

Правительство Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

Индекс УДК 539.4:620.22
Рег. № НИОКР АААА-А18-118120390051-5



УТВЕРЖДАЮ
Начальник Управления
научных исследований СПбГУ
Р. Лебедев Е.В. Лебедева
30 *июня* 2025 г.

ОТЧЁТ
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОПРОЧНЫХ КОМПОЗИТОВ
«НАНОМЕТАЛЛ – КРУПНОЗЕРНИСТЫЙ МЕТАЛЛ – ГРАФЕН»
(заключительный)

Руководитель НИР,
профессор,
доктор физико-математических наук

А.Г. Шейнерман А.Г. Шейнерман
подпись, дата

Санкт-Петербург 2025

РЕФЕРАТ

Отчет 22 с., 1 кн., 0 рис., 0 табл.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: НАНОКОМПОЗИТЫ, ГРАФЕН, СИНТЕЗ, ПРОЧНОСТЬ, ПЛАСТИЧНОСТЬ, ДЕФОРМАЦИЯ, РАЗРУШЕНИЕ, КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В рамках настоящего проекта предложены модели, которые описывают пластическую деформацию в композитах «металл/графен» с бимодальным распределением зерен металлической матрицы по размерам. В рамках моделей пластическая деформация может осуществляться посредством движения решеточных дислокаций, межзеренного скольжения и двойникования. Показано, что композиты «бимодальный металл/графен» одновременно могут иметь высокий предел текучести и большую однородную деформацию. Установлено, что переход от деформации двойникование (заторможенной в ультрамелкозернистой матрице) к решеточному скольжению в крупных зернах микронного размера препятствует образованию нанотрещин и обеспечивает дальнейшее развитие пластической деформации, повышая пластичность и трещиностойкость бимодальных композитов «металл-графен». Показано, что наличие графена в металлическом материале с бимодальной структурой способствует образованию пор, но препятствует образованию хрупких трещин.

В части экспериментальных работ впервые изучено влияние типа аллотропной модификации графена и дисперсности матрицы на структуру, фазообразование и механические свойства композитов в системах «никель-графен» и «никель-алюминий-графен».

Синтезированы опытные образцы композитов «наноразмерный никель – крупнозернистый никель – графен».

Осуществлен синтез и проведено изучение микроструктуры и механических свойств серии экспериментальных образцов композитов «наноразмерный никель – крупнозернистый никель – графен».

Методика синтеза композитов, включающая комбинации одноосного прессования и гидростатического прессования в жидкой среде, оптимизирована для изготовления пробной партии композитов «наноразмерный никель – крупнозернистый алюминий – графен». Проведена постобработка таких композитов с применением методов интенсивной пластической деформации, а также изготовлена партия образцов для механических испытаний. Показано, что образцы типа Ni-Al-графен могут иметь высокую твердость.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Основная часть отчета о НИР.....	6
Заключение.....	16
Список использованных источников.....	18

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря большой площади поверхности, превосходным механическим и электрическим свойствам и высокой теплопроводности графен имеет отличные перспективы использования в качестве наполнителя в различных композиционных материалах (см., например, [1–7]). В частности, высокие модули упругости, высокая прочность на растяжение и малая плотность делают графен идеальным упрочняющим материалом для композитов с металлической матрицей (см., например, обзоры [8–10] и оригинальные статьи [11–16]). В композитах «металл-графен» включения графена (графеновые пластины) обычно состоят из 10–20 монослоев. Предполагается, что эти тонкие пластины, которые чаще всего располагаются на границах зерен, сохраняют желаемые свойства однослойного графена, такие как высокая площадь поверхности и отличные механические, электрические и термические свойства [10].

Экспериментальные исследования [8–10, 17–22], а также компьютерное [23] и теоретическое [24] моделирование показало, что в крупнозернистых металлах включения графена могут существенно увеличивать пределы текучести и прочности. Кроме того, в последнее время был достигнут значительный прогресс в производстве металлических материалов, упрочненных графеновыми пластинами [25–29] или нанолентами [30] и демонстрирующих не только высокую прочность, но и хорошую пластичность. Возможность одновременного улучшения прочности и пластичности в композитах, упрочненных графеном, объяснялась [29] захватом дислокаций графеновыми пластинами в процессе пластической деформации. Благодаря большой суммарной площади поверхности пластин последние способны захватывать большое количество дислокаций, создавая тем самым высокие внутренние напряжения, которые увеличивают деформационное упрочнение и улучшают пластичность.

Другой подход к достижению комбинации высокой прочности и удовлетворительной пластичности был предложен Сяном (Xiang) и др. [31], который синтезировал специальные бимодальные композиты «магний/графен» со слоистой структурой. В этих композитах обедненные графеном крупнозернистые слои чередовались с УМЗ слоями, которые содержали основную долю графена. Добавление графена привело к радикальному увеличению предела прочности и напряжения течения, хотя и за счет снижения пластичности. В тоже время из-за большого расстояния между графеновыми пластинами в УМЗ матрице и низкой концентрации графена в крупных зернах пластическая деформация в основном протекала в обедненных графеном областях, а упрочняющий эффект был связан в основном с измельчением зерен. Однако результаты других исследований композитов «металл/графен»

[25–29] и бимодальных металлических материалов [32–40] показывают, что при определенных условиях сочетание бимодального распределения зерен по размерам с введением в матрицу графенового наполнителя может обеспечивать одновременно высокую прочность и пластичность композитов. Вместе с тем, композиты вида «бимодальный металл/графен» ранее не исследовались и не синтезировались. Это свидетельствует о новизне полученных результатов проекта.

Следует также отметить, что последние экспериментальные исследования композитов «металл-графен» (например, [41–45]) не рассматривали влияние вида графеновых добавок (монослойный графен, флейки графена, восстановленный оксид графена, смеси графена с другими формами и т.д.) на свойства композитов «металл-графен». Именно на прояснение этого ключевого вопроса, крайне существенного для понимания проблем создания никель-графеновых композитов с улучшенными структурой и свойствами, и были направлены исследования в рамках экспериментальной части данного проекта. В связи с вышеизложенным полученные результаты являются новыми и весьма актуальными для данного направления исследований.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ ОТЧЕТА О НИР

В работе [46] мы предложили модель, которая описывает пластическую деформацию в композитах «металл/графен» с бимодальным распределением зерен металлической матрицы по размерам. В рамках модели скопления дислокаций зарождаются в крупных зернах в результате действия источников Франка-Рида, а их напряжения способствуют скольжению дислокаций внутри нанокристаллической/ультрамелкозернистой фазы. Кроме того, присутствие графена приводит к действию таких механизмов упрочнения, как перенос нагрузки на графеновые пластинки, упрочнение, связанное с термическим несоответствием, упрочнение по механизму Орована, а также деформационное упрочнение, связанное с накоплением дислокаций на пластинках графена в процессе пластической деформации. Мы рассчитали зависимости напряжения течения композитов «бимодальный металл/графен» от деформации (рис. 1), а также зависимости их критической однородной деформации (то есть максимальной деформации без образования шейки) от предела текучести. Мы продемонстрировали, что основной вклад в упрочнение в композитах «бимодальный металл/графен» вносят упрочнение по механизму Орована и накопление дислокаций на пластинках графена. Результаты также указывают, что независимо от длины графеновых пластинок, композиты «бимодальный металл/графен» одновременно могут иметь высокий предел текучести и большую однородную деформацию. При этом значения предела текучести и деформации до начала образования шейки выше в случае малых графеновых пластинок.

В работе [47] мы разработали модель, которая позволяет выявить влияние межзеренного скольжения на предел текучести композитов «бимодальный металл/графен». В рамках модели предполагалось, что графен преимущественно залегает по границам зерен в ультрамелкозернистой фазе, а также внутри больших зерен. Было показано, что межзеренное скольжение может уменьшать предел текучести композитов. При этом уменьшение предела текучести композитов, связанное с межзеренным скольжением, проявляется в материалах с высоким пределом текучести при превышении критического значения объемной доли графена. Предложенная модель позволяет выявить особенности зависимости предела текучести композитов «бимодальный металл/графен» от их структурных параметров (размера зерна, объемной доли графена и ультрамелкозернистой фазы) и определить оптимальные значения таких параметров для достижения максимальной прочности материала.

В работе [48] произведено теоретическое описание микромеханизма перехода от деформации двойникование (заторможенной на графеновых включениях в ультрамелкозер-

нистой матрице) к решеточному скольжению в крупных зернах микронного размера в композитах «бимодальный металл/графен». Рассчитаны энергетические характеристики и критические напряжения, характеризующие этот процесс. В рамках модели переход от деформации двойникованием, заторможенной графеновыми включениями в ультрамелкозернистой матрице, к скольжению решеточных дислокаций приводит к формированию скоплений решеточных дислокаций в больших зернах микронного размера. Скопления решеточных дислокаций образуются за счет последовательного испускания решеточных дислокаций из границ зерен под действием напряжений, создаваемых нанодвойниками. Этот процесс приводит к частичной релаксации высоких локальных напряжений вблизи нанодвойников, уменьшая вероятность зарождения нанотрешин.

В работе [49] на примере модельных систем «крупнозернистый никель – графен» изучено влияние прекурсоров графена и типа графен-содержащих добавок для интервала составов с малым содержанием графена (до 1 вес.%) на механические свойства и микроструктуру получаемых композитов. По результатам исследования методами рентгеновской дифракции, рамановской спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов показано, что использование терморасширенного графита (TRГ) и восстановленного оксида графена (RGO) приводит к некоторым различиям в аллотропных формах углеродной фазы в получаемых композитах: при преобладании графена отмечено наличие смеси "графен-графит" в случае TRГ прекурсора и графен-RGO в случае RGO-прекурсора. Рассмотрены связанные с этим эффекты микроструктурных различий. По результатам механических испытаний (микротвердость и прочность при растяжении) установлено, что преобладание графена как основного углеродного аллотропа нивелирует эффект прекурсора: механические свойства композитов с одинаковым содержанием графеновых смесей совпадают в пределах погрешности методики измерений. Показано, что использование малых добавок графена (до 0,5 вес.%) приводит к улучшению микроструктуры и механических характеристик композитов.

В работе [50] осуществлен синтез объемных композитов «Ni-графен», изготовленных из наноразмерного никелевого порошка и расслоенных графитовых пластин (ГП), с использованием модифицированной процедуры порошковой металлургии, включая микромеханическое расщепление ГП. Изучены структурные особенности и механические характеристики таких композитов. Комбинация рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и дифракции обратно рассеянных электронов показала гомогенное распределение графена в матрице Ni и значительное измельчение зерна, наблюдаемое для композита с 0,1 мас.% графена. Бимодальные распределения

зерен по размерам были получены для всех исследованных образцов, а средний размер зерен зависит от содержания графена. Рамановская спектроскопия подтвердила полную конверсию ГП в графен для композита с 0,1 мас.% Gr. Показано, что добавка 0,1 мас.% графена увеличивает твердость образцов, хотя и уменьшает их пластичность.

Также проведено изучение микроструктуры и механических свойств серии экспериментальных образцов композитов «наноразмерный никель – крупнозернистый никель – графен», изготовленных на первом этапе проекта. С использованием взаимодополняющих методов EBSD, РФА, измерения плотности и твердости по Виккерсу показано, что добавление наноразмерного порошка никеля к крупнозернистому никелю приводит к нелинейному изменению среднего размера зерна, плотности и твердости. На основании полученных данных было выбрано оптимальное соотношение фракций микро и наноникеля в исходном порошке, приводящее к получению никелевой матрицы, характеризующейся бимодальным распределением зерен. Методами РФА, СЭМ и ЭДС показано, что введение 0.1-1 вес.% графена в металлическую матрицу приводит к получению однофазных композитов со структурой ГЦК никеля без примеси дополнительных фаз. Методами ТЭМ, СЭМ, EDX, рамановской спектроскопии показано, что вхождение 0.1-0.2 вес.% графена в матрицу материала приводит незначительному уменьшению размера пор и бимодальному распределению зерен по размеру. Проведенные механические испытания образцов, включающие измерение микротвердости, а также прочности на сжатие и растяжение показали, что композиты с содержанием 0.1 вес.% графена обладают оптимальным соотношением прочности и пластичности. Относительное удлинение образцов, полученных из бимодального порошка, а также композита с добавкой 0.1 вес.% графена составило порядка 20%. Дальнейшая добавка графена приводит к значительному снижению прочности образцов и хрупкой деформации образцов при содержании графена порядка 0.5 вес.% и выше. Значения прочности образцов определяются выбором методики прессования. Применение одноосного прессования приводит к получению образцов с прочностью на разрыв порядка 366 ± 9 и 193 ± 33 МПа для образцов никеля, изготовленного из бимодального порошка и композита с 0.1 вес.%, соответственно. Применение комбинации одноосного прессования и гидростатического прессования в жидкой среде приводит к повышению прочностных характеристик примерно в 2 раза.

Методика синтеза композитов, включающая комбинации одноосного прессования и гидростатического прессования в жидкой среде, была оптимизирована для изготовления пробной партии «наноразмерный никель – крупнозернистый алюминий – графен» в диапазоне составов 0-100% нано-Ni, 0-100% кз-Al, 0.1-3% Gr, вес.%. Для этого навески порошков

наноразмерного никеля и крупнозернистого алюминия были смешаны в различных соотношениях во всем интервале составов 0-100 вес.%, подвергнуты помолу в планетарной мельнице при оптимизированных условиях (скорость помола 350 об/мин, реверс 5 мин, время помола 6 часов), методом двухступенчатого прессования сформированы цилиндрические заготовки, которые были спечены при температуре 500 °C в течение 1 часа в вакуумной печи. Таким образом была получена серия образцов сравнения интерметаллидов. Также была получена серия композитов "наноникель/микроразмерный алюминий/графен". Для этого были приготовлены навески порошков 0-100% нано-Ni, 0-100% кз-Al, 0.1-3% термо-расширенный графит, вес.%, которые были помолоты, спрессованы в заготовки и спечены при тех же условиях, что и образцы интерметаллидов. Далее была проведена постобработка с применением методов интенсивной пластической деформации, а также изготовлена партия образцов для механических испытаний. Методом электроэррозионной обработки из образцов в форме таблеток были вырезаны цилиндры диаметром 20 мм и затем получены образцы в виде дисков толщиной 1.4 мм. Образцы в виде дисков подвергли интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) на установке приложенном давлении 6 ГПа и количестве оборотов подвижной наковальни $N = 10$, при комнатной температуре. Количество оборотов подвижной наковальни (N) выбирали согласно литературным данным. В итоге были получены образцы композитов "наноникель/микроразмерный алюминий/графен", экспериментальное исследование которых планируется провести на следующем этапе проекта.

Наряду с исследованием композитов «бимодальный металл-графен», в рамках проводимых исследований в работе [51] была также предпринята попытка модификации матрицы композитов за счет введения в нее атомов висмута по методике электрохимического осаждения (двуухстадийный процесс при постоянном токе). Исследования, выполненные с использованием методов рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной микроскопии и дифракции обратно-рассеянных электронов показали возможность существенного улучшения качества поверхности двойниковых медных пленок за счет введения в них висмута (уменьшения их шероховатости, а также количества и размеров дефектов), которое сопровождается уменьшением твердости и модуля упругости материала.

В работе [52] разработана теоретическая модель, описывающая пластическую деформацию нанокомпозитов «металл-графен» с бимодальной структурой с помощью двух механизмов: деформационного двойникования и скольжения решеточных дислокаций. В рамках модели графеновые включения затрудняют рост деформационных нанодвойников, затормаживая развитие пластической деформации в ультрамелкозернистой матрице. Это

приводит к образованию областей с повышенными напряжениями, описываемых дисклинационными диполями. Рассмотрены два варианта релаксации дефектной структуры вблизи нанодвойников: зарождение нанотрещин и последовательное испускание решеточных дислокаций в крупные зерна микронного размера. Проведены оценки энергетической выгодности реализации этих механизмов релаксации, и определены области параметров, при которых доминирует зарождение нанотрещин или испускание дислокаций. Показано, что переход от деформации двойникование (заторможенной в ультрамелкозернистой матрице) к решеточному скольжению в крупных зернах микронного размера препятствует образованию нанотрещин и обеспечивает дальнейшее развитие пластической деформации, повышая пластичность и трещиностойкость бимодальных композитов «металл-графен».

В развитие результатов работы [52] также была построена зависимость напряжения течения от величины пластической деформации на примере композита «медь-графен» с бимодальной структурой. Анализ этой зависимости показывает, что переход от деформации двойникования к решеточному скольжению (приводящему к образованию скоплений решеточных дислокаций) обеспечивает деформационное упрочнение бимодальных нанокомпозитов «металл-графен», характерное для крупнозернистых материалов, улучшая пластические и прочностные характеристики таких нанокомпозитов.

В работах [53,54] проведено теоретическое описание микромеханизмов релаксации напряжений вблизи графеновых включений в композитах «металл-графен» с бимодальной структурой. В рамках моделей [53,54] рассмотрены механизмы релаксации высоких локальных напряжений за счет зарождения нанополостей и нанотрещин на дисклинационных диполях, которые образуются вблизи графеновых включений, выступающих в роли препятствий для реализации специфических механизмов пластической деформации (зернограничное скольжение, деформация двойникование, миграция границ зерен и т.д.) и инициирующих зарождение различных дипольных дисклинационных структур. Рассчитаны энергетические характеристики зарождения нанополостей и нанотрещин на диполях зернограничных дисклинаций в нанокристаллической/ультрамелкозернистой матрице с учетом влияния соседних крупных зерен, содержащих скопления решеточных дислокаций, которые являются источниками дальнодействующих сдвиговых напряжений. Проведено сравнение энергетической выгодности реализации механизмов зарождения нанополостей и нанотрещин на диполях зернограничных дисклинаций, и определены критические параметры дефектной системы, при которых становится возможной реализация этих механизмов релаксации напряжений. На примере бимодального композита «Ni-графен» показано, что зарождение нанополостей является энергетически более выгодным механизмом релаксации напряжений, способствующем повышению трещиностойкости бимодальных композитов

«металл-графен» в широком диапазоне параметров дефектной структуры. Образование нанотрещин энергетически выгодно только при очень высоких значениях сдвигового напряжения (>1000 МПа), действующего в плоскости зарождения нанотрещины. Также в теоретических работах [53,54] показано, что нанополости могут служить зародышами вязких ямочных структур, экспериментально наблюдавшихся на поверхностях излома бимодального композита «Ni-графен». Таким образом, разработанные теоретические модели объясняют экспериментальное наблюдение вязкого разрушения бимодального композита «Ni-графен» (демонстрирующего повышенную трещиностойкость по сравнению с большинством композитов «металл-графен», которые характеризуются хрупким характером разрушения и низкой трещиностойкостью).

В работах [55,56] было изучено фазообразование и механические свойства при растяжении и твердости интерметаллидов и композитов в системе Ni-Al с добавкой графена. Было показано [55], что помол при 300 об/мин в течение 30 мин не влияет на форму и размер частиц как алюминия, так и никеля. Как было подтверждено ЭДС-анализом, относительно низкая скорость помола, т.е. 300 об/мин, инициирует образование алюминидов в границах зерен. Увеличение скорости помола не приводит к образованию значительных количеств интерметаллидов в твердом теле при измельчении в планетарной мельнице. Измельчение порошков в течение 120-150 мин приводит к уплощению частиц нано-Ni и уменьшению их среднего размера. Через 150 мин на поверхности чешуек Al формируется однородное распределение частиц нано-Ni. Дальнейшее измельчение до 210 мин приводит к значительному измельчению частиц Al. Их размер уменьшается примерно в 10 раз от 40-60 мкм до 7-10 мкм. Однородное распределение частиц нано-Ni остается неизменным.

В работе [56] показано, что в случае системы Ni-Al без добавки графена в образцах с содержанием 5-16 мол.% нано-Ni образуется небольшое количество интерметаллида Al₃Ni (до 30 вес.%). Добавка 0.5 вес.% оксида графена способствует интенсификации фазообразования и получению однофазных интерметаллидов в системе [56]. Оказалось, что относительные плотности образцов в системе Al-Ni без добавки графена лежат в пределах от 60,27 до 81,6 %, что свидетельствует о значительном количестве макроскопических дефектов в образцах (поры, трещины и т.д.) и согласуется с данными СЭМ [56]. Увеличение содержания никеля до 80 мол. % вызывает изменение структуры образца и появление крупных пор неправильной формы, расположенных случайным образом. Кажущаяся плотность образцов в системе Ni-Al линейно зависит от содержания никеля. Для композитов наноНi-rGO зависимость носит более сложный характер. Разрушение композитов происходит на стадии упругой деформации. Композит 80nNi-rGO демонстрирует наибольшую прочность на растяжение и умеренное удлинение: $\sigma_c=212\pm19$ МПа и $\epsilon_c=0,19\pm0,02\%$. При этом наличие

восстановленного оксида графена (rGO) приводит к существенному увеличению прочности на растяжение. Композиты наноНi-rGO, содержащие Al в качестве основной фазы и Al₃Ni в качестве вторичной фазы, демонстрируют превосходную твердость 6,3 ГПа.

Полученные результаты являются новыми, так как композиты «бимодальный металл/графен» ранее никем не изучались. Результаты соответствуют поставленным задачам. Сочетание теоретических моделей композитов «бимодальный металл/графен» с их синтезом и экспериментальными исследованиями определяет значимость работы для развития междисциплинарных направлений исследования углеродных материалов.

Перечень публикаций за весь период выполнения работ

1. Скиба Н.В. Механизмы релаксации напряжений вблизи графеновых включений в бимодальных композитах «металл-графен» // Modern Science. – 2022. – № 3-1. – С. 345–349.
2. Skiba N.V. Competition between generation of nanovoids and nanocracks in bimodal metal-graphene composites // Reviews on Advanced Materials and Technologies. – 2021. – Vol. 3. – № 3. – P. 16–20. – DOI: 10.17586/2687-0568-2021-3-3-16-20
3. Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovyeva E.N., Konakov Y.V., Lomakin T.E., Glukharev A.G., Konakov V.G. The intermetallic compounds formation and mechanical properties of composites in the Ni-Al system // Materials Physics and Mechanics. – 2022. – Vol. 48. – P. 136–146. – DOI: 10.18149/MPM.4812022_12
4. Skiba N.V. Crossover from deformation twinning to lattice dislocation slip in metal-graphene composites with bimodal structures // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – Art. 47. – DOI: 10.3390/cryst10010047.
5. Kurapova O.Yu., Solovyeva E.N., Smirnov I.V., Archakov I.Yu., Glukharev A.G., Konakov V.G. Tailoring the mechanical properties of the nickel-graphene composites by the bimodal nickel powder and processing conditions // Journal of Alloys and Compounds. - 2022. - Vol. [указать]. - P. [указать]. - DOI: [указать].
6. Kurapova O.Yu., Grashchenko A.S., Archakov I.Yu., Golubev S.N., Konakov V.G. The microstructure and mechanical properties of twinned copper-bismuth films obtained by DC electrodeposition // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 862. – Art. 158007. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.158007.

7. Sheinerman A.G., Gutkin M.Yu. Model of enhanced strength and ductility of metal/graphene composites with bimodal grain size distribution // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2020. – Vol. 51. – № 1. – P. 189–199. – DOI: 10.1007/s11661-019-05500-w.
8. Бобылев С.В., Гуткин М.Ю., Шейнерман А.Г. Предел текучести композитов "металл-графен" с однородной и бимодальной зеренной структурой // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – 2020. – № 1. – С. 28–40. – DOI: 10.31857/S0572329920010079
9. Скиба Н.В. Смена механизма пластической деформации в бимодальных материалах с графеновыми включениями // Известия Российской академии наук. Механика твердого тела. – 2020. – № 1. – С. 77–84. – DOI: 10.31857/S0572329920010225
10. Kurapova O.Yu., Lomakin I.V., Sergeev S.N., Solovyeva E.N., Zhilyaev A.P., Archakov I.Yu., Konakov V.G. Fabrication of nickel-graphene composites with superior hardness // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 835. – Art. 155463. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155463.
11. Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovyeva E.N., Archakov I.Yu., Konakov V.G. The effect of reduced graphene oxide (rGO) and thermally exfoliated graphite (TEFG) on the mechanical properties of "nickel-graphene" composites // Letters on Materials. – 2020. – Vol. 10, № 2. – P. 164–169. – DOI: 10.22226/2410-3535-2020-2-164-169
12. Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovyeva E.N., Konakov Y.V., Glukharev A.G., Konakov V.G. Tensile properties, hardness and phase formation of the nickel aluminides based composites doped with reduced graphene oxide (Al-Ni-rGO) // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 928. – Art. № 166912. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.166912.

Перечень докладов на конференциях за весь период выполнения работ

1. A.G. Sheinerman, N.F. Morozov, M.Yu. Gutkin, Effect of grain boundary sliding on crack growth resistance in ceramic/graphene composites, The International conference “Advanced Materials Week”, 17-21 сентября 2019, Санкт-Петербург, устный доклад.
2. A.G. Sheinerman, N.F. Morozov, M.Yu. Gutkin, Effect of grain boundary sliding on fracture toughness of ceramic/graphene composites, XLVII International Summer School – Conference “Advanced Problems in Mechanics”, Санкт-Петербург, 24-29 июня 2019, устный доклад.

3. K.N. Mikaelyan, M.Yu. Gutkin, A.G. Sheinerman. Micromechanics of strengthening in metal-graphene nanocomposites // // 48th International Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics" (APM 2020) (онлайн), June 21-26, 2020, St. Petersburg, Russia. Устный доклад.
4. M.Yu. Gutkin, A.G. Sheinerman. Strength and ductility of metal/graphene composites with bimodal grain size distribution: a mechanism-based model // 48th International Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics", June 21-26, 2020, St. Petersburg, Russia (online conference). Устный доклад.
5. E.N. Borodin, M.Yu. Gutkin, A.P. Jivkov, S. Zhu, A.G. Sheinerman. A discrete multidimensional approach to structure characterisation and mechanical behaviour of nanocrystalline solids // International Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics" (APM 2020), November 09-13, 2020, St. Petersburg, Russia. Устный доклад.
6. O.Yu. Kurapova, I. Hussainova, V.G. Konakov, A.G. Glukharev. Relation between microstructure and conductivity in YSZ-rGO (reduced graphene oxide) composite ceramics sintered via spark plasma technique from precursor obtained by cryochemical route // Electroceramics XVII, August 24-28, 2020, Darmstadt, Germany (online). Устный доклад.
7. S.V. Bobylev. The model of inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline ceramics // International Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics" (APM 2020), November 09-13, 2020, St. Petersburg, Russia. Устный доклад.
8. K.N. Mikaelyan, M.Yu. Gutkin, A.G. Sheinerman. Micromechanics of strengthening in metal-graphene nanocomposites // // 48th International Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics" (APM 2020) (онлайн), June 21-26, 2020, St. Petersburg, Russia. Устный доклад.
9. M.Yu. Gutkin, A.G. Sheinerman. Strength and ductility of metal/graphene composites with bimodal grain size distribution: a mechanism-based model // 48th International Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics", June 21-26, 2020, St. Petersburg, Russia (online conference). Устный доклад.
10. E.N. Borodin, M.Yu. Gutkin, A.P. Jivkov, S. Zhu, A.G. Sheinerman. A discrete multidimensional approach to structure characterisation and mechanical behaviour of nanocrystalline solids // International Summer School-Conference "Advanced Problems in Mechanics" (APM 2020), November 09-13, 2020, St. Petersburg, Russia. Устный доклад.
11. O.Yu. Kurapova, I. Hussainova, V.G. Konakov, A.G. Glukharev. Relation between microstructure and conductivity in YSZ-rGO (reduced graphene oxide) composite ceramics sintered via spark plasma technique from precursor obtained by cryochemical route // Electroceramics XVII, August 24-28, 2020, Darmstadt, Germany (online). Устный доклад.

12. S.V. Bobylev. The model of inverse Hall-Petch relation in nanocrystalline ceramics // International Summer School-Conference “Advanced Problems in Mechanics” (APM 2020), November 09-13, 2020, St. Petersburg, Russia. Устный доклад.
13. С.В. Бобылев, М.Ю. Гуткин, А.Г. Шейнерман. Теоретическая модель прочности композитов "металл-графен" с однородной и бимодальной зеренной структурой // 2-я международная конференция «Физика конденсированных состояний» (ФКС2-2021), 31 мая-3 июня, 2021, г. Черноголовка, Московская обл., Россия. Секционный доклад, международная конференция.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работ по проекту получены следующие основные результаты.

Предложены модели, которые описывают пластическую деформацию в композитах «металл/графен» с бимодальным распределением зерен металлической матрицы по размерам. В рамках моделей пластическая деформация может осуществляться посредством движения решеточных дислокаций, межзеренного скольжения и двойникования. Показано, что композиты «бимодальный металл/графен» одновременно могут иметь высокий предел текучести и большую однородную деформацию. Установлено, что переход от деформации двойникованием (заторможенной в ультрамелкозернистой матрице) к решеточному скольжению в крупных зернах микронного размера препятствует образованию нанотрещин и обеспечивает дальнейшее развитие пластической деформации, повышая пластичность и трещиностойкость бимодальных композитов «металл-графен». Показано, что наличие графена в металлическом материале с бимодальной структурой способствует образованию пор, но препятствует образованию хрупких трещин.

В части экспериментальных работ впервые изучено влияние типа аллотропной модификации графена и дисперсности матрицы на структуру, фазообразование и механические свойства композитов в системах «никель-графен» и «никель-алюминий-графен». Впервые методика модифицированной порошковой металлургии оптимизирована для получения композитов «никель-графен», «нано-микроникель-графен», «калиминиды никеля – графен» с высокой твердостью и регулируемыми механическими свойствами. Показано, что стадия *in situ* получения флейков графена из терморасширенного графита в процессе помола позволяет получать флейки графена с низким количеством дефектов, равномерно распределенные по матрице композитов на основе микро- и наноникеля. В системе «нано-никель-графен» для всех исследованных образцов получено бимодальное распределение зерен по размерам, причем средний размер зерен зависит от содержания графена. Показано, что добавление 0,1 мас. % восстановленного оксида графена в микроразмерную матрицу никеля приводит к увеличению удлинения до разрушения на 34% без изменения значения предела прочности композита. Для системы Ni-Al-графен впервые изучено влияние графена на фазообразование и механические характеристики матрицы. Показано, что добавка графена действует как лубрикант на стадии помола, приводя к интенсификации реакции в твердой фазе.

Синтезированы опытные образцы композитов «наноразмерный никель – крупнозернистый никель – графен». Проведенные исследования микроструктуры и механических свойств полученных композитов позволили оптимизировать процесс синтеза композитов,

обеспечивающий высокую степень конверсии прекурсоров графена (терморасширенного графита и восстановленного оксида графена) в флейки графена, а также равномерность распределения графеновой составляющей в матрице композита.

Осуществлен синтез и проведено изучение микроструктуры и механических свойств серии экспериментальных образцов композитов «наноразмерный никель – крупнозернистый никель – графен». Показано, что добавление наноразмерного порошка никеля к крупнозернистому никелю приводит к нелинейному изменению среднего размера зерна, плотности и твердости. Установлено, что вхождение 0.1-0.2 вес.% графена в матрицу материала приводит незначительному уменьшению размера пор, а композиты с содержанием 0.1 вес.% графена обладают оптимальным соотношением прочности и пластичности.

Методика синтеза композитов, включающая комбинации одноосного прессования и гидростатического прессования в жидкой среде, оптимизирована для изготовления пробной партии композитов «наноразмерный никель – крупнозернистый алюминий – графен». Проработана постобработка таких композитов с применением методов интенсивной пластической деформации, а также изготовлена партия образцов для механических испытаний. Показано, что образцы типа Ni-Al-графен могут иметь высокую твердость.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based composite materials // *Nature*. – 2006. – Vol. 442. – P. 282–286.
2. Kuilla T., Bhadha S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H. Recent advances in graphene based polymer composites // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – Vol. 35, № 11. – P. 1350–1375.
3. Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S. Graphene-based polymer nanocomposites // *Polymer*. – 2011. – Vol. 52, № 1. – P. 5–25.
4. Singh V., Joung D., Zhai L., Das S., Khondaker S.I., Seal S. Graphene based materials: Past, present and future // *Progress in Materials Science*. – 2011. – Vol. 56, № 8. – P. 1178–1271.
5. Ovid'ko I.A. Mechanical properties of graphene // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2013. – Vol. 34. – P. 19–28.
6. Huang Y., Ouyang Q., Zhang D., Zhu J., Li R., Yu H. Microstructure and mechanical properties of graphene-reinforced aluminum matrix composites // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. – 2014. – Vol. 27, № 5. – P. 775–780.
7. Dudina D.V., Bokhonov B.B., Mukherjee A.K. Graphene in ceramic matrix composites: A review // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2016. – Vol. 124, № 4. – P. 289–294.
8. Ovid'ko I.A. Graphene and carbon nanotube-reinforced metal matrix composites // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2014. – Vol. 38. – P. 190–200.
9. Hu Z., Tong G., Lin D., Chen C., Guo H., Xu J., Zhou L. Graphene-reinforced metal matrix composites: A review // *Materials Science and Technology*. – 2016. – Vol. 32, № 9. – P. 930–944.
10. Nieto A., Bisht A., Lahiri D., Zhang C., Agarwal A. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review // *International Materials Reviews*. – 2017. – Vol. 62, № 5. – P. 241–302.
11. Li J.L., Xiong Y.C., Wang X.D., Yan S.J., Yang C., He W.W., Chen J.Z., Wang S.Q., Zhang X.Y., Dai S.L. Mechanical properties of graphene-reinforced aluminum composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 626. – P. 400–405.
12. Dutkiewicz J., Ozga P., Maziarz W., Pstruś J., Kania B., Bobrowski P., Stolarska J. Microstructure and properties of graphene-reinforced aluminum composites // *Materials Science and Engineering: A*. – 2015. – Vol. 628. – P. 124–130.
13. Wejrzanowski T., Grybczuk M., Chmielewski M., Pietrzak K., Kurzydlowski K.J., Strojny-Nedza A. Mechanical properties of graphene-reinforced composites // *Materials & Design*. – 2016. – Vol. 99. – P. 163–173.

14. Konakov V.G., Kurapova O.Yu., Novik N.N., Golubev S.N., Zhilyaev A.P., Sergeev S.N., Archakov I.Yu., Ovid'ko I.A. Graphene-metal composites: synthesis and properties // Reviews on Advanced Materials Science. – 2016. – Vol. 45. – P. 1–10.
15. Sahoo B., Joseph J., Sharma A., Paul J. Graphene-reinforced polymer composites: A review // Materials & Design. – 2017. – Vol. 116. – P. 51–64.
16. Kurapova O.Yu., Konakov V.G., Grashchenko A.S., Novik N.N., Golubev S.N., Ovid'ko I.A. Graphene-reinforced ceramic composites: fabrication and properties // Reviews on Advanced Materials Science. – 2017. – Vol. 48. – P. 71–80.
17. Li Z., Guo Q., Li Z., Fan G., Xiong D.-B., Su Y., Zhang J., Zhang D. Enhanced mechanical properties of graphene-reinforced metal matrix composites // Nano Letters. – 2015. – Vol. 15, № 12. – P. 8077–8083.
18. Feng S., Guo Q., Li Z., Fan G., Li Z., Xiong D.-B., Su Y., Tan Z., Zhang J., Zhang D. Strengthening behavior in graphene-reinforced aluminum composites // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 125. – P. 98–108.
19. Li Z., Zhao L., Guo Q., Li Z., Fan G., Guo C., Zhang D. Interface structure and strengthening mechanisms of graphene/Al composites // Scripta Materialia. – 2017. – Vol. 131. – P. 67–70.
20. Cao M., Xiong D.-B., Tan Z., Ji G., Amin-Ahmadi B., Guo Q., Fan G., Guo C., Li Z., Zhang D. Synergistic strengthening effect in graphene-copper composites // Carbon. – 2017. – Vol. 117. – P. 65–74.
21. Xiong D.-B., Cao M., Guo Q., Tan Z., Fan G., Li Z., Zhang D. Graphene-aluminum nanocomposites with high strength and ductility // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – Art. № 33801.
22. Wang L., Yang Z., Cui Y., Wei B., Xu S., Sheng J., Wang M., Zhu Y., Fei W. Mechanical properties of graphene-reinforced aluminum matrix nanocomposites // Scientific Reports. – 2017. – Vol. 7. – Art. № 41896.
23. Kim Y., Lee J., Yeom M.S., Shin J.W., Kim H., Cui Y., Kysar J.W., Hone J., Jung Y., Jeon S., Yan S.M. Strengthening effect of graphene in metal matrix composites // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – Art. № 2114.
24. Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G. Enhanced mechanical properties of graphene-based nanocomposites // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2014. – Vol. 47, № 49. – Art. № 495302.
25. Borkar T., Mohseni H., Hwang J., Scharf T.W., Tiley J.S., Hong S.H., Banerjee R. Graphene-reinforced aluminum matrix composites // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 646. – P. 135–144.

26. Rashad M., Pan F., Tang A., Lu Y., Asif M., Hussain S., She J., Gou J., Mao J. Enhanced mechanical properties of magnesium composites reinforced with graphene // Journal of Magnesium and Alloys. – 2013. – Vol. 1, № 3. – P. 242–248.
27. Zhang X., Shi C., Liu E., He F., Ma L., Li Q., Li J., Bacsa W., Zhao N., He C. Strengthening mechanisms in graphene-reinforced aluminum composites // Nanoscale. – 2017. – Vol. 9, № 33. – P. 11929–11938.
28. Jiang Y., Xu R., Tan Z., Ji G., Fan G., Li Z., Xiong D.-B., Guo Q., Li Z., Zhang D. Interface engineering in graphene-reinforced composites // Carbon. – 2019. – Vol. 146. – P. 17–27.
29. Liu X., Li J., Liu E., He C., Shi C., Zhao N. Mechanical properties of graphene-reinforced aluminum composites // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 748. – P. 52–59.
30. Yang M., Weng L., Zhu H., Fan T., Zhang D., Zhu H. Graphene-reinforced copper composites // Carbon. – 2017. – Vol. 118. – P. 250–260.
31. Xiang S., Wang X., Gupta M., Wu K., Hu X., Zheng M. Strengthening mechanisms in graphene-reinforced aluminum composites // Scientific Reports. – 2016. – Vol. 6. – Art. № 38824.
32. Tellkamp V.L., Melmed A., Lavernia E.J. Mechanical behavior of nanostructured materials // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001. – Vol. 32, № 9. – P. 2335–2343.
33. Wang Y.M., Chen M.W., Zhou F.H., Ma E. High tensile ductility in a nanostructured metal // Nature. – 2002. – Vol. 419. – P. 912–915.
34. Koch C.C. Nanostructured materials: processing, properties and applications // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 49, № 7. – P. 657–662.
35. Witkin D., Lee Z., Rodriguez R., Nutt S., Lavernia E.J. Mechanical properties of nanostructured materials // Scripta Materialia. – 2003. – Vol. 49, № 4. – P. 297–302.
36. Li Y.S., Zhang Y., Tao N.R., Lu K. Mechanical properties of nanostructured metals // Scripta Materialia. – 2008. – Vol. 59, № 5. – P. 475–478.
37. Zhao Y.H., Topping T., Bingert J.F., Thornton J.J., Dangelewicz A.M., Li Y., Liu W., Zhu Y., Zhou Y., Lavernia E.J. High-strength and high-ductility nanostructured metals // Advanced Materials. – 2008. – Vol. 20, № 16. – P. 3028–3033.
38. Dirras G., Gubicza J., Bui Q.H., Szilagyi T. Mechanical behavior of nanostructured metals // Materials Science and Engineering: A. – 2010. – Vol. 527, № 21–22. – P. 1206–1214.
39. Raju K.S., Sarma V.S., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Peterlechner M., Freudenberg J., Wilde G. Mechanical properties of nanocrystalline metals // Acta Materialia. – 2013. – Vol. 61, № 1. – P. 228–236.

40. Shen M.J., Zhang B.H., Wang X.J., Zhang M.F., Zheng M.Y., Wu K. Mechanical properties of nanostructured composites // Composites Science and Technology. – 2015. – Vol. 118. – P. 85–93.
41. Ma Y., Tang Y., Yin K., Luo S., Liu C., Liu T., Yang L. Electrochemical properties of nanostructured materials // Journal of Electrochemical Science and Engineering. – 2017. – Vol. 7, № 3. – P. 201–210.
42. Siddaiah A., Rumar P., Henderson A., Misra M., Menezes P.L. Tribological properties of nanostructured coatings // Lubricants. – 2019. – Vol. 7, № 10. – P. 87.
43. Yasin G., Arif M., Shakeel M., Dun Y., Zuo Y., Khan W.Q., Tang Y., Khan A., Nadeem M. Graphene-based nanocomposites for energy storage // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 755. – P. 79–88.
44. Zhang Y., Heim F.M., Bartlett J.L., Song N., Isheim D., Li X. Ultrastrong and ductile nanostructured metals // Science Advances. – 2019. – Vol. 5, № 10. – Art. № eaav5577. – DOI: 10.1126/sciadv.aav5577.
45. Amaya-Roncancio S. Surface modification of nanostructured materials // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 447. – P. 254–263.
46. Sheinerman A.G., Gutkin M.Yu. Model of enhanced strength and ductility of metal/graphene composites with bimodal grain size distribution // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2020. – Vol. 51. – P. 189–199.
47. Бобылев С.В., Гуткин М.Ю., Шейнерман А.Г. Предел текучести композитов «металл-графен» с однородной и бимодальной зеренной структурой // Известия РАН. Механика твердого тела. – 2020. – № 1. – С. 29–41.
48. Скиба Н.В. Смена механизма пластической деформации в бимодальных материалах с графеновыми включениями // Известия РАН. Механика твердого тела. – 2020. – № 1. – С. 77–84.
49. Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovyeva E.N., Archakov I.Yu., Konakov V.G. The effect of reduced graphene oxide (rGO) and thermally exfoliated graphite (TEFG) on the mechanical properties of "nickel-graphene" composites // Letters on Materials. – 2020. – Vol. 10, № 2. – P. 164–169.
50. Kurapova O.Yu., Lomakin I.V., Sergeev S.N., Solovyeva E.N., Zhilyaev A.P., Archakov I.Yu., Konakov V.G. Fabrication of nickel-graphene composites with superior hardness // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 835. – Art. № 155463.
51. Kurapova O.Yu., Grashchenko A.S., Archakov I.Yu., Golubev S.N., Konakov V.G. The microstructure and mechanical properties of twinned copper-bismuth films obtained by DC electrodeposition // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 862. – Art. № 158007.

52. Skiba N.V. Crossover from deformation twinning to lattice dislocation slip in metal–graphene composites with bimodal structures // Crystals. – 2020. – Vol. 10. – Art. № 47.
53. Skiba N.V. Competition between generation of nanovoids and nanocracks in bimodal metal-graphene composites // Reviews on Advanced Materials and Technologies. – 2021. – Vol. 3. – № 3. – P. 16–20.
54. Скиба Н.В. Механизмы релаксации напряжений вблизи графеновых включений в бимодальных композитах «металл-графен» // Modern Science. – 2022. – № 3-1. – С. 345–349.
55. Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovyeva E.N., Konakov Y.V., Lomakin T.E., Glukharev A.G., Konakov V.G. The intermetallic compounds formation and mechanical properties of composites in the Ni-Al system // Materials Physics and Mechanics. – 2022. – Vol. 48. – P. 136–146.
56. Kurapova O.Yu., Smirnov I.V., Solovyeva E.N., Konakov Y.V., Glukharev A.G., Konakov V.G. Tensile properties, hardness and phase formation of the nickel aluminides based composites doped with reduced graphene oxide (Al-Ni-rGO) // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 928. – Art. № 166912.