

ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТОВ «МЕДЬ-ГРАФЕН»

И.А. Овидько^{1,2,3*}, А.В. Орлов^{1,2}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет, Санкт-Петербург, 195215, Россия

²Институт проблем машиноведения Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199178, Россия

³ Математико-механический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, 198504, Россия

*e-mail: ovidko@nano.ipme.ru

Аннотация. Представлен краткий обзор исследований, направленных на получение и изучение механических свойств нанокompозитов «медь-графен», а именно нанокompозитов, состоящих из медной матрицы и графеновых нановключений. В частности, в обзоре подробно обсуждаются экспериментальные данные, которые свидетельствуют о существенном повышении прочности, микротвердости и модуля Юнга (вследствие эффектов графеновых нановключений) таких нанокompозитов по сравнению с чистой медью. Рассматриваются ключевые факторы, которые влияют на роль графеновых нановключений в повышении механических характеристик нанокompозитов «медь-графен».

1. Введение

Графен представляет собой 2-мерный углеродный материал с уникальными механическими и транспортными свойствами, которые чрезвычайно интересны для широкого круга технологий; см., например, обзоры [1-7]. В частности, бездефектный графен характеризуется рекордной прочностью ≈ 130 ГПа и превосходными упругими свойствами (максимальной степенью упругой деформации $\varepsilon_{el} \approx 25\%$ и модулем Юнга $E \approx 1$ ТПа [7, 8]). Эти уникальные механические характеристики графена определяют огромный потенциал в использовании графеновых включений в композитах с полимерными, керамическими и металлическими матрицами; см., например, [9-28]. Так, в последние годы несколькими исследовательскими группами были получены нанокompозиты «медь-графен», а именно нанокompозиты, состоящие из медной матрицы и упрочняющих графеновых нановключений [23-27]. Такие нанокompозиты демонстрируют значимое повышение прочности, микротвердости и модуля Юнга (вследствие эффектов графеновых нановключений) по сравнению с чистой медью. В настоящей работе представлен краткий обзор исследований, направленных на получение и изучение механических свойств нанокompозитов «медь-графен».

2. Общие аспекты

Вообще говоря, идея о повышении прочностных и упругих свойств металлических материалов посредством их упрочнения нановключениями второй фазы хорошо известна и используется многими исследовательскими группами во всем мире; см., например, [29-31]. Например, в рамках данного подхода в качестве упрочняющих

такого получения немного [21-28]. Ниже мы рассмотрим нанокompозиты с графеновыми нановключениями и матрицами из меди (Cu) – металла, который является одним из самых распространенных в современной технике.

3.2. Нанокompозиты «медь-графен», синтезированные перемешиванием на молекулярном уровне и последующим искровым плазменным спеканием. Hwang и его коллеги [26] предложили новый метод для получения нанокompозитов «медь-графен», а именно 2-этапную процедуру, включающую синтез перемешиванием на молекулярном уровне и последующее искровое плазменное спекание (spark plasma sintering). Перемешивание на молекулярном уровне представляет собой прикрепление функциональных групп на графеновые нановключения и создание сильных химических связей между графеном и металлическими (медными) порошинками. Искровое плазменное спекание консолидирует порошинки в поликристалл меди посредством локального нагрева и искровой плазмы, которая генерируется между соседними порошинками. Данный метод обеспечивает достаточно гомогенную дисперсию нановключений редуцированного оксида графена (POG) в медной матрице и высокую энергию адгезии между графеном и медью [26].

В экспериментальной работе [26], рассматриваемый метод был применен для получения образцов нанокompозита с медной матрицей и нановключениями POG. Эти образцы были подвергнуты механическому тесту на растяжение. Также была измерена энергия адгезии между графеном и медью. В частности, Hwang и его коллеги [26] экспериментально выявили, что образцы нанокompозита «медь-графен», содержащие 2.5 vol.% нановключений POG, показали увеличение предела текучести на $\approx 80\%$ (с 160 до 284 МПа) и увеличение прочности при растяжении на $\approx 30\%$ (с 255 до 335 МПа) по сравнению с чистой медью. Упрочняющий эффект нановключений POG связан с двумя основными факторами: ролью нановключений POG как эффективных препятствий для дислокационного скольжения и высоким значением энергии адгезии между графеном и медью. Например, в рассматриваемом случае нанокompозит «медь-графен» характеризуется удельной энергией адгезии $\approx 165 \text{ J m}^{-2}$ между графеном и медью. Это значение существенно выше такового ($\approx 0.72 \text{ J m}^{-2}$) для энергии адгезии в случае графена на медной подложке [26].

3.2. Нанокompозиты «медь-графен», полученные синтезом порошинок меди, покрытых графеном, с их последующей механической компактификацией. В статьях [23, 24] представлены результаты исследований механических свойств нанокompозитов «медь-графен», полученных синтезом порошинок меди, покрытых графеном, с их последующей механической компактификацией. На первом этапе Nasibulin и его коллеги [23, 24] использовали метод химического осаждения из газовой фазы для того, чтобы нанести *n*-слоистый графен на медные порошинки микронных размеров. Анализ композитных порошинок «медь-графен» методом просвечивающей микроскопии показал, что число *n* графеновых слоев на порошинках, синтезированных при оптимальных условиях (в частности, при температуре $T = 940 \text{ }^\circ\text{C}$), варьируется в пределах от 8 до 12. На втором этапе композитные порошинки «медь-графен» были компактированы в образцы нанокompозитов (с размерами порядка мм и более) двукратной холодной прокаткой [23, 24].

Были проведены механические тесты полученных образцов нанокompозита «медь-графен» для измерения их микротвердости и удлинения до разрушения (при трехточечном нагружении). Результаты механических тестов – следующие: нанокompозит «медь-графен» демонстрирует увеличение микротвердости на 39% и уменьшение удлинения до разрушения более чем в 3 раза по сравнению с чистой медью. Иными словами, прочность нанокompозита является высокой за счет уменьшения его пластичности.

прочностными характеристиками. Эти наноккомпозиты, состоящие из слоев металла толщиной порядка 100 нм, которые разделены преимущественно ($\approx 85\%$) монослоями графена и, частично ($\approx 15\%$), 2-слойным графеном (Рис. 2), были синтезированы химическим осаждением из газовой фазы. (Подробное описание данного метода дано в работе [35]). Полученные нанослойные композиты «медь-графен» с толщиной металлического слоя $\lambda = 70$ нм характеризуются прочностью 1.5 ГПа, что представляет собой рекордную величину для наноккомпозитов «медь-графен» [25].

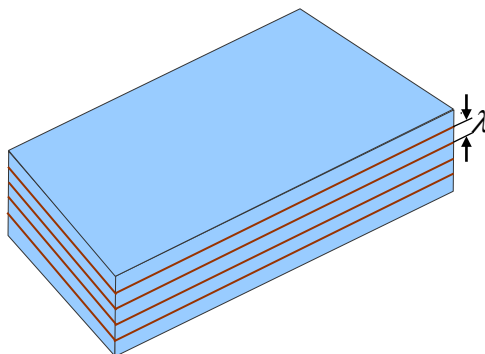


Рис. 2. Нанослойный композит «медь-графен» (схематично).

Нанослойные композиты «медь-графен» с толщинами металлических слоев $\lambda = 70, 125$ и 200 нм и «никель-графен» с $\lambda = 100, 150$ и 300 нм были синтезированы, и их прочностные характеристики исследованы [25]. Для измерения прочности Kim и его коллеги использовали тест на сжатие нанокколонок, который эффективно применяется в механике металлических нанокколонок; см., например, [36, 37]). При этом с помощью метода ионной перемолки были созданы нанокколонны нанослойных композитов «медь-графен» и «никель-графен» с диаметром 200 нм и высотой $400 - 600$ нм, а затем эти колонны были подвергнуты сжатию (Рис. 3 а, б)). Типичные зависимости «напряжение-деформация» для рассматриваемых наноккомпозитов при разных величинах λ приведены на Рисунке 3 с, d. Напряжение течения при пластической деформации 5% как функция от λ представлено на Рисунке 3 e, f. Эти рисунки демонстрируют практически линейное увеличение напряжения течения с уменьшением толщины металлических слоев λ .

Следует отметить, что не только графеновые слои атомной толщины, но геометрия нанослойных композитных нанокколонок вносит вклад в сверхвысокую прочность таких нанокколонок. Kim и его коллеги [25] провели оценку обсуждаемого вклада на основе соответствующих экспериментальных данных. Оценка позволила им заключить, что упрочняющий эффект графеновых слоев атомной толщины значительно превосходит таковой от геометрии нанослойных композитных нанокколонок. Ключевой микроструктурный фактор, который задает сверхвысокую прочность нанослойных композитов «медь-графен», есть роль графеновых слоев атомной толщины в качестве препятствий для дислокационного скольжения [25].

3.4. Фольги наноккомпозитов «медь-графен», полученные электроосаждением. Ravithra и его коллеги [28] провели исследования, направленные на получение и механическое тестирование фольг наноккомпозитов «медь-графен». В частности, методом электроосаждения они получили наноккомпозит с медной матрицей (со средним размером зерна $1.2 \pm 0.4 \mu\text{m}$ и упрочняющими листами графена или оксида графена с толщинами в 1-5 атомных слоев. Рассматриваемые упрочняющие листы локализованы на границах зерен и служат эффективными препятствиями для роста зерен в наноккомпозитах «медь-графен».

В эксперименте [28] твердость и упругий модуль фольги - нанокompозита «медь-графен» были измерены посредством наноиндентирования, и было проведено их сравнение с таковыми для фольги чистой меди (со средним размером зерна = $1.3 \pm 0.3 \mu\text{m}$), полученной электроосаждением. Было выявлено, что твердость и модуль Юнга фольги - нанокompозита «медь-графен» имеют значения соответственно $\approx 2.5 \text{ GPa}$ и $\approx 137 \text{ GPa}$. Эти значения превышают соответственно прочность $\approx 1.2 \text{ GPa}$ и модуль Юнга $\approx 116 \text{ GPa}$ для фольги чистой меди [28].

Также, Ravithra и его коллеги [28] исследовали процессы роста зерен в образцах (фольгах) чистой меди и нанокompозита «медь-графен» при термической обработке в течение 30 минут в атмосфере аргона при температуре $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Было выявлено, что размер зерна в нанокompозите «медь-графен» после термической обработки практически не изменился, в то время как размер зерна чистой меди увеличился с $1.3 \mu\text{m}$ до примерно $10 \mu\text{m}$. Эти экспериментальные данные свидетельствуют о значимом тормозящем эффекте графеновых нановключений на рост зерен в нанокompозитах «медь-графен».

4. Заключение

Таким образом, новым эффективным подходом к созданию металлических материалов с высокой прочностью и твердостью является получение/синтез нанокompозитов с металлическими матрицами и графеновыми нановключениями. В частности, нанокompозиты «медь-графен» с малым (по весу и объемной доле) содержанием графена демонстрируют высокие показатели прочности, твердости и модуля Юнга [23-27].

Основные эффекты, оказываемые графеновыми нановключениями на механические характеристики нанокompозитов «медь-графен», - следующие: торможение дислокаций графеновыми нановключениями, перенос напряжений на графеновые нановключения и торможение роста зерен графеновыми нановключениями в металлической матрице. Во-первых, графеновые листы и наноплитки эффективно тормозят скольжение решеточных дислокаций – основных носителей пластической деформации в металлической (медной) матрице. Данный эффект вносит доминирующий вклад в упрочнение нанокompозитов «медь-графен» [23-27].

Второй упрочняющий эффект графеновых нановключений – это перенос напряжений на такие нановключения. Рассматриваемый эффект существенно зависит от силы химических связей между атомами металлической матрицы и графена. Кроме того, действуют и геометрические факторы, которые способствуют переносу напряжений в нанокompозитах «медь-графен». Дело в том, что нановключения графена, характеризующиеся искривленной геометрической формой, высокой эластичностью и огромными значениями отношения высоты или ширины нановключения (листа, нанопластины) к его толщине, легко изгибаются, частично обволакивают зерна и геометрически закрепляются в границах зерен в нанокompозитах «медь-графен». Как следствие, графеновые нановключения жестко закреплены в местах их локализации и имеют большие площади контакта с металлической матрицей, что позволяет эффективно реализовываться переносу напряжений (от «мягкой» матрицы на жесткие нановключения).

Третий упрочняющий эффект графеновых нановключений связан с их способностью тормозить миграцию границ зерен и, таким образом, рост зерен в медных матрицах. Это позволяет медной матрице сохранить свои прочностные характеристики при синтезе нанокompозитов «медь-графен» и их деформировании.

В заключение отметим, что исследования в области получения нанокompозитов «медь-графен» с высокими механическими свойствами находятся в начальной стадии.

- [27] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [28] C.L.P. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapoti, T.N. Rao, D. Sundararajan // *Scientific Reports* **4** (2014) 4049.
- [29] P. Ajayan, In: *Composite Science and Technology*, edited by P. Ajayan, L.S. Schadler and P.V. Braun (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003), pp. 1-76.
- [30] S.C. Tjong // *Advanced Engineering Materials* **9** (2007) 639.
- [31] S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal // *International Materials Reviews* **55** (2010) 41.
- [32] P. May, U. Khan, A. O'Neill, J.N. Coleman // *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 1278.
- [33] T.S. Koltsova, A.G. Nasibulin, O.V. Tolochko // *Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg State Polytechnical University* **106**, N 3 (2013) 125.
- [34] R.W. Armstrong // *Materials Transactions* **55** (2014) 2.
- [35] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [36] C.S. Pande, K.P. Cooper // *Progress in Materials Science* **54** (2009) 689.
- [37] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff // *Science* **324** (2009) 1312.
- [38] J.R. Greer, W.D. Nix // *Physical Review B* **73** (2006) 245410.
- [39] Q. Yu, Z.-W. Shan, J. Li, L. Xiao, J. Sun, E. Ma // *Nature* **463** (2010) 335.
- [40] S.-W. Chang, A.K. Nair, M.J. Buehler // *Philosophical Magazine Letters* **93** (2013) 196.

STRENGTH CHARACTERISTICS OF COPPER-GRAPHENE NANOCOMPOSITES

I.A. Ovid'ko^{1,2,3*}, A.V. Orlov^{1,3}

¹Research Laboratory for Mechanics of New Nanomaterials, St. Petersburg Polytechnical University,

St. Petersburg 195251, Russia

²Department of Mathematics and Mechanics, St. Petersburg State University,

St. Petersburg 198504, Russia

³Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences,

St. Petersburg 199178, Russia

*e-mail: ovidko@nano.ipme.ru

Abstract. This paper presents an overview of research efforts focused on both fabrication and mechanical properties of copper-matrix nanocomposites containing graphene nanoinclusions. A particular attention is devoted to experimental data giving evidence for enhancement of strength, microhardness and Young modulus (due to the effects of graphene nanoinclusions) of such nanocomposites, as compared to unreinforced copper. Key factors are discussed which influence the role of graphene nanosheets and nanoplatelets in remarkable enhancement of the mechanical characteristics of copper-graphene nanocomposites.

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Science Foundation (Research Project 14-29-00199).

References

- [1] A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Materials* **6** (2007) 183.
- [2] A.H. Castro Nero, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim // *Reviews of Modern Physics* **81** (2009) 109.
- [3] A.A. Balandin // *Nature Materials* **10** (2011) 569.
- [4] F. Molitor, J. Guttinger, C. Stampfer, S. Droscher, A. Jacobson, T. Ihn, K. Ensslin // *Journal of Physics: Condensed Matter* **23** (2011) 1.
- [5] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **30** (2012) 201.
- [6] L.P. Biro, P. Lambin // *New Journal of Physics* **15** (2013) 035024.
- [7] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 1.
- [8] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone // *Science* **321** (2008) 385.
- [9] T. Kuilla, S. Bhadha, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, J.H. Lee // *Progress in Polymer Science* **35** (2010) 1350.
- [10] I.A. Ovid'ko // *Reviews on Advanced Materials Science* **34** (2013) 19.
- [11] N. Saravanan, R. Rajasekar, S. Mahalakshmi, T.P. Sathishkumar, K.S.K. Sasikumar, S. Sahoo // *Journal of Reinforced Plastics & Composites* **33** (2014) 1158.
- [12] O. Tapasztó, L. Tapasztó, M. Marko, F. Kern, R. Gadow, C. Balazsi // *Chemical Physics Letters* **511** (2011) 340.
- [13] L.S. Walker, V.R. Marroto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E.L. Corral // *ACS Nano* **5** (2011) 3182.
- [14] L. Kvetkova, A. Duszova, P. Hvizdos, J. Dusza, P. Kun, C. Balazsi // *Scripta Materialia* **66** (2012) 793.
- [15] H. Porwal, S. Gresso, M.J. Reece // *Advances in Applied Ceramics* **112** (2013) 443.
- [16] A. Centeno, V.G. Rocha, B. Alonso, A. Fernandez, C.F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, A. Zurutuza // *Journal of the European Ceramic Society* **33** (2013) 3201.
- [17] J. Lui, H. Yan, K. Jiang // *Ceramics International* **39** (2013) 6215.
- [18] A. Nieto, D. Lahiri, A. Agarwal // *Materials Science and Engineering A* **582** (2013) 338.
- [19] C. Ramirez, P. Miranzo, M. Belmonte, M.I. Osendi, P. Poza, S.M. Vega-Diaz, M. Terronez // *Journal of the European Ceramic Society* **34** (2014) 161.
- [20] Y. Fan, M. Estili, G. Igarashi, W. Jiang, A. Kawasaki // *Journal of the European Ceramic Society* **34** (2014) 443.
- [21] J. Wang, Z. Li, G. Fan, H. Pan, Z. Chen, D. Zhang // *Scripta Materialia* **66** (2012) 594.
- [22] L.-Y. Chen, H. Konishi, A. Fehrenbacher, C. Ma, G.-Q. Hu, H. Choi, H.-F. Hu, F.E. Pfefferkorn, X.-C. Li // *Scripta Materialia* **67** (2012) 29.
- [23] T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, V.V. Mishin, E.I. Kauppinen, O.V. Tolochko, A.G. Nasibulin // *Journal of Materials Science and Engineering B* **2** (2012) 240.
- [24] A.G. Nasibulin, T.S. Koltsova, L.I. Nasibulina, I.V. Anoshkin, A. Semencha, O.V. Tolochko, E.I. Kauppinen, // *Acta Materialia* **61** (2013) 1862.
- [25] Y. Kim, J. Lee, M.S. Yeom, J.W. Shin, H. Kim, Y. Cui, J.W. Kysar, J. Hone, Y. Jung, S. Jeon, S.M. Yan // *Nature Communications* **4** (2013) 2114.
- [26] J. Hwang, T. Yoon, S.Y. Jin, J. Lee, T.-S. Kim, S.H. Hong, S. Jeon // *Advanced Materials* **25** (2013) 6724.
- [27] D. Kuang, L. Xu, L. Liu, W. Hu, Y. Wu // *Applied Surface Science* **273** (2013) 484.
- [28] C.L.P. Pavithra, B.V. Sarada, K.V. Rajulapoti, T.N. Rao, D. Sundararajan // *Scientific Reports* **4** (2014) 4049.
- [29] P. Ajayan, In: *Composite Science and Technology*, edited by P. Ajayan, L.S. Schadler and P.V. Braun (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003), pp. 1-76.
- [30] S.C. Tjong // *Advanced Engineering Materials* **9** (2007) 639.

- [31] S.R. Bakshi, D. Lahiri, A. Agarwal // *International Materials Reviews* **55** (2010) 41.
- [32] P. May, U. Khan, A. O'Neill, J.N. Coleman // *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 1278.
- [33] T.S. Koltsova, A.G. Nasibulin, O.V. Tolochko // *Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg State Polytechnical University* **106**, N 3 (2013) 125.
- [34] R.W. Armstrong // *Materials Transactions* **55** (2014) 2.
- [35] C.C. Koch, I.A. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprék, *Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications* (Cambridge University Press, Cambridge, 2007).
- [36] C.S. Pande, K.P. Cooper // *Progress in Materials Science* **54** (2009) 689.
- [37] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff // *Science* **324** (2009) 1312.
- [38] J.R. Greer, W.D. Nix // *Physical Review B* **73** (2006) 245410.
- [39] Q. Yu, Z.-W. Shan, J. Li, L. Xiao, J. Sun, E. Ma // *Nature* **463** (2010) 335.
- [40] S.-W. Chang, A.K. Nair, M.J. Buehler // *Philosophical Magazine Letters* **93** (2013) 196.