

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ

УДК 669.784:539.422.5

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ С ГРАФЕНОМ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© 2022 г. А. Г. Шейнерман*

Институт проблем машиноведения РАН, Большой пр. В.О., 61, Санкт-Петербург, 199178 Россия

**e-mail: asheinerman@gmail.com*

Поступила в редакцию 15.04.2021 г.

После доработки 31.08.2021 г.

Принята к публикации 10.09.2021 г.

Дан обзор результатов недавних экспериментов, а также компьютерного и теоретического моделирования механических свойств металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками. Рассмотрены механизмы упрочнения композитов, а также результаты моделирования их пластической деформации и прочностных свойств. Исследовано влияние размеров включений и характеристик границ раздела на прочность и пластичность таких композитов. Обсуждаются различные процессы пластической деформации и разрушения металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками, а также влияние этих процессов на механические свойства таких композитов. Рассмотрено влияние неоднородного распределения зерен металлической матрицы по размерам на прочность и пластичность металломатричных композитов с графеном и углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: композиты, графен, прочность, пластичность

DOI: 10.31857/S0015323022010120

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение.....	63	6.1. Слоистые композитные микростолбики с параллельными слоями графена.....	80
2. Прочность и пластичность композитов: экспериментальные данные.....	64	6.2. Металломатричные композиты с параллельными пластинками графена и углеродными нанотрубками.....	82
3. Результаты компьютерного моделирования.....	66	6.3. Композиты с бимодальным и тримодальным распределением зерен по размеру.....	83
3.1. Металломатричные композиты с графеном.....	66	6.3.1. Бимодальные металломатричные композиты с графеном.....	83
3.2. Композиты с однослойными углеродными нанотрубками.....	68	6.3.2. Бимодальные и тримодальные металломатричные композиты с углеродными нанотрубками.....	85
4. Механизмы увеличения предела текучести.....	70	7. Заключение.....	87
4.1. Перенос нагрузки на графеновые пластинки и углеродные нанотрубки.....	71	Список литературы.....	87
4.2. Образование дислокаций несоответствия.....	73		
4.3. Образование петель Орована.....	76		
4.4. Ограничение роста дислокационных петель зернограницными пластинками графена или зернограницными нанотрубками.....	76		
4.5. Уменьшение предела текучести при высоком содержании графена или углеродных нанотрубок.....	77		
5. Механизмы деформационного упрочнения.....	77		
6. Процессы пластической деформации композитов: эксперименты и теоретическое моделирование.....	80		

1. ВВЕДЕНИЕ

Композиты с металлической матрицей, армированные графеном (Gr) и углеродными нанотрубками (УНТ, CNT), привлекают большое внимание как материалы нового поколения для широкого спектра инженерных приложений [1–24]. В частности, высокие значения модулей упругости, высокая прочность на разрыв, хорошая износостойкость, низкая плотность, а также высокая электро- и теплопроводность делают графен и УНТ отличными армирующими материалами для композитов с металлической матрицей. Недав-

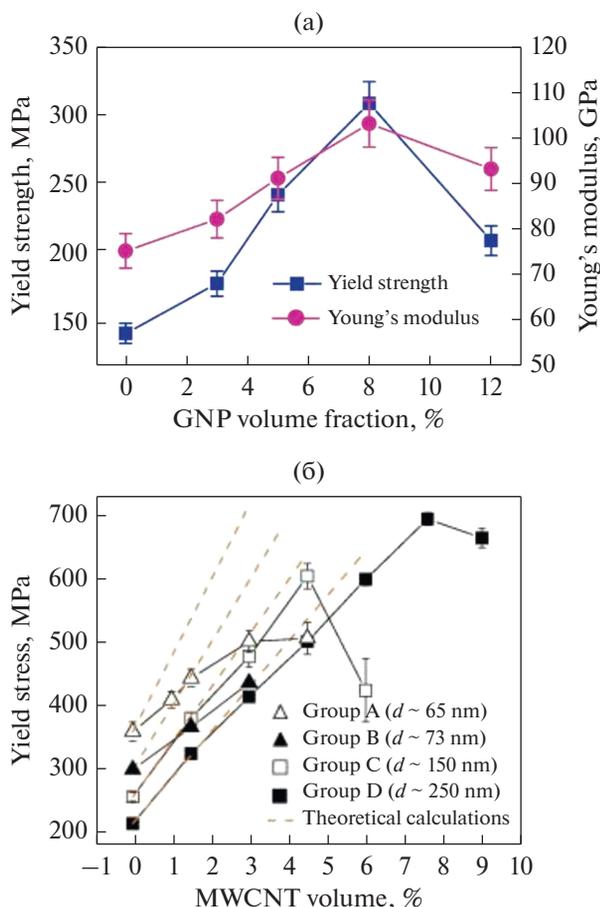


Рис. 1. (а) Зависимости предела текучести и модуля Юнга композита Cu/Gr от объемной доли графена [29]. (б) Зависимости предела текучести композита Al/CNT от объемной доли многослойных УНТ (MWCNT) [30].

ние исследования показали, что включения графена или УНТ в металлах и металлических сплавах могут значительно увеличить предел текучести и предел прочности без ухудшения проводящих свойств металлической матрицы [2, 4, 5, 7, 10, 17]. Все это делает графен и УНТ очень перспективными для создания как новых легких и высокопрочных конструкционных композиционных материалов для авиации и автомобилестроения, так и прочных функциональных композиционных материалов для микроэлектронных устройств, электрических контактов и проводов [4, 13, 22, 25].

В настоящем обзоре будут рассмотрены результаты экспериментов, компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) и теоретического моделирования механических свойств металломатричных композитов с графеном и УНТ. Мы обобщим экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования прочности таких композитов, их предела текучести, деформационного упрочнения, пластичности, раз-

рушения и ударопрочности. Основное внимание в обзоре будет уделено механизмам повышения предела текучести и деформационного упрочнения композитов, а также результатам моделирования их пластической деформации и взаимосвязей их структуры с прочностными характеристиками.

2. ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Многочисленные эксперименты с различными композитными системами “металл/графен” и “металл/УНТ” на основе матриц из алюминия, меди, никеля, магния и титана показали, что добавление графеновых пластинок или УНТ как к объемным, так и к эпитаксиальным металлическим материалам может (хотя и не всегда) увеличить модуль Юнга, предел текучести, твердость, а также предел прочности на растяжение и сжатие таких материалов; см., напр., обзоры [1–12, 15–23, 26–28]. Однако механические свойства композитов существенно зависят от объемной доли графена или УНТ, методики и условий их синтеза, а также от геометрии и ориентации пластинок графена или УНТ (см., напр., [4, 11, 15]). Общая тенденция состоит в том, что графен или УНТ, как правило, могут улучшить механические свойства металлических материалов только при не слишком высокой объемной доле этих наполнителей, в то время как при превышении объемной доли графена или УНТ критического значения прочность и твердость композитов начинает снижаться.

В качестве примера такой тенденции на рис. 1 приведены зависимости [29, 30] модуля Юнга композита Cu/Gr и предела текучести композитов Cu/Gr и Al/CNT от объемной доли графена или УНТ. Как видно на рис. 1, модуль Юнга композита Cu/Gr и его предел текучести начинают уменьшаться при превышении объемной доли графена критического значения, равного 8%, а предел текучести композитов Al/CNT начинает уменьшаться при превышении объемной доли многослойных УНТ критического значения, лежащего в диапазоне от 4 до 8%. Уменьшение модуля Юнга композитов Cu/Gr при высокой концентрации графена свидетельствует об образовании пор, которое в свою очередь приводит к снижению прочности таких композитов. При этом образование пор в металломатричных композитах с графеном происходит из-за неоднородности распределения графена и его агломерации при высоких концентрациях графена [29]. Аналогичным образом уменьшение предела текучести композитов Al/CNT при высоких значениях объемной доли нанотрубок, по-видимому, связано с их агломерацией, приводящей к ухудшению ме-

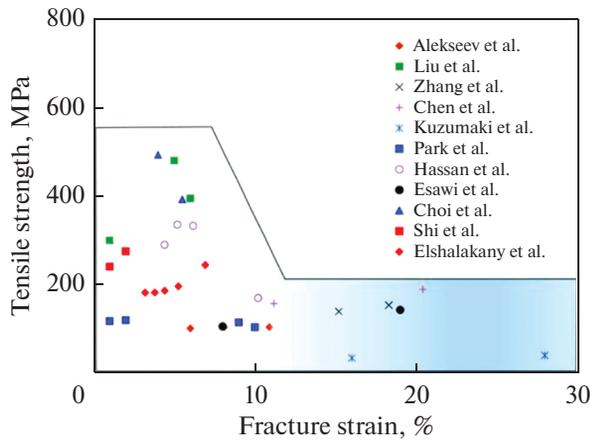


Рис. 2. Соотношения между пределом прочности и деформацией до разрушения композитов Al/CNT [15].

ханических свойств металломатричных композитов с УНТ [16].

В отличие от прочности, которая во многих случаях увеличивается за счет добавления графена или УНТ, пластинки графена и УНТ часто снижают пластичность металлических материалов (например, [4, 5, 10, 15]). Таким образом, упрочнение металломатричных композитов с графеном или УНТ часто сопровождается снижением пластичности. Пример этого для случая композитов Al/CNT приведен на рис. 2, где показаны соотношения между пределом прочности таких композитов и их деформацией до разрушения.

На рис. 2 видно, что если композиты Al/CNT характеризуются высокой прочностью, то они имеют низкую пластичность. Однако есть случаи, когда сообщалось об одновременном улучшении прочности и пластичности композитов “металл/графен” [31–35]. Соотношения между эффективностью упрочнения $\Delta\sigma$ и изменением нормированной деформации до разрушения $\Delta\varepsilon$ при растяжении композитов Al/Gr и Cu/Gr, полученных с помощью различных технологий изготовления, представлены на рис. 3. Здесь величины $\Delta\sigma$ и $\Delta\varepsilon$ определяются как $\Delta\sigma = (\sigma_c - \sigma_m)/(\sigma_m V_f)$ и $\Delta\varepsilon = (\varepsilon_c - \varepsilon_m)/(\varepsilon_m V_f)$, где σ_c и σ_m – предел прочности на растяжение для композита “металл/графен” и неармированного металла соответственно, ε_c и ε_m – деформация до разрушения композита “металл/графен” и неармированного металла соответственно, а V_f – объемная доля графена. Незакрашенная область на рис. 3 представляет собой “идеальную зону”, в которой, согласно [10], достигается баланс высокой прочности и высокой пластичности, а выделенная область – зона, в которой такой баланс не достигается.

Рисунок 3 демонстрирует как общую тенденцию увеличения прочности за счет уменьшения пластичности, так и отдельные случаи, когда прочность и пластичность могут увеличиваться одновременно. Возможность одновременного повышения прочности и пластичности металломатричных композитов с графеном может быть объяснена

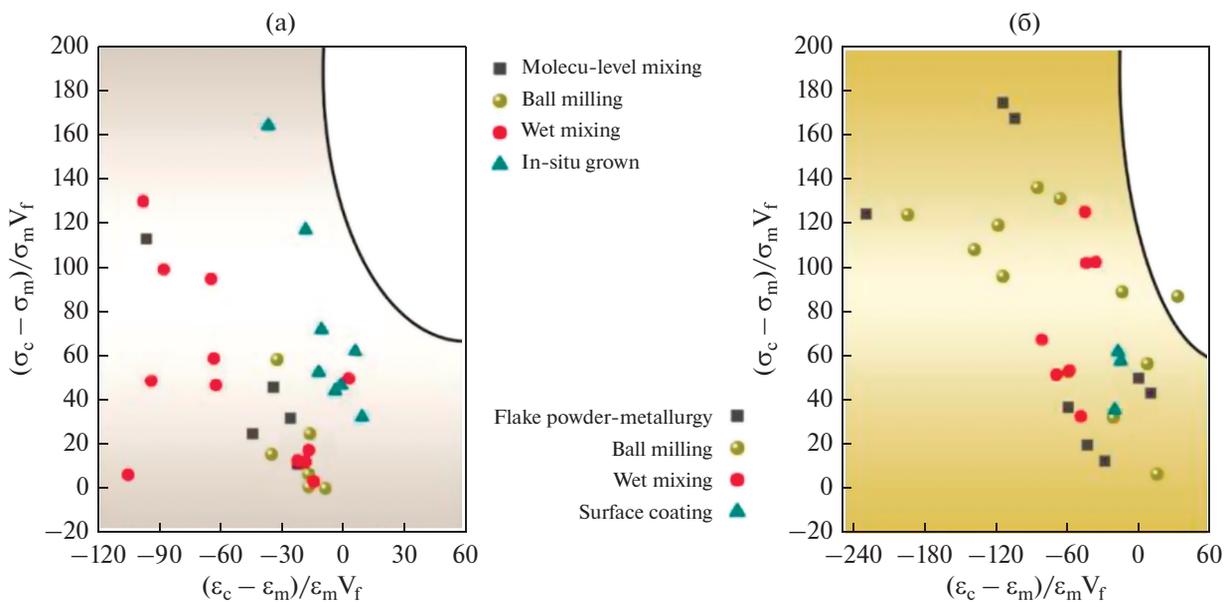


Рис. 3. Зависимости эффективности упрочнения от относительного увеличения деформации до разрушения композитов Cu/Gr (а) и Al/Gr (б), изготовленных различными методами [10]: смешивание на молекулярном уровне (molecular level mixing), помол в шаровой мельнице (ball milling), влажное перемешивание (wet mixing), рост графена на металлических частицах (in situ growth), методы порошковой металлургии (flake powder metallurgy), использование графена в качестве покрытия (surface coating).

большой площадью поверхности пластинок графена, которые способствуют накоплению дислокаций на своих границах. В свою очередь, дислокации, накапливающиеся на границах графеновых пластин в процессе пластической деформации, вызывают деформационное упрочнение и тем самым могут увеличивать не только прочность, но и пластичность композитов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

3.1. Металломатричные композиты с графеном

Механические свойства металломатричных композитов с графеном, а также механизмы пластической деформации и разрушения в таких композитах также широко изучались с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики. В частности, МД-моделирование композитов Cu/Gr подтвердило увеличение модуля Юнга (напр., [36]), прочности на растяжение и сжатие (напр., [36–39]) и деформации до разрушения [36, 38, 39] при введении в медную матрицу графеновых нанолент или графеновых пластинок. МД-моделирование [40] также продемонстрировало возможность повышения прочности металломатричных композитов с графеном с помощью модификации поверхности матрицы. Авторы работы [40] исследовали три типа буферных слоев между Al и графеном (Al_2O_3 без ковалентных связей, образованных между Al_2O_3 и графеном, Al_2O_3 с ковалентными связями между Al_2O_3 и графеном, а также Al_4C_3) и показали, что формирование слоя Al_2O_3 без ковалентных связей значительно увеличивает предел прочности композита (по сравнению с аналогичным композитом Al/Gr без буферных слоев). Напротив, формирование слоев Al_2O_3 с ковалентными связями между Al_2O_3 и графеном или формирование буферных слоев Al_4C_3 не увеличивает (и даже немного снижает) предел прочности композита. Увеличение предела прочности за счет слоя Al_2O_3 без ковалентных связей объясняется снижением энергии границы раздела между графеном и матрицей и, как следствие, их лучшей адгезией. В то же время МД-моделирование [40] демонстрирует, что формирование двух других типов буферных слоев (Al_2O_3 с ковалентными связями или Al_4C_3) также снижает энергию границы раздела графена и матрицы, но при этом не увеличивает предел прочности. Кроме того, повышение прочности за счет слоев Al_2O_3 также противоречит традиционным представлениям о том, что эта хрупкая фаза может способствовать разрушению и, следовательно, снизить прочность композитов. Результаты моделирования [40] также противоречат экспериментальным результатам [41]. Эти результаты показывают, что

удаление пассивирующего слоя Al_2O_3 в композитах Al–4Cu/Gr путем добавления Mg значительно увеличивает прочность химических связей на границе раздела матрицы и графена и тем самым повышает прочность таких композитов. Однако низкая прочность связи между Al_2O_3 и графеном в работе [41] может быть связана с относительно низкой температурой горячего прессования, недостаточной для образования хорошей связи между Al_2O_3 и графеном. Низкая прочность связи между Al_2O_3 и графеном в деформируемых композитах Al–4Cu/Gr (содержащих пассивирующие слои Al_2O_3) приводит к хрупкому разрушению таких композитов в результате роста трещин по границам слоев (в отличие от вязкого разрушения композитов Al–4Cu–1Mg/Gr, не содержащих слоев Al_2O_3). Аналогичный вязко-хрупкий переход, связанный с добавлением графена, также наблюдался в других экспериментах с композитами Al/Gr [42].

При МД-моделировании слоистых металломатричных композитов с графеном большое внимание уделялось зависимости прочности композита от толщины металлических слоев (ламель). Например, в работе [38] было обнаружено наличие оптимальной толщины слоев в слоистых композитах Cu/Gr, соответствующей наилучшему сочетанию прочности и пластичности. В работе [43] было выявлено, что предел текучести слоистых композитов Cu/Gr подчиняется зависимости Холла–Петча (т.е. увеличивается при уменьшении толщины металлических слоев) и уменьшается с уменьшением длины графеновых пластинок. Последнее можно объяснить [44] увеличением суммарного количества краев пластинок графена – мест легкого испускания дислокаций – при уменьшении длины таких пластинок и постоянной объемной доле графена. Другие модели (напр., [45, 46]) также продемонстрировали увеличение предела текучести слоистых композитов Al/Gr и Al/Ni@Gr (где Ni@Gr – графен, покрытый частицами никеля) с уменьшением толщины слоев, хотя обратный эффект (уменьшение предела текучести с уменьшением толщины слоев) наблюдается для слоистого композита Al/Ni@Gr при толщине слоев меньше 8 нм [46]. Помимо толщины слоев предел текучести слоистых композитов “металл/графен”, в которых пластинки графена расположены на границах кручения металлических слоев, зависит от угла разориентации границ [47]. Например, предел текучести слоистых композитов Al/Gr обычно снижается из-за наличия границ кручения, поскольку последние могут быть источниками дислокаций [47].

Хотя прохождение дислокаций через слои графена обычно не наблюдается при МД-моделировании слоистых композитов “металл/графен”, МД-моделирование композитов Fe/Gr проде-

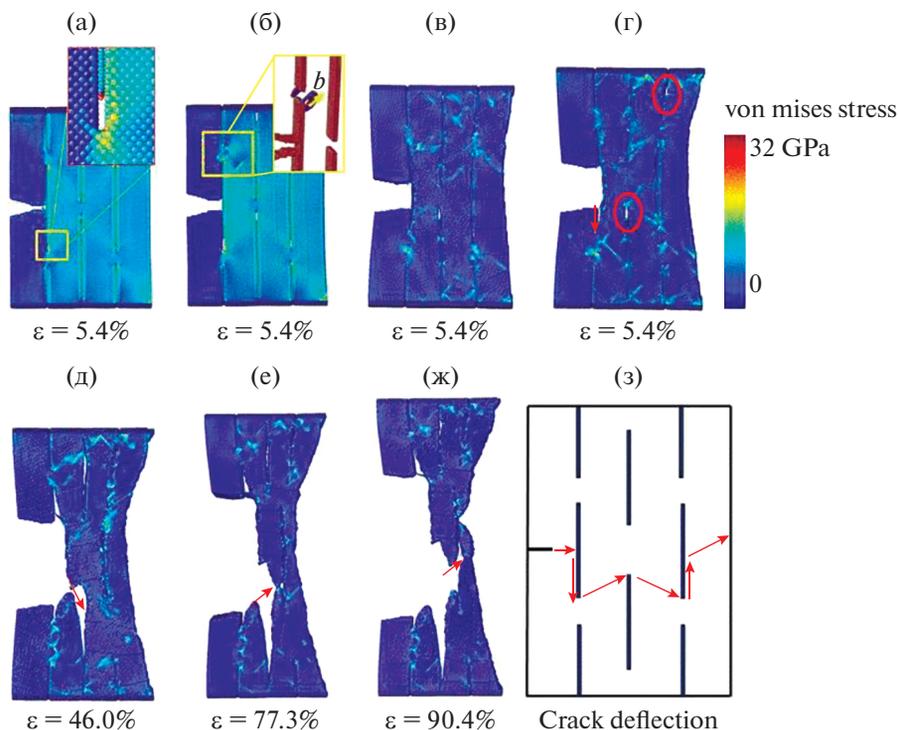


Рис. 4. МД-моделирование пластической деформации и разрушения слоистого композита Ni/Gr с исходными трещинами, находящегося под действием растягивающей нагрузки: скольжение по границе раздела Ni/Gr – а; зарождение частичной дислокации в углу листа графена – б; при увеличении приложенной нагрузки пластическая деформация начинается во всех металлических слоях – в; новые маленькие трещины (отмечены красными кружками) наблюдаются на границах раздела Ni/Gr – г; магистральная трещина сливается с новой трещиной – д; магистральная трещина проходит через все металлические слои, огибая пластинки графена – е, ж; схема пути распространения трещины [43] – з.

монстрировало возможность различных дислокационных реакций на границе металлической матрицы и графеновых пластин [48]. Эти реакции включают прохождение дислокаций из одного металлического слоя в другой (что может быть связано с зарождением новой дислокационной петли на другой стороне графенового слоя), отражение дислокаций от границы раздела Fe/Gr, а также проскальзывание дислокаций вдоль такой границы. Характер взаимодействия дислокации с графеном (прохождение в соседний металлический слой, отражение или скольжение по границе раздела) зависит от угла между плоскостью скольжения дислокации и плоскостью слоя графена. Для слоистых композитов Fe/Gr отражение дислокаций от границ раздела препятствует распространению пластической деформации в соседние металлические слои и тем самым способствует высокой прочности композитов. Поэтому добавление короткой пластинки графена напротив длинной графеновой пластинки, расположенной на границе металлических слоев, может привести к отражению дислокаций от короткого слоя и таким образом повысить прочность композита [48].

Помимо влияния на пластическую деформацию, слои графена также влияют на характер

разрушения слоистых композитов “металл/графен”. В частности, МД-моделирование слоистых композитов Ni/Gr с исходной трещиной [43] продемонстрировало, что рост трещины при пластической деформации композита растяжением параллельно слоям графена осуществляется следующим образом. Сначала происходит скольжение по границе раздела Ni/Gr (рис. 4а). Затем пластическая деформация распространяется внутрь слоев Ni (рис. 4б, 4в), и на границах раздела Ni/Gr зарождаются нанотрещины (рис. 4г). Зародившиеся нанотрещины сливаются с основной трещиной (рис. 4д), которая распространяется через все металлические слои, огибая графеновые пластины (рис. 4е–4з).

В ходе МД-моделирования пластической деформации слоистых композитов Cu/Gr [39] наблюдался другой эффект – аннигиляция расщепленных дислокаций после снятия комбинированной растягивающей и сдвиговой нагрузки, сопровождающаяся исчезновением связанных с такими дислокациями дефектов упаковки и, как следствие, восстановлением исходной структуры кристаллической решетки меди. Обнаружено, что этот эффект особенно выражен в диапазоне толщин слоя меди от 5 до 15 нм. По-видимому,

аннигиляция дислокаций при снятии нагрузки связана с обратным движением дислокаций от одной границы раздела Cu/Gг к другой под действием высоких напряжений, создаваемых дислокациями на границах раздела.

Важным вопросом, изучаемым с помощью МД-моделирования металломатричных композитов с графеном, является двойная роль графена: как препятствия для движения дислокаций, с одной стороны, и как источника дислокаций — с другой. МД-моделирование [37] нанокристаллической меди, границы зерен которой частично или полностью покрыты графеном, продемонстрировало, что дислокации накапливаются на границах пластинок графена в процессе пластической деформации. В то же время для испускания дислокаций из пластинок графена, как правило, требуются гораздо более высокие напряжения, чем для зарождения дислокаций на границах зерен меди, не содержащих пластинок графена. Единственным исключением являются края графеновых пластинок и стыки соседних пластинок, где концентрация напряжений способствует испусканию дислокаций при более низкой приложенной нагрузке [37].

МД моделирование металломатричных композитов с графеном также продемонстрировало ряд других эффектов. В частности, в работе [49] наблюдались структурные перестройки в композитах Cu/Gг с ростовыми двойниками. Такие перестройки происходят при очень малой толщине двойников и могут приводить к повороту кристаллической решетки нанодвойникованной меди, последующей аннигиляции дислокаций и переходу от пластической деформации к упругой. Авторы работы [50] наблюдали псевдоупругость слоистых металломатричных композитов в виде мембран, связанную с деформационным двойникованием, которому способствуют слои графена. В работах [51, 52] было обнаружено, что коэффициент Пуассона слоистых композитов Cu/Gг с ультратонкими слоями меди является отрицательным. Этот эффект, вероятно, можно объяснить наличием межфазных напряжений на границах раздела Cu/Gг.

Несколько авторов также моделировали ударное нагружение слоистых композитов Cu/Gг. Было показано [53–55], что при ударном нагружении границы раздела металлической матрицы и графена служат источниками дислокаций. Было продемонстрировано [55], что даже при ударной нагрузке дислокации не перерезают графеновые пластины. Однако дислокация, заблокированная на границе раздела графена и матрицы, может инициировать испускание другой дислокации с другой стороны графенового слоя. Как параллельное, так и перпендикулярное слоям графена ударное нагружение может привести к отслаива-

нию графена от медной матрицы. Под воздействием высокой ударной нагрузки, параллельной слою графена, графен образует складки и частично сворачивается при сжатии, а затем разрушается при снятии сжимающей нагрузки и растяжении. При ударной нагрузке, перпендикулярной слою графена, которая вызывает высокую температуру, высокое давление и плавление меди, в графене образуются дефекты кристаллической решетки, которые обеспечивают достаточно места для проникновения в графен атомов меди.

МД-моделирование [54] слоистого композита Cu/Gг с ростовыми двойниками в слоях меди (nt-Cu/Gг) продемонстрировало, что добавление слоев графена к нанодвойникованной меди увеличивает ударопрочность. Причина в том, что при высокой ударной нагрузке графен образует складки и благодаря этому испускает дислокации (рис. 5а–5в), которые эффективно поглощают энергию ударной волны. Это приводит к быстрому снижению ударных напряжений. Кроме того, подобно традиционным слоистым металломатричным композитам с графеном [39], слоистые композиты nt-Cu/Gг демонстрируют самовосстановление, т.е. аннигиляцию частичных дислокаций, что приводит к устранению связанных с ними дефектов упаковки и преобразование гексагональных плотноупакованных (ГПУ) областей в исходную гранецентрированную кубическую (ГЦК) кристаллическую структуру (рис. 5д–5з). Способность композита nt-Cu/Gг к самовосстановлению лучше, чем у чистой нанодвойникованной меди, так как слои графена ограничивают движение дислокаций. Высокая ударопрочность и хорошая способность к самовосстановлению делают композиты nt-Cu/Gг эффективными амортизаторами.

3.2. Композиты

с однослойными углеродными нанотрубками

В отличие от металломатричных композитов с графеном, компьютерному моделированию металломатричных композитов с УНТ посвящены лишь отдельные работы [56–64]. В частности, в работе [58] проведено МД-моделирование растяжения композитов Al/CNT, содержащих однослойные УНТ различного диаметра. Моделирование показало, что введение УНТ в алюминиевую матрицу увеличивает модуль Юнга на 30–40 процентов (в зависимости от диаметра нанотрубки) (рис. 6). Зависимости напряжения от деформации для таких композитов (рис. 6) характеризуются двумя местами резкого падения напряжения, первое из которых характеризует начало пластической деформации, а второе связано с разрушением УНТ. Моделирование [58] показало, что пластическая деформация в композитах приводит к образованию полос скольжения вблизи

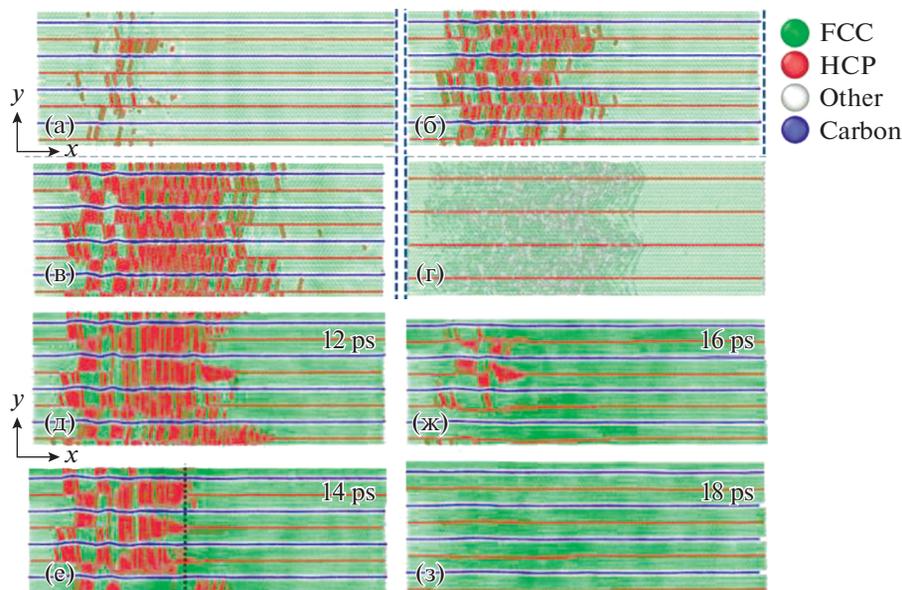


Рис. 5. Изменение кристаллической структуры композита nt-Cu/Gr (а–в, д–з) и чистой нанодвойникованной меди (г) под действием ударной нагрузки, наблюдаемое в процессе МД моделирования, показывающее распространение дислокаций (а–в) и самовосстановление (д–з) при времени моделирования (а) 3, (б, г) 5 и (в) 7.5 пс [54].

УНТ. В свою очередь, эти полосы скольжения вызывают образование пор возле таких полос скольжения (рис. 7а–7в), которые растут в процессе пластической деформации. При дальнейшем увеличении величины пластической деформации до 20 процентов нанотрубки начинают разрушаться (рис. 7г–7е), что приводит к разрушению композитов. Аналогичное поведение, но без образования пор (формирование полос скольжения возле УНТ в процессе пластической деформации и дальнейшее разрушение УНТ при величине пластической деформации около 20 процентов) наблюдалось при МД-моделировании композитов Fe/CNT [60].

В работе [64] проведено МД-моделирование пластической деформации композитов с магниевой матрицей и наполнителем в виде однослойных УНТ, покрытых одним или двумя атомными слоями никеля. Оказалось, что значения предела прочности на растяжение и модуля Юнга композитов с УНТ, покрытыми никелем, больше, чем у композитов с УНТ без никелевого покрытия. Кроме того, значения этих характеристик растут с увеличением толщины никелевого покрытия и уменьшением диаметра УНТ (рис. 8б). Увеличение модуля Юнга и предела прочности композитов при наличии никелевого покрытия может быть связано с увеличением прочности связи между УНТ и магниевой матрицей благодаря слою никеля. В качестве параметра, характеризующего прочность связи между УНТ и матрицей, было выбрано критическое сдвиговое напряжение, необходимое для вытягивания УНТ из мат-

рицы. Зависимости такого критического сдвигового напряжения от диаметра УНТ при различных толщинах никелевого покрытия приведены на рис. 8а. Как видно на рис. 8а, критическое напряжение увеличивается с ростом толщины слоя никеля и уменьшением диаметра УНТ. Это означает, что никелевое покрытие может значительно улучшить адгезию между УНТ и матрицей и тем самым улучшить механические свойства композитов.

Следует отметить, что зависимости величины модуля Юнга и предела прочности от диаметра

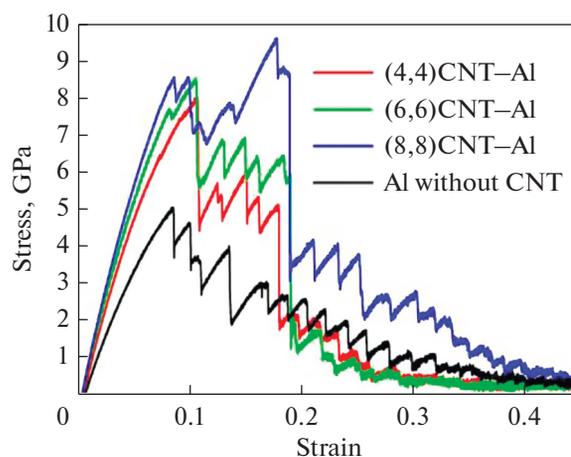


Рис. 6. Зависимости напряжения от деформации для композитов Al/CNT с различным диаметром нанотрубок [58].

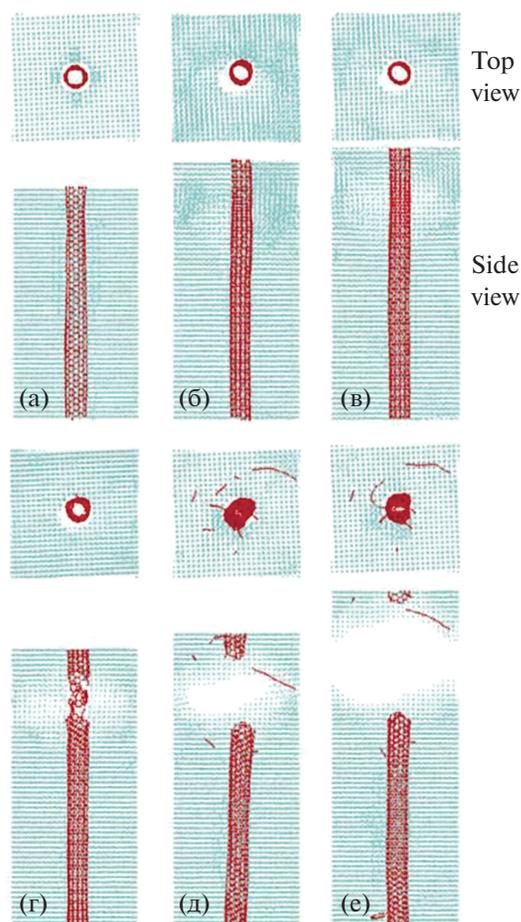


Рис. 7. Кристаллическая структура композита Al/CNT, наблюдаемая при МД моделировании его деформации [58], при различных величинах деформации: 0 (а), 11 (б), 15 (в), 19 (г), 25 (д) и 45% (е).

УНТ в работах [58] и [64] имеют различный характер: в работе [58] значения модуля Юнга и предела прочности растут, а в работе [64] уменьшаются с увеличением диаметра УНТ. Вероятно, эти отличия связаны с тем, что в этих работах объемная доля матрицы не была задана постоянной.

Помимо экспериментов и компьютерного моделирования пластическую деформацию металломатричных композитов с графеном и УНТ изучали на основе механистических моделей, и для таких композитов исследовали различные механизмы увеличения предела текучести и деформационного упрочнения. В следующем разделе мы подробно обсудим механизмы роста предела текучести, действующие в деформируемых металломатричных композитах с графеном и УНТ.

4. МЕХАНИЗМЫ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ

В этом разделе мы рассмотрим механизмы упрочнения, действующие в металломатричных композитах с графеном и УНТ, которые приводят к увеличению предела текучести таких композитов. Повышение предела текучести металломатричных композитов (содержащих не слишком высокую объемную долю наполнителя в виде графена или УНТ), связанное с добавлением графена или УНТ в металлическую матрицу, объясняется несколькими факторами. К ним относятся [4, 10, 11, 15, 65–67] уменьшение размера зерен за счет добавок графена или УНТ, перенос нагрузки на графеновые включения или УНТ, дислокации, связанные с термическими напряжениями, петли Орована, а также взаимодействие испускающихся из границ зерен (ГЗ) дислокаций с пластинками графена или УНТ, расположенными в ГЗ.

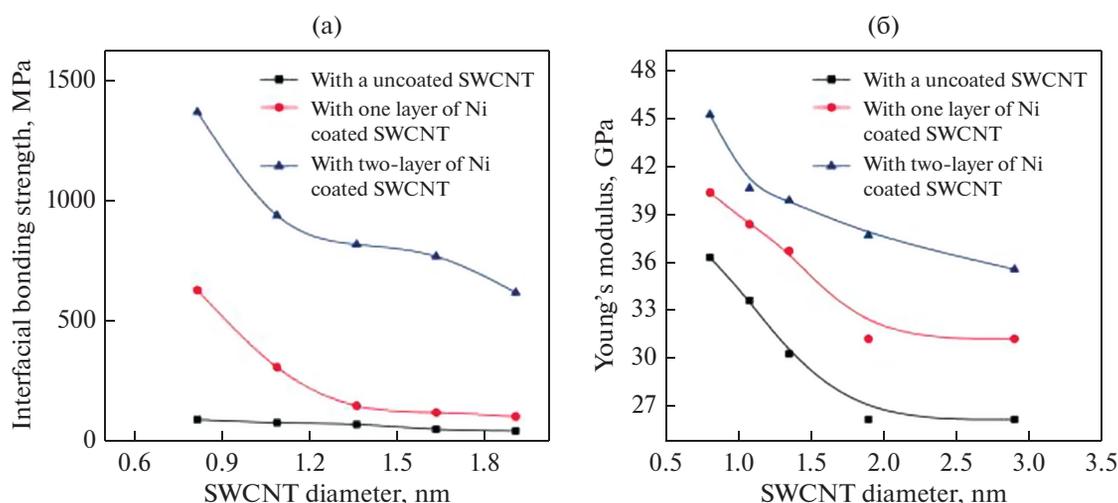


Рис. 8. Зависимости прочности связи между нанотрубками и матрицей (а) и модуля Юнга (б) композита Mg/CNT от диаметра однослойных нанотрубок (SWCNT) и количества слоев Ni [64].

Первый фактор представляет собой измельчение зерен, связанное с добавлением графеновых пластинок или УНТ в металлическую матрицу (напр., [4, 12]). Вклад $\Delta\sigma_{\text{НР}}$ этого фактора в предел текучести композитов можно рассчитать с помощью следующего уравнения Холла–Петча:

$$\Delta\sigma_{\text{НР}} = k_{\text{НР}}(d_c^{-1/2} - d_m^{-1/2}), \quad (1)$$

где d_m и d_c – размер зерна чистого металла (без наполнителя) и композита соответственно, а $k_{\text{НР}}$ – постоянная Холла–Петча металлической матрицы. Остальные факторы требуют более подробного обсуждения, и мы рассмотрим их в следующих параграфах.

4.1. Перенос нагрузки на графеновые пластинки и углеродные нанотрубки

В этом параграфе мы рассмотрим механизм увеличения предела текучести, связанный с переносом нагрузки на пластинки графена и УНТ. Этот механизм упрочнения связан с увеличением модуля Юнга композита из-за наличия углеродных наполнителей. Перенос нагрузки имеет место в случае хорошей связи матрицы с наполнителем (графеном или УНТ) и отсутствия проскальзывания по границам включений. Предполагается [4, 65], что предел текучести композита пропорционален его модулю Юнга E_c . Это означает, что увеличение предела текучести $\Delta\sigma_y^{l-t}$ за счет передачи нагрузки на графеновые пластинки или УНТ можно оценить по формуле:

$$\Delta\sigma_y^{l-t} = \sigma_y^m (E_c - E_m) / E_m, \quad (2)$$

где σ_y^m – предел текучести матрицы, а E_c и E_m – модуль упругости композита в направлении приложенной нагрузки и модуль Юнга матрицы соответственно. Из формулы (2) следует, что в отсутствие эффектов упрочнения, не связанных с переносом нагрузки, пластическое течение композита начинается при той же критической деформации, что и пластическое течение материала матрицы.

Упрочнение, связанное с переносом нагрузки на графеновые пластинки или УНТ, оценивали с помощью нескольких аналитических или полупырических моделей. Эти модели включали модифицированное правило смеси [27], модифицированную модель запаздывания сдвига (shear lag model) [68] (предполагающую, что нагрузка переносится от матрицы к включениям путем образования сдвиговых напряжений на границе матрицы и включений), модель Халпина–Цая [69], модель Хашина–Штрикмана [11] и модель Мори–Танака, модифицированную Тандоном и Венгом для описания модуля композитов, армированных случайно ориентированными эллипсо-

идальными включениями [70]. В частности, для композитов “металл/графен” многие авторы использовали следующее выражение, вытекающее из модифицированной теории запаздывания сдвига [68], для композита, упрочненного параллельными пластинками графена, находящегося под действием одноосной нагрузки, параллельной плоскостям пластинок:

$$\Delta\sigma_y^{l-t} = \sigma_y^m V_g s / 4, \quad (3)$$

где s – отношение длины пластинок графена к их толщине, а V_g – их объемная доля. Эта простая формула предсказывает линейную зависимость между пределом текучести композита и соотношением сторон графеновых пластинок. Однако в отличие от других моделей запаздывания сдвига (напр., [71]) упрощенная формула (3) не включает в себя модули упругости матрицы и включений. Кроме того, эта формула изначально была разработана для описания предела текучести композитов с короткими включениями. Это не относится к композитам с графеновыми пластинками, которые могут иметь чрезвычайно высокие значения отношения длины к толщине и, несмотря на это, пластически деформироваться без разрыва пластинок или их вытягивания из матрицы. Поскольку формула (3) ошибочно предсказывает бесконечный предел текучести для композита с бесконечно длинными пластинками графена, по нашему мнению, эту упрощенную формулу не следует использовать для оценки вклада переноса нагрузки на графеновые включения в предел текучести металло-матричных композитов с графеном.

Другой способ оценить влияние переноса нагрузки на графеновые включения или УНТ связан с применением классической теории запаздывания сдвига [72] для композитов с параллельными волокнами, нагруженными вдоль направления волокон. Эта теория предсказывает, что относительное увеличение предела текучести и модуля Юнга композита в направлении волокон определяется выражением [11]:

$$\frac{\Delta\sigma_y^{l-t}}{\sigma_y^m} = \frac{E_c - E_m}{E_m} = \frac{(\eta E_g - E_m)V_g}{E_m}, \quad (4)$$

где

$$\eta = 1 - \frac{\text{th}(\beta s)}{\beta s}, \quad (5)$$

E_g и s – модуль Юнга графеновых пластин или УНТ и отношение их длины к толщине, как и выше,

$$\beta = \sqrt{\frac{4G_m}{E_g \ln(1/V_g)}}, \quad (6)$$

G_m – модуль сдвига матрицы, а V_g – объемная доля наполнителя (графена или УНТ). Для случая

достаточно длинных пластинок графена или УНТ ($\beta s \gg 1$) формула (5) дает: $\eta \approx 1$, и формула (4) сводится к обычному правилу смеси для модуля Юнга композита: $E_c = (1 - V_g)E_m + E_g V_g$. Для случая произвольной ориентации пластинок графена или УНТ выражение для параметра η было представлено в виде [27] $\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\text{th}(\beta s)}{\beta s}\right)$, где η_0 – фактор Кренчеля, зависящий от ориентации графеновых пластин или УНТ и равный 1 в случае, когда все пластинки графена или УНТ параллельны направлению приложенной нагрузки. Для случайной ориентации пластинок графена фактор Кренчеля η_0 был оценен [73, 74] как $\eta_0 = 8/15$, в то время как для случайной ориентации УНТ было получено соотношение [27] $\eta_0 = 1/5$. Таким образом, значение фактора Кренчеля η_0 для случайной ориентации графеновых пластинок гораздо выше, чем для случайной ориентации УНТ. Это означает, что при случайном распределении включений эффективность упрочнения графеном должна быть гораздо выше, чем эффективность упрочнения углеродными нанотрубками.

Другое выражение для увеличения предела текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ, связанного с передачей нагрузки на графеновые пластинки или УНТ, дает модель Халпина–Цая [75]. Для однонаправленного или случайного распределения графена или УНТ в матрице модель Халпина–Цая описывается следующими уравнениями [4, 27]:

$$\frac{\Delta\sigma_y^{\parallel}}{\sigma_y^m} = \frac{E_c^{\parallel} - E_m}{E_m} = \frac{\eta_L V_g (1 + \xi)}{1 - \eta_L V_g}, \quad (7)$$

$$\frac{\Delta\sigma_y^r}{\sigma_y^m} = \frac{E_c^r - E_m}{E_m} = \frac{\alpha \eta_L V_g (1 + \xi)}{1 - \eta_L V_g} + \frac{3(1 - \alpha)\eta_T V_g}{(1 - \eta_T V_g)}, \quad (8)$$

где $\Delta\sigma_y^{\parallel}$ и $\Delta\sigma_y^r$ – увеличение предела текучести, связанное с наличием параллельных (друг другу и направлению нагрузки) или случайно ориентированных пластинок графена соответственно, E_c^{\parallel} и E_c^r – модули упругости композита в направлении приложенной нагрузки для случая параллельных и случайно ориентированных включений соответственно,

$$\eta_L = \frac{E_g - E_m}{E_g + \xi E_m}, \quad (9)$$

$$\eta_T = \frac{E_g - E_m}{E_g + 2E_m}, \quad (10)$$

$\xi = 2s/3$ и $\xi = 2s$ для включений в виде графеновых пластин и УНТ соответственно; $\alpha = 3/8$ для включений в виде графеновых пластин или УНТ, случайно ориентированных в одной плоскости, и $\alpha =$

$= 1/5$ для включений в виде УНТ, случайно ориентированных в трехмерном пространстве.

Результаты расчетов по формулам (7)–(10) были сопоставлены [76] с экспериментальными значениями модуля Юнга композитов “эпоксид/графен” со случайно ориентированными пластинами и продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными результатами. В предельном случае достаточно больших значений отношения длины графеновых пластинок или УНТ к их толщине ($\xi \gg E_g/E_m$) и типичной ситуации, когда концентрация графена достаточно мала ($V_g \ll 1$), формулы (7)–(10) приобретают вид:

$$\frac{\Delta\sigma_y^{\parallel}}{\sigma_y^m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} = \frac{E_c^{\parallel} - E_m}{E_m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} \approx \frac{(E_g - E_m)V_g}{E_m}, \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma_y^r}{\sigma_y^m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} &= \frac{E_c^r - E_m}{E_m} \Big|_{\substack{\xi \gg E_g/E_m, \\ V_g \ll 1}} \approx \\ &\approx \frac{(E_g - E_m)[\alpha E_g + (3 - \alpha)E_m]V_g}{E_m(E_g + 2E_m)}. \end{aligned} \quad (12)$$

Из формулы (11) видно, что в случае достаточно больших параллельных пластинок графена эта формула сводится к обычному правилу смеси для эффективного модуля Юнга композита: $E_c^{\parallel} = E_g V_g + (1 - V_g)E_m$. Кроме того, в отличие от модифицированной модели запаздывания сдвига [68] формулы (11) и (12), полученные в рамках модели Халпина–Цая, предсказывают, что увеличение предела текучести композитов с графеном, связанное с переносом нагрузки на графеновые пластинки, выходит на постоянный уровень, когда длина графеновых пластинок стремится к бесконечности.

Используя формулы (11) и (12), можно оценить вклад переноса нагрузки в предел текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ для модельных случаев матриц из меди и алюминия с $E_m = 130$ и 70 ГПа соответственно. Для этого положим $E_g \approx 1$ ТПа. Тогда для композитов Cu/Gr и Al/Gr получаем: $\Delta\sigma_y^{\parallel}/\sigma_y^m = 0.067$ и 0.133 соответственно при $V_g = 0.01$, и $\Delta\sigma_y^{\parallel}/\sigma_y^m = 0.034$ и 0.066 соответственно при $V_g = 0.005$. Это означает, что перенос нагрузки на параллельные пластинки графена может увеличить предел текучести композитов с медной и алюминиевой матрицами на 6.7 и 13.2% соответственно для $V_g = 0.01$, и на 3.4 и 6.6% соответственно для $V_g = 0.005$. Для случайной ориентации пластинок графена в матрицах из меди и алюминия имеем: $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.068$ и 0.065 соответственно для $V_g = 0.01$, и $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.019$ и 0.033 соответственно для $V_g = 0.005$. Это означает, что

при $V_g = 0.01$ перенос нагрузки на случайно ориентированные пластинки графена может повысить предел текучести композитов с матрицей из меди и алюминия на 3.8 и 6.5% соответственно, а при $V_g = 0.005$ – на 1.9 и 3.3% соответственно.

Для УНТ в матрицах из меди и алюминия, случайно ориентированных в одной плоскости, получаем: $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.076$ и 0.13 соответственно при $V_g = 0.02$, и $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.152$ и 0.26 соответственно при $V_g = 0.04$. Это означает, что при $V_g = 0.02$ перенос нагрузки на УНТ, случайно ориентированные в одной плоскости, может повысить предел текучести композитов с матрицей из меди и алюминия на 7.6 и 13% соответственно, а при $V_g = 0.04$ – на 15.2 и 26% соответственно. Для трехмерной случайной ориентации УНТ в матрицах из меди и алюминия получаем: $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.06$ и 0.092 соответственно при $V_g = 0.02$, и $\Delta\sigma_y^r/\sigma_y^m = 0.12$ и 0.184 соответственно при $V_g = 0.04$. Это означает, что при $V_g = 0.02$ перенос нагрузки на случайно ориентированные УНТ может повысить предел текучести композитов с матрицей из меди и алюминия на 6 и 9.2% соответственно, а при $V_g = 0.04$ – на 12 и 18.4% соответственно. Таким образом, приведенные выше оценки показывают, что перенос нагрузки на пластинки графена или УНТ обычно может вызвать лишь умеренное увеличение предела текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ.

4.2. Образование дислокаций несоответствия

Другой механизм упрочнения в деформируемых металломатричных композитах с графеном или УНТ связан с увеличением плотности дислокаций из-за образования петель дислокаций несоответствия на границе между матрицей и графеновыми пластинками или УНТ. Существует две причины возможного образования дислокаций несоответствия. Первая из них относится только к металломатричным композитам с графеновыми пластинками. Для таких композитов образование дислокаций несоответствия может быть связано с различием кристаллических решеток графена и металлической матрицы. Несоответствие кристаллических решеток зависит от расположения графена на гексагональных поверхностях металлической матрицы с кристаллической структурой ГЦК или ГПУ. В таких структурах для графена, решетка которого не повернута относительно кристаллической решетки матрицы, атомы углерода могут занимать позиции трех типов [10, 56] (рис. 9а–9д): а – над треугольными междоузлиями решетки металла (hollow sites); б – непосредственно над атомами металла (atop sites) и междо-

узлиями решетки металла и в – промежуточные положения между узлами атомов металла (bridge configuration). Сосуществование перечисленных выше стабильных конфигураций графена непосредственно наблюдали на различных подложках, таких как Ir (111) и Ni (111) [10].

Когерентная граница между матрицей и графеном с взаимно однозначным соответствием атомов требует растяжения или сжатия графена и матрицы. Деформация несоответствия решеток может создавать в графене высокие упругие напряжения, которые могут быть компенсированы образованием полукогерентной границы раздела, характеризующейся формированием периодической структуры локализованных или делокализованных дислокаций. В результате на границе раздела “металл/графен” образуется упорядоченная периодическая гексагональная структура, известная как муаровый узор.

Узор Муара описывается количеством элементарных ячеек гексагонального графена ($m \times m$), соответствующих ($n \times n$) элементарным ячейкам на поверхности подложки [10]. Пример муарового узора, полученного в результате МД-моделирования [55], показан на рис. 9е, где муаровый узор представляет собой конфигурацию (23×23) элементарных ячеек графена, соответствующую (22×22) элементарным ячейкам Cu (111). На этом рисунке период диаграммы равен $22b$ (≈ 5.5 нм), где $b = 0.246$ нм – межатомное расстояние в плоскости Cu(111) вдоль направления $\langle 110 \rangle$. На рис. 9ж изображена карта потенциальной энергии атомов Cu на графене для муаровой картины, показанной на рис. 9е. Этот рисунок демонстрирует, что границы гексагональных суперячеек, составляющих муаровый узор, имеют более высокие энергии, чем внутренние области таких ячеек. Это подтверждает, что эти границы можно интерпретировать как ядра дислокаций на границе раздела меди и графена.

Образование таких дислокаций может зависеть от несоответствия кристаллических решеток графена и металлической матрицы. Например, для графена, не повернутого относительно матрицы (для которого направление зигзага (zigzag direction) параллельно плотноупакованным плоскостям матрицы), на поверхности (111) ГЦК-металлов или поверхности (0001) ГПУ-металлов несоответствие решеток можно определить как $f = (b_1 - b_2)/b_2$, где b_1 – межатомное расстояние в плоскости матрицы (111) или (0001) соответственно, а $b_2 \approx 0.246$ нм – расстояние между атомами, расположенными на прямой линии, параллельной направлению зигзага в графене. Тогда для границы раздела Ni(111)/Gr при комнатной температуре имеем: $b_1 \approx 0.249$ нм и $f \approx 0.012$ (т.е. несоответствие кристаллических решеток составляет примерно 1.2%). Для границы раздела

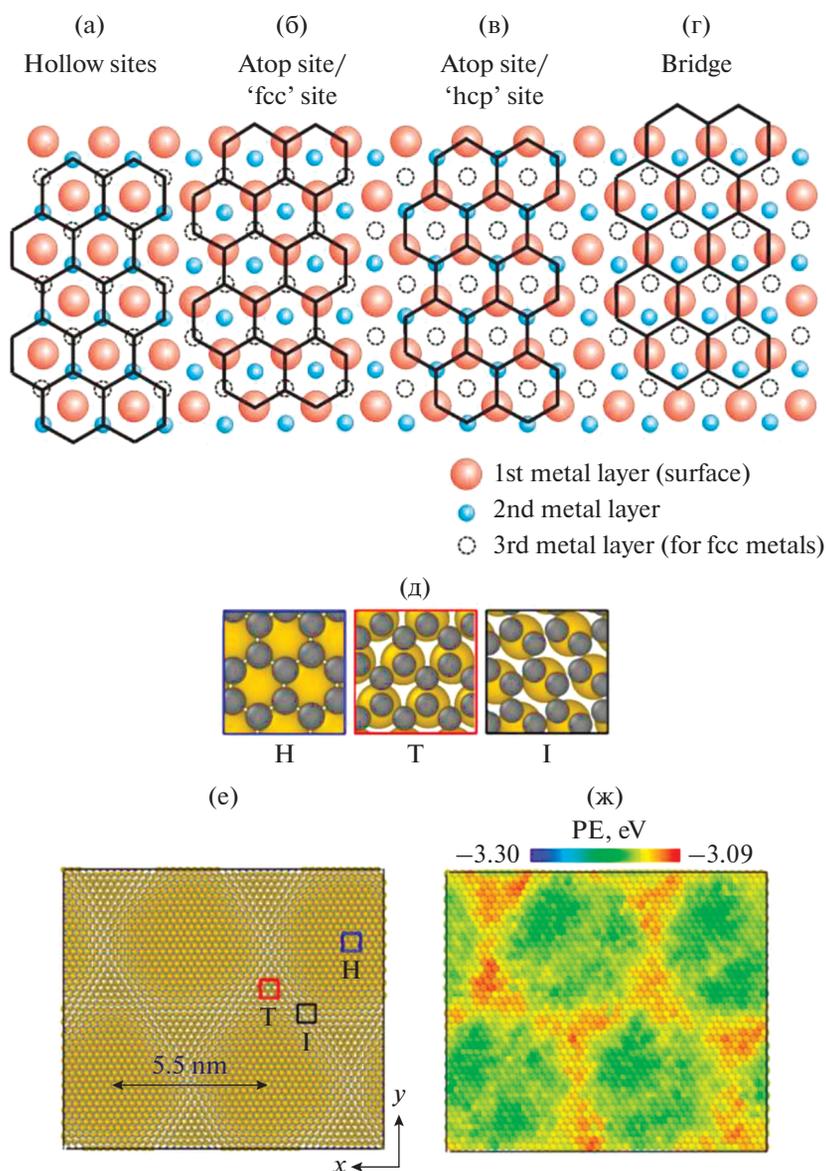


Рис. 9. (а–г) Расположение атомов графена на гексагональных (ГЦК(111) или ГПУ(0001)) поверхностях металлов [26]. (д) Три конфигурации атомов графена на поверхности ГЦК(111) [55]. (е, ж) МД моделирование композита Cu(111)/Gr [55]. (е) Муаровый узор, образованный границей раздела Cu(111)/Gr. (ж) Потенциальная энергия атомов меди на границе раздела Cu(111)/Gr, показанной на рисунке (е).

Co(0001)/Gr имеем: $b_1 \approx 0.251$ нм и $f \approx 0.02$ (т.е. несоответствие кристаллических решеток составляет примерно 2%). Из-за относительно небольших значений рассогласования кристаллических решеток образование дислокаций на границе Ni(111)/Gr и Co(0001)/Gr должно быть невыгодно. Это подтверждается экспериментальными наблюдениями, которые демонстрируют отсутствие муара на эпитаксиальном графене, выращенном на поверхности Co(0001) [77] и Ni(111) [78].

Картина Муара также не наблюдалась на границе раздела Pt(111)/Gr из-за слабого взаимодействия графена с подложкой, приводящего к образованию

полностью некогерентной границы раздела [10]. Напротив, для границы раздела Cu(111)/Gr рассогласование решеток при комнатной температуре составляет около 4%, и картины муара наблюдались [79, 80].

Следует отметить, что приведенные выше соотношения для деформаций несоответствия справедливы для графена на гексагональных плоскостях, кристаллическая решетка которого не повернута относительно кристаллической решетки этих плоскостей. В то же время для многих систем “металл/графен” растущий графен может иметь ориентацию, отличающуюся от ориентации поверхно-

сти матрицы. Различная ориентация графена и матрицы также возникает, если графеновая пластинка, лежащая на границе зерен или границе слоев матрицы, граничит с несколькими зернами (которые имеют разную ориентацию кристаллической решетки). Пример такого случая показан на рис. 10, на котором видна высокая плотность дислокаций несоответствия в недеформированном слоистом композите Cu/Gr (расположенных на границе раздела между медной матрицей и графеновой пластинкой, лежащей на границе слоев медной матрицы [81]) (рис. 10).

Вторая причина образования дислокаций несоответствия на границе между матрицей и углеродным наполнителем (пластинками графена или УНТ) – это различие коэффициентов теплового расширения (КТР) матрицы и графена (или УНТ), которое может создавать дополнительные деформации и связанные с ними напряжения при охлаждении после синтеза металломатричного композита. Подобно дислокациям несоответствия, обсуждавшимся выше, напряжения, вызванные несоответствием КТР, могут быть accommodated ансамблем дислокационных петель, сформированных вокруг каждой внутризеренной графеновой пластинки или УНТ. В приближении призматических петель полных дислокаций, которые образуют два перпендикулярных ряда (для графеновых пластинок) или один ряд (для УНТ) и полностью снимают напряжения несоответствия (при их наличии) и термические напряжения, плотность ρ_{MD} дислокаций, образующихся на границах раздела матрицы и графена (или УНТ), может быть представлена в виде [82]:

$$\rho_{MD} = \frac{4V_g |f + \Delta C \Delta T|}{bh} \quad (13)$$

В формуле (13) ΔC – различие КТР металлической матрицы и пластинок графена (или УНТ) в направлении, параллельном монослоям графена или осям УНТ, ΔT – изменение температуры при охлаждении, b – величина вектора Бюргера полных дислокаций в металлической матрице, h – толщина пластинок (для графена) или внешний диаметр (для нанотрубок). Увеличение плотности дислокаций может вызвать увеличение предела текучести на величину $\Delta\sigma_{MD}$, которая рассчитывается по формуле (напр. [83]):

$$\Delta\sigma_{MD} = \alpha M G_m b [(\rho_0 + \rho_{MD})^{1/2} - \rho_0^{1/2}], \quad (14)$$

где G_m – модуль сдвига матрицы, как и раньше, M – фактор Тейлора (равный 3.06 для ГЦК металлических матриц), α – множитель в интервале от 0.2 до 0.4 для ГЦК металлов [84, 85], а ρ_0 – плотность дислокаций в начале пластической деформации при отсутствии пластинок графена, которая может включать как геометрически необходимые дислокации (не связанные с пластинками графе-

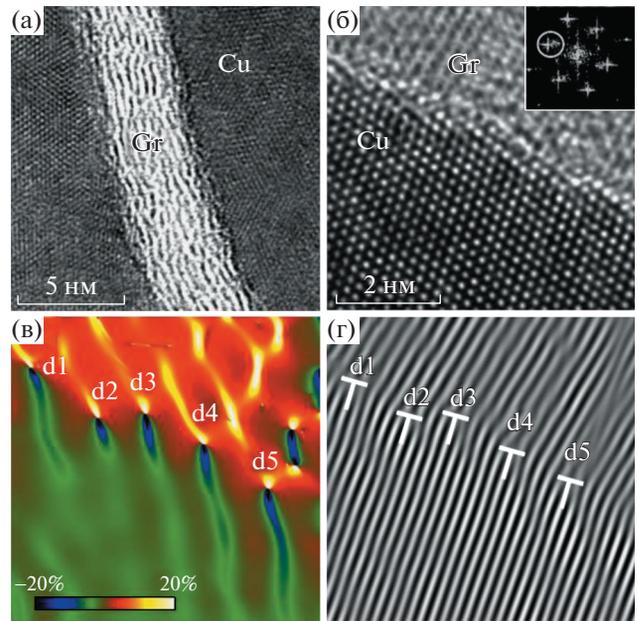


Рис. 10. Граница раздела Cu/Gr в слоистом композите Cu/Gr. (а) Изображение, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), показывающее границу раздела Cu/Gr. (б) ПЭМ-изображение с высоким разрешением границы раздела Cu/Gr вдоль направления [110] медной матрицы. Соответствующее быстрое преобразование Фурье (БПФ) показано на вставке справа вверху. (в) Карта геометрического фазового анализа (изображения на рис. 10б), на которой показано положение дислокаций на границе раздела. (г) Обратное БПФ одного семейства плоскостей показывает положение дислокаций, обозначенных как дополнительные полуплоскости [81].

на), так и статистически накопленные дислокации при величине пластической деформации 0.2% (если предполагается, что предел текучести соответствует пластической деформации 0.2%).

Формулы (13) и (14) позволяют оценить вклад дислокаций, связанных с несоответствием КТР, в суммарную плотность дислокаций и предел текучести. Так, для композита Al/Gr с $\Delta C = 27.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [66], $\Delta T = -580 \text{ K}$ [66], $b = 0.286 \text{ nm}$, $V_g = 0.5 \times 10^{-2}$, $h = 2.5 \text{ nm}$, $\alpha = 0.3$ и $\rho_0 = 0$ несоответствие КТР создает скачок перемещений через межфазную границу $\Delta C \Delta T$, равный -0.016 ($= -1.6\%$).

Для приведенных выше значений параметров в случае $f = 0$ из формул (13) и (14) получаем: $\rho_{MD} \approx 4.5 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ и $\Delta\sigma_{MD} \approx 150 \text{ MPa}$. Это означает, что, согласно формулам (13) и (14), дислокации, образованные из-за несоответствия КТР, должны вызывать очень высокое упрочнение. В случае наличия дислокаций несоответствия, не связанных с термическими напряжениями, упрочнение, предсказываемое формулами (13) и (14), может быть еще выше.

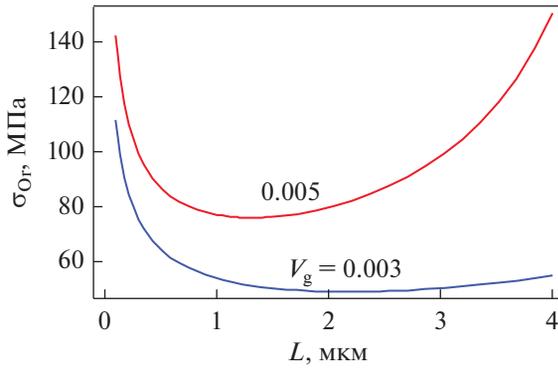


Рис. 11. Зависимости критического напряжения σ_{Or} , необходимого для образования петель Орована вокруг графеновых пластинок, от длины пластинок L для различных значений объемной доли графена V_g .

Вместе с тем использование формул (13) и (14) для оценки упрочнения может приводить к сильно завышенным значениям вклада дислокаций несоответствия в предел текучести. Причина этого состоит в том, что в отличие от одиночных дислокаций дислокационные петли вокруг графеновых пластинок или УНТ создают короткодействующие напряжения, которые быстро затухают по мере удаления от графеновых пластинок или УНТ и становятся малы по сравнению с напряжениями от отдельных дислокаций на расстоянии $(2-3)h$ от графеновой пластинки или УНТ. В свою очередь, последнее расстояние намного меньше, чем типичное среднее расстояние $\rho^{-1/2}$ между дислокациями (где ρ – суммарная плотность дислокаций в композитах “металл/графен”). (Например, при $\rho = 10^{14} \text{ м}^{-2}$ среднее расстояние между дислокациями составляет около 100 нм.) Следовательно, дислокации несоответствия, включая дислокации, образованные из-за несоответствия КТР, обычно слабо взаимодействуют с другими дислокациями, и их вклад в качестве дислокаций леса в предел текучести и напряжение течения часто можно не учитывать.

4.3. Образование петель Орована

Еще один механизм упрочнения, действующий при наличии внутризеренных графеновых пластинок или УНТ, представляет собой образование дислокационных петель Орована при огибании графеновых пластинок или УНТ движущимися дислокациями. Для случая графеновых пластинок напряжение σ_{Or} , необходимое для образования петли Орована, представимо в виде [86]:

$$\sigma_{Or} = \frac{0.84MG_m b}{2\pi(1-\nu)^{1/2}l_0} \ln \frac{l_0}{2b}, \quad (15)$$

где ν – коэффициент Пуассона матрицы, а l_0 – среднее расстояние между краями соседних графеновых пластинок. Традиционно образование петель Орована рассматривалось в качестве механизма увеличения предела текучести в дисперсно-упрочненных композитах, а форма упрочняющих частиц была аппроксимирована сферами. Это приближение, однако, плохо применимо в случае графеновых пластинок с двумерной геометрией. Поэтому недавно расстояние l_0 было точно рассчитано для случая графеновых пластинок в виде тонких дисков со случайной ориентацией. Полученное выражение для l_0 имеет вид [67]:

$$l_0 = \pi \sqrt{\frac{Lh}{8V_g}} - \frac{4L}{\pi^2}, \quad (16)$$

где L – диаметр графеновой пластинки, а h – ее толщина, как и выше.

В качестве иллюстрации зависимости $\sigma_{Or}(L)$ приведены на рис. 11 для случая композитов Cu/Gr, характеризующихся следующими параметрами: $G_m = 46$ ГПа, $\nu = 0.34$, $b = 0.25$ нм, $h = 3.5$ нм и $V_g = 0.003$ и 0.005 . На рис. 11 видно, что увеличение предела текучести металломатричных композитов с графеном, связанное с образованием петель Орована, может быть очень высоким (намного больше, чем упрочнение, связанное с переносом нагрузки на графеновые включения), а максимальное упрочнение достигается либо при малых, либо при больших значениях диаметра графеновых пластинок.

4.4. Ограничение роста дислокационных петель зернограничными пластинками графена или зернограничными нанотрубками

Механизм образования петель Орована может увеличить предел текучести в том случае, когда графеновые пластинки или УНТ расположены внутри зерен. Однако пластинки графена или УНТ, расположенные в ГЗ, также могут увеличивать предел текучести, создавая препятствия для испускания дислокаций из ГЗ или границ слоев в процессе пластической деформации [67]. Такая ситуация может иметь место, когда расстояние между графеновыми пластинками или УНТ в ГЗ значительно меньше длины d_{GB} соответствующих ГЗ. В этом случае можно предположить, что графеновые пластинки или УНТ в ГЗ могут влиять на напряжение течения, закрепляя сегменты дислокаций, испускаемых из ГЗ.

Напряжение σ_{em}^{GB} , необходимое для испускания из ГЗ сегмента дислокации, края которого за-

фиксированы расположенными на расстоянии l препятствиями, имеет вид [87]:

$$\sigma_{em}^{GB} = \frac{MG_m b}{4\pi(1-\nu)l} \times \left[\left[2 - \nu(3 - 4\cos^2 \gamma_0) \right] \ln \frac{l}{b} - 2 + \nu \right], \quad (17)$$

где γ_0 – угол между вектором Бюргера дислокации и линией прямого дислокационного сегмента, который обычно равен $\pi/3$ для полной дислокации в ГЦК-матрице. Для случая металломатричных композитов, содержащих достаточно высокую концентрацию зернограничных УНТ (такую, что среднее расстояние между ними меньше характерной длины границ зерен) l может играть роль среднего расстояния между поверхностями зернограничных УНТ. Аналогичным образом, для металломатричных композитов, упрочненных графеновыми пластинками, боковые размеры которых значительно меньше длины ГЗ, параметр l играет роль расстояния между ближайшими точками соседних графеновых пластинок, лежащих в одной ГЗ. В этой ситуации расстояние l представимо в виде [67]:

$$l = \frac{(\pi^2 - 8f_{GB})L}{4\pi f_{GB}}, \quad (18)$$

где f_{GB} – доля площади ГЗ, занятая графеном, а L представляет собой диаметр пластинок графена, как и выше. Формула (18) верна, если концентрация графена достаточно высока, так что рассчитанная по формуле (18) длина l меньше, чем длина ГЗ. При отсутствии графеновых пластинок и других препятствий в ГЗ можно положить $l = d_{GB}$. При наличии достаточно высокой концентрации графеновых пластинок или УНТ имеем: $l < d_{GB}$. Уменьшение расстояния l между препятствиями, связанное с графеновыми пластинками или УНТ в ГЗ, увеличивает напряжение σ_{em}^{GB} в металломатричном композите, упрочненном графеном или УНТ, по сравнению с аналогичным образцом без наполнителя. В результате предел текучести такого композита также увеличивается.

4.5. Уменьшение предела текучести при высоком содержании графена или углеродных нанотрубок

Рассмотренные выше механизмы упрочнения предсказывают, что предел текучести должен монотонно увеличиваться с увеличением объемной доли графеновых пластинок или УНТ. Эксперименты, однако, демонстрируют, что предел текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ начинает уменьшаться при превышении объемной долей графена или УНТ критического значения (напр., [1, 4, 5, 10]). Это можно

объяснить (напр., [4, 5]), в первую очередь, агломерацией графена или УНТ при их высокой концентрации, которая может приводить к образованию трещин и пор, которые вызывают ухудшение механических свойств композитов. Кроме того, изгиб графеновых пластинок и УНТ, а также наличие в графеновых пластинках собственных дефектов, особенно для графена в виде восстановленного оксида графена, также могут снизить эффективность графена или УНТ как упрочняющей фазы [4].

Таким образом, мы обсудили механизмы, ответственные за повышение предела текучести металломатричных композитов с графеном или УНТ. В то же время наряду с повышением предела текучести взаимодействие пластинок графена или УНТ с дислокациями может приводить к дополнительному деформационному упрочнению в процессе пластической деформации таких композитов. Влияние графена и УНТ на деформационное упрочнение таких композитов будет рассмотрено в следующем разделе.

5. МЕХАНИЗМЫ ДЕФОРМАЦИОННОГО УПРОЧНЕНИЯ

Теперь рассмотрим механизмы деформационного упрочнения металломатричных композитов с наполнителем в виде графена или УНТ, связанные с наличием наполнителя. Эти механизмы обеспечивают увеличение напряжения течения металломатричных композитов с графеном или УНТ в процессе их пластической деформации. В общем случае в композитах с металлической матрицей упрочнение, связанное с напряжениями, создаваемыми дислокациями, заторможенными около включений, можно разделить на изотропное и кинематическое. Изотропное упрочнение вызывается накоплением геометрически необходимых дислокаций, действующих как дислокации леса и увеличивающих суммарную плотность дислокаций [88]. Кинематическое упрочнение вызывается накоплением внутренних напряжений, связанных с нагрузкой, действующей на непорезаемые включения.

В рассматриваемом случае металломатричных композитов, упрочненных графеновыми пластинками или УНТ, можно отдельно рассмотреть ситуации внутризеренных и зернограничных включений. Сначала рассмотрим случай внутризеренных включений. Здесь пластическая деформация приводит к образованию дислокационных петель Орована вокруг таких включений. Эти петли Орована создают как изотропное упрочнение за счет увеличения плотности дислокаций, так и кинематическое упрочнение в результате действия направленных обратных сил, действующих на дислокации, движущиеся в тех же (или параллельных) плоскостях. Чтобы рассчитать вклад как изотроп-

ного, так и кинематического деформационного упрочнения в напряжении течения, необходимо знать зависимость количества петель Орована от пластической деформации. Для этого можно рассмотреть две разные ситуации. В первом случае петли Орована накапливаются на границах раздела включений и металлической матрицы без какой-либо релаксации на таких границах, связанной с аннигиляцией дислокаций. В этой ситуации количество петель Орована вокруг каждой графеновой пластинки или УНТ линейно увеличивается с пластической деформацией. Во втором случае нарастание локальных напряжений на границах раздела матрицы и включений приводит к релаксационным процессам за счет движения и аннигиляции дислокационных петель. Последнюю ситуацию можно описать моделью Прудона с соавторами [89]. В рамках этого подхода количество дислокационных петель n_{Or} вокруг графеновой пластинки или УНТ можно связать с величиной пластической деформации (ϵ_p) с помощью эмпирического выражения, которое предсказывает выход количества петель Орована на постоянный уровень при высоких значениях пластической деформации [90]:

$$\frac{dn_{Or}}{d\epsilon_p} = \frac{\beta_0 ML}{b} \left(1 - \frac{n_{Or}}{n^*}\right). \quad (19)$$

В формуле (19) β_0 – геометрический фактор порядка единицы, который зависит от ориентации графеновой пластинки или УНТ, n^* – подгоночный параметр, обозначающий максимальное количество дислокационных петель на границе раздела металлической матрицы и включения, L – длина включения (диаметр пластинки для графена и длина нанотрубки для УНТ). Если $n^* \rightarrow \infty$, формула (19) сводится к случаю, когда петли Орована накапливаются на границах раздела, а количество дислокационных петель Орована линейно увеличивается с пластической деформацией как $n_{Or} = (\beta_0 ML/b)\epsilon_p$. Решение уравнения (19) имеет вид

$$n_{Or} = n^* \left[1 - \exp\left(-\frac{\beta_0 ML}{bn^*}\epsilon_p\right)\right]. \quad (20)$$

Формула (20) позволяет рассчитать влияние пластинок графена или УНТ на изотропное и кинематическое упрочнение. Для пластинок графена в виде тонких дисков с толщиной h плотность дислокаций ρ_R , связанных с петлями Орована вокруг внутризеренных пластинок графена, рассчитывается из [91] по формуле

$$\rho_R = \frac{8V_g n_{Or}}{\pi L h}. \quad (21)$$

Аналогичным образом для УНТ с внешним диаметром d_{CNT} плотность дислокаций ρ_R , свя-

занных с петлями Орована вокруг внутризеренных УНТ, рассчитывается по формуле:

$$\rho_R = \frac{4V_g n_{Or}}{L d_{CNT}}. \quad (22)$$

Изотропное упрочнение, связанное с увеличением плотности дислокаций, традиционно записывается в виде (напр., [65, 92]):

$$\sigma_{forest} = \alpha M G_m b [(\rho + \rho_R)^{1/2} - \rho^{1/2}], \quad (23)$$

где ρ – плотность дислокаций в отсутствие пластинок графена.

Формулы (20)–(23) предсказывают, что изотропное упрочнение, связанное с петлями Орована вокруг внутризеренных пластинок графена или УНТ, может быть очень высоким. Например, оценим напряжение σ_{forest} для слоистого композита Al/Gr с $\beta_0 \approx 1$, $\alpha = 0.3$, $G_m = 27$ ГПа, $b = 0.286$ нм, $V_g = 0.5 \times 10^{-2}$, $h = 2.5$ нм, $\rho = 0$ и $\epsilon_p = 0.02$. Предполагая, что петли Орована вокруг пластинок графена не аннигилируют при деформации меньше ϵ_p (т.е. $n^* \rightarrow \infty$), получаем: $\sigma_{forest} = 234$ МПа. Для тех же значений параметров и $\epsilon_p = 0.05$ при отсутствии аннигиляции дислокаций формулы (20), (21) и (23) дают: $\sigma_{forest} = 370$ МПа.

Вместе с тем следует отметить, что формула (23) применима только для очень толстых пластинок графена или УНТ. Если графеновые пластинки или УНТ достаточно тонкие, петли Орована создают короткодействующие напряжения и взаимодействуют с другими дислокациями намного слабее, чем одиночные дислокации. В этом случае влияние петель Орована на изотропное упрочнение должно быть намного слабее, чем предсказывает формула (23), аналогично обсуждавшемуся выше случаю упрочнения, связанного с дислокациями несоответствия.

Кинематическое упрочнение, связанное с петлями Орована, можно рассчитать на основе среднего напряжения в матрице, создаваемого этими дислокационными петлями. Дислокационные петли уменьшают среднее напряжение в матрице на определенную величину σ_{bs} , что приводит к необходимости увеличения внешней нагрузки на ту же величину для поддержания пластического течения. Влияние кинематического упрочнения рассчитывали [93] для композитов, содержащих упругие неоднородности в изотропной матрице, в предположении, что пластическая деформация в матрице однородна, а пластическая деформация внутри неоднородностей отсутствует. Для случая наполнителя в виде графена напряжение σ_{bs} можно представить в виде [65, 67, 92, 93]:

$$\sigma_{bs} = 4\gamma D G_m V_g \epsilon_p^*, \quad (24)$$

где γ и D – параметры, которые зависят от ориентации пластинок по отношению к направлению растягивающей нагрузки, а ϵ_p^* – величина пластической деформации, которая бы соответствовала количеству петель Орована, приходящихся на одну графеновую пластинку, при отсутствии аннигиляции дислокационных петель. Пластическая деформация ϵ_p^* выражается из соотношения $n_{Or} = (\beta_0 ML/b)\epsilon_p^*$ следующим образом: $\epsilon_p^* = bn_{Or}/(\beta_0 ML)$. Для случайно ориентированных графеновых пластинок последние могут быть аппроксимированы пластинчатыми включениями, лежащими на плоскостях куба, что дает [67, 90, 93]: $\gamma = (2 - \nu)/[4(1 - \nu)]$ и $D = G^*/[(1 - \gamma)G^* + \gamma G_m]$, где G^* модуль сдвига пластинок графена ($G^* = 53$ ГПа [94]). Для графеновых пластинок, параллельных направлению приложенной нагрузки, получаем [93]: $D = G^*/G_m$, $\gamma = 3/4$.

Оценим напряжение σ_{bs} для композита Al/Gr с $G_m = 27$ ГПа, $\nu = 0.35$ и $V_g = 0.5 \times 10^{-2}$ в ситуации, когда петли Орована вокруг графеновых пластинок не аннигилируют, так что $n^* \rightarrow \infty$ и $\epsilon_p^* = \epsilon_p$. В этом случае для графеновых пластинок, ориентированных параллельно направлению приложенной нагрузки, формула (24) дает: $\sigma_{bs} = 16$ и 40 МПа для $\epsilon_p = 0.02$ и 0.05 соответственно. Для случайно ориентированных пластинок графена формула (24) дает: $\sigma_{bs} = 10$ и 25 МПа для $\epsilon_p = 0.02$ и 0.05 соответственно. (Если петли Орована вокруг графеновых пластинок могут аннигилировать, кинематическое упрочнение, обеспечиваемое петлями Орована, становится меньше.) Это означает, что кинематическое упрочнение σ_{bs} может быть высоким только в случае большой объемной доли графеновых пластинок и/или высоких значений пластической деформации.

Суммарное деформационное упрочнение, связанное с наличием внутризеренных пластинок графена или УНТ, равно сумме напряжений σ_{forest} и σ_{bs} , связанных с изотропным и кинематическим упрочнением соответственно.

Теперь рассмотрим случай, когда пластинки графена или УНТ расположены в ГЗ. В этом случае дислокации приходят в ГЗ из внутренних областей зерен или других ГЗ. В отличие от ГЗ, не содержащих графена и УНТ, в которых дислокации обычно быстро аннигилируют, так что напряжения, создаваемые дислокациями в ГЗ, малы [95], в ГЗ, содержащих пластинки графена или УНТ, дислокации могут создавать значительные напряжения [65, 67]. Количество n_{GB} дислокаций, накопленных в каждой ГЗ, рассчитывается так же, как и количество петель Орована, образующихся

на внутризеренных пластинках графена (см. формулу (20)), и определяется выражением [92]:

$$n_{GB} = n_{GB}^* \left[1 - \exp\left(-\frac{\beta_0 M d_{GB} \epsilon_p}{b n_{GB}^*}\right) \right]. \quad (25)$$

В формуле (25) n_{GB}^* – подгоночный параметр, который определяет максимальное число дислокаций, которые могут быть аккумулированы в ГЗ. Следует отметить, что параметр n_{GB}^* должен зависеть от доли площади ГЗ, занимаемой пластинками графена или УНТ. В предельном случае ГЗ, не содержащих графена и УНТ, где дислокации быстро аннигилируют, значение n_{GB}^* должно быть небольшим. При этом значение n_{GB}^* должно расти с увеличением концентрации графена в ГЗ.

Подобно случаю петель Орована вокруг внутризеренных графеновых пластинок или внутризеренных УНТ, дислокации, накапливающиеся в ГЗ, содержащих графеновые пластинки или УНТ, могут вызывать как изотропное, так и кинематическое упрочнение. Изотропное упрочнение описывается увеличением плотности дислокаций, связанным с увеличением количества n_{GB} дислокаций, накопленных в каждой ГЗ за счет зернограничных пластинок графена или УНТ. Расчет кинематического упрочнения намного сложнее, поскольку в отличие от петель Орована вокруг внутризеренных пластинок графена или УНТ кинематическое упрочнение, создаваемое зернограничными дислокациями в ГЗ с пластинками графена или УНТ, зависит от типов и разориентации различных ГЗ. Для описания кинематического упрочнения, связанного с зернограничными дислокациями, были предложены различные феноменологические формулы [67, 95–97]. Однако поскольку ни одна из этих формул не была экспериментально проверена или строго выведена, реальный характер зависимостей кинематического упрочнения, связанного с графеновыми пластинками или УНТ, от числа дислокаций в ГЗ требует дополнительного изучения.

В то же время экспериментальные измерения [65, 98] продемонстрировали возможность очень сильного кинематического деформационного упрочнения в композитах “металл/графен” с параллельными зернограничными графеновыми пластинками. Например, измерения в работе [98] продемонстрировали, что величина кинематического упрочнения при сжатии слоистых композитов Al/Gr (оцененная по кривым разгрузки и повторной нагрузки) достигает 300 МПа (рис. 12). В другой работе [65] величина кинематического упрочнения при растяжении слоистых композитов Al/Gr с параллельными пластинками графена достигала 100 МПа. Более высокое значение величины кинематического упрочнения при сжа-

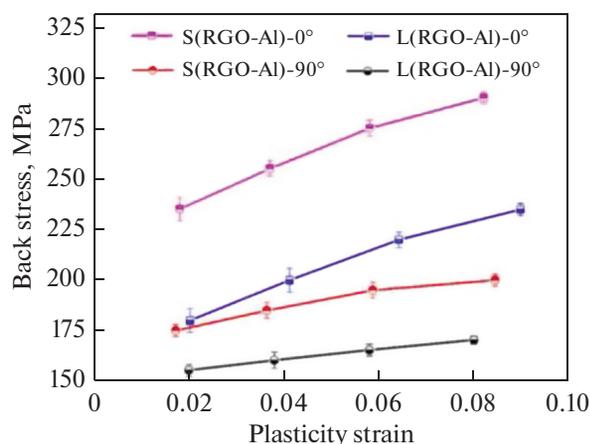


Рис. 12. Зависимости величины кинематического упрочнения от пластической деформации для слоистых микростолбиков RGO-Al и микростолбиков из алюминия, сжатых параллельно границам слоев. S(RGO-Al) и L(RGO-Al) обозначают композиты с различными боковыми размерами пластинок графена (RGO) [98].

тии композитов Al/Gr [98], чем при их растяжении [65], может быть связано с общей сильной асимметрией растяжения–сжатия в слоистых композитах Al/Gr с тонкими металлическими слоями.

Такая асимметрия проявляется в том, что при растяжении такие композиты имеют гораздо более высокий предел текучести, но более низкий предел прочности, чем при сжатии (см., напр., [98, 99]). Подобная асимметрия растяжения–сжатия не наблюдается в слоистых композитах Cu/Gr [100], и для выявления причины этой асимметрии требуются дальнейшие исследования.

6. ПРОЦЕССЫ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КОМПОЗИТОВ: ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В этом разделе мы рассмотрим процессы пластической деформации для различных видов металлматричных композитов с графеном и УНТ. В параграфе 6.1 мы исследуем слоистые композитные микростолбики с параллельными слоями графена. В параграфе 6.2 мы рассмотрим пластическую деформацию композитов “металл/графен” с параллельными пластинками графена или параллельными УНТ. В параграфе 6.3 мы обсудим процессы пластической деформации металлматричных композитов с графеном и УНТ, характеризующихся бимодальным или тримодальным распределением зерен по размерам.

6.1. Слоистые композитные микростолбики с параллельными слоями графена

В этом параграфе мы рассмотрим слоистые микростолбики “металл/графен”, содержащие параллельные графеновые слои, проходящие через все поперечное сечение микростолбиков. Такие нанослойные композиты Cu/Gr и Ni/Gr с различной толщиной металлических слоев в 70, 125 и 200 нм (для Cu/Gr) и 100, 150 и 300 нм (для Ni/Gr) были синтезированы в работе [101]. В этих композитах слои графена обычно имели толщину в один атомный слой. Результаты испытаний на сжатие таких композитов Cu/Gr и Ni/Gr проиллюстрированы на рис. 13.

Как видно на этом рисунке, прочность нанослойных композитов Cu/Gr и Ni/Gr чрезвычайно высока, а напряжения течения увеличиваются с уменьшением толщины металлических слоев. Наибольшая прочность наблюдалась при наи-

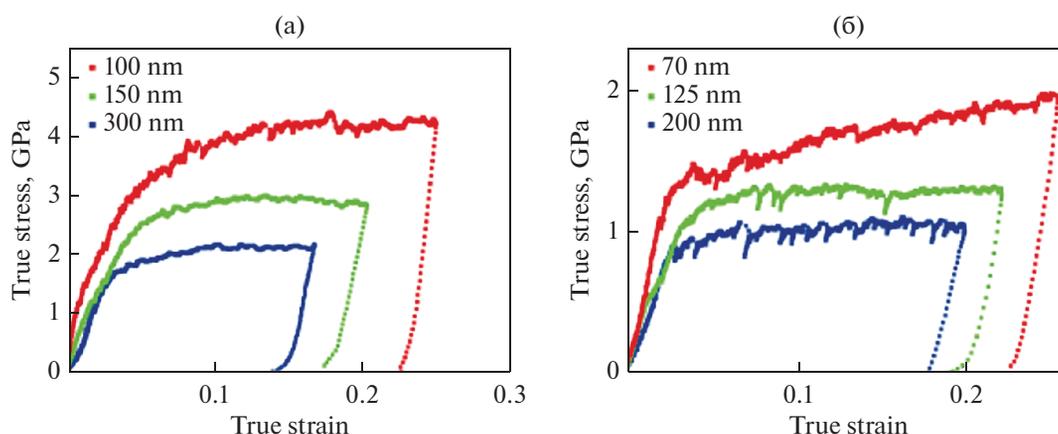


Рис. 13. Зависимости напряжения течения от деформации для слоистых композитов Ni/Gr (а) и Cu/Gr (б) с различной толщиной металлических слоев [101].

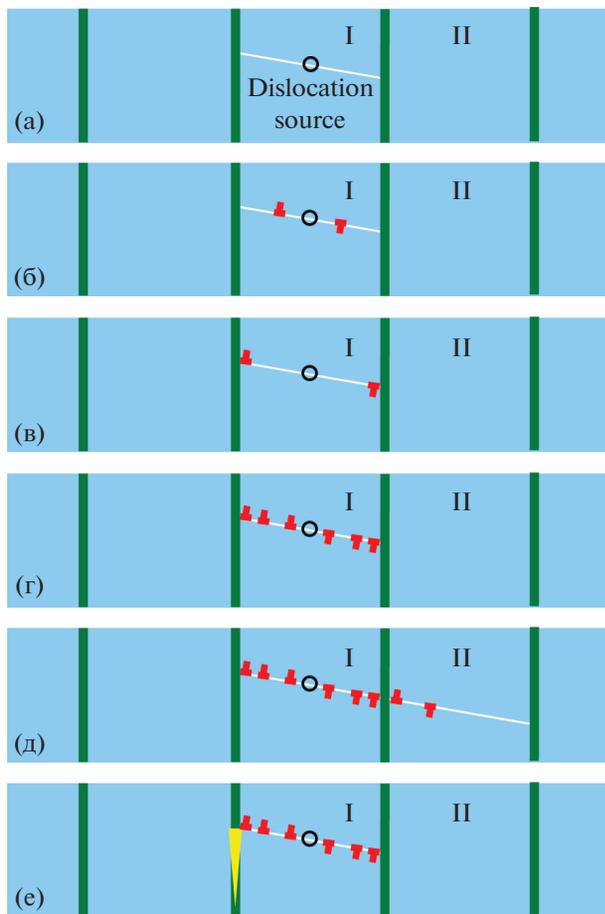


Рис. 14. Перенос пластической деформации через слой графена и образование нанотрещин вблизи вершины дислокационного скопления в слоистом композите “металл/графен”. (а, б) На источнике дислокаций в пластически деформированном металлическом слое I зарождаются дислокации. (в) Дислокации движутся к слою графена и останавливаются возле него. (г) В металлическом слое I образуется дислокационное скопление. (д) В соседнем металлическом слое II под действием приложенной нагрузки и напряжения, создаваемого дислокационным скоплением, зарождается дислокационный диполь. (е) Под действием тех же напряжений зарождается нанотрещина [102].

меньшей толщине металлических слоев, при которой микростолбики Cu/Gr и Ni/Gr продемонстрировали среднее напряжение течения при пластической деформации 5%, равное 1.5 и 4 ГПа соответственно. В работе [101] также было установлено, что зависимость прочности композита (определяемой как напряжение течения при 5% пластической деформации) от толщины λ металлических слоев подчиняется соотношению типа Холла–Петча, т.е. линейно зависит от $\lambda^{-1/2}$.

Для объяснения наблюдаемой очень высокой прочности слоистых композитов Cu/Gr и Ni/Gr и соотношения Холла–Петча между их прочностью и толщиной их металлических слоев в рабо-

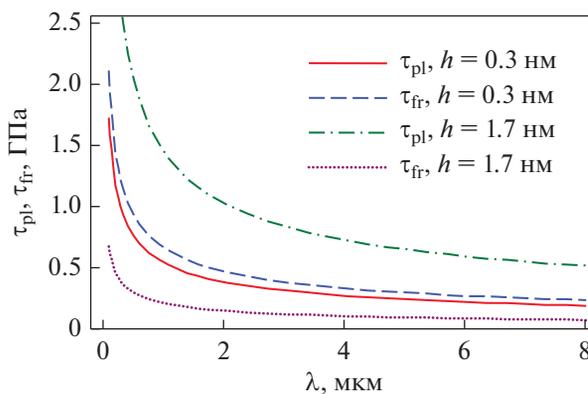


Рис. 15. Зависимости критических напряжений τ_{pl} и τ_{fr} от толщины λ слоя Ni в слоистых композитах Ni/Gr, содержащих однослойные (толщиной $h = 0.3$ нм) или многослойные ($h = 1.7$ нм) пластинки графена. h обозначает толщину графеновых слоев [102].

те [102] была предложена следующая модель пластической деформации слоистого композита “металл/графен” при одноосном нагружении (рис. 14). На начальной стадии пластической деформации дислокации зарождаются в одном из металлических слоев, содержащих активные дислокационные источники (такие как источники Франка–Рида) (рис. 14а, 14б). Эти дислокации движутся к слоям графена, которые останавливают движение дислокаций (рис. 14в). Так как решеточные дислокации в основном зарождаются на дислокационных источниках в определенных плоскостях скольжения, эти дислокации обычно образуют скопления, заторможенные на слоях графена (рис. 14г). Дальнейшая эволюция дислокационного ансамбля в слоистом композите “металл/графен” может происходить либо (А) посредством зарождения новых дислокаций в соседнем слое (изначально не содержащем дислокаций) под действием внешнего напряжения и напряжения, создаваемого дислокационным скоплением в первом слое (рис. 14д), либо (В) путем образования нанотрещин под действием тех же напряжений (рис. 14е).

Процессы (А) и (В) характеризуются минимальными (критическими) касательными напряжениями (создаваемыми приложенной нагрузкой) τ_{pl} and τ_{fr} соответственно, при которых эти процессы начинаются. Результаты расчетов показали, что критическое напряжение τ_{pl} начала пластической деформации связано с толщиной λ металлического слоя соотношением типа Холла–Петча.

Зависимости τ_{pl} и τ_{fr} от λ для слоистых композитов Ni/Gr со слоями графена толщиной в один или несколько атомных слоев показаны на рис. 15.

На этом рисунке критическое напряжение τ_{fr} соответствует наиболее легкому пути образования трещины, т.е. ее зарождению на границе раздела Ni/Gr (для монослойных пластинок графена) или внутри многослойных пластинок графена. Рис. 15 демонстрирует, что образование нанотрещины в слоистом композите Ni/Gr с многослойными включениями графена происходит при гораздо меньших напряжениях, чем передача пластической деформации через слой графена путем зарождения новых дислокаций. Это означает, что в таком композите разрушение может происходить еще до начала пластической деформации. В то же время в слоистых композитах Ni/Gr с включениями графена атомной толщины при любых значениях λ критическое напряжение τ_{fr} , необходимое для образования межфазной нанотрещины, близко к критическому напряжению τ_{pl} начала пластической деформации. Следовательно, в случае однослойных пластинок графена процессы пластической деформации и разрушения могут происходить одновременно.

6.2. Металломатричные композиты с параллельными пластинками графена и углеродными нанотрубками

Авторы работы [65] получили слоистые композиты Al/Gr (с 0.25 об. % и 0.5 об. % графена), содержащие преимущественно параллельные пластинки графена, расположенные в ГЗ алюминия. Испытания на растяжение этих образцов показали, что композиты Al/Gr демонстрируют более высокий предел текучести при растяжении (215 МПа для 0.5 об. % графена) и предел прочности (287 МПа для 0.5 об. % графена), чем аналогичные алюминиевые образцы без графена (характеризующиеся пределом текучести и пределом прочности при растяжении, равными 193 и 233 МПа соответственно). В то же время композиты Al/Gr характеризовались достаточно хорошим значением равномерного удлинения (т.е. удлинения до начала образования шейки) около 5.8% (по сравнению с 5.5% для чистого алюминия). Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что дислокации присутствуют вблизи границ раздела Al/Gr, в то время как они редко наблюдаются в областях границ зерен алюминия, свободных от графена. Авторы исследовали различные механизмы увеличения предела текучести и деформационного упрочнения, такие как перенос нагрузки на графеновые включения, упрочнение, связанное с уменьшением размера зерна при введении графена, а также изотропное и кинематическое деформационное упрочнение, связанное с наличием графена. Они пришли к выводу, что увеличение предела текучести в основном связано с измель-

чением зерна из-за наличия пластинок графена, в то время как деформационное упрочнение в основном обусловлено изотропным упрочнением, создаваемым дислокациями, накапливающимися возле пластинок графена.

Таким образом, расчеты [65] предсказывают, что деформационное упрочнение композитов Al/Gr в основном связано с увеличением плотности дислокаций, в то время как эффект кинематического упрочнения, создаваемого дислокациями на границах раздела Al/Gr, невелик. Напротив, экспериментальные зависимости сжимающего напряжения от деформации при разгрузке и повторной нагрузке слоистых композитов Al/Gr [98] показали наличие огромного кинематического упрочнения в этих композитах, которое сильно зависит от ориентации нагрузки по отношению к границе слоев. Кроме того, в работе [98] наблюдалось снижение прочности на сжатие слоистых композитов Al/Gr с увеличением длины пластинок графена. Эти результаты были объяснены в модели [103], предполагающей, что дислокации в процессе пластической деформации накапливаются на границах Al и графена и аннигилируют на участках границ слоев Al, не содержащих графена.

Наряду с параллельными пластинками графена алюминиевые композиты могут упрочняться параллельными УНТ. Так, в работе [92] был осуществлен синтез, экспериментальные исследования и моделирование композитов Al/CNT с преимущественно параллельными УНТ, расположенными в ГЗ алюминия. Композиты в основном состояли из удлиненных зерен алюминия субмикронной ширины и микронной длины, межзеренных УНТ и продукта межфазной реакции, а именно частиц карбида алюминия. При моделировании пластической деформации таких композитов были учтены различные механизмы увеличения предела текучести и деформационного упрочнения. Наряду с композитами с алюминиевой матрицей, содержащими параллельные УНТ, расположенные в ГЗ, в работе [92] было проведено моделирование аналогичных композитов, содержащих в качестве наполнителя случайно ориентированные внутризеренные УНТ. Моделирование показало, что наличие межзеренных УНТ может увеличить прочность композитов Al/CNT без существенного уменьшения их равномерного удлинения. Предполагая, что межзеренные УНТ не служат препятствием для движения дислокаций (в отличие от внутризеренных нанотрубок, которые вызывают образование петель Орована), авторы [92] пришли к выводу, что внутризеренные УНТ могут приводить к более существенному упрочнению, чем межзеренные (рис. 16). Кроме того, оказалось, что для заданной объемной доли УНТ короткие внутризеренные нанотрубки могут создавать более высокое упрочнение, чем

длинные, из-за более высокого напряжения, необходимого для образования петель Орована, в то время как свойства композитов, армированных межзеренными УНТ, в меньшей степени зависят от длины УНТ (рис. 16).

6.3. Композиты с бимодальным и тримодальным распределением зерен по размеру

6.3.1. Бимодальные металломатричные композиты с графеном. В предыдущих параграфах мы рассмотрели металломатричные композиты с графеном и однородной металлической матрицей. В то же время недавно несколько исследовательских групп [104–106] создали композиты “металл/графен”, в которых металлическая матрица характеризуется бимодальным распределением зерен по размерам, то есть содержит как относительно крупные (микронного размера), так и мелкие (наноразмерные) зерна. Известно, что, как и другие структурно неоднородные наноматериалы, такие как градиентные наноструктуры [107–115], металлы и сплавы с наноразмерными двойниками [116–121], а также металлы, содержащие нанозерна внутри крупных зерен [122], металлы с бимодальным распределением зерен по размерам могут обеспечить сочетание высокой прочности с достаточно хорошей пластичностью, что обычно недостижимо для структурно однородных металлов [121, 123–130]. Следовательно, можно предположить, что бимодальное распределение зерен металлической матрицы по размерам также может обеспечить одновременно высокую прочность и высокую пластичность металлической матрицы, в то время как графеновые наполнители могут привести к дополнительному упрочнению. Это предположение косвенно подтверждается результатами [105] механических испытаний композитов Al–4Cu/Gr с бимодальным распределением зерен по размерам. Эти композиты продемонстрировали увеличение предела текучести, предела прочности и твердости по Виккерсу соответственно на 79, 49 и 44% для нанокompозита, содержащего 1 мас. % графена, по сравнению с неармированным сплавом Al–4Cu. Высокая прочность и твердость композита сопровождалась хорошей пластичностью при растяжении (характеризующейся равномерным удлинением, равным 10 процентам).

Для выяснения совместного влияния бимодального распределения зерен по размерам и пластинок графена на механические свойства композитов в работе [67] было проведено моделирование таких композитов. Рассматривался композит “металл/графен”, в котором металлическая матрица состоит из крупных зерен, окруженных нанокристаллической (НК) или ультрамелкозернистой (УМЗ) фазой. Предполагалось, что напряжение

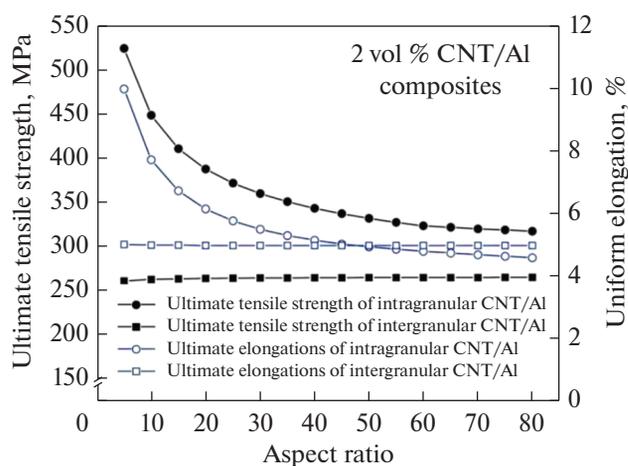


Рис. 16. Зависимости предела прочности на растяжение и однородного удлинения от отношения длины УНТ к их диаметру для композитов Al/CNT, содержащих 2 об. % межзеренных или внутризеренных УНТ. Ширина, длина и средний диаметр зерен равны соответственно 430, 1480 и 900 нм [92].

для движения дислокаций в НК/УМЗ-фазе намного выше, чем в крупных зернах.

В рамках модели [67] в крупных зернах на источниках Франка–Рида под действием приложенной равномерной растягивающей нагрузки образуются скопления дислокаций. Эти дислокационные скопления создают концентрацию напряжений, которая позволяет дислокациям перемещаться от одного крупного зерна к другому через НК/УМЗ-фазу, тем самым обеспечивая в материале макроскопическое пластическое течение. Полученные в рамках такого подхода [67] расчетные зависимости напряжения течения от деформации для таких композитов показаны на рис. 17а, 17б. Эти кривые демонстрируют, что бимодальные композиты Cu/Gr могут иметь одновременно высокую прочность и высокую пластичность. Оба эти параметра увеличиваются с ростом объемной доли графена, пока его концентрация не становится достаточно высокой, чтобы вызвать значительную агломерацию графена (что приводит к высокой пористости композитов и соответствующему ухудшению их механических свойств).

Зависимости напряжения от деформации (рис. 17а, 17б) позволяют рассчитать критическое однородное удлинение, определяемое как максимальная растягивающая деформация, при которой образец устойчив к образованию шейки. Критическое равномерное удлинение рассчитывается с помощью критерия Консидера [131] $(\partial\sigma_f/\partial\varepsilon)|_{\varepsilon=\varepsilon_c} = \sigma_f$, где σ_f и ε – истинное напряжение течения и истинная деформация соответственно. Зависимости критического равномерного удлинения для бимодальной меди с пла-

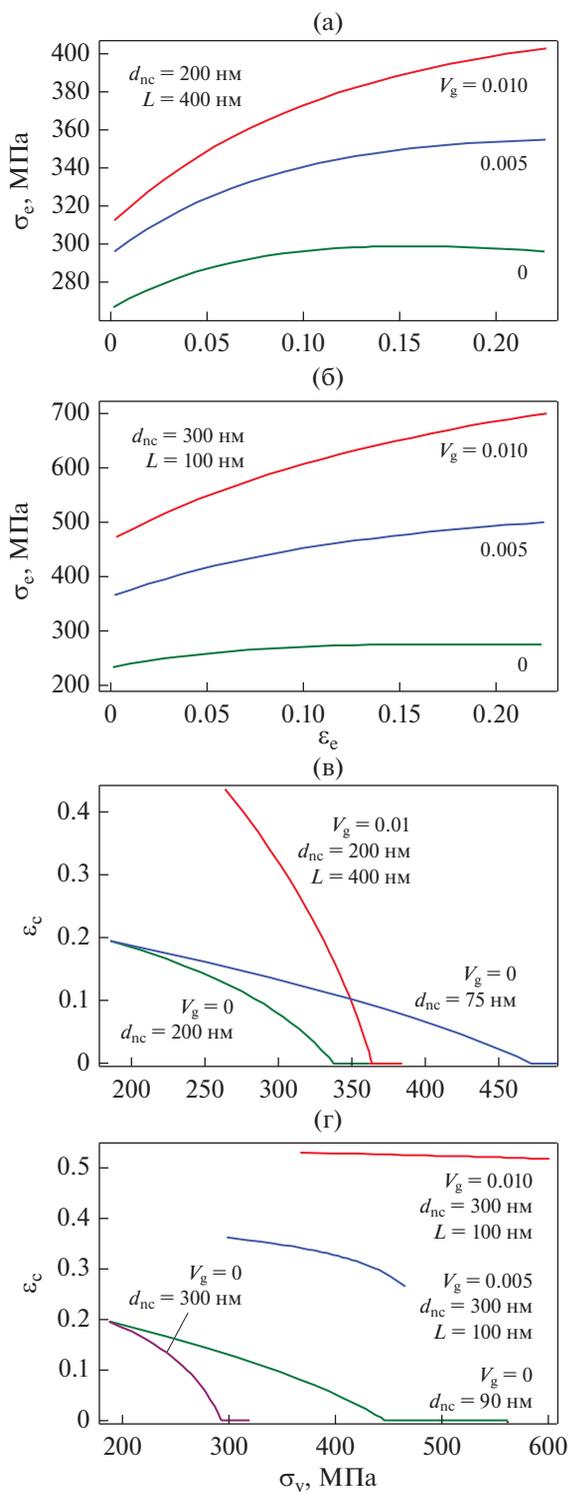


Рис. 17. (а, б) Зависимости инженерного напряжения течения σ_e бимодальных композитов Cu/Gr от инженерной деформации ϵ_e для случая больших (а) и малых (б) пластинок графена (по сравнению с длиной ГЗ в нк/умз фазе). (в, г) Зависимости критического равномерного удлинения ϵ_c бимодальных композитов Cu/Gr от их предела текучести σ_y для больших (в) и малых (г) пластинок графена. d_{nc} , L и V_g обозначают размер зерна НК/УМЗ фазы, длину пластинок графена и объемную долю графена соответственно [67].

стинками графена от ее предела текучести представлены на рис. 17в, 17г. Для сравнения на рис. 17г также представлены такие зависимости для двух одинаковых образцов без графена, один из которых имеет такой же размер d_{nc} зерен НК/УМЗ фазы, как и композит Cu/Gr ($d_{nc} = 200$) (или 300 нм), а другой характеризуется меньшим значением d_{nc} ($d_{nc} = 75$) (или 90 нм). Рисунки 17в, 17г также показывают, что для данного значения объемной доли НК/УМЗ-фазы графеновые пластины могут увеличивать предел текучести и значительно повышать критическое равномерное удлинение.

Таким образом, рис. 17в, 17г предсказывает сочетание очень высокой прочности и хорошей устойчивости к образованию шейки для бимодальных композитов Cu/Gr. Сравнение рис. 17в и 17г показывает, что если разрушение образца связано с образованием шейки, то наилучшее сочетание прочности и пластичности можно ожидать для очень маленьких графеновых пластинок, длина которых меньше, чем размер ГЗ в НК/УМЗ фазе бимодальной металлической матрицы.

Модель [67] учитывала только действие дислокационных механизмов пластичности. В то же время в композитах “металл/графен” зачастую наблюдается зернограничное проскальзывание [132]. В работе [133] была предложена модель, учитывающая совместное влияние дислокационной пластичности и зернограничного проскальзывания на предел текучести композитов “металл/графен” с бимодальной матрицей. При этом дислокационная пластичность осуществлялась, как и в работе [67], путем зарождения дислокационных скоплений в больших зернах и их последующего распространения в соседние большие зерна через НК/УМЗ матрицу. При рассмотрении зернограничного проскальзывания предполагалось, что в результате проскальзывания монослоев графеновых пластинок на краях пластинок образуются диполи некристаллографических краевых дислокаций со сколь угодно малыми векторами Бюргера, равными по величине скачку перемещений проскальзывающих монослоев графена (рис. 18). При этом зарождающиеся дислокации скользят к ближайшим тройным стыкам (рис. 18) или ближайшим дислокациям противоположного знака, образуясь в результате проскальзывания по соседним графеновым пластинам, расположенным в той же ГЗ. Скопление зернограничных дислокаций приводит к зернограничному проскальзыванию. Процесс зарождения дислокаций на краях пластинок графена и их скольжения к тройным стыкам ГЗ может повторяться многократно (рис. 18б, 18в).

При этом высокие напряжения, создаваемые дислокациями в тройных стыках, частично снижаются за счет испускания части дислокаций из

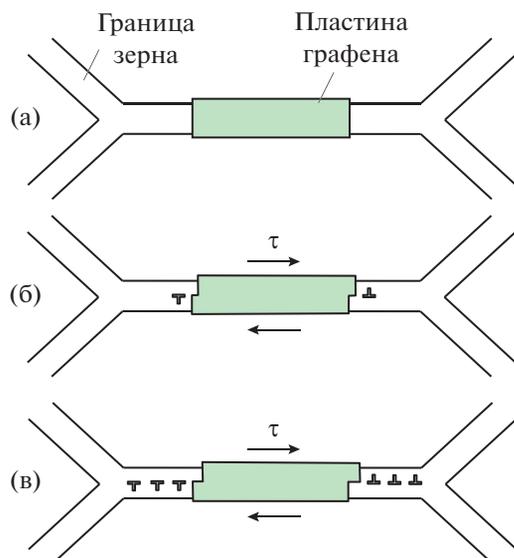


Рис. 18. Активация зернограничного скольжения на ГЗ, содержащей графеновую пластинку. (а) Граница зерен с графеновой пластинкой. Исходное состояние. (б) Из-за проскальзывания монослоев графена или графеновой пластинки целиком под действием сдвигового напряжения τ на краях пластинки зарождаются диполи зернограничных дислокаций. Зарождающиеся дислокации скользят к ближайшим тройным стыкам ГЗ. (в) Процессы зарождения и скольжения дислокаций повторяются многократно. Адаптировано из [133].

тройных стыков внутрь зерен и делокализации дислокаций в ГЗ, т.е. их диффузионного расплывания по ГЗ.

В рамках изложенной модели в работе [133] был рассчитан предел текучести σ_y композита “бимодальный Ni/Gr”, в котором пластическая деформация реализуется за счет совместного действия дислокационной пластичности и зернограничного проскальзывания. Зависимости предела текучести σ_y такого композита от объемной доли графена V_g приведены на рис. 19 для двух разных размеров зерна УМЗ фазы $d_{nc} = 300$ и 500 нм. Также на этом рисунке для сравнения штриховыми линиями показаны аналогичные зависимости для такого же композита без учета зернограничного скольжения. На рис. 19 хорошо видно, что учет зернограничного скольжения приводит к достаточно сильному уменьшению предела текучести. Более того, увеличение концентрации графена выше определенного значения вызывает понижение предела текучести.

Таким образом, результаты работы [133] свидетельствуют о том, что в бимодальных композитах “металл/графен” с высоким напряжением течения УМЗ фазы металлической матрицы зернограничное скольжение может уменьшать предел текучести, снижая тем самым твердость компози-

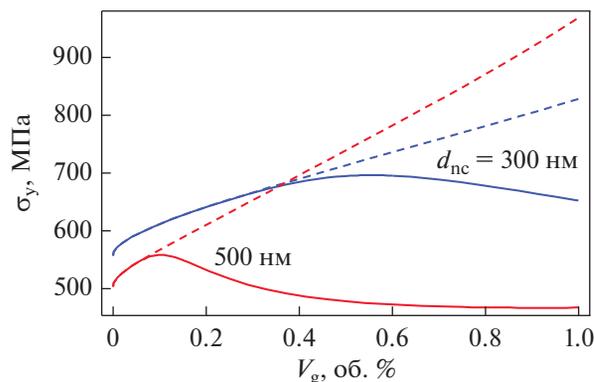


Рис. 19. Зависимости предела текучести σ_y композита “бимодальный Ni/Gr” от объемной доли графена V_g . Адаптировано из [133].

тов. При этом уменьшение предела текучести композитов, связанное с зернограничным проскальзыванием, проявляется при превышении критического значения объемной доли графена.

6.3.2. Бимодальные и тримодальные металлматричные композиты с углеродными нанотрубками. Наряду с бимодальными композитами с графеном недавно были получены бимодальные [134, 135] и тримодальные [136] металлматричные композиты, армированные УНТ. Бимодальные композиты включали композиты Al/CNT, в которых изолированные частицы алюминия с внутризерненными УНТ или их кластеры были расположены внутри крупнозернистой алюминиевой матрицы [134], а также сплавы Al–Cu–Mg/CNT, содержащие слои, состоящие из крупных зерен без УНТ, и области, состоящие из УМЗ фазы и внутризерненных УНТ [135]. В первом случае [134] бимодальная структура композитов, содержащих 1 мас. % УНТ (наличие крупных зерен), привела к существенному (с 16 до 24%) увеличению деформации до разрушения при растяжении по сравнению с деформацией аналогичных композитов без крупных зерен при тех же значениях предела прочности (рис. 20а). Во втором случае бимодальная структура композитов (наличие слоев, состоящих из крупных зерен), позволила увеличить деформацию до разрушения композитов при их растяжении параллельно слоям с 3 до 6% при сохранении того же значения предела прочности (рис. 20б).

Композиты с тримодальной структурой представляли собой сплавы Al–Mg–Cu/CNT, в которых металлическая матрица состояла из крупных микроразмерных, мелких микроразмерных и ультрамелких зерен (субмикронного размера), а УНТ располагались по ГЗ [136]. Авторы [136] продемонстрировали, что тримодальная структура матрицы композитов ведет к лучшей комбинации

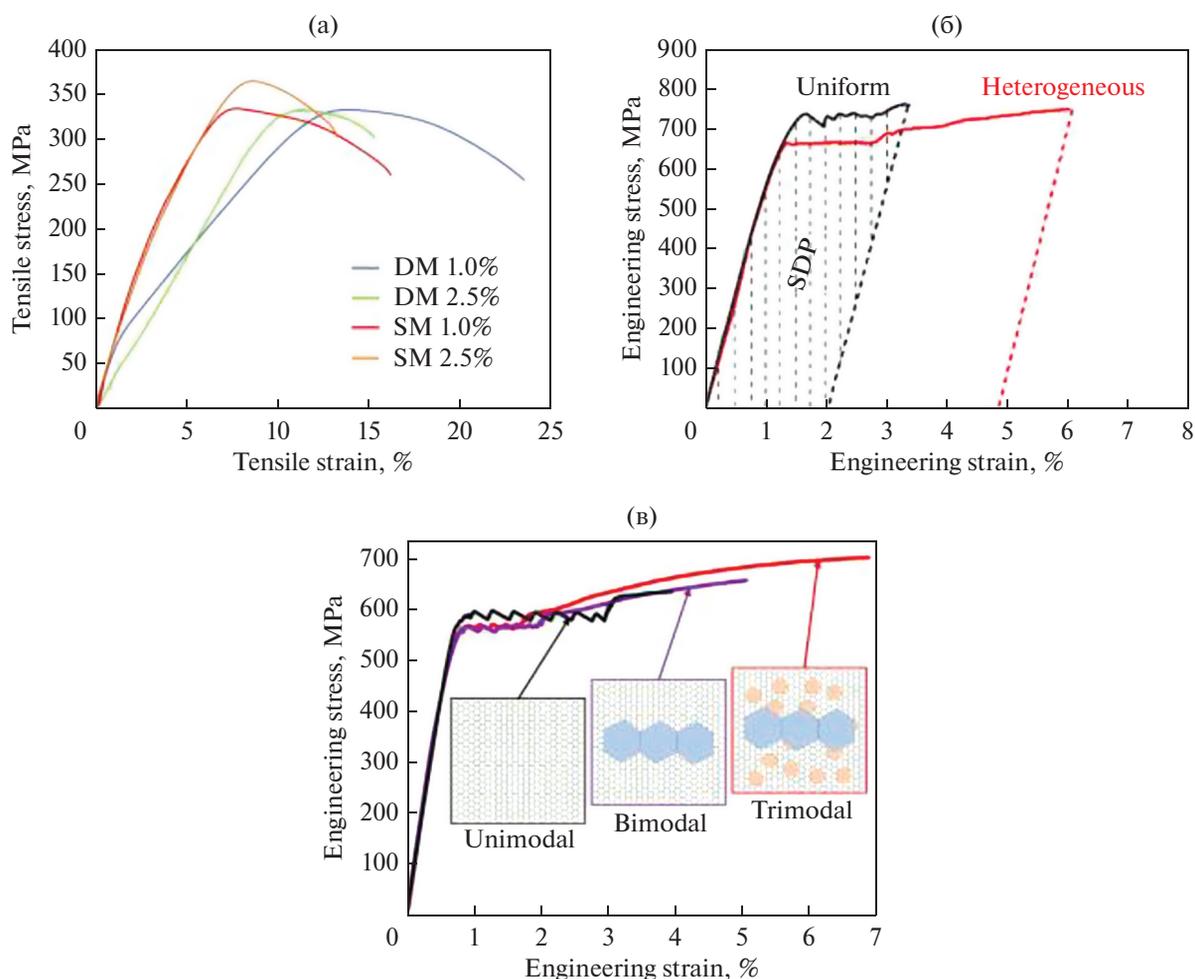


Рис. 20. Зависимости напряжения течения от деформации для одномодальных, бимодальных и тримодальных композитов с УНТ. (а) Напряжение течения одномодальных (SM) и бимодальных (DM) композитов с алюминиевой матрицей и 1 или 2.5 мас. % УНТ [134]. (б) Напряжение течения одномодальных и бимодальных композитов Al–Cu–Mg/CNT [135]. (в) Напряжение течения одномодальных, бимодальных и тримодальных композитов Al–Mg–Cu/CNT [136].

прочности и пластичности, чем бимодальная (с ультрамелкими и крупными микроразмерными зернами) или однородная (с ультрамелкими зернами) структуры (рис. 20в). Измерения деформаций и конечно-элементное моделирование показало, что хорошая комбинация прочности и пластичности, полученная в композитах с тримодальной структурой матрицы, связана с тем, что такая структура создает высокое деформационное упрочнение и препятствует концентрации напряжений и локализации деформаций.

Аналогичные измерения деформаций в бимодальных композитах Al–Cu–Mg/CNT с областями, состоящими из крупных и мелких зерен [135], продемонстрировали, что бимодальная структура композитов препятствует локализации пластической деформации, тем самым увеличивая пластичность. Кроме того, конечно-элементные расчеты распространения трещин в таких компози-

тах [135] показали, что наличие крупных зерен приводит к затуплению трещин и тем самым также увеличивает пластичность композитов.

В дополнение к конечно-элементным расчетам авторы [135] предложили модель, описывающую влияние ширины слоев крупных зерен на вязкость разрушения композитов. Для этого они предположили, что вязкость разрушения композита подчиняется правилу смеси, причем вязкость разрушения в УМЗ фазе гораздо меньше, чем в крупных зернах. Они рассчитали значения параметров, при которых рост круглой трещины, образовавшейся в УМЗ области, будет остановлен в соседнем слое крупных зерен. Оказалось, что остановка роста трещины в слое крупных зерен возможна, если объемная доля V_{CG} крупных зерен превышает критическое значение, а полуширина r_0 слоев крупных зерен находится в некотором интервале значений, верхнее из которых

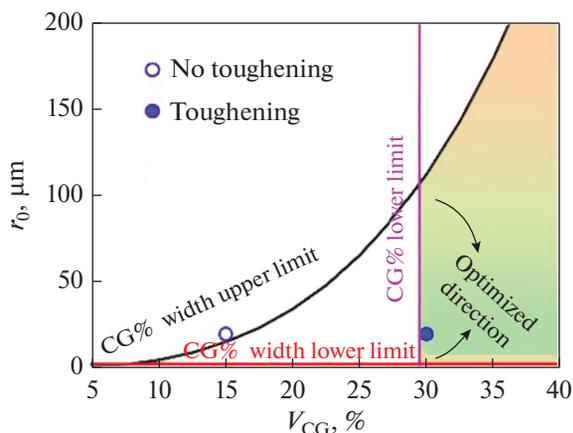


Рис. 21. Рассчитанная область параметров (показанная как закрашенная зона) бимодальных металлокомпозитов с УНТ, содержащих слои крупных зерен, в которой слои крупных зерен увеличивают вязкость разрушения композитов. r_0 и V_{CG} представляют собой соответственно полуширину слоев крупных зерен и объемную долю крупных зерен. Для сравнения кружочками показаны экспериментальные данные для неоднородных металлических материалов без УНТ. Синяя окружность соответствует случаю, когда вязкость разрушения не увеличивается (no toughening), а синий кружочек — случаю, когда она увеличивается (toughening) [135].

увеличивается с ростом объемной доли крупных зерен (рис. 21).

Таким образом, результаты работ, изложенные в настоящем параграфе, свидетельствуют о том, что сочетание бимодального или тримодального распределения зерен металлической матрицы по размерам с армированием материала графеном или УНТ может являться эффективным способом создания высокопрочных материалов с хорошей пластичностью.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, металлокомпозиты с графеном или УНТ могут обладать превосходными механическими свойствами, такими как высокая прочность, твердость и сопротивление ударной нагрузке. Эти механические свойства связаны с микроструктурой композитов и разнообразием механизмов упрочнения. Комбинация этих механизмов может привести к высокой прочности и хорошей пластичности металлокомпозитов с графеном.

В отличие от композитов с полимерной матрицей, где доминирующим механизмом упрочнения является перенос нагрузки на включения графена или УНТ, в композитах с металлической матрицей один только перенос нагрузки на включения не может привести к высокому упрочнению. Высокие значения пределов текучести и прочности ме-

талломатричных композитов с графеном или УНТ в первую очередь обусловлены взаимодействием дислокаций с включениями графена или нанотрубками. Кроме того, прочность и пластичность таких композитов требуют хорошей адгезии между включениями и матрицей и отсутствия существенной агломерации графена или УНТ. Механические свойства этих композитов сильно зависят от длины и ориентации включений, их расположения внутри или по границам зерен, а также наличия включений карбидов или промежуточных слоев между пластинками графена и металлической матрицей. Помимо структурно однородных металлических матриц, включение графеновых пластинок или УНТ в структурно неоднородные матрицы (например, с бимодальным или мультимодальным распределением зерен по размерам) может привести к высокой прочности композитов в сочетании с хорошей пластичностью.

В то же время многие вопросы, касающиеся механического поведения металлокомпозитов с графеном и УНТ, требуют дальнейшего изучения. К таким вопросам относится, в частности, определение структуры композитов, сочетающих высокую прочность и трещиностойкость с высокой электро- или теплопроводностью, выявление влияния типа и энергии границ раздела на механические свойства композитов, влияние металлизации (покрытия металлическими наночастицами) графеновых пластинок или УНТ на процессы пластической деформации композитов, а также выбор размеров зерен, расположения и ориентации пластинок графена или УНТ, обеспечивающих оптимальную прочность, пластичность и трещиностойкость композитов. Новые исследования, включающие эксперименты, компьютерное и теоретическое моделирование, требуются для создания оптимальных структур высокопрочных металлокомпозитов с графеном и углеродными нанотрубками.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-11-50084).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmad S.I., Hamoudi H., Abdala A., Ghouri Z.K., Youssef K.M. Graphene-Reinforced Bulk Metal Matrix Composites: Synthesis, Microstructure, and Properties // Rev. Adv. Mater. Sci. 2020. V. 59. P. 67–114.
2. Nieto A., Bisht A., Lahiri D., Zhang C., Agarwal A. Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review // Int. Mater. Rev. 2016. V. 62. P. 241–302.
3. Hu Z., Tong G., Lin D., Chen C., Guo H., Xu J., Zhou L. Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites – a review // Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 930–953.

4. *Hidalgo-Manrique P., Lei X., Xu R., Zhou M., Kinloch I.A., Young R.J.* Copper/graphene composites: a review // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 12236–12289.
5. *Güler Ö., Bağcı N.* A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. P. 6808–6833.
6. *Seyed Pourmand N., Asgharzadeh H.* Aluminum matrix composites reinforced with graphene: a review on production, microstructure, and properties // *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* 2019. V. 45. P. 289–337.
7. *Saboori A., Dadkhah M., Fino P., Pavese M.* An overview of metal matrix nanocomposites reinforced with graphene nanoplatelets; mechanical, electrical and thermophysical properties // *Metals.* 2018. V. 8. P. 423.
8. *Ovid'ko I.A.* Metal-graphene nanocomposites with enhanced mechanical properties: a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2014. V. 38. P. 190–200.
9. *Zhang X., Zhao N., He C.* The superior mechanical and physical properties of nanocarbon reinforced bulk composites achieved by architecture design—A review // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 113. P. 100672.
10. *Yang M., Liu Y., Fan T., Zhang D.* Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems: A review // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 110. P. 100652.
11. *Tjong S.C.* Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets // *Mater. Sci. Eng. R.* 2013. V. 74. P. 281–350.
12. *Tabandeh-Khorshid M., Ajay K., Omrani E., Kim C., Rohatgi P.* Synthesis, characterization, and properties of graphene reinforced metal-matrix nanocomposites // *Composites B.* 2020. V. 183. P. 107664.
13. *Zhao Z.Y., Bai P.K., Du W.B., Liu B., Pan D., Das R., Liu C.T., Guo Z.H.* An overview of graphene and its derivatives reinforced metal matrix composites: Preparation, properties and applications // *Carbon.* 2020. V. 170. P. 302–326.
14. *Khanna V., Kumar V., Bansal S.A.* Mechanical properties of aluminium-graphene/carbon nanotubes (CNTs) metal matrix composites: Advancement, opportunities and perspective // *Mater. Res. Bull.* 2021. V. 138. P. 111224.
15. *Mohammed S.M.A.K., Chen D.L.* Carbon nanotube-reinforced aluminum matrix composites // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 22. P. 1901176.
16. *Islam Rubel R., Hasan Ali M., Abu Jafor M., Mahmud Alam M.* Carbon nanotubes agglomeration in reinforced composites: A review // *AIMS Mater. Sci.* 2019. V. 6. P. 756–780.
17. *Jagannatham M., Chandran P., Sankaran S., Haridoss P., Nayan N., Bakshi S.R.* Tensile properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites: A review // *Carbon.* 2020. V. 160. P. 14–44.
18. *Munir K.S., Kingshott P., Wen C.* Carbon Nanotube Reinforced Titanium Metal Matrix Composites Prepared by Powder Metallurgy—A Review // *Crit. Rev. Sol. State Mater. Sci.* 2014. V. 40. P. 38–55.
19. *Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A.* Carbon nanotube reinforced metal matrix composites—a review // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 55. P. 41–64.
20. *Harris P.J.F.* Carbon nanotube composites // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 49. P. 31–43.
21. *Abazari S., Shamsipur A., Bakhsheshi-Rad H.R., Ismail A.F., Sharif S., Razzaghi M., Ramakrishna S., Berto F.* Carbon nanotubes (CNTs)-reinforced magnesium-based matrix composites: a comprehensive review // *Materials.* 2020. V. 13. P. 4421.
22. *Sundaram R.M., Sekiguchi A., Sekiya M., Yamada T., Hata K.* Copper/carbon nanotube composites: research trends and outlook // *R. Soc. Open Sci.* 2018. V. 5. P. 180814.
23. *Hashim H., Salleh M.S., Omar M.Z.* Homogenous dispersion and interfacial bonding of carbon nanotube reinforced with aluminum matrix composite: A review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2019. V. 58. P. 295–303.
24. *Shirinkina I.G., Brodova I.G., Rasposienko D.Y., Muradymov R.V., Elshina L.A., Shorokhov E.V., Razonov S.V., Garkushin G.V.* The Effect of graphene additives on the structure and properties of aluminum // *Phys. Metals Metallogr.* 2020. V. 121. P. 1193–1202.
25. *Kinloch I.A., Suhr J., Lou J., Young R.J., Ajayan P.M.* Composites with carbon nanotubes and graphene: An outlook // *Science.* 2018. V. 362. P. 547–553.
26. *Batzill M.* The surface science of graphene: Metal interfaces, CVD synthesis, nanoribbons, chemical modifications, and defects // *Surf. Sci. Rep.* 2012. V. 67. P. 83–115.
27. *Papageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J.* Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 90. P. 75–127.
28. *Safina L., Baimova J., Krylova K., Murzaev R., Mulyukov R.* Simulation of metal-graphene composites by molecular dynamics: a review // *Lett. Mater.* 2020. V. 10. P. 351–360.
29. *Chu K., Jia C.* Enhanced strength in bulk graphene-copper composites // *Phys. Status Solidi A.* 2014. V. 211. P. 184–190.
30. *Choi H.J., Shin J.H., Bae D.H.* Grain size effect on the strengthening behavior of aluminum-based composites containing multi-walled carbon nanotubes // *Compos. Sci. Technol.* 2011. V. 71. P. 1699–1705.
31. *Jiang R.R., Zhou X.F., Liu Z.P.* Electroless Ni-plated graphene for tensile strength enhancement of copper // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V. 679. P. 323–328.
32. *Yue H.Y., Yao L.H., Gao X., Zhang S.L., Guo E., Zhang H., Lin X.Y., Wang B.* Effect of ball-milling and graphene contents on the mechanical properties and fracture mechanisms of graphene nanosheets reinforced copper matrix composites // *J. Alloy Compd.* 2017. V. 691. P. 755–762.
33. *Zhang D.D., Zhan Z.J.* Strengthening effect of graphene derivatives in copper matrix composites // *J. Alloy Compd.* 2016. V. 654. P. 226–233.
34. *Zhang D.D., Zhan Z.J.* Experimental investigation of interfaces in graphene materials/copper composites from a new perspective // *Rsc Advances.* 2016. V. 6. P. 52219–52226.
35. *Chen Y.K., Zhang X., Liu E.Z., He C.N., Shi C.S., Li J.J., Nash P., Zhao N.Q.* Fabrication of in-situ grown graphene reinforced Cu matrix composites // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 19363.

36. Duan K., Zhu F., Tang K., He L., Chen Y., Liu S. Effects of chirality and number of graphene layers on the mechanical properties of graphene-embedded copper nanocomposites // *Comp. Mater. Sci.* 2016. V. 117. P. 294–299.
37. Zhang S., Huang P., Wang F. Graphene-boundary strengthening mechanism in Cu/graphene nanocomposites: A molecular dynamics simulation // *Mater. Des.* 2020. V. 190. P. 108555.
38. Weng S., Ning H., Fu T., Hu N., Zhao Y., Huang C., Peng X. Molecular dynamics study of strengthening mechanism of nanolaminated graphene/Cu composites under compression // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 3089.
39. Liu X., Wang F., Wang W., Wu H. Interfacial strengthening and self-healing effect in graphene-copper nanolayered composites under shear deformation // *Carbon.* 2016. V. 107. P. 680–688.
40. Liu J., Zhang Y.Y., Zhang H.N., Yang J. Mechanical properties of graphene-reinforced aluminium composite with modified substrate surface: a molecular dynamics study // *Nanotechnology.* 2021. V. 32. P. 085712.
41. Liu Z.Y., Wang L.H., Zan Y.N., Wang W.G., Xiao B.L., Wang D., Wang Q.Z., Ni D.R., Ma Z.Y. Enhancing strengthening efficiency of graphene nano-sheets in aluminum matrix composite by improving interface bonding // *Composites B.* 2020. V. 199. P. 108268.
42. Gao X., Yue H., Guo E., Zhang H., Lin X., Yao L., Wang B. Preparation and tensile properties of homogeneously dispersed graphene reinforced aluminum matrix composites // *Mater. Des.* 2016. V. 94. P. 54–60.
43. Yang Z.Y., Wang D.D., Lu Z.X., Hu W.J. Atomistic simulation on the plastic deformation and fracture of bio-inspired graphene/Ni nanocomposites // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 109. P. 191909.
44. Shuang F., Aifantis K.E. Dislocation-graphene interactions in Cu/graphene composites and the effect of boundary conditions: a molecular dynamics study // *Carbon.* 2021. V. 172. P. 50–70.
45. Zhou X., Liu X., Shang J., Yang Q. Grain-size effect on plastic flow stress of nanolaminated polycrystalline aluminum/graphene composites // *Mech. Mater.* 2020. V. 148. P. 103530.
46. Han R.Q., Song H.Y., Wang J.Y., Li Y.L. Strengthening mechanism of Al matrix composites reinforced by nickel-coated graphene: Insights from molecular dynamics simulation // *Physica B.* 2021. V. 601. P. 412620.
47. Zhou X., Liu X., Lei J., Yang Q. Atomic simulations of the formation of twist grain boundary and mechanical properties of graphene/aluminum nanolaminated composites // *Comp. Mater. Sci.* 2020. V. 172. P. 109342.
48. Shuang F., Aifantis K.E. Relating the strength of graphene/metal composites to the graphene orientation and position // *Scr. Mater.* 2020. V. 181. P. 70–75.
49. Zhang C., Lu C., Pei L.Q., Li J.Q., Wang R. The structural rearrangement with secondary reinforcement in graphene/nanotwinned copper nanocomposites: A molecular dynamics study // *Composites B.* 2020. V. 182. P. 107610.
50. Rezaei R., Deng C., Tavakoli-Anbaran H., Shariati M. Deformation twinning-mediated pseudoelasticity in metal-graphene nanolayered membrane // *Philos. Mag. Lett.* 2016. V. 96. P. 322–329.
51. Zhang C., Lu C., Pei L.Q., Li J.Q., Wang R. Molecular dynamics simulation of the negative Poisson's ratio in graphene/Cu nanolayered composites: Implications for scaffold design and telecommunication cables // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. P. 496–505.
52. Zhang C., Lu C., Pei L.Q., Li J.Q., Wang R., Tieu K. The negative Poisson's ratio and strengthening mechanism of nanolayered graphene/Cu composites // *Carbon.* 2019. V. 143. P. 125–137.
53. Liu X.Y., Wang F.C., Wu H.A., Wang W.Q. Strengthening metal nanolaminates under shock compression through dual effect of strong and weak graphene interface // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 104. P. 231901.
54. Zhang C., Godbole A., Michal G., Lu C. High shock resistance and self-healing ability of graphene/nanotwinned Cu nanolayered composites // *J. Alloy Compd.* 2021. V. 860. P. 158435.
55. Long X.J., Li B., Wang L., Huang J.Y., Zhu J., Luo S.N. Shock response of Cu/graphene nanolayered composites // *Carbon.* 2016. V. 103. P. 457–463.
56. Bashirvand S., Montazeri A. New aspects on the metal reinforcement by carbon nanofillers: A molecular dynamics study // *Mater. Des.* 2016. V. 91. P. 306–313.
57. Ishraaq R., Rashid M., Nahid S.M. A novel theoretical model for predicting the optimum number of layers of multiwall carbon nanotube for reinforcing iron and molecular dynamics investigation of the failure mechanism of multi-grained matrix // *Comp. Mater. Sci.* 2021. V. 196. Art. 110558.
58. Choi B.K., Yoon G.H., Lee S. Molecular dynamics studies of CNT-reinforced aluminum composites under uniaxial tensile loading // *Composites B.* 2016. V. 91. P. 119–125.
59. Dong S., Zhou J., Liu H., Qi D. Computational prediction of waviness and orientation effects in carbon nanotube reinforced metal matrix composites // *Comp. Mater. Sci.* 2015. V. 101. P. 8–15.
60. Ishraaq R., Nahid S.M., Chhetri S., Gautam O., Afsar A.M. A molecular dynamics investigation for predicting the optimum fiber radius and the effect of various parameters on the mechanical properties of carbon nanotube reinforced iron composite // *Comp. Mater. Sci.* 2020. V. 174. P. 109486.
61. Park D.M., Kim J.H., Lee S.J., Yoon G.H. Analysis of geometrical characteristics of CNT-Al composite using molecular dynamics and the modified rule of mixture (MROM) // *J. Mech. Sci. Technol.* 2018. V. 32. P. 5845–5853.
62. Suk M.E. Enhanced tensile properties of weight-reduced nanoporous carbon nanotube-aluminum composites // *Materials Express.* 2019. V. 9. P. 801–807.
63. Wang P., Cao Q., Wang H., Nie Y., Liu S., Peng Q. Fivefold enhancement of yield and toughness of copper nanowires via coating carbon nanotubes // *Nanotechnology.* 2020. V. 31. P. 115703.
64. Zhou X., Song S., Li L., Zhang R. Molecular dynamics simulation for mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with nickel-coated sin-

- gle-walled carbon nanotubes // *J. Compos. Mater.* 2015. V. 50. P. 191–200.
65. Jiang Y., Xu R., Tan Z., Ji G., Fan G., Li Z., Xiong D.-B., Guo Q., Li Z., Zhang D. Interface-induced strain hardening of graphene nanosheet/aluminum composites // *Carbon*. 2019. V. 146. P. 17–27.
 66. Liu X., Li J., Liu E., He C., Shi C., Zhao N. Towards strength-ductility synergy with favorable strengthening effect through the formation of a quasi-continuous graphene nanosheets coated Ni structure in aluminum matrix composite // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 748. P. 52–58.
 67. Sheinerman A.G., Gutkin M.Y. Model of enhanced strength and ductility of metal/graphene composites with bimodal grain size distribution // *Metall. Mater. Trans. A*. 2020. V. 51. P. 189–199.
 68. Nardone V.C., Prewo K.M. On the strength of discontinuous silicon-carbide reinforced aluminum composites // *Scr. Metall.* 1986. V. 20. P. 43–48.
 69. Young R.J., Kinloch I.A., Gong L., Novoselov K.S. The mechanics of graphene nanocomposites: A review // *Compos. Sci. Technol.* 2012. V. 72. P. 1459–1476.
 70. Tandon G.P., Weng G.J. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites // *Polymer Composites*. 1984. V. 5. P. 327–333.
 71. Soboyejo W. *Mechanical Properties of Engineered Materials*. CRC Press, 2002.
 72. Cox H.L. The elasticity and strength of paper and other fibrous materials // *British J. Appl. Phys.* 1952. V. 3. P. 72–79.
 73. Li Z.L., Young R.J., Kinloch I.A., Wilson N.R., Marsden A.J., Raju A.P.A. Quantitative determination of the spatial orientation of graphene by polarized Raman spectroscopy // *Carbon*. 2015. V. 88. P. 215–224.
 74. Li Z.L., Young R.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Valles C., Li Z. Effect of the orientation of graphene-based nanoplatelets upon the Young's modulus of nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* 2016. V. 123. P. 125–133.
 75. Halpin J.C., Kardos K.L. The Halpin–Tsai equations: a review // *Polymer Eng. Sci.* 1976. V. 16. P. 344–352.
 76. King J.A., Klimek D.R., Miskioglu I., Odegard G.M. Mechanical properties of graphene nanoplatelet/epoxy composites // *J. Appl. Polymer Sci.* 2013. V. 128. P. 4217–4223.
 77. Varykhalov A., Rader O. Graphene grown on Co(0001) films and islands: Electronic structure and its precise magnetization dependence // *Phys. Rev. B*. 2009. V. 80. P. 035437.
 78. Gao M., Pan Y., Zhang C.D., Hu H., Yang R., Lu H.L., Cai J.M., Du S.X., Liu F., Gao H.J. Tunable interfacial properties of epitaxial graphene on metal substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96. P. 053109.
 79. Zhao L., Rim K.T., Zhou H., He R., Heinz T.F., Pinczuk A., Flynn G.W., Pasupathy A.N. Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene // *Sol. State Commun.* 2011. V. 151. P. 509–513.
 80. Gao L., Guest J.R., Guisinger N.P. Epitaxial Graphene on Cu(111) // *Nano Lett.* 2010. V. 10. P. 3512–3516.
 81. Cao M., Xiong D.-B., Tan Z., Ji G., Amin-Ahmadi B., Guo Q., Fan G., Guo C., Li Z., Zhang D. Aligning graphene in bulk copper: Nacre-inspired nanolaminated architecture coupled with in-situ processing for enhanced mechanical properties and high electrical conductivity // *Carbon*. 2017. V. 117. P. 65–74.
 82. Arsenault R.J., Shi N. Dislocation generation due to differences between the coefficients of thermal expansion // *Materials Science and Engineering* 1986. V. 81. P. 175–187.
 83. Estrin Y., Mecking H. A unified phenomenological description of work-hardening and creep based on one-parameter models // *Acta Metall.* 1984. V. 32. P. 57–70.
 84. Poole W.J., Embury J.D., Lloyd D.J. Work hardening in aluminum alloys/ in: *Fundamentals of Aluminum Metallurgy: Production, Processing and Applications*, by Ed. R. Lumley, Woodhead Publ.: Oxford/Cambridge/Philadelphia/New Delhi, 2011. P. 307–344.
 85. Kassner M.E. Taylor hardening in five-power-law creep of metals and Class M alloys // *Acta Mater.* 2004. V. 52. P. 1–9.
 86. Melander A. Critical resolved shear-stress of dispersion strengthened alloys // *Scandinavian J. Metall.* 1978. V. 7. P. 109–113.
 87. Hirth J.P., Lothe J. *Theory of Dislocations*. Wiley: New York, 1982.
 88. Fribourg G., Brechet Y., Deschamps A., Simar A. Microstructure-based modelling of isotropic and kinematic strain hardening in a precipitation-hardened aluminium alloy // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 3621–3635.
 89. Proudhon H., Poole W.J., Wang X., Brechet Y. The role of internal stresses on the plastic deformation of the Al–Mg–Si–Cu alloy AA6111 // *Philos. Mag.* 2008. V. 88. P. 621–640.
 90. da Costa Teixeira J., Bourgeois L., Sinclair C.W., Hutchinson C.R. The effect of shear-resistant, plate-shaped precipitates on the work hardening of Al alloys: Towards a prediction of the strength–elongation correlation // *Acta Mater.* 2009. V. 57. P. 6075–6089.
 91. Clyne T.W., Withers P.J. *An introduction to metal matrix composites*. Cambridge University Press: Cambridge, 1993.
 92. Xu R., Tan Z., Fan G., Ji G., Li Z., Guo Q., Li Z., Zhang D. Microstructure-based modeling on structure-mechanical property relationships in carbon nanotube/aluminum composites // *Int. J. Plasticity*. 2019. V. 120. P. 278–295.
 93. Brown L.M., Clarke D.R. Work hardening due to internal stresses in composite materials // *Acta Metall.* 1975. V. 23. P. 821–830.
 94. Liu X.A., Robinson J.T., Wei Z.Q., Sheehan P.E., Houston B.H., Snow E.S. Low temperature elastic properties of chemically reduced and CVD-grown graphene thin films // *Diamond and Related Materials* 2010. V. 19. P. 875–878.
 95. Zhu Y.T., Wu X.L. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress // *Mater. Res. Lett.* 2019. V. 7. P. 393–398.
 96. Sinclair C.W., Poole W.J., Brechet Y. A model for the grain size dependent work hardening of copper // *Scr. Mater.* 2006. V. 55. P. 739–742.

97. *Delince M., Brechet Y., Embury J.D., Geers M.G.D., Jacques P.J., Pardoën T.* Structure-property optimization of ultrafine-grained dual-phase steels using a micro structure-based strain hardening model // *Acta Mater.* 2007. V. 55. P. 2337–2350.
98. *Zhao L., Guo Q., Li Z., Xiong D.-B., Osovski S., Su Y., Zhang D.* Strengthening and deformation mechanisms in nanolaminated graphene–Al composite micro-pillars affected by graphene in-plane sizes // *Int. J. Plasticity.* 2019. V. 116. P. 265–279.
99. *Zhao L., Guo Q., Shi Y., Liu Y., Osovski S., Li Z., Xiong D.-B., Su Y., Zhang D.* Interfacial Effect on the Deformation Mechanism of Bulk Nanolaminated Graphene–Al Composites // *Metall. Mater. Trans. A.* 2019. V. 50. P. 1113–1118.
100. *Li Z., Wang H., Guo Q., Li Z., Xiong D.B., Su Y., Gao H., Li X., Zhang D.* Regain Strain-Hardening in High-Strength Metals by Nanofiller Incorporation at Grain Boundaries // *Nano Lett.* 2018. V. 18. P. 6255–6264.
101. *Kim Y., Lee J., Yeom M.S., Shin J.W., Kim H., Cui Y., Kysar J.W., Hone J., Jung Y., Jeon S., Han S.M.* Strengthening effect of single-atomic-layer graphene in metal-graphene nanolayered composites // *Nat. Commun.* 2013. V. 4. P. 2114.
102. *Ovid'ko I.A., Sheinerman A.G.* Competition between plastic deformation and fracture processes in metal–graphene layered composites // *J. Phys. D.* 2014. V. 47. P. 495302.
103. *Sheinerman A.G.* Modeling of structure and interface controlled strength of laminated metal/graphene composites // *Mech. Mater.* 2021. V. 158. Art. 103888.
104. *Xiang S., Wang X., Gupta M., Wu K., Hu X., Zheng M.* Graphene nanoplatelets induced heterogeneous bimodal structural magnesium matrix composites with enhanced mechanical properties // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 38824.
105. *Khoshghadam-Pireyousefan M., Rahmanifard R., Orovčík L., Švec P., Klemm V.* Application of a novel method for fabrication of graphene reinforced aluminum matrix nanocomposites: Synthesis, microstructure, and mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A.* 2020. V. 772. P. 138820.
106. *Kurapova O.Y., Lomakin I.V., Sergeev S.N., Solovyeva E.N., Zhilyaev A.P., Archakov I.Y., Konakov V.G.* Fabrication of nickel-graphene composites with superior hardness // *J. Alloy Compd.* 2020. V. 835. P. 155463.
107. *Zhu L.L., Wen C.S., Gao C.Y., Guo X., Chen Z., Lu J.* Static and dynamic mechanical behaviors of gradient-nanotwinned stainless steel with a composite structure: Experiments and modeling // *Int. J. Plasticity.* 2019. V. 114. P. 272–288.
108. *Cao S.C., Liu J.B., Zhu L.L., Li L., Dao M., Lu J., Ritchie R.O.* Nature-Inspired Hierarchical Steels // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 5088.
109. *Ma Z.W., Liu J.B., Wang G., Wang H.T., Wei Y.J., Gao H.J.* Strength gradient enhances fatigue resistance of steels // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 22156.
110. *Wu X.L., Yang M.X., Yuan F.P., Chen L., Zhu Y.T.* Combining gradient structure and TRIP effect to produce austenite stainless steel with high strength and ductility // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 337–346.
111. *Wu X.L., Jiang P., Chen L., Yuan F.P., Zhu Y.T.T.* Extraordinary strain hardening by gradient structure // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2014. V. 111. P. 7197–7201.
112. *Wei Y.J., Li Y.Q., Zhu L.C., Liu Y., Lei X.Q., Wang G., Wu Y.X., Mi Z.L., Liu J.B., Wang H.T., Gao H.J.* Evading the strength–ductility trade-off dilemma in steel through gradient hierarchical nanotwins // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 3580.
113. *Wang H.T., Tao N.R., Lu K.* Architected surface layer with a gradient nanotwinned structure in a Fe–Mn austenitic steel // *Scr. Mater.* 2013. V. 68. P. 22–27.
114. *Chen A.Y., Ruan H.H., Wang J., Chan H.L., Wang Q., Li Q., Lu J.* The influence of strain rate on the microstructure transition of 304 stainless steel // *Acta Mater.* 2011. V. 59. P. 3697–3709.
115. *Fang T.H., Li W.L., Tao N.R., Lu K.* Revealing Extraordinary Intrinsic Tensile Plasticity in Gradient Nano-Grained Copper // *Science.* 2011. V. 331. P. 1587–1590.
116. *Wang H.T., Tao N.R., Lu K.* Strengthening an austenitic Fe–Mn steel using nanotwinned austenitic grains // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 4027–4040.
117. *Kim J.G., Enikeev N.A., Seol J.B., Abramova M.M., Karavaeva M.V., Valiev R.Z., Park C.G., Kim H.S.* Superior Strength and Multiple Strengthening Mechanisms in Nanocrystalline TWIP Steel // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. P. 11200.
118. *Yan F.K., Tao N.R., Archie F., Gutierrez-Urrutia I., Raabe D., Lu K.* Deformation mechanisms in an austenitic single-phase duplex microstructured steel with nanotwinned grains // *Acta Mater.* 2014. V. 81. P. 487–500.
119. *Yan F.K., Liu G.Z., Tao N.R., Lu K.* Strength and ductility of 316L austenitic stainless steel strengthened by nano-scale twin bundles // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 1059–1071.
120. *Lu K., Yan F.K., Wang H.T., Tao N.R.* Strengthening austenitic steels by using nanotwinned austenitic grains // *Scr. Mater.* 2012. V. 66. P. 878–883.
121. *Li Y.S., Zhang Y., Tao N.R., Lu K.* Effect of thermal annealing on mechanical properties of a nanostructured copper prepared by means of dynamic plastic deformation // *Scr. Mater.* 2008. V. 59. P. 475–478.
122. *Wu X.L., Yuan F.P., Yang M.X., Jiang P., Zhang C.X., Chen L., Wei Y.G., Ma E.* Nanodominated Nickel Unite Nanocrystal Strength with Coarse-Grain Ductility // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 11728.
123. *Shen M.J., Wang X.J., Zhang M.F., Zheng M.Y., Wu K.* Significantly improved strength and ductility in bimodal-size grained microstructural magnesium matrix composites reinforced by bimodal sized SiCp over traditional magnesium matrix composites // *Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 118. P. 85–93.
124. *Raju K.S., Sarma V.S., Kauffmann A., Hegedus Z., Gubicza J., Peterlechner M., Freudenberger J., Wilde G.* High strength and ductile ultrafine-grained Cu–Ag alloy through bimodal grain size, dislocation density and solute distribution // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 228–238.
125. *Dirras G., Gubicza J., Ramtani S., Bui Q.H., Szilagyi T.* Microstructure and mechanical characteristics of bulk

- polycrystalline Ni consolidated from blends of powders with different particle size // *Mater. Sci. Eng. A*. 2010. V. 527. P. 1206–1214.
126. Zhao Y.H., Topping T., Bingert J.F., Thornton J.J., Dan-gelewicz A.M., Li Y., Liu W., Zhu Y.T., Zhou Y.Z., Lavernia E.L. High tensile ductility and strength in bulk nanostructured nickel // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 3028–3033.
127. Witkin D., Lee Z., Rodriguez R., Nutt S., Lavernia E. Al–Mg alloy engineered with bimodal grain size for high strength and increased ductility // *Scr. Mater.* 2003. V. 49. P. 297–302.
128. Koch C.C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals // *Scr. Mater.* 2003. V. 49. P. 657–662.
129. Wang Y.M., Chen M.W., Zhou F.H., Ma E. High tensile ductility in a nanostructured metal // *Nature*. 2002. V. 419. P. 912–915.
130. Tellkamp V.L., Melmed A., Lavernia E.J. Mechanical behavior and microstructure of a thermally stable bulk nanostructured Al alloy // *Metall. Mater. Trans. A*. 2001. V. 32. P. 2335–2343.
131. Considère A. Memoire sur l'emploi du fer et de l'acier dans les constructions // *Ann. Ponts Chaussées*. 1885. V. 9. P. 575–775.
132. Liu Z., Zhang S.M., Yang J.R., Liu J.Z., Yang Y.L., Zheng Q.S. Interlayer shear strength of single crystalline graphite // *Acta Mechanica Sinica*. 2012. V. 28. P. 978–982.
133. Bobylev S.V., Gutkin M.Y., Scheinerman A.G. Yield strength of metal-graphene composites with a homogeneous and bimodal grain structure // *Mech. Sol.* 2020. V. 55. P. 22–31.
134. Salama E.I., Abbas A., Esawi A.M.K. Preparation and properties of dual-matrix carbon nanotube-reinforced aluminum composites // *Composites A*. 2017. V. 99. P. 84–93.
135. Liu Z.Y., Ma K., Fan G.H., Zhao K., Zhang J.F., Xiao B.L., Ma Z.Y. Enhancement of the strength-ductility relationship for carbon nanotube/Al–Cu–Mg nanocomposites by material parameter optimisation // *Carbon*. 2020. V. 157. P. 602–613.
136. Fu X., Tan Z., Min X., Li Z., Yue Z., Fan G., Xiong D.-B., Li Z. Trimodal grain structure enables high-strength CNT/Al–Cu–Mg composites higher ductility by powder assembly & alloying // *Mater. Res. Lett.* 2020. V. 9. P. 50–57.