах $(100)_{\text{графита/ графена}}$ и $(101)_{\text{графита/графена}}$

Дополнительным подтверждением фазовой принадлежности данных структурных элементов служит анализ прямого разрешения их кристаллической

решётки, который показывает, что небольшие «чешуйки» неправильной или округлой формы имеют межплоскостные расстояния, сравнимые с табличными данными для графита. Так, на рисунке 7.11 в качестве примера приводится изображение кристаллической решетки нанопластинки с d = 0.1785 нм, что находится в близком соответствии с плоскостями типа {102} графита, для которых d = 0.1798 нм (рисунок 7.11 б).

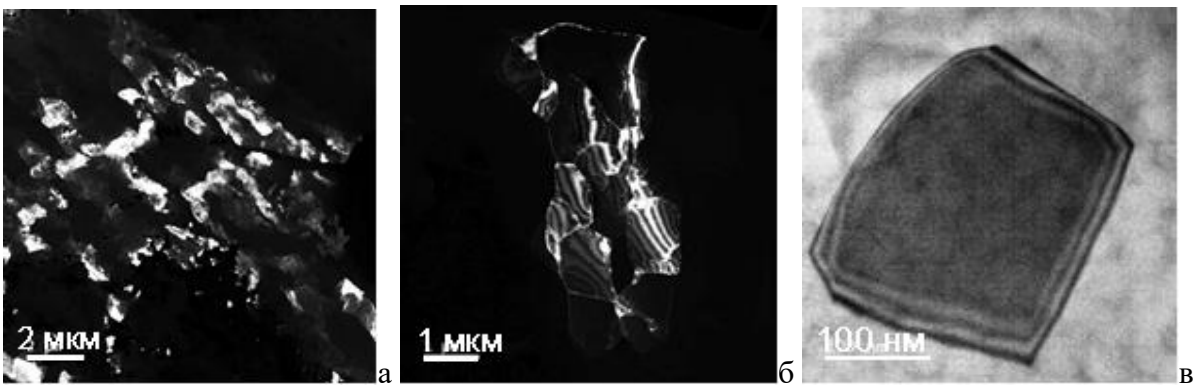

а


б

Рисунок 7.11 – Прямое разрешение кристаллической решетки фрагмента нанопластинки графена: а – обратное Фурье преобразование изображения (d = 0.31785 нм); б – гистограмма интенсивностей (10d = 1.785 нм)

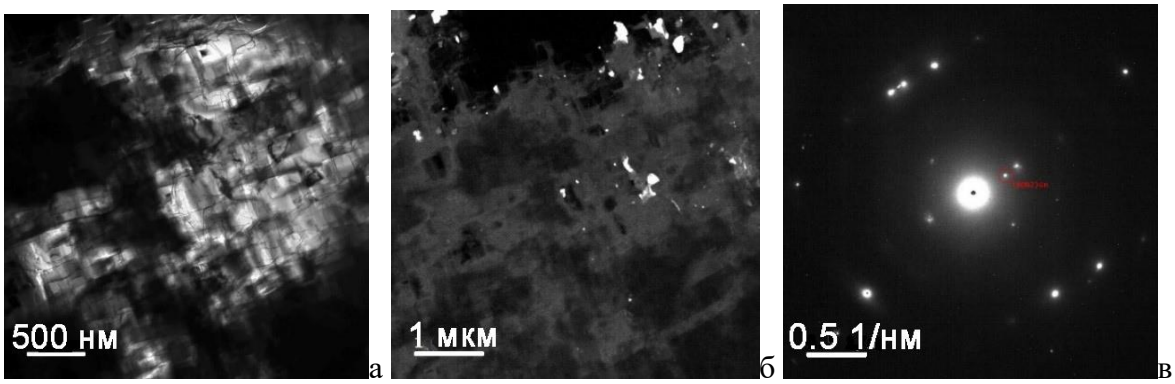
Наблюдаемые микродифракционные картины, полученные при ПЭМ исследовании структуры деформированного композита, идентифицируют плёнки графена как графит. Важно подчеркнуть, что аналогично выглядят и спектры рентгеновской дифракции с самой сильной линией hkl {102}, что вполне объяснимо, так как кристалл графита состоит из п– слойного графена [202].

Анализ электронограмм алюминий-графенового композита после двух проходов ДКУП показывает, что также, как и в исходном графеновом композите, графеновые нанопластинки распределены хаотично как в объеме алюминиевых зерен и субзерен, так и на их границах. Они видны как прямоугольные области размером 50– 300 нм, которые, по-видимому, представляют собой отдельные графеновые нанопластинки, образовавшиеся после фрагментации исходных многослойных графеновых пластинок микронного масштаба при деформации образцов (рисунок 7.12 а, 7.12 б). При накоплении большого количества графеновых нанопластинок с одинаковой ориентацией на электронограммах можно получить отражения графена (рисунок 7.13 в).



а б в

Рисунок 7.12 – Микроструктура алюминий-графенового композита после 2 проходов ДКУП: а, б – темнопольное изображение межзеренной структуры в рефлексах (111) Al и (200) Al, в – светлопольное изображение



а б в

Рисунок 7.13 – Фрагменты графеновых нанопластинок в алюминий-графеновом композите после ДКУП за 2 прохода: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в отражении (0002) графен; в – электронограмма, зафиксировано отражение (0002) графен

Изменение режима деформации (увеличение числа проходов ДКУП до 4) приводит к изменению контраста от графеновых пленок, они видны как вдоль торцов фольги, так и в ее объеме в значительно большем количестве в виде прямоугольников размером от 100 до 250 нм (Рисунки 7.14 а, 7.14 в). Это связано с большей фрагментацией исходных нанопластин вследствие дополнительной деформации с ростом числа проходов, что в некоторых сечениях приводит даже к их изгибу (рисунок 7.14 д). Расположение графеновых нанопластин вдоль границ субзерен хорошо видно на светлопольном изображении (Рисунок 7.14 а) и на темнопольном изображении в рефлексе (1002) графен (Рисунок 7.14 б). На электронной дифракционной картине зафиксировано отражение (1002) графен (Рисунок 7.14 в).

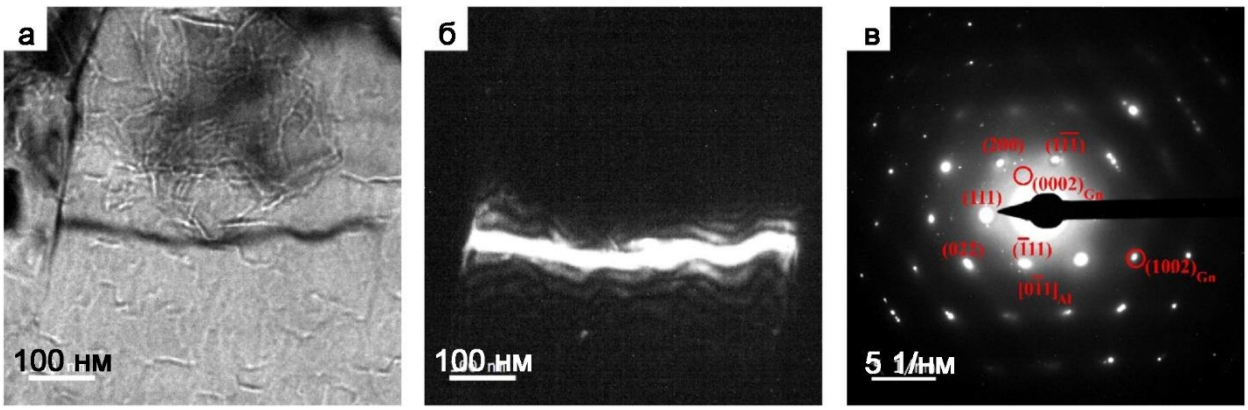


Рисунок 7.14 – Графеновые нанопластинки на границе субзерен в композите алюминий-графен после ДКУП за 4 прохода: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в отражении (1002) графен, в – электронная дифракционная картина, зарегистрировано отражение (1002) графен.

Морфология и размеры рекристаллизованных зерен размером менее 1 мкм практически однородны, т.е. присутствие графена на границах зерен и субзерен не оказывает барьерного влияния на рекристаллизацию in situ.

В случае дефрагментации атомы углерода могут быть упорядочены по типу сингонии графита (100) и (101). Когда накопленная деформация не приводит к фрагментации, регистрируются плоскости симметрии (0002) и (1002), однозначно относящиеся к типам сингоний sp^2 структур или графеновым материалам. Скорее всего фрагментация пленок графена протекает не полностью. Даже после 4 проходов ДКУП были обнаружены уцелевшие плёнки графена с линейным размером выше 200 нм. Фрагменты углеродных пленок, обладающие линейными размерами до 200 нм и межплоскостными расстояниями, сравнимыми с плоскостями симметрии для сингонии частиц графита, встречаются чаще. На границе графеновой пленки и алюминия не фиксируется образование побочных продуктов примесных фаз, таких, как карбид или оксид алюминия, что говорит об очень хорошем качестве межфазного контакта. Положение атомов алюминия полностью соответствует плоскостям симметрии обратного пространства ГЦК сингонии алюминия, а границы зёрен и субзёрен хорошо выражены. Для некоторых графеновых пленок, подвергшихся жесткой деформации, удалось зарегистрировать параметр толщины, варьировавшийся в пределах около 10 нм. На рисунке 7.14 а можно наблюдать нановолнистости поверхности графеновых пленок. Точно определить толщину графеновых пленок и пластин затруднительно из-за возможного интерференционного эффекта такой поверхности, выступающей на некоторых частотах в качестве дифракционной решётки, и видимого в виде

дублирующих полос света периметра частиц [129]. Для ABA типа упорядочения упаковки атомов углерода в графите известно межплоскостное расстояние AB, которое составляет 0.335 нм (3.35 Å) [65]. По АСМ исследованиям, в которых интерференционный эффект отсутствует, в коммерческих образцах реально измеренная толщина слоя графеновых частиц составляет в среднем ~3 – 5 нм [203]. Кроме того, на поверхности полноценных частиц графита и его производных нановолнистости минимальны или отсутствуют в зависимости от степени дефектности кристалла, вследствие восстановления электронного поля атомов углерода до sp^3 состояния. Следовательно, крупных частиц сингонии графита с толщиной до 10 атомных слоев обнаружено не было, а обнаруженные углеродные пленки можно отнести к графену толщиной до 3– 4 атомных слоев углерода.

По данным Рамановской спектроскопии графеновых включений в алюминиевой матрице высокое упорядочение для регулярных элементов наноструктуры свойственно качественным пленкам графена, которая вероятно наследуется и фрагментированными пластинками графена после жесткой деформации. Для подтверждения неизменности состояния графена после высокоэнергетической суперпластической деформации (4 прохода ДКУП) на углеродной пленке на поверхности шлифа алюминий-графенового композита, подвергнутого обработке ДКУП, были измерены СКР или Рамановские спектры (Рисунок 7.15).

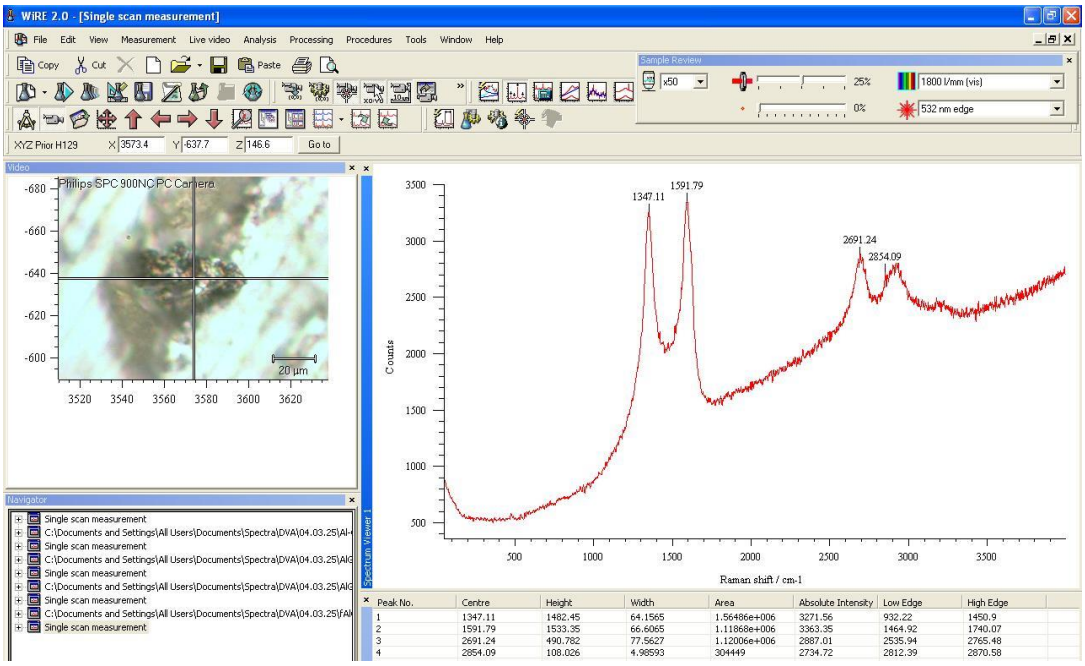


Рисунок 7.15 – Оптическое изображение и Рамановский спектр углеродного включения в алюминиевой матрице после 4 проходов ДКУП

Положение пиков D и G несколько сдвинуты в сторону положительных значений до 1347 и 1591 $см^{-1}$, абсолютные интенсивности пиков D и G становятся практически одинаковыми, что однозначно свидетельствует о росте количества дефектов в графеновой пленке. Соотношение высот пиков I_{2D}/I_G равно 0.3, что говорит об увеличении количества слоев в графене вследствие агломерации при сверхпластической деформации.

Следует отметить, что положение пика G значительно смещено в область больших энергий по отношению к положению пика для монокристаллического графита 1580 cm^{-1}. Это обстоятельство также является признаком разупорядочения в слоях, поскольку в данном случае смещение пика G и его уширение, по-видимому, связаны с присутствием пика D′ выше по энергии, также появляющегося вследствие присутствия дефектов. При значительном разупорядочении пики G и D′ уширяются и становятся трудноразрешимыми, поэтому их идентифицируют как один пик G. Наблюдаемые полосы D, D′, D + D′ и 2D′являются результатом дефектов и беспорядка, которые могут возникнуть из-за большого количества краевых состояний графенового базового слоя и точечных дефектов [204].

Таким образом, можно сделать вывод, что в условиях сверхпластической деформации пленки графена не разрушаются, а деформируются, при этом их структура растягивается и имеет некоторые искажения по сравнению с исходным синтезированным в металлической матрице графеном.

По совмещённым данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также ДОРЭ анализа в СМК состоянии матрицы алюминия положения атомов алюминия отвечает основным характеристическим рефлексам плоскостей симметрии сингонии алюминия в обратном пространстве: (111), (011), (200), (022). В случае дефрагментации атомы углерода упорядочены по типу сингонии графита: (100) и (101). В случае, когда накопленная деформация не приводит к фрагментации, были зарегистрированы плоскости симметрии (0002) и (1002), однозначно относящиеся к типам сингоний sp^2 структур или графена. Фрагментация пленок графена протекает не полностью, были обнаружены уцелевшие плёнки графена с линейным размером выше 200 нм, Рамановский спектр которых соответствовал деформированному трехслойному графену.

Выводы к главе 7

1.Изучена трансформация литой структуры композита алюминий– 0.1 масс. % графена после обработки в режимах сверхпластической деформации, а именно, динамического сжатия и динамического канально-углового прессования (ДКУП).

2.Методом дифракции обратно отраженных электронов построены ориентационные карты структуры, определены средние размеры зёрен – субзерен для алюминий-графенового композита, равные 1.5–3.0 мкм, и существенное (до 52%) увеличение доли МУГ в структуре композита, что согласуется с выводами главы 6.

3. Достигнутое СМК состояние кристаллической решетки, справедливое для представленных 70 % объёма матрицы, позволило почти полностью гомогенизировать структуру и свойства алюминий-графенового композита, что является уникальным результатом.

4. Образование супермикрокристаллического состояния алюминий-графенового композита сопровождается ростом твёрдости до 22 HB, что на 25% выше литого состояния.

5. Проведены сравнительные измерения динамических свойств композитов алюминий-графенового композита и алюминия в двух диапазонах скоростей деформации 10^3 и 10^5 $с^{-1}$. Установлено, что в квазистатическом интервале скоростей деформации микролегирование графеном при сохранении высокого предела прочности 100 МПа повышает пластичность материала.

6. Сравнение профилей скорости свободной поверхности показывает, что значения динамических свойств супермикрокристаллического состояния алюминий-графенового композита изменяются с ростом числа проходов ДКУП, то есть напрямую зависят от размера и типа супермикрокристаллической структуры композита.

7. Из данных ударно-волнового эксперимента следует, что увеличение содержания графена с 0.08 до 0.13 % в алюминиевой матрице приводит к повышению упругопластических характеристик композита: динамического предела прочности σ_{HEL} σ_{HEL} на 34%, динамического условного предела текучести Y на 33%, при этом, наблюдается незначительное снижение предела откольной прочности σ_{SP} на 5%.

8. Таким образом, можно заключить, что как в исходном литом крупнозернистом состоянии, так и в супермикрокристаллическом состоянии алюминий-графеновому композиту свойственно уникальное сочетание свойств: одновременного увеличения прочности, твердости и пластичности, зависящее от концентрации графена в композите.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложен новый уникальный метод синтеза двух- и трехслойных графеновых пленок при температурах 700-850℃ в объеме металлической алюминиевой матрицы при химическом взаимодействии расплавленного алюминия с углеродсодержащим прекурсором – карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов без образования карбида или оксида алюминия на границе межфазного контакта.

2. Предложен механизм синтеза графеновых пленок в расплавленной алюминиевой матрице. В результате химического взаимодействия алюминия с карбидом бора происходит синтез in situ атомов углерода непосредственно на поверхности металла, которые затем диффундируют в объем металла. Если в процессе синтеза углерода и диффузии его вглубь металлического расплава, его концентрация превышает заявленную растворимость (0.03 ат.%), атомы углерода при медленном застывании образуют сначала углеродные кластеры, а затем и пленки графена значительной площади.

3. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что введение графена в количестве от 0.05 масс.% в алюминиевую матрицу приводит к трехкратному уменьшению толщины пленки оксида алюминия на поверхности алюминий-графенового композита до 3 нм.

4. Синхронный термической анализ выявил термостабильность полученных алюминий-графеновых композиционных материалов, а также отсутствие фазового перехода, соответствующего образованию карбида алюминия.

5. Теплопроводность алюминий-графенового композита во всем исследованном интервале температур до 580℃ более, чем на 20% выше теплопроводности чистого алюминия, составляя при комнатной температуре 280 Вт/м·К.

6. Микролегирование графеном до 0.13 масс.% не оказывает инокулирующего действия, т.е. не изменяет количества центров кристаллизации и не приводит к измельчению размера литого зерна алюминий-графенового композита, на 10% повышая его твёрдость.

7. Достигнутое в результате сверхпластической деформации супермикрокристаллическое состояние кристаллической решетки алюминия позволило почти полностью гомогенизировать структуру и свойства алюминий-графенового композита, что является уникальным результатом.

8. Показано, что при нагрузках пластической и сверхпластической деформации АГК остаётся структурно целостным, пленки графена не разрушаются в алюминиевой матрице. При сверхпластической деформации достигнуто измельчение зерен алюминия

до 2-3 мкм, что приводит к пятикратному увеличению прочностных характеристик алюминий-графенового композита по отношению к алюминию в том же состоянии.

9. Как в исходном литом крупнозернистом состоянии, так и в супермикрокристаллическом состоянии полученным алюминий-графеновым композитам свойственно уникальное сочетание механических свойств: одновременного увеличения прочности, твердости и пластичности, при введении in situ графена, обеспечивающего хороший межфазный контакт с алюминиевой матрицей. Повышение механических свойств прямо пропорционально коррелирует с содержанием графена в алюминий-графеновом композите.

10. Термостабильность и сверхпластичность полученного материала дают возможность изготавливать из него фольгу толщиной менее 20 мкм и проволоку диаметром до 0.2 мм, которая может найти практическое применение в производстве проводов вследствие повышенной на 6% электропроводности по сравнению с высоко чистым алюминием.

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

Символ	Понятие, термин
sp^n	модификация э.п., т.е. σ и π связей атомов, аллотропной формы С по типу n, где $1 \le n \le 3$
SE	вторичные электроны
BE	обратно– рассеянные электроны
АГК	Алюминий– графеновый композит
АГКМ	Алюминий– графеновый композиционный материал
ВТХС	высокотемпературный хим. синтез
ГО	Оксид графена (графита)
ГПД	горячая пластическая деформация
ДКУП	динамическое канальное угловое прессование
ДОРЭ	дифракция обратно– рассеянных электронов
ДС	деформированное состояние
ИП	исходный или начальный процесс
КМ	Композициоый материал
КРС	комбинационное рассеяние света
ЛС	литое состояние
МК	микрокристаллический
МКС	микрокристаллическое состояние
ММК	металломатричный композит
МПВ	межплоскостное взаимодействие
МФК	межфазный контакт
НДС	напряженно– деформированное состояние
ОП	основной процесс
ПД	пластическая деформация
ПП	пост– процесс
РКУП	равноканальное угловое прессование
РЭМ	растровый электронный микроскоп
СГМ	семейство графеновых материалов
СКРС	спектроскопия комбинационного рассеяния света
СМК	субмикрокристаллический
СМКС	субмикрокристаллическое состояние
СПД	сверхпластическая, суперпластическая деформация
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТКЛР	температурный коэффициент линейного расширения
УНТ	углеродные нанотрубки
УПП	упругопластическое поведение
УПХ	упругопластические характеристики
УРД	угловая Рентгеновская дифракция по Брэггу
ХПД	холодная пластическая деформация
ЭДС	энерго– дисперсионная спектроскопия, спектр

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dutkiewi J. Microstructure and properties of bulk copper matrix composites strengthened with various kinds of graphene nanoplatelets / J. Dutkiewicz, P. Ozga, W. Maziarz [et al.] // Materials Science & Engineering. – 2015. – V. A 628. – P. 124 – 134.

2. Хайманн Р.Б. Аллотропия углерода / Р.Б.Хайманн, С.Е.Евсюков // Природа. – 2003. – №8. – С. 66 – 72.

3. Chen F. Graphene-reinforced aluminum matrix composites: a review of synthesis methods and properties / F. Chen, N. Gupta, R.K. Behera, P.K. Rohatgi // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2018. – V. 70. – P.837 – 845.

4. Stoller M.D. Graphene based ultracapacitors / M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu [et al.] // Nano Letters. – 2008. – V. 8. – 3498.

5. Schedin F. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene / F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov [et al.] // Nature Materials. – 2007. – V. 6. – 652 – 655.

6 Tucek J. Emerging chemical strategies for imprinting magnetism in graphene and related 2D materials for spintronic and biomedical applications / J. Tucek, P. Błonski, J. Ugolotti [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – P. 3899 – 3990.

7. Yusaf T. A comprehensive review on graphene nanoparticles: preparation, properties, and applications / T. Yusaf, A.S.F. Mahamude, K. Farhana [et al.] // Sustainability. – 2022. – V. 14. – № 19. – 12336.

8. Urade A.R. Graphene properties, synthesis and applications: A Review / A.R. Urade, I. Lahiri, K.S. Suresh // The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society. – 2023. – V. 75. – P. 614 – 630.

9. Yang Y. Graphene-based materials with tailored nanostructures for energy conversion and storage / Y. Yang, C. Hana, B. Jiang [et al.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2016. – V. 102. – P. 1 – 72.

10. Singh A. Graphene and its derivatives: synthesis and application in the electrochemical detection of analytes in sweat / A. Singh, A. Ahmed, A. Sharma, S. Arya // Biosensors. – 2022. – V. 12. – № 10. – 910.

11. Mao H.N. Use of in-situ polymerization in the preparation of graphene/polymer nanocomposites / H.N. Mao, X.G. Wang // New Carbon Materials. – 2020. – V. 35. – P. 336 – 343.

12. Kumar N. Top-down synthesis of graphene: A comprehensive review / N. Kumar, R. Salehiyan, V. Chauke, O. J. Botlhoko [et al.] // FlatChem. – 2021. – V. 27. – 100224.

13. Bilisik K. Graphene nanocomposites: A review on processes, properties, and applications / K. Bilisik, M. Akter // Journal of Industrial Textiles. – 2021. – V. 51. – P. 3718 – 3766.
14. Ahmad S.I. Graphene-reinforced bulk metal matrix composites: synthesis, microstructure, and properties / S.I. Ahmad, H. Hamoudi, A. Abdala [et al.] // Reviews on advanced materials science. – 2020. – V. 59. – P. 67 – 114.
15. Pourmadadi M. Properties and applications of graphene and its derivatives in biosensors for cancer detection: A Comprehensive Review / M. Pourmadadi, H. Soleimani Dinani, F. Saeidi Tabar, K. Khassi // Biosensors. – 2022. – V. 12. – 269.
16. Kulyk B. A critical review on the production and application of graphene and graphene-based materials in anti-corrosion coatings / B. Kulyk, M.A. Freitas, N.F. Santos, F. Mohseni // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2022. – V. 47. – № 3. – P. 309 – 355.
17. Shams S.S. Graphene synthesis: a Review / S.S. Shams, R. Zhang, J. Zhu //Materials Science-Poland. – 2015. – V .33. – P. 566 – 578.
18. Shapira P. Graphene enterprise: mapping innovation and business development in a strategic emerging technology / P. Shapira, A. Gök, F. Salehi // Journal of Nanoparticle Research. – 2016. – V. 18. – 269.
19. Xu J. Nanocomposites of graphene and graphene oxides: Synthesis, molecular functionalization and application in electrochemical sensors and biosensors. A review / J. Xu, Y. Wang, S. Hu // Microchimica Acta. – 2017. – V. 184. – P. 1 – 44.
20. Khan M. Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: Synthesis, properties and their applications / M. Khan, M.N. Tahir, S.F. Adil [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3. – P. 18753 – 18808.
21. Mussatto A. Advanced production routes for metal matrix composites / A. Mussatto, I.UI. Ahad, R.T.D. Mousavian, Y. Delaure // Engineering Reports. – 2020. – V. 3. – № 3. – e12330.
22. Kotteda T.K. Metal matrix nanocomposites: future scope in the fabrication and machining techniques / T.K. Kotteda, M, Kumar, P.R. Kumar [et al.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2022. https://doi.org/10.1007/s00170-022-09847-0.
23. Lava Kumar P. Recent advances in aluminium matrix composites reinforced with graphene-based nanomaterial: A critical review / P. Lava Kumar, A. Lombardi, G. Byczynski [et al.] //Progress in Materials Science. – 2022. – V. 128. – 100948.
24. Xu B. Upper and lower bounds on the creep strain and stress relaxation induced by interface diffusion in metal matrix particulate composites / B. Xu, F. Guo // International Journal of Solids and Structures. – 2021. – V. 216. – P. 222 – 230.

25. Амосов А.П. Применение различных порошковых форм углерода для армирования алюмоматричных композиционных материалов углеродом и карбидом титана. обзор / А.П. Амосов, А.Р. Луц, А.Д. Рыбаков, Е.И. Латухин // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2020. – Т. 4. – С. 44 – 64.

26. Yanmei L. Microstructure evolution of Ti-Al-C system composite / L. Yanmei, X. Ziyang, W.Gaohui [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. – 2010. – V. 39. – № 7. – P. 1152 − 1156.

27. Naplocha K. Dry sliding wear of Al/Saffil/C hybrid metal matrix composites / K. Naplocha, K. Granat // Wear. – 2008. – V. 265. – P. 1734 – 1740.

28. Zabolotskiy A.A. The creation of Al-C composite materials (In Russian) / A.A. Zabolotskiy, S.E. Salibekov //Metall. Heat. Treat. Met. – 1978. –V. 10. – P. 49 – 52.

29. Zhang Y. Synthesis of carbon nanotube reinforced aluminum composite powder (CNT-Al) by polymer pyrolysis chemical vapor deposition (PP-CVD) coupled high energy ball milling (HEBM) process / Y. Zhang, Q. Wang, Ch.S. Ramachandran // Diamond and Related Materials. – 2020. – V. 104. – 10774

30. Tajzad I. Production Methods of CNT-reinforced Al Matrix composites: A Review January 2020/ I. Tajzad, E.Ghasali, E. Ghasali //Journal of Composites and Compounds. – 2020. – V. 1 – № 2. – P. 1 – 9.

31. Wang J. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites / J. Wang, Zh. Li, G. Fan [et al.] // Scripta Materialia. – 2012. – V.66. – P. 594 – 597.

32. Baimova J.A. Metal/graphene composites: A Review on the simulation of fabrication and study of mechanical properties / J.A. Baimova, S.A. Shcherbinin // Materials. – 2023. – V. 16. – 202.

33. Rashad M. Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method / M. Rashad, F. Pan, A. Tang, M. Asif // Progress in Natural Science: Materials International. – 2014. – V. 24. – P. 101 – 108.

34. Perez-Bustamante R. Microstructural and hardness behavior of graphene nanoplatelets/ aluminum composites synthesized by mechanical alloying / R. Perez-Bustamante, D. Bolanos-Morales, J. Bonilla-Martínez [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – V. 615. – P. S578 – S582.

35. Liu Q. Microstructure and mechanical property of multiwalled carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites fabricated by friction stir processing / Q. Liu, L. Ke, F. Liu, Ch. Huang [et al.] // Materials and Design. – 2013. – V. 45. – P. 343 – 348.

36. Yang L. Manipulating mechanical properties of graphene/Al composites by an in-situ synthesized hybrid reinforcement strategy / L. Yang, B. Pu, X. Zhang, J. Sha // Journal of Materials Science & Technology. – 2022. – V. 123. – P. 13 – 25.

37. Wang J. Electrical properties of in situ synthesized Ag-Graphene/Ni composites / J. Wang, D. Hu, Y. Zhu, P. Gu // Materials. – 2022. – V. 15. – 6423.

38. Zhang L. Aluminum/graphene composites with enhanced heat-dissipation properties by in-situ reduction of graphene oxide on aluminum particles / L. Zhang, G. Hou, W. Zhai [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 748. – P. 854 – 860.

39. Pu B. Al matrix composites reinforced by in situ synthesized graphene–Cu hybrid layers: interface control by spark plasma sintering conditions // B. Pu, D. Mesguich, C.Estourne`s, [et al.] // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – P. 6266 – 628.

40. Chen W. Advances in graphene reinforced metal matrix nanocomposites: Mechanisms, processing, modelling, properties and applications / W. Chen, T. Yang, L. Dong [et al.] // Nanotechnology and Precision Engineering. – 2020. – V. 3. – P. 189 – 210.

41. Singh A.K. A Critical Review on Synthesis of aluminum metallic composites through stir casting: challenges and opportunities / A.K. Singh, S. Soni, R.S. Rana // Advanced Engineering Materials. – 2020. – V. 22. – 2000322.

42 Wu G. A novel method for preparing graphene nanosheets/Al composites by accumulative extrusion-bonding process / G.Wu, Z Yu, L. Jiang [et al.] // Carbon. – 2019. – V. 152. – P. 932 – 945.

43. Liu P. First-principles prediction of enhancing graphene/Al interface bonding strength by graphene doping strategy / P.Liu, J. Xie, A. Wang, D. Ma [et al.] // Applied Surface Science. – 2020. – V. 517. – 146040.

44. Robles Hernandez F.C. Nanostructured Al/Al_4C_3 composites reinforced with graphite or fullerene and manufactured by mechanical milling and spark plasma sintering / F.C. Robles Hernandez, H.A. Calderon // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 132. – P. 815 – 822.

45. Che Z. Nucleation and growth mechanisms of interfacial Al_4C_3 in Al/diamond composites / Z. Che, Y. Zhang, J. Li, H. Zhang [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 657. – P. 81 – 89.

46. Han G. Grain refinement of AZ31 magnesium alloy by new Al-Ti-C master alloys / G. Han, X.-f. Liu, H.-m. Ding // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2009. – V. 19. – 1057і1064.

47. Mendoza-Duarte J.M. Aluminum carbide formation in Al-graphite composites: In situ study and effects of processing variables and sintering method / J.M. Mendoza-Duarte, I. Estrada-Guel J.E. Garcia-Herrera [et al.] // Materials Today Communications. – 2024. – V. 38. – 108396.

48. Santos-Beltrán A. Characterization of Al-Al_4C_3 nanocomposites produced by mechanical milling / A. Santos-Beltrán, R. Goytia-Reyes, H. Morales-Rodriguez [et al.] // Materials Characterization. – 2015. – V. 106. – P. 368 – 374.

49. Wang X. Interfacial microstructure and growth mechanism of Al_4C_3 in Graphite/Al composites fabricated by liquid pressure method / X. Wang, C. Wang, Z. Zhang [et al.] // Micron. – 2014. – V. 65. – P. 10 – 14.

50. Boostani A.F. Strengthening mechanisms of graphene sheets in aluminium matrix nanocomposites / A.F. Boostani, S. Yazdani, R.T. Mousavian [et al.] // Materials and Design. – 2015. – V. 88. – P. 983 – 989.

51. Yang W. Graphene nanoflakes reinforced Al-20Si matrix composites prepared by pressure infiltration method / W. Yang, G. Chen, J. Qiao [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – V. 700. – P. 351 – 357.

52. Yadav P. A contemporary review of aluminium MMC developed through stir-casting route / P. Yadav, A. Ranjan, H. Kumar, A. Mishra [et al.] // Materials. – 2021. – V. 14. – 6386.

53. Yolshina L.A. Novel aluminum–graphene and aluminum–graphite metallic composite materials: synthesis and properties / L.A. Yolshina, R.V. Muradymov, I.V. Korsun [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 663. – P. 449 – 459.

54. Sánchez de la Muela A.M. Stir Casting Routes for Processing Metal Matrix Syntactic Foams: A Scoping Review / A.M. Sánchez de la Muela, J. Duarte, J. Santos Baptista [et al.] // Processes. – 2022. – V. 10. – 478.

55. Arunachalam R. A review on the production of metal matrix composites through stir casting – Furnace design, properties, challenges, and research opportunities / R. Arunachalam, P. K. Krishnan, R. Muraliraja // Journal of Manufacturing Processes. – 2019. – V. 42. – P. 213 – 245.

56. Yolshina L.A. Enhancement of the Mechanical Properties of Aluminum-Graphene Composites. Mechanics, Resource and Diagnostics of Materials and Structures (MRDMS-2016) / L.A. Yolshina, R.V. Muradymov, D.I. Vichuzhanin, E.O. Smirnova // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V. 1785. – 040093.

57. Галашев А.Е. Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических воздействиях / А.Е. Галашев, О.Е. Рахманова // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184. – № 10. –С. 1045 – 1065.

58. Галашев А.Е. Молекулярно-динамическое изучение механизма формирования 2d-углеродных наноструктур в зерне твердого нанокомпозита Al–C / А.Е. Галашев, Л.А. Елшина, Р.В. Мурадымов // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 12. – С. 1858 – 1863.

59. Anderko K. Constitution of Binary Alloys / K. Anderko, F.A. Shrunk. – Suppl.2, McGraw-Hill, NY, 1969. – ISBN – 9970034375.

60. Пат. 2623410 Российская Федерация, МПК C01B 32/184, B82B 3/00, B82Y 30/00. Способ синтеза металл-графеновых нанокомпозитов / Елшина Л.А., Мурадымов Р.В.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. – № 2015130107; заявл. 20.07.2015, опубл. 26.06.2017 Бюл. № 18. – 1 с.

61. Войтович Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов / Р.Ф. Войтович. – Киев: Наук. Думка, 1981. – 192 с.

62. Елшина В.А. Электрохимический синтез графена в расплавленных солях / В.А. Елшина, Л.А. Елшина // Расплавы. – 2020. – Т. 6. – С. 578 – 588.

63. Kılıçarslan A. Oxidation of boron carbide particles at low temperatures / A. Kılıçarslan, F. Toptan, I. Kerti, S. Piskin // Materials Letters. – 2014. – V. 128. – P. 224 – 226.

64. Шишляев В.Н. Кристаллизация и литейные свойства сплавов: учеб, пособие / В.Н. Шишляев. – Пермь: Изд– во Перм. гос. техн. ун– та, 2008. – 260 с.

65. Himikatus.ru: химический портал [сайт]. URL: https://himikatus.ru/art/phase-diagr1.php (дата обращения 28.10.2021).

66. Kataev A. Interaction of B_2O_3 with molten KF-AlF_3 and KF-NaF-AlF_3 / A. Kataev, O. Tkacheva, I. Zakiryanova [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 231. – P. 149 – 153.

67. Yasinskiy A.S. Behaviour of aluminium oxide in KF-AlF_3-Al_2O_3 melts and suspensions / A.S. Yasinskiy, A.V. Suzdaltsev, P.V. Polyakov [et al.] // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – № 8. – Part B. – P. 11539 – 11548.

68. Pershin P.S. Dissolution of Al_2O_3 in KF–AlF_3. / P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2021. – V. 2021. – № 2. – P. 213 – 218.

69. Viala J. C. Chemical reactivity of aluminium with boron carbide / J. C. Viala, J. Bouix, G. Gonzalez, C. Esnouf // Journal of Materials Science. – 1997. – V. 32. – P. 4559 – 4573

70. Елшина Л.А. Высокотемпературный синтез диборида алюминия из хлоридного расплава, содержащего B_4C / Л.А. Елшина, В.Я. Кудяков, Н.Г. Молчанова // Расплавы. – 2007. – Т. 6. – С. 73 – 79.

71. Пат. 2500615 Российская Федерация, МПК C01B 32/02, B82B 3/00, B82Y 40/00. Электрохимический способ получения графена / Елшина Л.А. заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. – № 2012133068/05; заявл. 01.08.2012, опубл. 10.12.2013 Бюл. № 34. – 7 с.: ил.

72. Jeol. Электронные микроскопы [сайт]. URL: https://emicroscope.ru/microscopes/microanaliz/ebsd/ (дата обращения 13.09.2022).

73. Никитина Е.А. Рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование углеродных материалов / Е.А. Никитина // НОЦ «Плазма». – Петрозаводск. – 2003. – http://plasma.karelia.ru/

74. Николичев Д.Е. Химический анализ твердотельных гетеронаносистем методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии: Учебное пособие / Д.Е. Николичев, А.В. Боряков, С.И. Суродин // Н.Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета. – 2014. – 73 с.

75. Hoffman S. Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science / S. Hoffman // Springer Berlin Heidelberg. – 2012. – 528 p.

76. Ferrari A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects / A. C. Ferrari // Solid State Communications. – 2007. – V. 143. – P. 47 – 57.

77. Yolshina L.A. Raman spectroscopy study of graphene formed by “in situ” chemical interaction of an organic precursor with a molten aluminium matrix / L.A. Yolshina, E.G. Vovkotrub, A.A. Shatunova, V.I. Pryakhina // Journal of Raman Spectroscopy. – 2020. –V. 51. – № 2. – P. 221 – 231.

78. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Journal Materials Research. – 1992. – V. 7. – № 6. – P. 1564 – 1583.

79. Vichuzhanin D.I. A fracture locus for a 1 wt% aluminum-graphene metal matrix composite at 300°C / D.I. Vichuzhanin, L.A. Yolshina, R.V. Muradymov, A.V. Nesterenko // Letters on Materials. – 2018. – V. 8. – № 2. – P. 184 – 189.

80. Вичужанин Д.И. Диаграмма предельной пластичности алюминий-графенового металломатричного композита с содержанием графена 2 мас. % при температуре 300 °C / Д.И. Вичужанин, Л.А. Елшина, А.С. Смирнов, Р.В. Мурадымов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. – 2018. – № 3. – С. 17 – 26.

81. Ширинкина И.Г. Влияние добавки графена на структуру и свойства алюминия / И.Г. Ширинкина, И.Г. Бродова, Д.Ю. Распосиенко [и др.] // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121. – № 12. – С. 1297 – 1306.

82. Перевезенцев В.Н. Фрагментация при пластической деформации металлов / В.Н. Перевезенцев, Г.Ф. Сарафанов // Н. Новгород: Изд-во ННГУ. – 2007. – 127с.

83. Brodova I.G. Mechanical properties of submicrocrystalline aluminium matrix composites reinforced by “in situ” graphene through severe plastic deformation processes / I.G. Brodova, A.N. Petrova, I.G. Shirinkina [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 859. – 158387.

84. Brodova I. Effect of grain size on the properties of aluminum matrix composites with graphene / I. Brodova, L. Yolshina, S. Razorenov [et al.] // Metals. – 2022. – V. 12. – 1054.

85. Mermin N.D. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heisenberg models / N.D. Mermin, H. Wagner // Physical Review Letters. – 1966. – V. 17. – P. 1133 – 1136.

86. Gao W. Thermomechanics of monolayer graphene: Rippling, thermal expansion and elasticity / W. Gao, R. Huang // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2014. – V. 66. – P. 42 – 58.

87. Fasolino A. Intrinsic ripples in graphene / A. Fasolino, J. H. Los, M. I. Katsnelson // Nature materials. – 2007. – V. 6. – P. 858 – 861.

88. Qiu C. Structural modeling and mechanical behaviors of graphene/carbon nanotubes reinforced metal matrix composites via atomic-scale simulations: A review / C. Qiu, Y. Su, J. Yang [et al.] // Composites Part C: Open Access. – 2021. – V. 4. – 100120.

89. Meyer J.C. The structure of suspended graphene sheets / J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson [et al.] // Nature. – 2007. – V. 446. – № 1 – P. 60 – 63.

90. Лозовик Ю.Е. Коллективные электронные явления в графене / Ю.Е. Лозовик, СП. Меркулова, А.А. Соколик // Успех и физических наук. – 2008. – Т. 178. – № 7. – С.7 57 – 776.

91. Armano A. Two-Dimensional Carbon: A Review of Synthesis Methods, and Electronic, Optical, and Vibrational Properties of Single-Layer Graphene / A. Armano, S. Agnello // C. – 2019. – V. 5. – 67.

92. Lan Y. Basic concepts and recent advances of crystallographic orientation determination of graphene by Raman spectroscopy / Y. Lan, M. Zondode, H. Deng [et al.] // Crystals. – 2018. – V. 8. – 375.

93. Malard L.M. Raman spectroscopy in graphene / L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // Physics Reports. – 2009. – V. 473. – P. 51 – 87.

94. You Y. Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy / Y. You, Z. H. Ni, T. Yu, Z. X. Shen // Applied physics letters. – 2008. – V. 93. – 163112.

95. Jorio A. Raman spectroscopy in graphene related systems / A. Jorio, M. Dresselhaus, R. Saito, G.F. Dresselhaus // John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2011. – 354 p.

96. Yazdi G.R. Epitaxial graphene on SiC: A Review of growth and characterization / G.R. Yazdi, T. Iakimov, R. Yakimova // Crystals. – 2016. – V. 6. – 53.

97. Castro Neto A.H. The electronic properties of graphene / A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres [et al.] // Reviews of Modern Physics. – 2009. – V. 81. – P. 109 – 162.

98. Wu J.B. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices / J.B. Wu, M.L. Lin, X. Cong [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – P. 1822 – 1873.

99. Milani A. Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires / A. Milani, M. Tommasini, V. Russo [et al.] // Beilstein Journal Nanotechnology. – 2015. – V. 6. – P. 480 – 491.

100. Hopkins J.B. Raman microprobe determination of local crystal orientation in laser annealed silicon / J.B. Hopkins, L.A. Farrow, G.J. Fisanick // Applied Physics Letters. – 1984. – V. 44. – P. 535 – 537.

101. Nakashima S.-i. Raman image measurements of laser-recrystallized polycrystalline Si films by a scanning Raman microprobe / S.-i. Nakashima, K. Mizoguchi, Y. Inoue, M. Miyauchi [et al.] // Japanese Journal of Applied Physics. – 1986. – V. 25. – P. L222 – L224.

102. Mizoguchi K. Determination of crystallographic orientations in silicon films by Raman-microprobe polarization measurements / K. Mizoguchi, S. Nakashima // Journal of Applied Physics. – 1989. – V. 65. – P. 2583 – 2590.

103. Lee B. Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process / B. Lee, M. Y. Koo, S. H. Jin [et al.] // Carbon. – 2014. – V.78. – P. 212 – 219.

104. Ferrari A.C. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci [et al.] // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97. – № 18. – 187401.

105. Vanin M. Graphene on metals: A van der Waals density functionsl study / M.Vanin, J.J.Mortensen, A.K.Kelkkanen [et al.] // Physical review B. –2010. – V. 87. – 081408.

106. Dyakov S.A. Influence of the buffer layer properties on the intensity of Raman scattering of graphene / S.A. Dyakov, T.S. Perova, C.Q. Miao [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. – 2013. – V. 44. – P. 803 – 809.

107. Руководсво по Рамановской спектроскопии графена [Электронный ресурс] // Edinburgh Instruments [сайт]. [2021]. URL: https://www.edinst.com/resource/application–note– raman– microscopy– of– graphene/ (дата обращения 20.03.2023).

108. Sun Y. Field nanoemitter: One-dimension Al_4C_3 ceramics / Y. Sun, H. Cui, L. Gong [et al.] // Nanoscale. – 2011. – V.3. – P.2978 – 2982.

109. Wang H. Vibrational properties of graphene and graphene layers / H. Wang, Y. Wang, X. Cao [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. – 2009. – V. 40. – P. 1791 – 1796.

110. Koh Y.K. Reliably Counting Atomic Planes of Few-Layer Graphene (n > 4) / Y.K. Koh, M.-H. Bae, D.G. Cahill, E. Pop // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – № 1. – P. 269 – 274.

111. Zhao W.-J. Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid / W.-J. Zhao, P.-H. Tan, J. Zhang, J. Liu // Physical Review B: Condensed Matter. – 2010. – V. 82. – 245423.

112. Lui C.H. Imaging stacking order in few-layer graphene / C.H. Lui, Z. Li, Z. Chen [et al.] // Nano Letters. – 2010. – V. 11. – P. 164 – 169.

113. Suk J.W. Transfer of CVD-grown monolayer graphene onto arbitrary substrates / J.W. Suk, A. Kitt, C.W. Magnuson [et al.] // ACS Nano. 2011. – V. 5. – № 9. – P. 6916 – 6924.

114. Lavin-Lopez M.P. Synthesis and characterization of graphene: Influence of synthesis variables / M.P. Lavin-Lopez, J.L. Valverde, M.C. Cuevas [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. –V. 16. – P. 2962 – 2970.

115. Lavin-Lopez M.P. Thickness control of graphene deposited over polycrystalline nickel / M.P. Lavin-Lopez, J.L. Valverde, M.I. Ruiz-Enrique [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2015. – V. 39. – P. 4414 – 4423.

116. Cancado L.G. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy / L.G. Cancado, K. Takai, T. Enoki [et al.] // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 88. – 163106.

117. Cancado L.G. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies / L.G. Cancado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira [et al.] // Nano Letters. – 2011. – V. 11. – P. 3190 – 3196.

118. Jorio A. Measuring disorder in grapheme with Raman spectroscopy / A. Jorio, E.H.M. Ferreira, L.G. Cancado [et al.] // Physics and Applications of Graphene – Experiments. – 2011. – V. 18. – P. 439 – 454.

119. Sharma R. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy / R. Sharma, N. Chadha, P. Saini // Indian Journal of Pure and Applied Physics. – 2017. – V. 55. – P. 625 – 629.
120. Lazzeri M. Impact of the electron-electron correlation on phonon dispersion: Failure of LDA and GGA DFT functionals in graphene and graphite / M. Lazzeri, C. Attaccalite, L. Wirtz, F. Maur // Physical Review B. – 2008. – V. 78. – 081406.
121. Li W. Flexible circuits and soft actuators by printing assembly of graphene / W. Li, F. Li, H. Li [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces Journal. – 2016. – V. 8. – P. 12369–12376.
122. Zhu Y. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications / Y. Zhu, S. Murali, W. Cai [et al.] // Advanced Materials. – 2010. – V. 22. – P. 3906 – 3924.
123. Wang X.Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the graphene era / X.Y. Wang, X. Yao, K. Müllen // Science China Chemistry. – 2019. – V. 62. – P. 1099 – 1144.
124. Banhart F. Structural Defects in Graphene / F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krasheninnikov // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – P. 26 – 41.
125. Stone A.J. Theoretical studies of icosahedral C_{60} and some related species / A.J. Stone, D.J. Wales // Chemical Physics Letters. – 1986. – V. 128. – P. 501 – 503.
126. Thrower P.A. Chemistry and Physics of Carbon / P.A. Thrower. – Boca Raton, 1969. – 296 p.
127. Cançado L.G. Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials / L.G. Cançado, M.G. da Silva, E.H.M. Ferreira [et al.] // 2D Materials. – 2017. – V. 4. – 025039.
128. Богатырева В.В. Оптические методы обработки информации. Учебное пособие. / В.В. Богатырева, А.Л. Дмитриев. – СПб: СПбГУИТМО. – 2009. – 74 с.
129. Shtansky D.V. Characterization of nanostructured multiphase Ti–Al–B–N thin films with extremely small grain size / D.V. Shtansky, K. Kaneko [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2001. – V. 148. – P. 206 – 215.
130. Yoon D. Interference effect on Raman spectrum of graphene on SiO_2/Si / D. Yoon, H. Moon, Y.W. Son [et al.] // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – 125422.
131. Li M. Formation of multilayer interfaces and the load transfer in graphene nanoplatelets reinforced Al matrix composites / M. Li, Z. Zhang, H. Gao [et al.] // Materials Characterization. – 2020. – V. 159. – 110018.
132. Chusuei C.C. Modeling heterogeneous catalysts: metal clusters on planar oxide supports / C.C. Chusuei, X. Lai, K. Luo, D. W. Goodman // Topics in Catalysis. – 2001. – V. 14. – P. 71 – 83.

133. Интерпретация РФЭС спектров алюминия [Электронный ресурс] // Thermo Scientific Avantage XPS [база данных]. [2013]. URL:https://xpssimplified.com/elements/aluminum.php (дата обращения 28.02.2018).

134. Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects / A. Erdemir, C. Donnet // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2006. – V. 39 – № 18. – R311.

135. Djebaili K. XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al_2O_3 Scales Grown on PM2000 Alloy / K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza, A. Djelloul // Journal of Spectroscopy. – 2015. –V. 2015. – 868109.

136. Amor S.B. XPS characterization of plasma-treated and aluminacoated PMMA / S.B. Amor, G. Baud, M. Jacquet [et al.] // Applied Surface Science. – 2000. – V. 153. – № 2. – P. 172 – 183.

137. Shulga Y. M. Carbon nanomaterial produced by microwave exfoliation of graphite oxide: new insights / Y. M. Shulga, S. A. Baskakov, E. I. Knerelman [et al.] // RSC Advances. – 2014. – V. 4. – P. 587 – 592.

138. Strohmeier B.R. An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys / B.R. Strohmeier // Surface and Interface Analysis. – 1990. – V. 15. – P. 51 – 56.

139. Street S.C. The physical and chemical properties of ultrathin oxide films / S.C. Street, C. Xu, D.W. Goodman // Annual Review of Physical Chemistry. – 1997. – V. 48. – P. 43 – 68.

140. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви. – Ленинград, Химия, 1989. – 455 с.

141. Nguyen L. Atomic-Scale Insights into the Oxidation of Aluminum / L. Nguyen, T. Hashimoto, D.N. Zakharov [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces Journal. – 2018. – V. 10. – P. 2230 − 2235.

142. Gonzalez M. Analysis of damaged region of carbon implanted alumina / M. Gonzalez, R. Roman, J. Gonzalez-Casablanca // Journal of Microscopy–Oxford. – 2010. – V. 237. – P. 359 – 363.

143. Chen S.S. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni alloy / S.S. Chen, L. Brown, M. Levendorf [et al.] // ACS Nano. – 2011. – V.5. – P. 1321 – 1327.

144. Topsakal M. Graphene coatings: An efficient protection from oxidation / M. Topsakal, H. Şahin, S. Ciraci // Physical review B. – 2012. – V. 85. – 155445.

145. Kyhl L. Graphene as an anti-corrosion coating layer / L. Kyhl, S. F. Nielsen, A. G. Čabo, A. Cassidy [et al.] // Faraday Discussions. – 2015. – V. 180. – 495.

146. Khomyakov P.A. First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals / P.A. Khomyakov, G. Giovannetti, P.C. Rusu [et al.] // Physical review B. –2009. – V. 79. – 195425.

147. Gürünlü B. Graphene synthesis by ultrasound energy-assisted exfoliation of graphite in various solvents / B. Gürünlü, C. Tasdelen-Yücedag, M. Bayramoglu // Crystals. – 2020. – V. 10. – 1037.

148. Zito C.A. Reoxidation of graphene oxide: Impact on the structure, chemical composition, morphology and dye adsorption properties / C.A. Zito, T.M. Perfecto, T. Mazon [et al.] // Applied Surface Science. – 2021. – V. 567. – 150774.

149. Afzal U. A Comprehensive Tutorial on Graphene Family X-ray Diffraction Analysis: Graphical Representation of Miller Indices / U. Afzal // Siazga Research Journal. – 2024. – V. 3. – № 2. – P. 96 – 105.

150. Vlahov A. XRD graphitization degrees: a review of the published data and new calculations, correlations, and applications /A. Vlahov // Geologica Balcanica. – 2021. – V. 50. – № 1. – P. 11 – 35.

151. Deaquino-Lara R. Structural characterization of aluminium alloy 7075–graphite composites fabricated by mechanical alloying and hot extrusion / R. Deaquino-Lara, E. Gutiérrez-Castañeda, I. Estrada-Guel [et al.] // Materials and Design. – 2014. – V. 53. – P. 1104 – 1111.

152. Богданов С.П. Рентгеноструктурный анализ углеродистых материалов: методические указания. / С.П. Богданов. – СПб: СПбГТИ, 2013. – 27 с.

153. Khanna V. Fabrication of efficient aluminium/graphene nanosheets (Al-GNP) composite by powder metallurgy for strength applications / V. Khanna, V. Kumar, S.A. Bansal [et al.] // Journal of materials research and technology. – 2023. – V. 22. – P. 3402 – 3412.

154. Wei N. Thermal conductivity of Aluminum/Graphene metal-matrix composites: From the thermal boundary conductance to thermal regulation / N. Wei, C. Zhou, Z. Li [et al.] // Materials today communications. – 2022. – V. 30. – 103147.

155. Cai W. Aluminum/Graphene Thermal Interface Materials with Positive Temperature Dependence / W. Cai, Y. Lu, C. Wang [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces Journal. – 2024. – V. 16. – № 26. – P. 33993 – 34000.

156. Hwang J. Graphene encapsulated al particles for improvement of thermal conductivity in composites / J. Hwang, W.-S.Tak, S. Y. Mun [et al.] // Materials. – 2020. – V .13. – 3602.

157. Pop E. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications / E. Pop, V. Varshney, A. K. Roy // MRS Bulletin. – 2012. – V. 37. – 1273.

158. Sadeghzadeh S. Improving the thermal shock response of aluminum by graphene composition / S.Sadeghzadeh, M.Hamzavi, F. Hasheminia, H.Khashei // Materials today communications. – 2024. – V. 40. – 110093.

159. Yan W. Effect of interface on thermal conductivity of graphene– reinforced aluminum matrix composites / W. Yan, D. Xiaoming, L. Siyu, S. Zhendong // Preprint. Research square, DOI: https://doi.org/10.21203/rs.3.rs– 3751713/v1.

160. Wang Y. Numerical simulation of thermal conductivity of graphene reinforced aluminum matrix composites / Y. Wang, X. Du, Q. Chi //Journal of Physics: Conference Series. – 2023. – V.2459. – 012003.

161. Wang Z.T. Microstructure and thermal conductivity of graphene aluminum matrix composites / Z.T. Wang, D.Y. Dai, A.L. Liu [et al.] // Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology. –2019. – V. 29. – P. 201 – 204.

162. Wang Z. Building a layer-structured aluminum/graphene composite with significant improvement in electrical conductivity / Z. Wang, W. Li, J. Ma [et al.] // Materials. – 2024. – V. 17. – 2979.

163. Smyrak B. Study of the effect of graphene content on the electrical and mechanical properties of aluminium–graphene composites / B. Smyrak, M. Gniełczyk // Materials. – 2025. – V. 18. – 590.

164. Nepal K. Electronic conductivity in metal-graphene composites: the role of disordered carbon structures, defects, and impurities / K. Nepal, C. Ugwumadu, A. Gautam [et al.] // Journal of Physics: Materials 2024. – V. 7. – 025003.

165. Yolshina L.A. Corrosion behavior of aluminum–graphene and aluminum–graphite composite materials in a 3% NaCl aqueous solution / L.A. Yolshina, R.V. Muradymov, N.G. Molchanova // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2. – P. 153 – 160.

166. Kumar S. X-ray analysis of a-Al2O3 particles by Williamson–Hall methods / S. Kumar, V. D. Mote, R. Prakash, V. Kumar // Materials Focus. – 2016. – V. 5. – P. 545–549.

167. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику / Ю.И. Головин. – М.Машиностроение, 2007. – 496 с.

168. Sousa B.C. Toward an instrumented strength microprobe – origins of the Oliver– Pharr method and continued advancements in nanoindentation: Part 1/ B.C. Sousa, J. Hay, D.L. Cote // Chapter. –2023. – DOI: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.109276

169. Alisafaei F. Indentation depth dependent mechanical behavior in polymers / F. Alisafaei, C.S. Han // Advances in Condensed Matter Physics. – 2015. – V. 2015. – 391579.

170. Savrai R.A. Effect of liquid carburizing at lowered temperature on the micromechanical characteristics of metastable austenitic steel / R.A. Savrai, P.A. Skorynina, A.V. Makarov, A.L. Osintseva // Physics of Metals and Metallography. – 2020. – V. 121. – № 10. – P. 1015 – 1020.
171. Cheng Y.T. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation / Y.T. Cheng, C.M. Cheng // Applied Physics Letters. – 1998. – V. 73. – № 5. – P. 614 – 618.
172. Petrzhik M.I. Modern methods for investigating functional surfaces of advanced materials by mechanical contact testing / M.I. Petrzhik, E.A. Levashov // Crystallography Reports. – 2007. – V. 52. – № 6. – P. 966 – 974.
173. Mayrhofer P.H. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. Musil // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 174 – 175. – P. 725 – 731.
174. Fischer A.C. The IBIS Handbook of Nanoindentation / A.C. Fischer– Cripps, 2013. – 304 p. – ISBN 095855254 1
175. Решетняк В.В. Взаимодействие между атомами алюминия и углерода на границе раздела фаз алюминий-графен и алюминий-графит / В.В. Решетняк, А.В. Аборкин // Журнал Экспериментальной И Теоретической Физики. – 2020. – Т. 157. – № 2. – С. 255 – 271.
176. Зибель Э. Обработка металлов в пластическом состоянии / Э. Зибель. – Москва-Ленинград: ОНТИ, 1934.
177. Грудев А.П. Трение и смазки при обработке металлов давлением / А.П. Грудев, Ю.В. Зильберг, В.Т. Тилик. – Москва, Металлургия, 1982. – 312 с.
178. Коэффициент трения металлов и сплавов [электронный ресурс] // HighExpert.ru [сайт].[2015].URL:https://www.highexpert.ru/content/steels_and_alloys/steels_alloys_dry_cof_static.html (дата обращения 9.04.2023).
179. Yan Y. Effect of strain rate on compressive properties of aluminium-graphene composites / Y. Yan, J. Zhao, L. Chen [et al.] // Metals. – 2023. – V. 13. – 618.
180. Raffa M.L. An interface approach for equivalent contact stiffnesses in contact problems / M.L. Raffa, F. Lebon, G.e Vairo // 44ema Convegno Nazionale AIAS, Associazione Italiana per l'analisi delle Sollecitazioni. – 2015/ - Messina, Italy. – hal– 01247951;
181. Yun X. Full-range stress-strain curves for aluminum alloys / X. Yun, Z. Wang, L. Gardner // Journal of structural engineering. – 2021. – V. 147. – № 6. – 04021060.
182. Okamoto S. Shear properties of graphene containing nitrogen atoms and grain boundaries using molecular dynamics simulations / S. Okamoto, A. Ito // Proceedings of the International

MultiConference of Engineers and Computer Scientists. –2014. –V. I. – Hong Kong. – ISBN: 978– 988– 19252– 5– 1.

183. Ni Z.H. Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate / Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan [et al.] // Physical Review B. – 2008. – V. 77. – 115416.

184. Motamedi M. Residual strain in graphene: Study of temperature and crack effect / M. Motamedi, A. Esfandiarpour // Scientia Iranica F. – 2019. – V. 26. – № 3. – P. 1973 – 1979.

185. Smirnov S.V. Accumulation and healing of damage during plastic metal forming: simulation and experiment / S.V. Smirnov // Key Engineering Materials. – 2013. – V. 528. – P. 61 – 69.

186. Bai Y. A comparative study of three groups of ductile fracture loci in the 3D space / Y. Bai, T. Wierzbicki // Engineering Fracture Mechanics. – 2015. – V. 135. – P. 147 – 167.

187. Algarni M. A study of Inconel 718 dependency on stress triaxiality and Lode angle in plastic deformation and ductile fracture / M. Algarni, Y. Bai, Y. Choi // Engineering Fracture Mechanics. – 2015. – V. 147. – P. 140 – 157.

188. Hu Q. A new shear and tension based ductile fracture criterion: Modeling and validation / Q. Hu, X. Li, X. Han, J. Chen // European Journal of Mechanics A. – 2017. – V. 66. – P. 370 – 386.

189. Smirnov S. A fracture locus for a 50 volume-percent Al/SiC metal matrix composite at high temperature / S. Smirnov, D. Vichuzhanin, A. Nesterenko [et al.] // International Journal of Material Forming. – 2017. – V. 10. – № 5. – P. 831 – 843.

190. Mimia M.J. Numerical prediction of failure in single point incremental using a phenomenological ductile fracture criterion / M.J. Mimia, M.Shamsari // Journal of Materials Processing Technology. – 2017. – V. 244. – P. 17 – 43.

191. П.Г. Микляев Механические свойства легких сплавов при температурах и скоростях обработки давлением / Справочник Изд. Москва, Металлургия. –1994.– 228с.

192. Smirnov S.V. A set of tests for studying the effect of the stress state on ultimate metal plasticity at high temperature / S.V. Smirnov, D.I. Vichuzhanin, A.V. Nestrenko // PNRPU Mechanics Bulletin. 2015. – V. 3. – P.146 – 164.

193. Mavhungu S.T. Aluminum matrix composites for industrial use: Advances and Trends / S.T. Mavhungu, E.T. Akinlabi, M.A. Onitiri, F.M. Varachia // Procedia Manufacturing. – 2017. – V. 7. – P. 178 – 182.

194. Sulaiman S. Effect of modifier on mechanical properties of aluminium silicon carbide (Al-SiC) composites / S. Sulaiman, Z. Marjom, M.I.S. Ismail [et al.] // Procedia Engineering. – 2017. – V. 184. – P. 773 – 777.

195. Bharath V. Preparation of 6061Al-Al_2O_3 MMC's by stir casting and evaluation of mechanical and wear properties / V. Bharath, M. Nagaral, V. Auradi, S.A. Kori // Procedia Materials Science. – 2014. – V. 6. – P. 1658 – 1667.

196. Jadhav S.S. Effect of Cutting parameters, Point angle and reinforcement percentage on surface finish, in drilling of AL6061/Al_2O_3p MMC / S.S. Jadhav, A.S. Kakde, N.G. Patil, J.B. Sankpal // Procedia Manufacturing. – 2018. –V. 20. – P. 2 – 11.

197. Ma L. A new design of composites for thermal management: Aluminium reinforced with continuous CVD diamond coated W spiral wires / L. Ma, L. Zhang, P Zhao [et al.] // Materials and Design. – 2016. – V. 101. – P. 109 – 116.

198. Wang P. Enhanced thermal conductivity and flexural properties in squeeze casted diamond/aluminum composites by processing control / P. Wang, Z. Xiu, L. Jiang [et al.] // Materials and Design. – 2015. – V. 88. – P. 1347 – 1352.

199. Smirnov S.V. A Fracture locus for commercially pure Aluminum at 300 ℃ / S.V. Smirnov, D.I. Vichuzhanin, A.V. Nesterenko, A.S. Igumnov // AIP Conference Proceedings. – 2016. – V.1785. – 040067.

200. Шелкович В.М. Условия Ренкина–Гюгонио и балансовые законы для ударных волн / В.М. Шелкович // Фундаментальная и прикладная математика. – 2006. – Т. 12, – № 6. – С. 213 – 229.

201. Безручко Г.С. Влияние добавки фуллерена C_{60} на прочностные свойства нанокристаллической меди и алюминия при ударно-волновом нагружении / Г.С. Безручко, С.В. Разоренов, М.Ю. Попов // Журнал технической физики. – 2014. – Т. 84. – № 3. – С. 69 – 74.

202. Саенко Н.С. Оценка размеров наночастиц графена из спектров рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон без использования формулы Шеррера / Н.С. Саенко, А.М. Зиатдинов // Сборник тезисов докладов Восьмой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: г. Троицк. – 2012. – С. 422 – 427.

203. Золотухин И.В. Физика наносистем: графены и гранулированные нанокомпозиты / И.В.Золотухин О.В.Стогней. – Учебно– методическое пособие. Воронеж, 2011. – 225 с.

204. Звонков Б.Н. Формирование вертикального графена на поверхности арсенид-галлиевых структур / Б.Н. Звонков, И.Н. Антонов, О.В. Вихрова, Ю.А. Данилов [и др.] // Физика твердого тела. – 2023. – Т. 65. – № 4. – С. 669 – 67.