

УДК 538.9: 539.213.2

## ДЕФОРМАЦИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ В АРМИРОВАННЫХ ГРАФЕНОМ СЛОИСТЫХ И МАТРИЧНЫХ МЕТАЛЛОКОМПОЗИТАХ. ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова

ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения РАН»  
620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.375

**Аннотация:** В статье проведен сравнительный анализ результатов МД-моделирования и опытных данных – свойств нанокompозитов (металл/графен,  $Me: Mg, Al, Cu, Ni, Ti$ ). Обсуждены перспективы улучшения структурной и термодинамической стабильности интерфейсных состояний металл/графен, определяющих также прочностные характеристики рассматриваемых нанокompозитов.

*Ключевые слова:* графен, металлические нанопленки, гибридизация, сорбция, интерфейс, слоистый нанокompозит, армирование, термостабильность, деформация.

### 1. Введение

В настоящее время именно металл/графеновые ( $Me/G$ ) нанослойные композиты оказались наиболее востребованными не только в спинтронике, но и в дизайне реакторных материалов стойких к радиационному разрушению, принимая во внимание их способность к структурному восстановлению – «залечиванию» радиационных дефектов [1-3]. И этим свойством такие материалы обладают благодаря энергетически-активированным (под действием радиации) процессам реструктурирования интерфейсных подсистем – восстановления под действием графена – перестройкой поврежденных многоатомных суперячеек муаровой морфологии прилегающих к листам графена металлических суперрешеток. Поэтому дизайн с армированием графеном – листами металлических нанопленок в слоистых, а в матричных – предкристаллизационным диспергированием расплавов наностопками металлокомпозитах, актуален. Благодаря графену достигаются скорости зарядапереноса в интерфейсных зонах слоистых нанокompозитов:  $\sim 15 \times 10^3 \text{ см}^2 / (B \times S)$  с омическим сопротивлением  $\sim 350 \Omega / S$  [4]. Синтезируемые материалы приобретают ранее недостижимую прочность – ввиду сильных связей на разрыв (130 ГПа, модуль Юнга гексагональных плоскостей  $\sim 1 \text{ ТПа}$  [3]) с инициацией сети флуктуационных дефектов – узлов Стоуна–Уэйлса с локальной и повышенной энергетикой образованных из 5- и 7-угольников крестообразных координаций. Перераспределением такой энергии от графена к металлу адатомами последнего преодолеваются диффузионные барьеры ( $\Delta E_{diff}$ ) и обеспечивается реструктуризация поврежденных треками частиц радиационных распадов участков нанокompозита. Точки плавления никель/ $G$  и титан/ $G$  слоистых нанокompозитов сдвигаются выше на более 1000 К в сравнении с точкой

плавления макрообразцов чистых металлов, а также и самых жаропрочных современных никель-титановых сплавов (лопаток авиационных турбин) [2]. Помимо улучшения прочностных характеристик резко повышается и устойчивость таких слоистых композитов к термическим воздействиям и разрушению интерфейсной структуры ( $Me/G$ ).

## **2. Адсорбционные упрочняющие интерфейсные пары $G/Me$**

Повышение прочностных характеристик слоистых металлических нанокompозитов действительно может быть существенным в рамках технологии армирования графеном составляющих слоистый композит металлических пленок, где интерфейсные пары  $G/(Me: Al, Cu, Ni$  и др.) и будут дополнительным упрочняющим элементом с достижением тонкой дисперсности, описываемой уравнением Холла-Петча. Так прочность  $\sigma_d$  растет в соответствии с обратно-квадратичным корнем от достигнутого диспергированием структуры значения диаметра ( $d$ ) зерна ( $k$  – константа):

$$\sigma_d(d) = \sigma_0 + k \times d^{-1/2}. \quad (1)$$

В одной из первых успешных работ CVD-синтеза слоистого нанокompозита, упрочненного  $2D$ –кристаллическим графеном (осаждением атомов  $C$  на подложку), почти на 85%, как установлено послеоперационным наблюдением рамановской спектроскопией, что атомами углерода формировалась гексагональную плоскость с приемлемым параметрическим соотношением решеток графена и  $2D$ –кристалла ( $G/2D=1/2,15$ ). Эти монолисты графена затем переносились определенной процедурой [3, 6] на идеально чистые поверхности (с чистотой до одного атома).

### *Медь/графен*

Так слоистый нанокompозит, синтезированный на основе меди с формированием упрочняющих интерфейсных прослоек из монолистов графена/ $Cu$  с повторяющимся интервалом 70 нм, обладал сверхпрочностью от 1,5 ГПа, т.е. с 500 превышением таковой поликристаллических образцов меди [3]. Образцы нанокompозита – в виде наностержней (наноцилиндров, построенных мультислойной упаковкой интерфейсных пар нанопленок металла и графена) тестировались приложением на основания цилиндров нагрузки сжатия с записью диаграмм «stress-strain» и сканированием продольных сечений для анализа структурных деформаций, вызванных нагрузкой сжатия. Данные сравнивались с предсказанными квантово-механической версией МД [3,5].

Нанопленки чистых металлов готовились по такой же послойной технологии, как и слоистые композиты – нанопластины  $Cu$  с толщиной в

100 нм синтезировались CVD-методом на оксидированных кремниевых подложках. Испытуемый цилиндрический образец высотой в 600 нм затем подвергался сжатию с нагрузкой в 600 МПа, вызывавшей в нем 5% пластическую деформацию. Такой же результат 5% пластической деформации для монокристалла (111) диаметром в 256 нм достигался при нагрузке 580 МПа [3], что в обоих случаях гораздо ниже (в 2,5 раза) прочности для слоистого нанокompозита  $Cu/G$  100 нм с достижением 5% пластической деформации при 1,5 ГПа.

#### *Ni/графен*

Полученный по той же технологической схеме армированный монослоями графена  $Ni$  с интервалами между упрочняющими интерфейсными слоями в 100 нм обладал прочностью 4,0 ГПа, т.е. с увеличением прочности в 100 раз по отношению к взятому за эталон такого же поликристаллического образца. Так пластическая деформация в 3% для монокристалла (111) с диаметром 200 нм достигалась при нагрузке 1,2 ГПа – 52% от теоретически возможной [6]. Тогда как 5% деформация для цилиндрического образца слоистого нанокompозита  $Ni/G$  (высотой 70 нм) была получена при нагрузке сжатием при 4,0 ГПа. Такой же синтез проводился с вариацией интерфейсных интервалов как и для нанокompозита на основе  $Cu$  интервалами  $\Delta d$  в 70, 125, 200 нм, на основе  $Ni$  с интервалами 100, 150, 300 нм с последующими экспериментами – тестированием полученных нанокompозитов (стержней) на прочность и анализом ТЕМ, а также рамановских спектров после компрессионных испытаний образцов [6].

#### *Mg/G – литой матричный нанокompозит*

Также нами разработана технология получения армированных высокопрочных матричных нанокompозитов кристаллизацией расплавов с предварительным их диспергированием порошком пластинчатой формы – из графеновых наностопок со среднестатистическими размерами – длиной в 14 микрон и толщиной 10–20 нм [4]. Хотя при выбранной форме графеновых стопок диспергирующего компонента армирующий эффект был ниже ожидаемого (прочностных характеристик), однако сами процессы синтеза все-таки более операбельны с учетом химической стабильности порошка. При получении литого нанокompозита  $Mg/G$  расплав  $Mg$  при 970 К диспергирование порошком из графеновых наностопок велось с параллельной обработкой мощным ультразвуком для равномерности диспергирования графена. Затем применялась

ИПД-технология для более высокой степени гомогенизации графеновых инклюзий и реструктурирования зеренной структуры.

*Al/G – порошковый матричный нанокompозит*

На основе Al также был разработан синтез армированных графеном высокопрочных матричных нанокompозитов с применением методов порошковой металлургии (с включением стадий контролируемых химических процессов) [4]. Первым шагом был синтез стопок-наночастиц графенового оксида толщиной примерно в полтора нанометра с количеством гексагональных плоскостей не более 5. Параллельно производились порошки алюминия, каждая частица которых представляла собой планарную (2D) чешуйку толщиной в 2 мкм, покрытую гидрофильными ПАВ-мембранами. Порошки графенового оксида и плакированных ПАВ алюминиевых чешуек смешивались и полученная порошкообразная смесь подвергалась термообработке в соответствии с технологически выверенным температурным профилем с целью восстановления графеновых частиц-наностопок, диспергированных в объеме полученного металл-графенового нанокompозита.

*Тестирование образцов*

На рис. 1 представлены результаты тестовых испытаний (в координатах «нагрузка сжатия» – «деформация» нанослоистых композитов Ni с вариацией интерфейсных интервалов  $\Delta d$  при 100, 150, 300 нм. Так пластическая деформация в 5% имела место при нагрузке 4,0 ГПа. Таким образом, 5% сдвиговая пластическая деформация (составляющая 52% от теоретической) соответствует сжатию образца Ni нагрузкой  $G_{sh}/10 = 7,6$  ГПа, где  $G_{sh}$  – модуль сдвига.

Если же представить графически в логарифмических координатах зависимость сдвиговой деформации  $\sigma(\Delta d)$  и нагрузки  $P$ , то тангенсы углов наклона построенных касательных нанослоистых композитов G/Cu и G/Ni, приобретают значения:  $-0,402$  и  $-0,537$  [3], что согласуется с представленной в тех же логарифмических координатах экспоненциальной зависимостью Холла-Петча ( $\sigma \sim \Delta d^{-1/2}$ ). Для сравнения с результатами для армированных графеновыми плоскостями нанокompозитов с нанопленками Ni с твердостью в 6,85 ГПа и модулем Юнга в 252,76 ГПа. Тогда как нанокompозиты с диспергированным графеном в слоистой матрице из нанопленок Ni соответственно обладают более низкими прочностными характеристиками – по твердости 1,81 ГПа и модулем Юнга 166,70 ГПа. Но это почти четырехкратное превосходство по твердости по сравнению с

наноккомпозитами из металлических нанопленок без операции диспергирования графена в слоистой матрице [7].

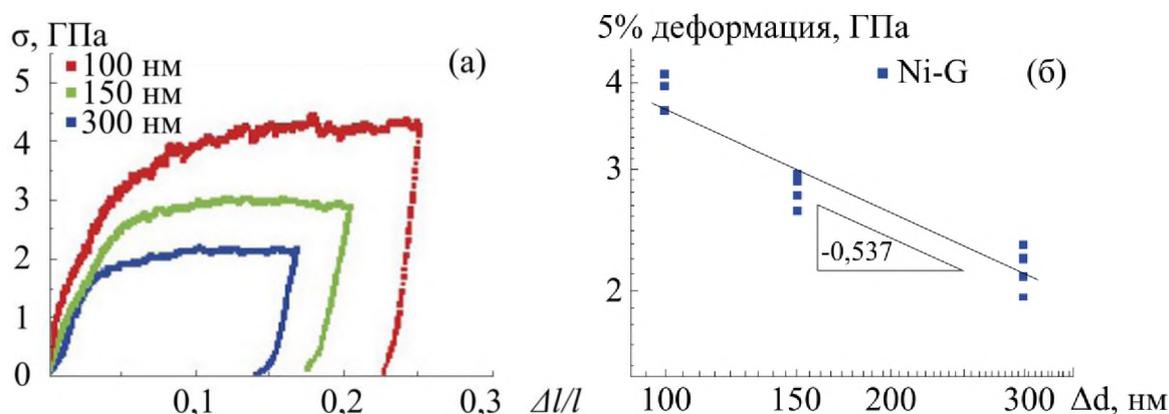


Рис. 1. Результаты тестовых испытаний нанослоистых композитов  $Ni$ : (а) в координатах «нагрузка сжатия» – «деформация»; (б) зависимость 5% пластической деформации  $\Delta l/l$  от вариации интерфейсных интервалов  $\Delta d$  при 100, 150, 300 нм [3].

### 3. Анализ результатов эксперимента и МД-моделирование

Проанализируем результаты исследований механических характеристик (тензоры напряженности и модули упругости) в масштабе атомных нанокординаций (порядка 10 нм). Анализ тестирования результатов показал, что микротвердость армированных графеном наноккомпозитов  $G/Mg$  в сравнении с таковой слитков чистого магния оказалась существенно выше – для матричного наноккомпозита с долей в 1,2% армирующего графенового наполнения  $66 \text{ кг/мм}^2$ , что на 78% превышает значение  $37 \text{ кг/мм}^2$  слитков чистого магния приготовленных с такими же техническими условиями [4]. Этот результат был получен благодаря  $G$ -армированию, прочными связям атомов  $C$  и  $Mg$ , а также достигнутой при мехобработке когерентностью координаций их границ, формированием непроницаемых для дислокационных движений в металле граничащих гексагональных плоскостей графена. Наноккомпозит  $G/Al$ , получен более сложным синтезом в сравнении с технологией для композита  $G/Mg$ . При тестировании  $G/Al$  образцов растяжением на разрыв при критической нагрузке в 256 МПа зафиксировано максимальное 13% удлинение, что выше 5% стандартных предъявляемых к готовым изделиям. Качественное изменение морфологии поверхности состояло в появлении на поверхности образца по всей его длине равномерно распределенных микроскопических трещин-углублений, как некоего подобия «трансфера деформаций» вдоль силовых линий (по всей длине образцов). Что резко контрастирует с механизмом разрыва литых образцов с появлением лишь одной деформационной шейки, как места потенциального разрыва литых образцов. Деформационные изменения

( $\Delta l/l \sim 23\%$ ) в нанослоистых композитах из 100 нм фольг *Cu* и *Ni*, армированных плоскостями графена, тщательно были проанализированы с применением высоковольтной электронной микроскопии. Выявлено [3], что дислокационные скопления высокой плотности действительно были сконцентрированы именно в пограничных интерфейсных слоях, подтвердив (с привлечением также ПЭМ-in situ; Hysitron Picoindenter (PI-95) in an FEI Tecnai G2 F20 microscope) их функцию как эффективного блокирования «ползущих» дислокационных и дисклинационных (скользящих) движений.

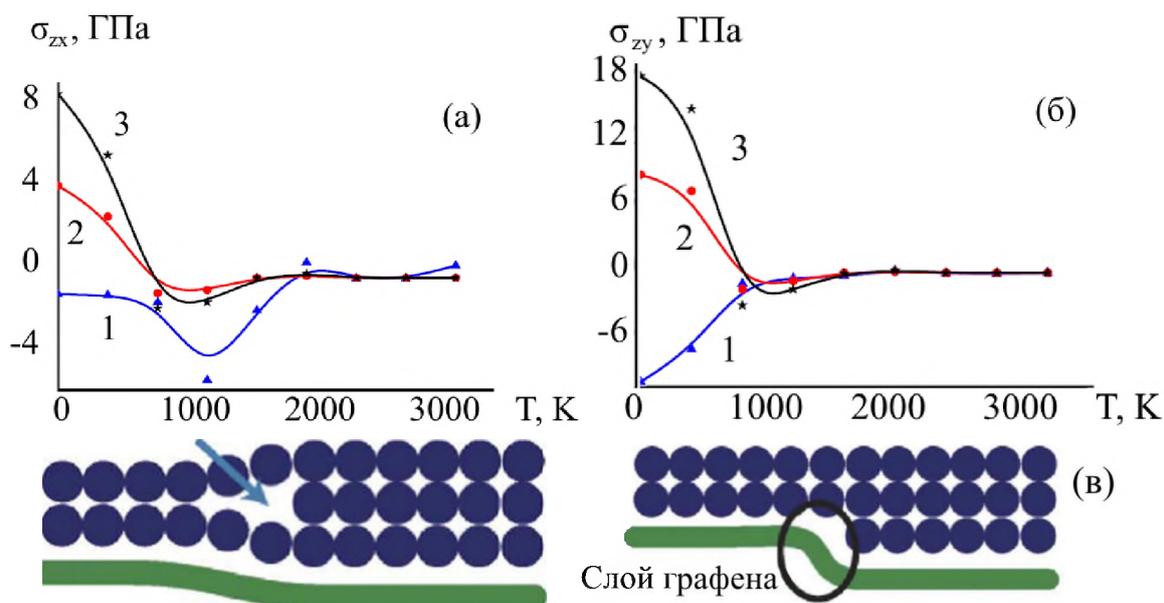


Рис. 2. Температурная релаксация напряжений  $\sigma_{zx}$  (а) и  $\sigma_{zy}$  (б) в плоскости пленок металлов: 1 – *Al*, 2 – *Ni*, 3 – *Ti*. Типичный механизм блокирования графеном движения ядра скользящей дислокации (в).

Для выявления существенной разницы вызванных нагрузкой сжатия деформационных изменений, атомной динамики и реструктурирования целесообразен параллельный МД расчет модельных композитов (а) из армированных графеном нанофольг (из 4–6 атомных монослоев) и (б) компактированных только на основе фольг из таких же металлических плоскостей. Так образцы *Ni* были представлены столбчатыми кластерами (диаметром 10 нм) (а) собранными на основе армированных графеном (111) – плоскостей и (б) только кристаллитами из плоскостей (111). Были добавлены точно такие же модели, но с точечными дефектами и линейными – дислокационными скользящими. Диагностика многочастичных потенциалов, рассчитанных в рамках теории функционала плотности [7] (версии погруженного «embedded» атома – ЕАМ), и модели в целом – проведена путем расчета энергии дефектов упаковки плоскостей, результат 124 мДж/м<sup>2</sup> т.е. в хорошем согласии с

экспериментом,  $125-128 \text{ мДж /м}^2$  [3, 5, 8]. Потенциалы взаимодействия атомов переходных металлов с атомами углерода, как показывает практика расчетов, вполне приемлемо описывается потенциалом Ван-дер-Ваальса, параметризованным по результатам *ab initio* расчетов.

Так для МД-модели интерфейса  $Al/G$  [3] с наименьшей энергией когезии металл-графен (в сравнении с при  $Ni/G$ ,  $Ti/G$  и одностороннем покрытии) разупорядочения координаций атомов  $Al$  и термоактивируемая их самосборка в виде плоской капли, вытянутой (как для  $Ni$  и  $Ti$ ) в направлении координаций «зигзаг» в силу доминирования сил взаимодействия именно в направлении «кресло») наблюдались в интервале  $2550-2650 \text{ К}$ , и атомы  $Al$ , несмотря на испарение, удерживались вплоть до температур  $3250-3350 \text{ К}$  (т.е. на  $1000 \text{ К}$  ниже в сравнении с гибридованными связями  $d_z - \pi_z$  в интерфейсах  $Ni$  и  $Ti$ ).

И при анализе тензоров  $\sigma_{xx}$  и  $\sigma_{yy}$  их отрицательные значения в пленке  $Al$  (см. линию 1 на рис. 2) можно объяснить релаксацией, возникших в ней из-за кристаллографических несоответствий начального наложения с решеткой графена деформационных напряжений. В моделируемых выше интерфейсах взаимодействий пленок  $Ni$  и  $Ti$  (см. линии 2 и 3 на рис. 2) с графеном появляются достаточно сильные в металлических подсистемах напряжения, постепенно исчезающие с повышением температуры. Однако термостабильность и прочностные характеристики интерфейсов (модули сдвига) даже с двумя пленками  $Me/G/Me$  повышаются на  $90\%$  с дополнительным армированием графеном ( $G/Me/G/Me/G$ ), гасящими терморазупорядочение (в  $Al$  до  $2100 \text{ К}$ , в  $Ti$  и  $Ni$  до  $3400 \text{ К}$ ) [2, 5, 6]. Так что механику движения дислокаций, введенных также в модели (армированного и неармированного образцов) с заданными векторами Бюргерса можно также считать вполне корректной. Так исходная МД-модель (без графена) вполне приемлемо к реальности описывает и движение, и трансформации краевой дислокации с вектором Бюргерса  $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[0 \ 1 \ 1]$ , скользящей вдоль плотноупакованной диагональной плоскости  $[11 \ 1]$ . На рис. 2 в схематично представлен типичный механизм гашения листом графена скользящей дислокации (пиннинг ее ядра). Механические испытания образцов и на изгиб подтвердили еще раз высокие прочностные характеристики нанослоистого композита  $Ni/G$ , поскольку его интерфейс образован не физической адсорбцией, а хемосорбцией с формированием сильных гибридованных открытых связей  $d$  – переходного металла и  $s$ -связей углерода (орбиталей графена). Графен, как монолист, непрерывно испытывающий волнообразные флуктуации (как фактор такой уникальной стабильности  $2D$ -кристалла углерода) с отклонением целых групп атомов  $C$  от

среднестатистической плоскости и покрытый сеткой также его стабилизирующих дефектов Стоуна-Уэйлса, тем не менее обладает очень высоким модулем на изгиб (0,192 нано-ньютон-нм [4], да и высокую энергию когезии (сцепления)  $E_c$  благодаря тем же уникально сильным связям гибридизации,  $E_c = 24$  эВ и это при столь малой плоскости контакта с диаметром опытного образца всего в 200 нм диаметром.

#### 4. Заключение

По результатам МД-моделирования установлено мультислойные границы в нанокompозитах из металлических пленок (с интерфейсом  $Cu/Ni$ ) не препятствуют дислокационным движениям – эти границы имеют низкие активационные энергетические барьеры и легко преодолеваются дислокационными скольжениями. При этом дислокации блокируются и накапливаются (т.е. имеет место их сток) во второй по отношению к графену координационной плоскости  $Ni$  (своеобразный пиннинг), не преодолевая условное «препятствие» в виде сетки связей  $C-C$ , что и подтверждено анализом *in situ*, *ex situ* (ПЭМ, СТМ и др.) [3].

#### Библиографический список:

1. **Polukhin, V.A.** Stability and thermal evolution of transition metal and silicon clusters / V.A. Polukhin, N.A. Vatolin // Russian Chemical Reviews. – 2015. – V. 84. – № 5. – P. 498-539.
2. **Kurbanova, E.D.** The comparative analysis of dependence on temperature of diffusion and strength characteristics of graphene reinforced  $Al, Ni$  and  $Ti$  films / E.D. Kurbanova, V.A. Polukhin, A.E. Galashev // Letters on materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 271-275.
3. **Kim, Y.** Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metalgraphene nanolayered composites / Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom et al. // Nature Communications. – 2013. – V. 4. – Article № 2114. – 7 p.
4. **Ovid'ko, I.A.** Metal-graphene nanocomposites with enhanced mechanical properties: a review / I.A. Ovid'ko // Reviews on Advanced Materials Science. – 2014. – V. 38. – № 2. – P. 190-200.
5. **Liu, X.** Metals on graphene: interactions, growth morphology, and thermal stability / X. Liu, C.-Z. Wang, M. Hupalo et al. // Crystals. – 2013. – V. 3. – P. 79-111;
6. **Frick, C.P.** Size effect on strength and strain hardening of small-scale [111] nickel compression pillars / C.P. Frick, B.G. Clark, S. Orso, A.S. Schneider, E. Arzt // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – V. 489. – I. 1-2. – P. 319-329.
7. **Polukhin, V. A.** Stability, atomic dynamics, and thermal destruction of the  $d$  metal/graphene interface structure / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, N.S. Mitrofanova // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – V. 2017. – I. 2. – P. 116-126.
8. **Meng, L.** Molecular dynamics simulation of chemical vapor deposition graphene growth on  $Ni$  (111) surface / L. Meng, Q. Sun, J. Wang, F. Ding // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – V. 116. – I. 10. – P. 6097-6102.