

## СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 669.715:539.25

### ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ГРАФЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ

© 2020 г. И. Г. Ширинкина<sup>а</sup>, И. Г. Бродова<sup>а, б, \*</sup>, Д. Ю. Распосиенко<sup>а</sup>, Р. В. Мурадымов<sup>с</sup>,  
Л. А. Елшина<sup>с</sup>, Е. В. Шорохов<sup>д</sup>, С. В. Разоренов<sup>е, ф</sup>, Г. В. Гаркушин<sup>е, ф</sup>

<sup>а</sup>Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

<sup>с</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
ул. С. Ковалевской, 22/ ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620137 Россия

<sup>д</sup>Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики  
им. акад. Е.И. Забабахина, ул. Васильева, 13, а/я 245, Снежинск, 456770 Россия

<sup>е</sup>Институт проблем химической физики РАН, пр. академика Семенова, 1, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>ф</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

\*e-mail: brodova@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 28.07.2020 г.

После доработки 25.08.2020 г.

Принята к публикации 11.09.2020 г.

С помощью методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения изучены морфологические и размерные характеристики структурных составляющих композитов на основе алюминия с микродобавкой графена, синтезированных в расплаве технического алюминия под слоем солевого расплава. Выполнен эксперимент по динамическому сжатию композита методом Кольского, рассмотрена эволюция литой структуры в процессе высокоскоростной деформации, измерены механические характеристики в интервале скоростей деформации  $\dot{\epsilon} = 1.8\text{--}4.7 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ . Впервые измерены динамические свойства композита в условиях нагружения плоскими ударными волнами ( $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ ). Проведено сравнение динамических свойств композита в зависимости от содержания графена в алюминиевой матрице.

**Ключевые слова:** графен, структура, динамические свойства, электронная просвечивающая микроскопия, высокое разрешение, твердость

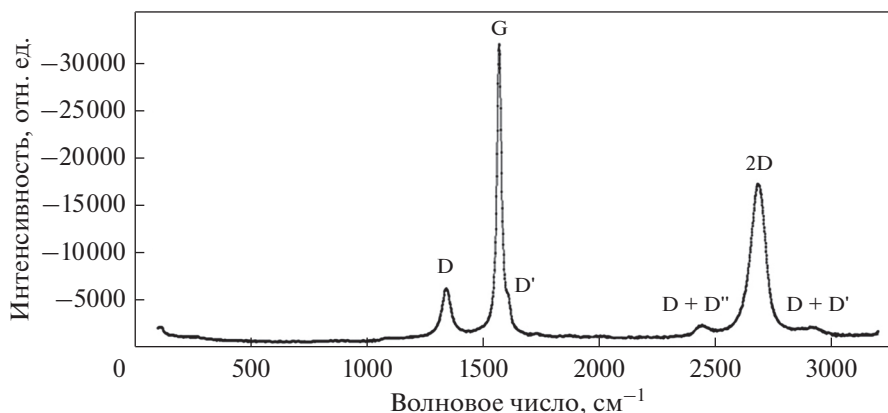
**DOI:** 10.31857/S0015323021010113

#### ВВЕДЕНИЕ

Создание новых сплавов и композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы, характеризующихся пониженной плотностью и повышенной твердостью, является одной из самых серьезных задач современного материаловедения. В этом направлении перспективно создание новых алюмоматричных композитов, содержащих углеродсодержащие добавки. В последние годы увеличилось число публикаций, в которых показано, что введение графита и других разнообразных модификаций углерода, а именно, фуллеренов, нанотрубок, графена и т.д., за счет их особых физико-химических характеристик позволяет варьировать свойства промышленных сплавов в широких пределах [1–7]. Особое место в этом списке занимает графен, представляющий собой двумерную структуру, сформированную из гексагональной решетки атомов углерода, который

можно рассматривать как основу графитоподобных материалов. Прочность, сверхпроводимость и превосходная теплопроводность графена делают его одним из самых привлекательных материалов в качестве проводника для микросхем и аккумуляторов.

К настоящему времени опубликовано значительное количество работ по синтезу и механическим свойствам алюминий-графеновых композитов [8–14]. Наиболее распространенными способами получения графена являются микро-механическое расслоение графита или выращивание эпитаксиальным способом, химическим осаждением углеводородов на металлическую подложку. Наиболее часто, так же, как и в случае использования в качестве упрочняющей добавки углеродных нанотрубок, процессы синтеза композита сводятся к перемолу и последующему отжигу предварительно синтезированного графена или оксида графена с алюминиевым порошком.



**Рис. 1.** Спектр КР графена на поперечном шлифе алюминий-графенового образца, синтезированного при температуре 750°C.

Упрочняющее влияние графена на алюминиевый композит практически все исследователи связывают с образованием рентгенографически подтвержденной фазы – карбида алюминия. Однако даже малые добавки карбида алюминия разрушительно действуют на алюминий-графеновый композит в агрессивных средах и даже в условиях атмосферной коррозии, вызывая неоднородную питтинговую коррозию. Это исключает практическое использование полученных таким образом алюминий-графеновых композитов. Указанных выше недостатков удастся избежать при синтезе алюминий-графеновых композиционных материалов в расплавленной металлической матрице под слоем солевого расплава [15, 16].

Цель данной работы – изучение структуры литых алюмоматричных композитов с графеном, полученных по этой методике, и влияния микродобавок графена на свойства композитов.

## МЕТОДИКА

Принципиальная схема синтеза алюмоматричных композитов, допированных графеном, описана в [15]. Взаимодействие расплавленного алюминия с углеродсодержащими прекурсорами проводили в корундовом тигле, в который помещали смесь хлоридов щелочных металлов с навеской углеродсодержащей добавки. Основой солевого электролита являлись расплавленная эвтектическая смесь хлоридов цезия и натрия, либо расплавленная эквимольная смесь хлоридов натрия и калия, примеси других галогенидов (хлоридов или фторидов) аммония, алюминия, кальция не превышали 5 мас. %. В качестве углеродсодержащей добавки использовали порошок D-глюкозы. В настоящей работе технический алюминий марки АД0 чистотой 99.65 мас. %, загружали в тигель со смесью хлоридов щелочных металлов с глюкозой. Нагрев до 750°C осуществляли в вертикальной

печи в атмосфере воздуха над солевым расплавом. Продолжительность выдержки составляла от 1 до 5 ч. Для предотвращения попадания компонентов солевой смеси в алюминиевый композит синтез проводили без перемешивания, вследствие чего в композите были достигнуты невысокие значения содержания углерода, не более 0.13 мас. %. После высокотемпературной выдержки расплавленного алюминия под солевым расплавом, содержащем от 0.1 до 2 мас. % глюкозы, расплав выливали в корундовый тигель и охлаждали с заданной скоростью, не выше 1 град/мин. В результате эксперимента в расплавленной алюминиевой матрице проходит синтез атомов углерода, которые затем в процессе самоорганизации образуют сначала углеродные кластеры, а затем и равномерно распределенные пленки графена площадью до 1000 мкм<sup>2</sup>. Как правило, нанопластины графена образуются в плоскости, параллельной горизонтальной поверхности тигля.

Для анализа чистоты углеродной фазы в объеме алюминиевой матрицы применяли метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света [17]. Все спектры были получены при нормальных условиях с использованием микро-рамановского спектрометра Renishaw U-1000. Была проведена обработка и анализ полученных результатов с помощью встроенного программного обеспечения Wire-3.0, последующая обработка и анализ проводились с использованием специализированного программного пакета Fityk 0.9.8.

На рис. 1 представлен спектр комбинационного рассеяния графена на поверхности поперечного шлифа алюминий-графенового композита, синтезированного при 750°C. Характерные пики: G – на 1570 см<sup>-1</sup>, D – 1343 см<sup>-1</sup>, 2D – 2703 см<sup>-1</sup>, идентифицированные на полученном спектре, позволяют отнести изучаемую структуру к аллотропной модификации углерода, находящегося в sp<sup>2</sup>-гибридизованном состоянии. Линии рассе-

яния первого и второго порядка хорошо разрешаются и симметричны. На идентификацию графеноподобных материалов указывает наличие на спектре комбинационного рассеяния пика 2D, интенсивность которого тем выше, чем меньше слоев в образованной углеродной фазе. Представленный на рис. 1 спектр нельзя отнести к однослойному графену, т. к. вблизи 2D-пика имеются линии D + D'' и D + D', индуцированные процессом двойного фононного резонанса, свидетельствующие о формировании многослойного графена. Согласно [18], по соотношению интенсивностей линий 2D и G, равному 0.52, определено, что в алюмоматричном композите AlGn образовался трехслойный графен. Соотношение пиков D и G, равное 0.2, указывает, в свою очередь, на образование качественного, бездефектного графена в алюминиевой матрице.

Структуру композитов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) “Quanta-200” с приставкой для автоматического индексирования карт дифракции обратно-отраженных электронов (ДОЭ). На основании этих данных построены гистограммы распределения зерен-субзерен по размерам и углов разориентировки малоугловых ( $2^\circ$ – $15^\circ$ ) и большеугловых границ зерен. Образцы для анализа структуры изготавливали с использованием механического полирования на алмазной суспензии. Финишную полировку проводили на суспензии коллоидного диоксида кремния. Для исследования тонкой структуры использовали просвечивающий электронный микроскоп “Теснаі G<sup>2</sup>30 Twin” при ускоряющем напряжении 300 кВ. Фольги изготавливали методом струйной полировки на приборе “Тепурол-5” в растворе 20%-ной азотной кислоты и 80% метанола при температуре  $-25^\circ\text{C}$  и напряжении 15–20 В. Микротвердость *HV* измеряли на приборе “ПМТ-3” при нагрузке 0.2 Н (погрешность не превышала 10%). Динамические свойства композитов AlGn и алюминия измерены в двух диапазонах скоростей деформации  $\dot{\epsilon}$ : при динамическом сжатии образцов диаметром 8 и высотой 4 мм методом Гопкинсона–Кольского ( $\dot{\epsilon} = 1.8$ – $4.7 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ , скорость ударника 6.57–19.23 м/с) [19] и при нагружении дисков диаметром 1.0 мм ударом Al пластины толщиной 0.2 мм, разогнанной со скоростью  $630 \pm 30 \text{ м/с}$  с помощью взрывных устройств ( $\dot{\epsilon} = 1.6$ – $2.4 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ ) [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### *Структура и твердость*

Сравнительные результаты исследований макроструктуры поперечных сечений слитков алюминия АД0 и композита AlGn, содержащего 0.1 мас. % графена, представлены на рис. 2а, 2б. Согласно этим данным, допирование алюминия

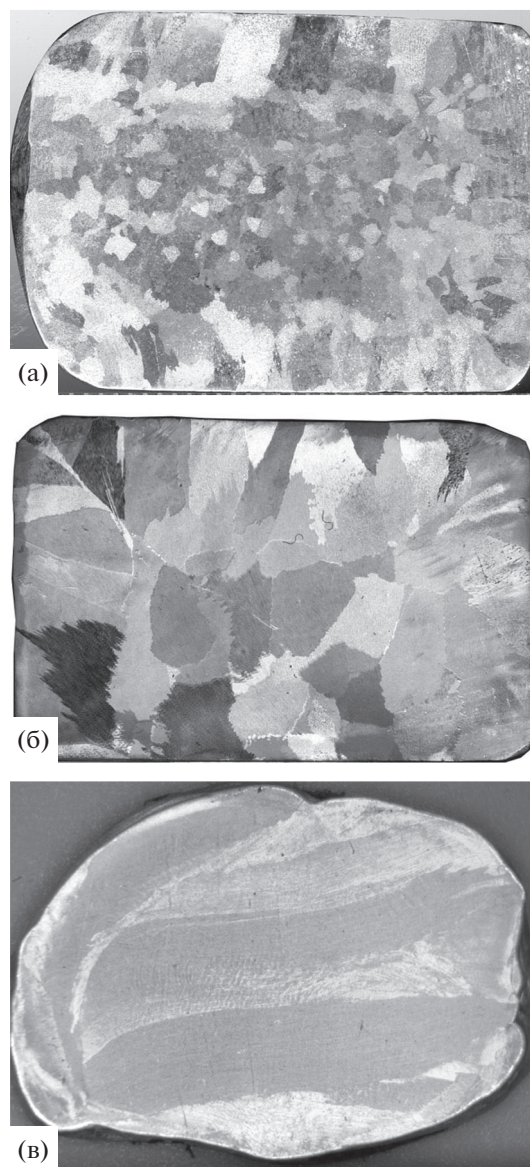


Рис. 2. Структура поперечных сечений слитков алюминия АД0 (а) и композита Al–0.1Gn до (б) и после динамического сжатия (в).

графеном меняет характер кристаллизации. В отличие от зональной структуры, присущей литому алюминию (рис. 2а), слиток композита имеет равномерную структуру, сформированную полиэдрическими зернами Al-твёрдого раствора (рис. 2б). 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 счет добавки графена. В связи с этим при кристаллизации композита температура расплава быстро выравнивается по сечению от-

ливки, и создаются одинаковые температурно-скоростные условия зарождения и роста твердой фазы, что способствует формированию равномерной макроструктуры.

Для косвенной аттестации механических характеристик слитков Al и композита измерена их твердость на разном масштабном уровне. Из сравнения значений твердости следует, что допирование графеном на 10% повышает твердость материала (от 15.6 до 17.4 НВ), при этом микротвердость матрицы  $HV$  меняется в пределах 180–210 МПа.

Структура композита Al0.1Gn после динамического сжатия показана на рис. 2в. В процессе деформации цилиндрические образцы, вырезанные из центральной части поперечного сечения слитка, теряют правильную геометрическую форму и имеют ярко выраженную полосовую структуру. Ширина макрополос фактически равна размеру зерна в литом состоянии. Вследствие неравномерности высокоскоростной деформации, в периферийной части образца наблюдается незначительное измельчение структуры и искажение формы волокон.

Для более полной оценки особенностей структурообразования при динамическом сжатии композита проведен ДОЭ-анализ. На ориентационных картах образца, испытанного при  $\dot{\epsilon} = 1.8 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ , отчетливо выявляются мезополосы сдвига, ширина которых составляет 300–500 мкм (рис. 3а). Зерна окрашены в разные цвета, а на схеме границ видно, что они разделены большеугловыми границами (рис. 3б). Внутри мезополос сдвига можно различить менее четкую полосчатость, сформированную малоугловыми границами с разориентацией от 5 до 15 градусов. На рис. 3г показан спектр углов разориентировки границ зерен-субзерен, образующих деформированную структуру. Видно, что наибольшая доля границ (70%) – это МУГ с разориентировкой от 2 до 5 градусов что свидетельствует о сильно напряженном состоянии материала и высокой концентрации дислокаций. Можно предположить, что в процессе динамического сжатия внутри мезополос образуется ячеистая микроструктура. Результаты количественного анализа показали, что 70% ячеек имеют размер не более 20 мкм. Наличие субструктуры отражается на среднем размере структурных составляющих, который, по представленному на рис. 3в спектру, составляет 100–120 мкм.

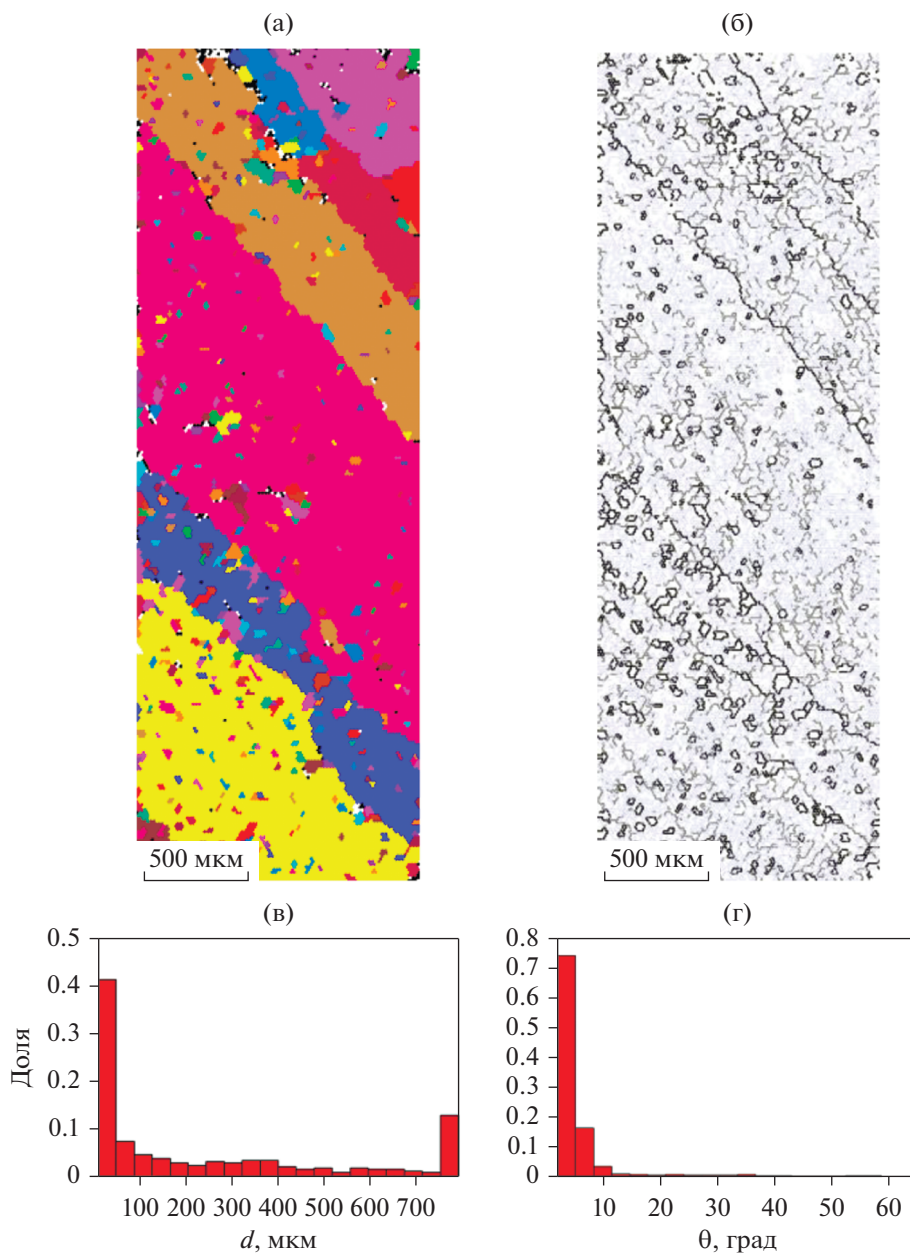
Увеличение нагрузки при динамическом сжатии ( $\dot{\epsilon} = 4.7 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ ) качественно не меняет картину структурообразования, основным элементом которой остаются мезополосы сдвига (рис. 4а). Основное отличие отмечено в спектре границ зерен-субзерен (рис. 4б, 4в). В частности, резко возрастает доля МУГ с разориентировкой от 5 до 15 градусов, достигая 40%, что может свидетель-

ствовать об интенсификации процесса полигонизации, выстраивании свободных дислокаций в дислокационные стенки и последующем формировании субзеренной структуры. Фрагмент мезополосы, в которой уже произошел такой структурный переход, показан на рис. 4а. Причиной такой эволюции деформированной структуры является дополнительный разогрев образца в процессе сжатия при увеличении скорости деформации. Твердость композита после деформации составила 22 НВ, что на 25% выше твердости композита в литом состоянии, а микротвердость матрицы возрастает до 250 МПа.

Высокая доля слабо разориентированных МУГ и относительно небольшая доля МУГ, которая приходится на разориентировки от 5 до 15 градусов, характерны для структуры алюминиевых сплавов, деформированных ударными волнами [19, 20]. Например, при динамическом сжатии (в том же диапазоне  $\dot{\epsilon} = 4 \times 10^3 \text{ с}^{-1}$ ) в Al сплаве со слабым твердорастворным упрочнением (А3003) формируется аналогичная ячеистая субструктура с высокой плотностью дислокаций, которые выстраиваясь в стенки, образуют МУГ с увеличивающейся по мере развития деформации разориентировкой. Образование деформированной структуры с субмикронным размером зерен-субзерен сопровождалось ростом твердости. Таким образом, формирование субмикрокристаллического (СМК) AlGn композита при высокоскоростной деформации подчиняется тем же законам, что и гомогенные сплавы. Прирост характеристик твердости и дополнительное упрочнение композита происходит за счет зернограницной и дислокационной составляющих.

Легирование многослойным графеном приводит к неоднородной электро-химической полировке алюминия в процессе приготовления фольги, что визуализируется на электронно-

микроскопических снимках в виде участков фольги разной толщины. При таком электро-химическом воздействии происходит точечное разрушение материала, которое проявляется в виде контраста типа “креста” (рис. 5а, 5б). Скорей всего, это является результатом наложения двух и более нанопластинок в двух взаимно перпендикулярных направлениях или близким к ним (рис. 5в). Электронно-микроскопические исследования композита Al0.1 Gn показали, что нанопластины графена расположены случайным образом в зернах алюминиевой матрицы. Контраст от пленок хорошо наблюдается по краям фольги в виде наложенных друг на друга “чешуек”, когда нанопластины находятся параллельно плоскости наблюдения (рис. 5г), или в виде протяженных полос толщиной от 5 до 7 нм, в случае если они ориентированы вдоль пучка падающих электронов (рис. 5д).



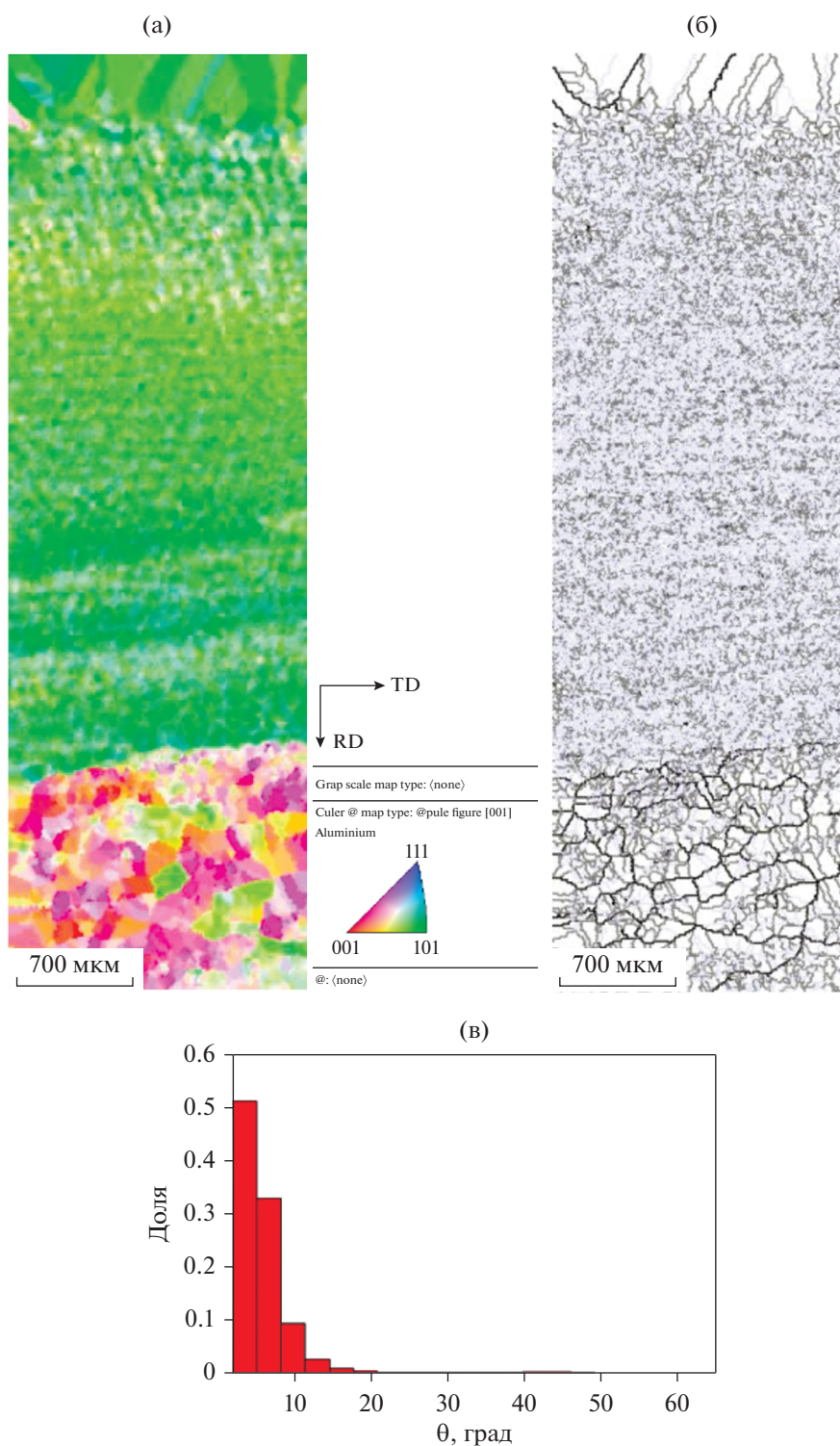
**Рис. 3.** Карты ДОЭ-микроструктуры композита, испытанного при динамическом сжатии ( $\dot{\epsilon} = 1.8 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ): зерновая карта (а), схема границ зерен (б), черным цветом обозначены БУГ, серым – все МУГ, спектры изменения размеров зерен-субзерен (в) и углов разориентировки границ зерен (г).

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. С другой стороны, после деформации в отдельных участках образца обнаруживаются изогнутые нанопластины графена (рис. 6а, 6б).

На светлопольных снимках отдельных участков фольги можно различить более темные области размерами от десятков до сотен нанометров

(рис. 6в). Анализ темнопольных изображений позволяет сделать предположение о принадлежности данных элементов неправильной или ограненной формы к нанопластинкам графена (рис. 6г). Их появление может быть связано с фрагментацией некоторого количества первичных нанопластинок при деформации.

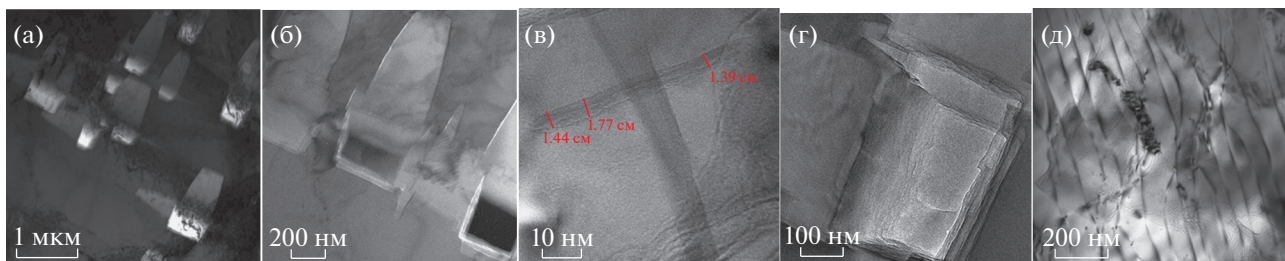
Дополнительным подтверждением фазовой принадлежности данных структурных элементов служит анализ прямого разрешения их кристаллической решетки, который показывает, что небольшие “чешуйки” неправильной или



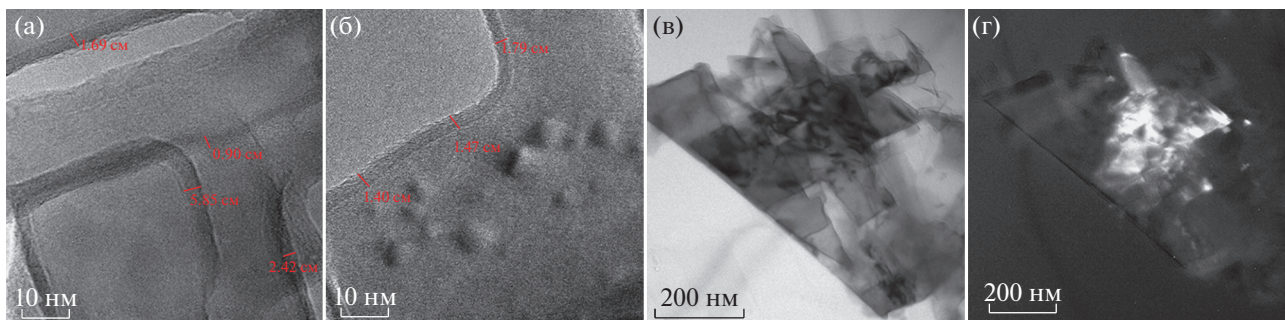
**Рис. 4.** Карты ДОЭ-микроструктуры композита, испытанного при динамическом сжатии ( $\dot{\epsilon} = 4.7 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ ): ориентационная карта (а), схема границ зерен (б), черным цветом обозначены БУГ, серым – МУГ, и спектр изменения углов разориентировки границ зерен (в).

округлой формы имеют межплоскостные расстояния, сравнимые с табличными данными для графита. Так, на рис. 7 в качестве примера приводится изображение кристаллической решетки

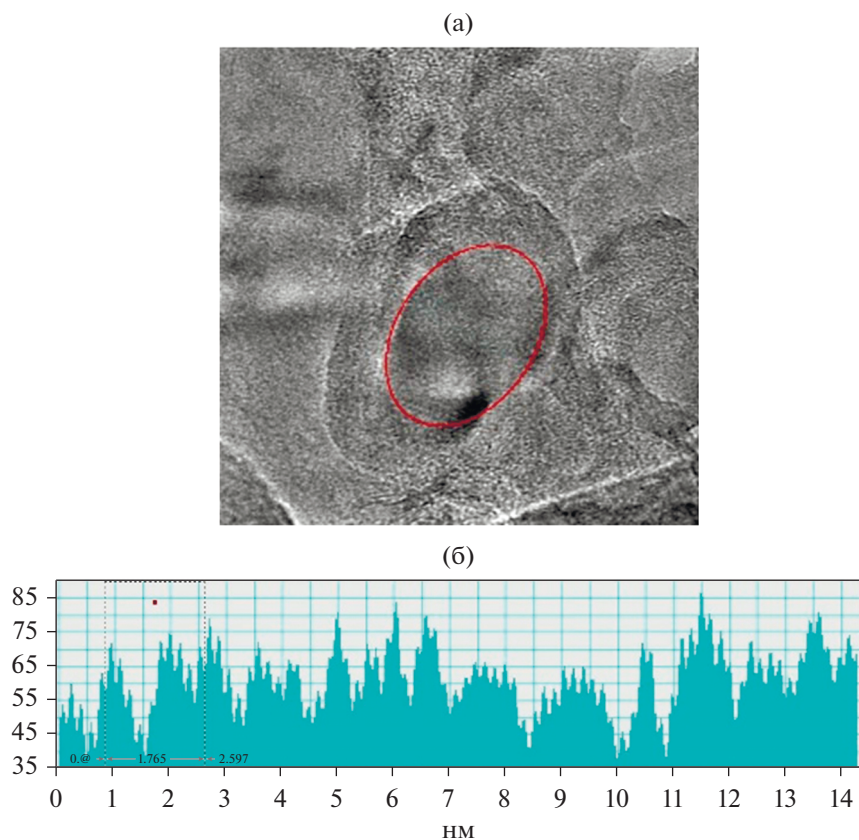
нанопластинок с  $d = 0.1785 \text{ нм}$ , что находится в близком соответствии с расстоянием между плоскостями типа  $\{102\}$  графита, для которых  $d = 0.1798 \text{ нм}$  (рис. 7б).



**Рис. 5.** Микроструктура композита Al<sub>0.1</sub>Gn после деформации по методу Гопкинсона: а – темнопольное изображение в рефлексах (100)<sub>графита/графена</sub> и (101)<sub>графита/графена</sub>; б–д – светлопольные изображения.



**Рис. 6.** Изображения фрагментов нанопластинок графена в композите Al<sub>0.1</sub>Gn после деформации по методу Гопкинсона: а–в – светлопольные изображения; г – темнопольное изображение в рефлексах (100)<sub>графита/графена</sub> и (101)<sub>графита/графена</sub>.



**Рис. 7.** Прямое разрешение кристаллической решетки фрагмента нанопластишки графена: а – обратное Фурье преобразование изображения ( $d = 0.1785$  нм); б – распределение интенсивности электронного пучка ( $10d = 1.785$  нм).

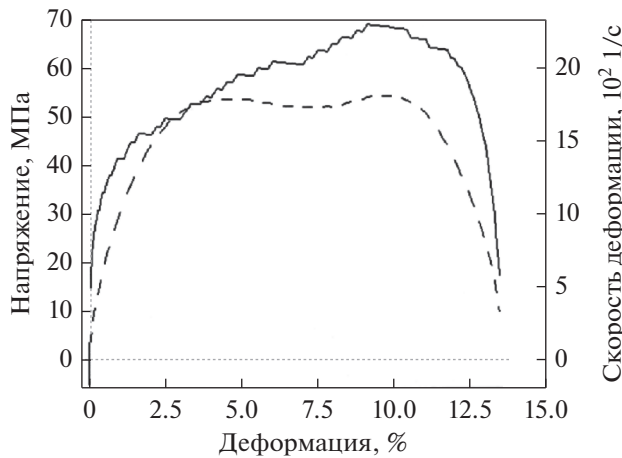


Рис. 8. Диаграмма динамического сжатия композита Al0.1Gn. Сплошная линия – “напряжение–деформация”, пунктирная – “скорость деформации–деформация”.

Наблюдаемые микродифракционные картины, полученные при ПЭМ-исследовании структуры деформированного композита, позволяют идентифицировать пленки 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 многослойного графена [21].

#### Механические свойства

Динамические свойства в квазистатическом диапазоне скоростей деформации определяли на образцах состава Al0.1Gn. Для примера на рис. 8 показана диаграмма динамического сжатия образца со скоростью  $\dot{\epsilon} = 1.8 \times 10^3 \text{ c}^{-1}$ . На диаграмме сплошной линией обозначена зависимость “напряжение–деформация”, а штриховой – “скорость деформации–деформация”. Относитель-

Таблица 1. Механические свойства композита Al0.1 Gn в квазистатическом интервале скоростей деформации

Скорость ударника, м/с	$\dot{\epsilon}$ , 1/с	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа
6.57	$1.8 \times 10^3$	31	69
9.61	$2.5 \times 10^3$	37	90
15.62	$3.7 \times 10^3$	35	116
19.23	$4.7 \times 10^3$	30	119
$\bar{X}$		33	99
$S_{xi}$		3.3	23.6
$V_{xi}$ , %		10	24

ное сжатие образца равняется 28.5%. Видно, что зависимости не являются монотонными, что типично для динамических диаграмм. Также характерен высокий предел текучести и небольшое деформационное упрочнение на стадии пластического течения. При испытаниях образцы не доводились до разрушения, поэтому за условный предел прочности принимали максимальное напряжение на диаграмме “напряжение – деформация”. Условный предел текучести рассчитывали также, как на статических диаграммах. Результаты динамических испытаний приведены в табл. 1, где  $\bar{X}$  – среднее значение,  $S_{xi}$  – средне квадратичное отклонение отдельных значений,  $V_{xi}$  – коэффициент вариации отдельных значений. Видно, что с ростом скорости деформации прочностные свойства композита возрастают аналогично свойствам разных по составу алюминиевых сплавов, деформированных в квазистатическом диапазоне скоростей деформации [19]. Если не учитывать скоростную зависимость предела прочности, то средние значения механических характеристик равны:

$$\sigma_{0.2} = 33 \text{ МПа, а } \sigma_B = 99 \text{ МПа.}$$

Для сравнения, в том же скоростном интервале были нагружены алюминиевые образцы. После обработки диаграмм установлено, что  $\sigma_{0.2} = 49 \text{ МПа}$ , а  $\sigma_B = 109 \text{ МПа}$ . Таким образом, при близких значениях условного предела прочности пониженный на 30% условный предел текучести композита свидетельствует о его большей пластичности в этом диапазоне нагрузок.

Волновые профили скорости свободной поверхности образцов с разным содержанием графена – 0.08 и 0.13%, по которым оценивали упруго-пластические и прочностные характеристики в динамическом диапазоне скоростей деформации, показаны на рис. 9а, 9б. Регистрация волновых профилей осуществлялась с помощью лазерного измерителя скорости VISAR с высоким пространственно-временным разрешением [22]. Для обоих образцов регистрируются типичные волновые профили, характерные для экспериментов с откольным разрушением, на которых виден выход на поверхность упругого предвестника, пластической ударной волны и части следующей за ней волны разрежения. Последующие колебания скорости поверхности связаны с реверберацией откольного импульса, возникающего в момент откольного разрушения, в откольной пластине. Скорость деформирования вещества перед откольным разрушением составляла  $\sim 2 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ . Расчеты динамического предела упругости  $\sigma_{HEL}$ , динамического предела текучести  $Y$  и критического напряжения, приводящего к откольному разрушению образцов – откольной прочности  $\sigma_{sp}$ , выполнены по известным формулам [4] и приведе-



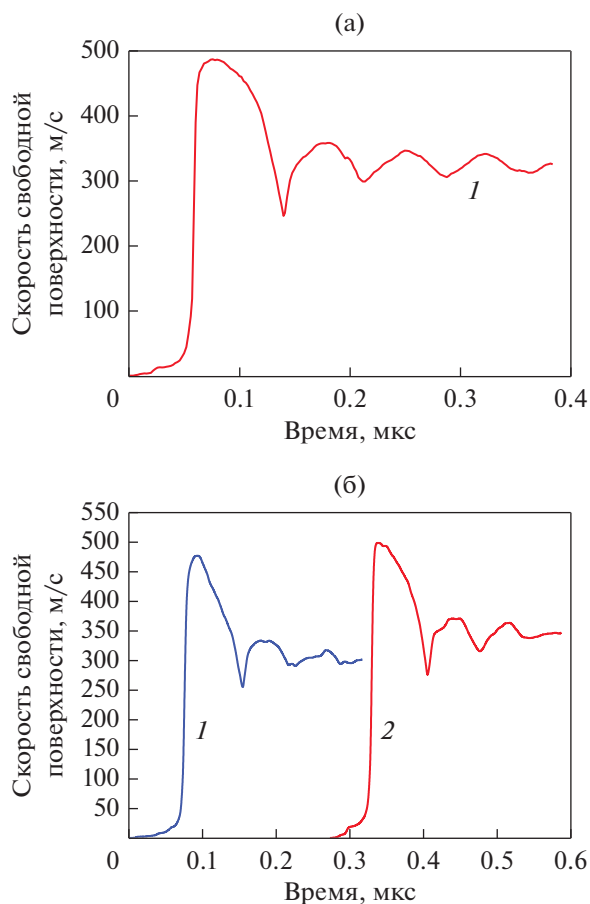


Рис. 9. Волновые профили свободной поверхности композитов с разным содержанием графена: а – 0.08; б – 0.13% (приведены профили двух образцов).

ны в табл. 2. Из данных ударно-волнового эксперимента следует, что увеличение количества графена в композите с 0.08 до 0.13% приводит к повышению его упруго-пластических характеристик:  $\sigma_{HEL}$  на 34%,  $Y$  на 33%, при этом, наблюдается незначительное снижение  $\sigma_{sp}$  на 5%.

Можно предположить, что обнаруженный рост динамического предела упругости связан с увеличением в структуре композита количества пленок графена, на поверхности раздела которых с зернами матрицы образуются барьеры для движения дислокаций под действием приложенных напряжений. Наличие таких барьеров, в свою очередь, сокращает количество подвижных дислокаций и приводит

Таблица 2. Механические свойства композита AlGn в динамическом интервале скоростей деформации

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

к повышению динамических пределов упругости и текучести. Данные результаты качественно согласуются с экспериментом по ударно-волновому сжатию смесевых образцов алюминия и 5% фуллерена, где наглядно показано, что добавка углеродсодержащей компоненты вызывает значительный рост упругопластических характеристик [4].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена структура алюмоматричного композита с графеном, синтезированного в расплаве технического алюминия под слоем солевого расплава. Показано, что микродобавка графена влияет на условия кристаллизации алюминиевого расплава, выравнивая температурный градиент в жидкой фазе, что способствует формированию однородной структуры по сечению слитка. Установлено, что микролегирование графеном в количестве до 0.13% не оказывает инокулирующего действия, т.е. не изменяет количества центров кристаллизации и не приводит к измельчению размера зерна в литом состоянии, однако незначительно, на 10% повышает твердость композита. Методами СЭМ изучена трансформация литой структуры композита Al0.1Gn после динамического сжатия. Методом ДОЭ построены ориентационные карты структуры, определены средние размеры зерен-субзерен и количественное соотношение БУГ и МУГ в структуре композита. Методами высокоразрешающей ПЭМ показано изменение формы микропластинок графена при высокоскоростной деформации. Определено, что образование СМК-композита сопровождается ростом твердости до 22 НВ что на 25% выше твердости композита в литом состоянии. Проведены сравнительные измерения динамических свойств композитов AlGn и алюминия в двух диапазонах скоростей деформации  $10^3$  и  $10^5$  с<sup>-1</sup>. Установлено, что в квазистатическом интервале скоростей деформации микролегирование графеном при сохранении высокого предела прочности 100 МПа повышает пластичность материала. Из данных ударно-волнового эксперимента следует, что увеличение количества графена с 0.08 до 0.13% приводит к повышению упруго-пластических характеристик композита:  $\sigma_{HEL}$  на 34%,  $Y$  на 33%, при этом, наблюдается незначительное снижение  $\sigma_{sp}$  на 5%.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (тема “Структура” № АААА-А18-118020190116-6 и № АААА-А19-119071190040-5). Электронно-микроскопические исследования проведены в ЦКП “Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов” ИФМ УрО РАН. Эксперименты по ударно-волновому сжатию проведены на оборудовании Московского регионального взрывного ЦКП РАН. Спектры комбинационного рассея-

ния графена получены в ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

Авторы выражают благодарность Т.И. Яблонских и В.В. Астафьеву за проведение металлографических исследований, Куликову А.В. за помощь в проведении взрывных экспериментов и Завьялову З.И. за испытание образцов методом Гопкинсона–Кольского.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Заболоцкий А.А., Салибеков С.Е.* Создание Al–C композитных материалов // *Металловедение и термич. обр. металлов.* 1978. № 10. С. 49–52.
2. *Квашнина Ю.А., Квашнин Д.Г., Квашнин А.Г., Сорокин П.Б.* Новые аллотропные формы углерода на основе фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>20</sub> с особыми механическими характеристиками // *Письма в ЖЭТФ.* 2017. Т. 105. № 7. С. 411–418.
3. *Naplocha K., Granat K.* Dry sliding wear of Al/Saffil/C hybrid metal matrix composites // *Wear.* 2008. V. 265. P. 1734–1740.
4. *Безручко Г.С., Разоренов С.В., Попов М.Ю.* Влияние добавки фуллерена C<sub>60</sub> на прочностные свойства нанокристаллической меди и алюминия при ударно-волновом нагружении // *Журн. технич. физики.* 2014. Т. 84. Вып. 3. С. 69–74.
5. *Kvashnin A.G., Chernozatonsrii L.A., Yakobson B.I., Sorokin P.B.* Phase diagram of quasi-two-dimensional carbon // *Nano Letters.* 2014. V. 14. № 2. P. 18741–17745.
6. *Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н.* Графен: методы получения и теплофизические свойства // *УФН.* 2011. Т. 181. № 3. С. 233–268.
7. *Чернозатонский Л.А., Сорокин П.Б., Артюх А.А.* Новые наноструктуры на основе графена: физико-химические свойства и приложения. // *Усп. хим.* 2014. Т. 83. № 3. С. 251–279.
8. *Wang J., Li Zh., Fan G., Pan H., Chen Zh., Zhang Di.* Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites. // *Scripta Mater.* 2012. V. 66. P. 594–597.
9. *Bastwros M., Kim G.-Y., Zhu C., Zhang K., Wang Sh., Tang X., Wang X.* Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering // *Composites. Part B.* 2014. V. 60. P. 111–118.
10. *Rashad M., Pan F., Tang A., Asif M.* Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method // *Progress in Natural Science: Materials International.* 2014. V. 24. P. 101–108.
11. *Fattahi M., Gholami A.R., Eynalvandpour A., Ahmadi E., Fattahi Y., Akhavan S.* Improved microstructure and mechanical properties in gas tungsten arc welded aluminum joints by using graphene nanosheets/aluminum composite filler wires // *Micron.* 2014. V. 64. P. 20–27.
12. *Pérez-Bustamante R., Bolaños-Morales D., Bonilla-Martínez J., Estrada-Guel I., Martínez-Sánchez R.* Microstructural and hardness behavior of graphene-nanoplatelets/aluminum composites synthesized by mechanical alloying // *J. Alloys Compounds.* 2014. V. 615. P. 578–582.
13. *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.* Microstructure and tensile properties of bulk nanostructured aluminum/graphene composites prepared via cryomilling // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 626. P. 400–405.
14. *Bartolucci S.F., Paras J., Rafiee M.A., Rafiee J., Lee S., Kapoor D., Koratkar N.* Graphene–aluminum nanocomposites // *Mater. Sci. Eng. A.* 2011. V. 528. P. 7933–7937.
15. *Елишина Л.А., Мурадымов Р.В.* “Способ синтеза металл-графеновых нанокомпозитов” Патент РФ № 2623410. Оpubл. 25.01.2017.
16. *Yolshina L.A., Muradymov R.V., Korsun I.V., Yakovlev G.A., Smirnov S.V.* Novel aluminum–graphene and aluminum–graphite metallic composite materials: synthesis and properties // *J. Alloys and Compounds.* 2016. V. 663. P. 449–459.
17. *Vanin M., Mortensen J.J., Kelkkanen A.K., Garcia-Lastra J.M., Thygesen K.S., Jacobsen K.W.* Graphene on metals: A van der Waals density functional study // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 81. P. 081408.
18. *Sharma R., Chadha N., Saini P.* Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy // *Indian J. Pure Appl. Phys.* 2017. V. 55. P. 625–629.
19. *Петрова А.Н., Бродова И.Г., Плехов О.А., Наймарк О.Б.* Механические свойства и особенности диссипации энергии в ультрамелкозернистых Al сплавах AMц и В 95 при динамическом сжатии // *Журн. технич. физики.* 2009. Т. 35. № 2. С. 82–89.
20. *Петрова А.Н., Бродова И.Г., Разоренов С.В., Шорохов Е.В., Акоюн Т.К.* Механические свойства Al–Zn–Mg–Fe–Ni сплава эвтектического типа при разных скоростях деформации // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 12. С. 1322–1328.
21. *Саенко Н.С., Зиатдинов А.М.* Оценка размеров наночастиц графена из спектров рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон без использования формулы Шеррера // *Сборник тезисов докладов Восьмой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”.* М.: г. Троицк. 2012. С. 422–427.
22. *Barker L.M., Hollenbach R.E.* Laser interferometer for measuring high velocities of any reflecting surface // *J. Appl. Phys.* 1972. V. 43. P. 4669–4675.