

06

Влияние добавок графена на динамическую прочность и разрушение оксида алюминия при ударном нагружении

© Г.Г. Савенков,^{1,2,3} А.Ю. Константинов,⁴ А.В. Кузнецов,³ М.А. Пахомов,⁵ В.В. Столяров⁵

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ АО „Машиностроительный завод „Армалит“,
198097 Санкт-Петербург, Россия

⁴ НИИ Механики ННГУ им. Н.А. Лобачевского,
603600 Нижний Новгород, Россия

⁵ Институт машиноведения РАН им. А.А. Благодирова,
101990 Москва, Россия
e-mail: sav-georgij@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 марта 2022 г.

В окончательной редакции 24 марта 2022 г.

Принято к публикации 29 марта 2022 г.

Представлены результаты динамических испытаний образцов оксида алюминия с различным содержанием графена. Испытания проведены с помощью разрезного стержня Гопкинсона по методике „бразильского теста“ при скорости удара 10 м/с. Получено оптимальное значение содержания графена, при котором прочностные характеристики нанокompозита оксида алюминия с графеном достигают максимума.

Ключевые слова: металлокерамический композит, графен, разрезной стержень Гопкинсона, бразильский тест.

Введение

В последнее десятилетие в области фундаментально-прикладной науки проявляется повышенный интерес к керамическим композитам на основе оксида алюминия [1–3]. Спеченная крупнозернистая керамика Al_2O_3 является современным конструкционным материалом, который характеризуется высокими значениями температуры плавления, модуля упругости, твердости и прочности на сжатие, а также химической термической стабильностью, жаропрочностью, коррозионной стойкостью. Однако есть свойства, которые ограничивают ее практическое применение, такие как низкая электропроводность, слабая трещиностойкость и износостойкость, высокая хрупкость по сравнению с металлическими материалами. Существуют несколько возможных решений проблемы повышения указанных выше свойств керамики Al_2O_3 . Первое — ее структурное измельчение до наноразмерного диапазона, поскольку чем меньше размер зерен и чем сильнее развита зернистая структура, тем прочнее и тверже керамика. И второе — добавление в нее либо углеродных наночастиц различного типа, включая графен [4,5], либо керамик с более высокими прочностными характеристиками (SiC , TiC , TiN , ZrO_2 и т.д.) [6].

Композиты с графеном обладают рядом уникальных электрофизических, механических, тепловых свойств [7–10]. Особый интерес представляет нанокompозит на основе наноразмерного порошка корунда и малых добавок

многослойного графена, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS) [9]. Метод SPS позволяет получать керамический композит с плотностью, близкой к теоретическому значению, и размером зерен, близким к размеру частиц исходного порошка.

В то же время предполагается, что, добавляя чешуйки графена, которые могут расположиться на границах зерен керамической матрицы, можно вызвать значительное уменьшение хрупкости композита Al_2O_3 вследствие повышения адгезивных свойств субмикронных элементов [9]. Некоторые работы подтверждают это в испытаниях на изгиб при статическом сжатии [10].

В связи с применением конструкционной керамики преимущественно в условиях ударного нагружения, например, в бронезилетах, топливных таблетках [11,12] или в покрытиях поверхности элементов изделий, испытывающих ударные нагрузки, важной проблемой является определение ее прочностных свойств (в том числе трещиностойкости) в условиях статического или динамического растяжения или сжатия. Эта проблема связана, прежде всего, с формой и размерами образца для испытаний, который часто представляет собой относительно тонкий диск толщиной 1–8 мм и диаметром 15–30 мм. Такие малые размеры не позволяют выполнять стандартные механические испытания (исключением является определение микротвердости, что также будет представлено в настоящей работе). Поэтому при испытаниях в статических условиях часто используют косвенный метод определения показателя

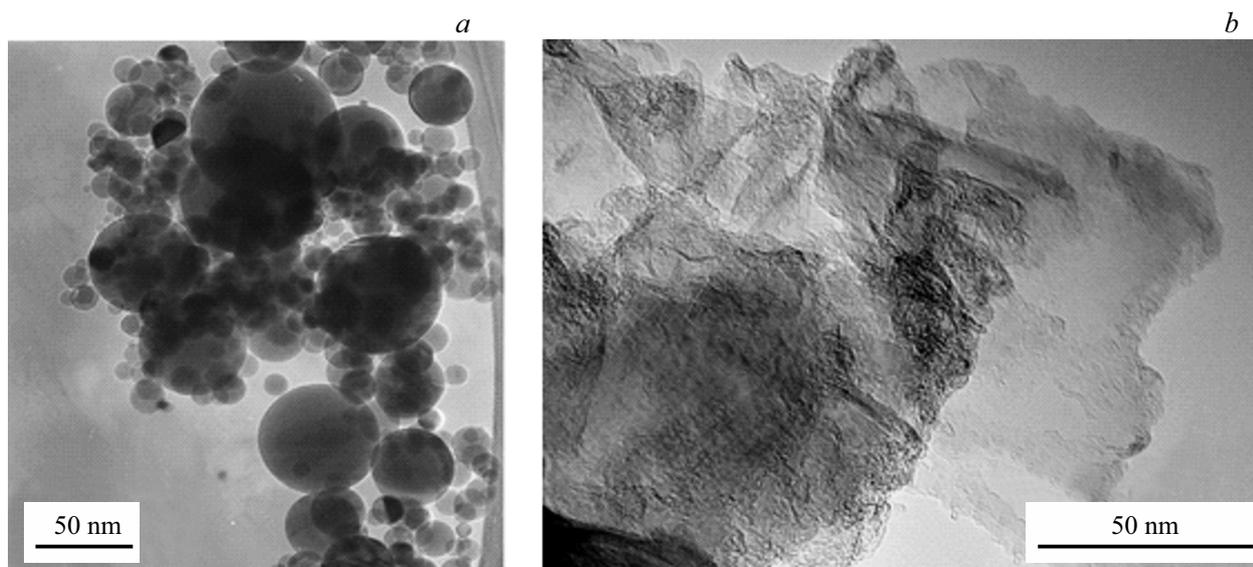


Рис. 1. РЭМ изображения порошка алюминия (а) и чешуек графена (b).

сопротивления материала растяжению (так называемый „бразильский тест“ — сжатие диска в диаметральной плоскости, когда в центре образца формируются напряжения растяжения) [13–16]. Данный метод для статических испытаний был предложен в 1947 г. бразильским инженером F. Carneiro и позднее модифицирован для динамического нагружения на разрезном стержне Гопкинсона (РСГ) [16].

В работе [3] оценка динамической прочности керамики производилась по степени повреждения алюминиевой пластины (максимальной глубине каверны), на которую опирался образец из оксида алюминия. Воздействие на образец осуществлялось с помощью ударника из закаленной стали (диаметр 6 мм, высота 22 мм, угол при вершине 30°), имевшего скорость 750 ± 15 м/с.

Кроме того, некоторые косвенные динамические характеристики керамики из оксида алюминия можно получить при воздействии на образец электрофизического импульса (высоковольтного разряда и сильноточного электронного пучка) [17].

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания графена на прочность и характер разрушения нанокompозита $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphene}$ (далее — $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{G}$) в условиях ударного нагружения.

1. Материал и методы исследования

Исследуемый нанокompозит $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{G}$ получен методом spark plasma sintering (SPS) смеси наноразмерного порошка (размер частиц 45 нм) корунда и малых добавок пятислойного графена. Содержание графена варьировалось от 0 до 2 wt.%. Образцы для испытаний представляли собой диски диаметром 15 мм и толщиной 2.3–0.3 мм. Исходная микроструктура образцов представлена на рис. 1.

Морфология структуры изломов спеченных образцов до динамических испытаний была изучена с использованием Hitachi SU8000 field emission Scanning Electron Microscope (SEM). Поскольку изучаемый композит является диэлектриком, методом магнетронного напыления выполняли покрытие металла тонкой пленкой (10 нм) сплава золото/палладий (60/40) [18]. Морфологию образцов исследовали с учетом возможного влияния металлического покрытия на поверхность образцов [19]. Микротвердость образцов, предварительно шлифованных и полированных до шероховатости поверхности $R_z \leq 1 \mu\text{m}$, в центре и на периферии определялась на приборе Isoscan OD при нагрузке 2Н и выдержке под нагрузкой 10 с. Количество измерений — не менее десяти на каждую точку.

Для определения диаграмм нагружения и предельных характеристик разрушения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{G}$ (максимального растягивающего напряжения) при динамическом нагружении использовалась установка РСГ-20 (рис. 2) с разрезным стержнем Гопкинсона [20]. Установка позволяет проводить испытания на „бразильский тест“ (сжатие диска в диаметральной плоскости между двумя мерными стержнями (рис. 3) [16].

Для проведенного цикла исследований использовались нагружающий и опорный стержни, изготовленные из высокопрочной стали с пределом текучести $\sigma_s \sim 2000$ МПа.

При обычных испытаниях на сжатие цилиндрических образцов нагрузка прикладывается по продольной оси образца. В экспериментах на раскалывание с целью определения прочности при растяжении цилиндрический образец поворачивается на 90° относительно продольной оси, и нагрузка прикладывается по диаметральной плоскости (рис. 3).

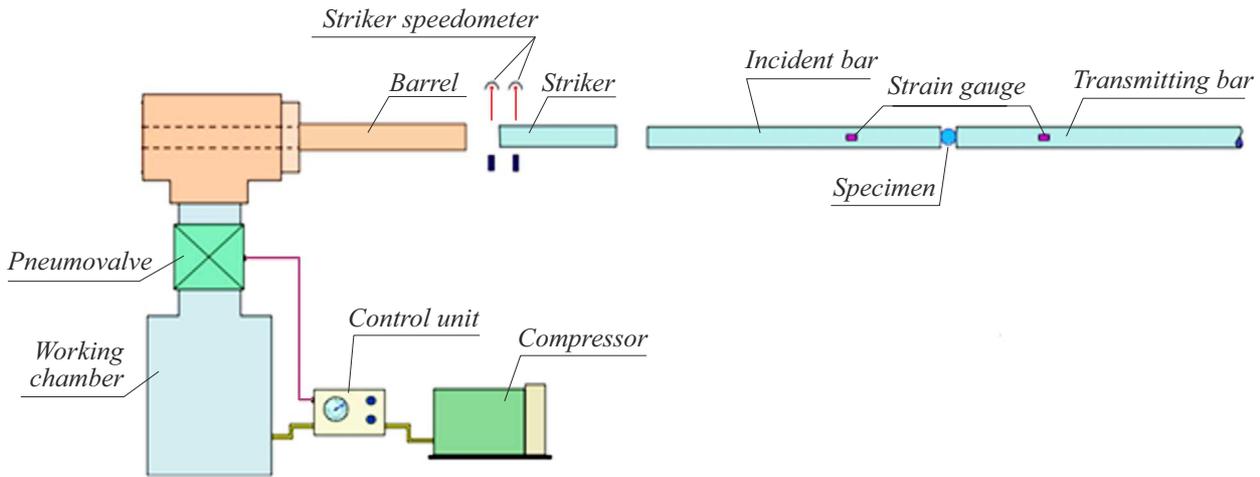


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

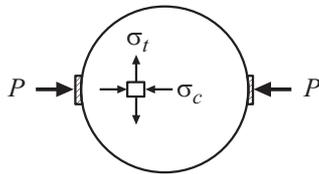


Рис. 3. Нагружение образца по схеме «бразильского теста».

Длина нагружающего и опорного стержней равна 1.5 и 3.0 м соответственно. Импульс упругих деформаций, прошедший через образец в опорный стержень $\epsilon^T(t)$, позволяет определить сжимающие σ_c и растягивающие σ_t напряжения. Выражения для сжимающих и растягивающих напряжений, полученные из решения контактной задачи Герца в упругой постановке, имеют следующий вид:

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi HD},$$

$$\sigma_c = \frac{2P}{\pi HD} \cdot \frac{D^2}{r(D-r)},$$

где H — толщина диска, D — его диаметр, r — текущая координата вдоль радиуса образца. Контактное усилие P определяется по зависимости

$$P = E_b S_b \epsilon^T(t),$$

где E_b — модуль Юнга материала стержня, S_b — площадь сечения мерного стержня.

Скорость удара по нагружающему стержню составляла 10 ± 0.1 м/с. Испытания проводились при 20°C . Процесс разрушения во времени фиксировали видеокамерой со скоростью 50 000 кадров в секунду. Было испытано по два образца каждого содержания графена.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Микротвердость

Результаты измерения микротвердости в виде кривых в центре и на периферии образца в зависимости от содержания графена приведены на рис. 4. Видно, что поведение микротвердости является куполообразным с максимумом микротвердости около 23.9 ГПа при содержании графена 1 wt.%. Несмотря на локальность метода измерения микротвердости и возможную при этом погрешность, кривые 1 и 2 практически совпадают. В целом эти результаты свидетельствуют о диаметральной однородности структуры образцов, спеченных с графеном. Исключением является образец без графена, в котором микротвердость периферийной области заметно выше, чем в центре. Скорее всего, это указывает на неоднородность в распределении температуры и осевых напряжений сжатия при спекании, которые нивелируются введением графена. Интервал найденных значений микротвердости 16–24 ГПа достаточно близок к приведенному в работе [21], в которой, однако, максимум

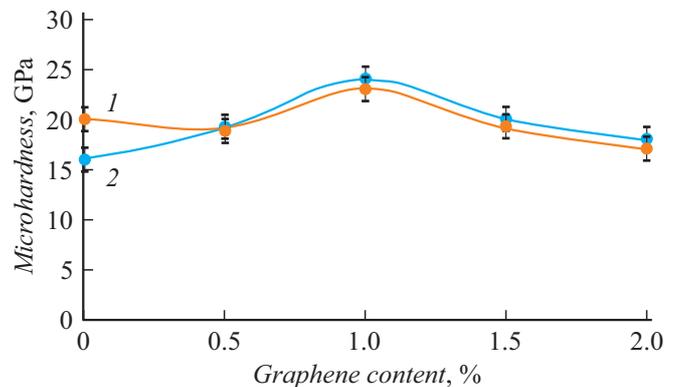


Рис. 4. Зависимость микротвердости от содержания графена: 1 — центр, 2 — периферия.

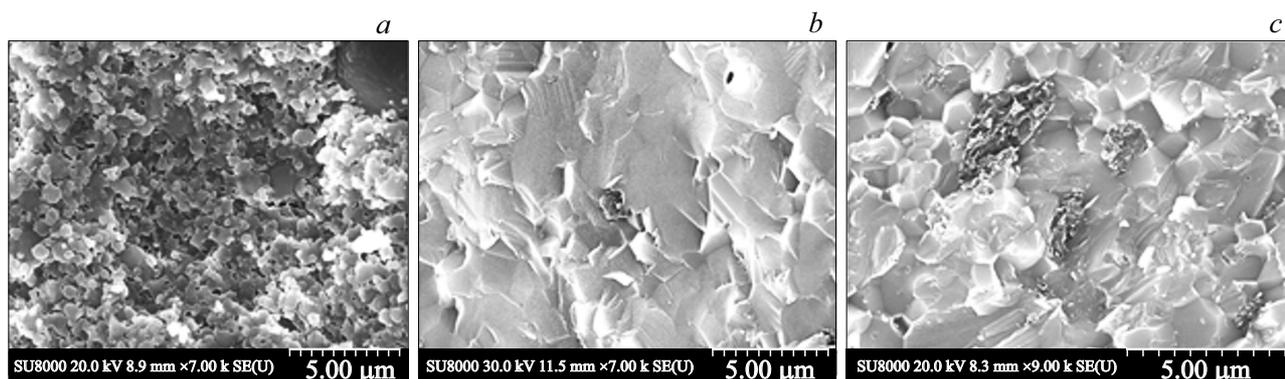


Рис. 5. РЭМ изображения поверхности излома образцов при содержании графена, wt.%: *a* — 0, *b* — 0.5, *c* — 1.5.

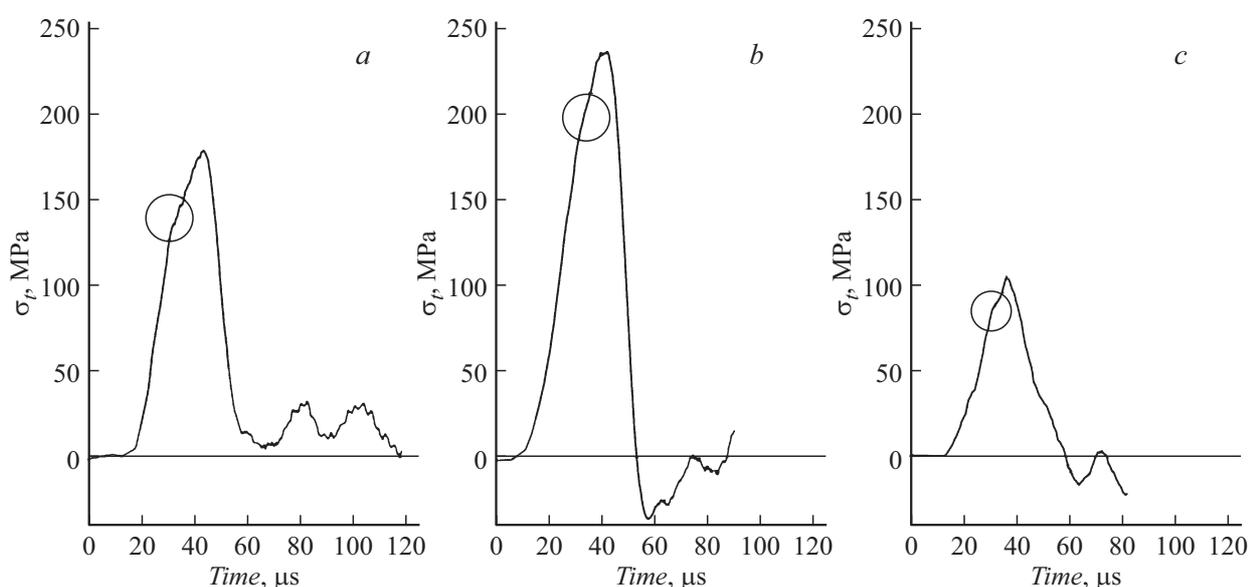


Рис. 6. Диаграммы нагружения образцов при содержании графена, wt.%: *a* — 0, *b* — 0.5, *c* — 1.5.

на кривой зависимости микротвердости от содержания графена отсутствует. Возможно, это отличие связано с тем, что армирующая добавка была в форме оксида графена GO, который меньше агломерируется.

2.2. Фрактография

На рис. 5 представлены РЭМ изображения структуры в изломе образцов с разным содержанием графена. Видно, что добавка графена в спеченных образцах приводит к исчезновению пористости (рис. 5, *a* и *b*) и появлению агломератов микронных размеров (рис. 5, *c*).

При этом средний размер зерен увеличился практически на два порядка по сравнению с размером частиц в исходном порошке. Рост зерен связан с нагревом при спекании и особенно заметен для образцов с графеном, что, возможно, объясняется его более высокой теплопроводностью, чем для чистой керамики.

2.3. Результаты испытаний образцов на РСГ

Примеры временных зависимостей растягивающих напряжений в плоскости нагружения образца представлены на рис. 6. Вид диаграмм „напряжение–время“ свидетельствует о практически линейной зависимости напряжения от времени в области нагружения. Однако в верхней части кривой нагружения наблюдается незначительное изменение угла наклона, что может указывать на некоторое проявление пластических свойств композита.

На рис. 6 видно, что после разрыва образца кривая $\sigma(t)$ падает до нуля, а дальше наблюдаются колебания этой кривой около нулевой линии. Причина таких колебаний состоит в том, что при разрушении образца на импульсе сжатия, пропускаемом в опорный мерный стержень, формируется крутой задний фронт. Это приводит к появлению высокочастотных гармоник в спектре сигнала. Так как регистрация сигнала производится тензодатчиками на некотором расстоянии от образца,

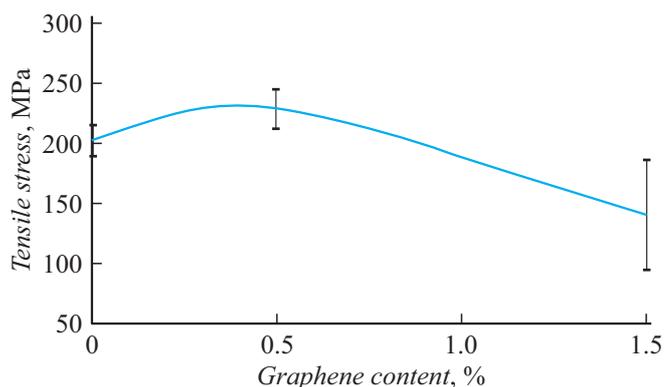


Рис. 7. Зависимость максимального растягивающего напряжения от содержания графена.

Результаты испытаний образцов

№ образца	Содержание графена, wt.%	Скорость удара, m/s	Максимальное растягивающее напряжение σ_t , МПа
1	0	9.9	191
2		10.1	216
3	0.5	9.9	213
4		10.0	246
5	1.5	10.0	187
6		10.2	95

импульс по мере движения несколько искажается при движении по мерному стержню из-за эффектов дисперсии. Высокочастотные гармоники отстают от основного пакета. Именно их в виде колебаний нулевой линии мы видим на хвосте импульса. Эти колебания не связаны со свойствами материала и являются следствием особенностей используемой системы измерения [22].

Следует отметить, что в [16] приведены результаты испытаний по методу „бразильского теста“ оксида алюминия 96% чистоты. Однако авторы [16] в отличие от настоящей работы наблюдали только линейное упругое поведение материала, что может объясняться отсутствием графена и разной чистотой оксида алюминия.

Зависимость максимальных растягивающих напряжений от содержания графена представлена на рис. 7 и в таблице. Сравнение результатов исследований, представленных на рис. 4 и 7, показывает, что тенденция изменения механических свойств (микротвердости и максимального растягивающего напряжения) сохраняется: с увеличением содержания графена значения характеристик свойств увеличиваются, достигают максимума, затем снижаются. Подобное упрочняющее влияние графена (до 40%) в нанокompозитах на основе Al_2O_3 наблюдалось и для других механических характеристик, таких, как bending strength [23], fracture toughness and

elastic modulus [24], однако максимум разрушающего напряжения и микротвердости достигается при разном содержании графена — 0.5 и 1.0 wt.% соответственно. Указанное различие может быть связано с локальностью действующей нагрузки при измерениях микротвердости, а также с тем, что при измерениях микротвердости доля растягивающих напряжений мала по сравнению с касательными напряжениями, создающимися в деформируемом материале [25], в то время как при испытаниях по „бразильскому тесту“ наоборот — доля сдвиговых напряжений мала по сравнению с растягивающими напряжениями. Близкие значения максимального растягивающего напряжения $\sigma_t = 190 \pm 40$ МПа для чистой керамики получены авторами работы [16], что вполне соответствует значениям, полученным в настоящей работе.

Из рис. 7 также видно, что с увеличением содержания графена увеличивается разброс значений максимального растягивающего напряжения, что может быть связано с появлением графеновых агломератов, вызывающих структурную неоднородность получаемых композитов. Естественно, мы можем предполагать эту причину с некоторой долей вероятности, связанной с малой статистикой испытаний.

На рис. 8 показаны (слева направо, сверху вниз) кадры процесса разрушения образца (в связи с большим количеством кадров на рис. 8 приведены выборочные кадры), снятого с помощью скоростной видеокамеры. Видеорегистрация процесса разрушения образца (рис. 8) проводилась со стороны его плоской части (как показано на схеме рис. 3). Специфика высокоскоростной видеосъемки заключается в том, что увеличение разрешающей способности камеры по времени (повышение частоты кадров) влечет за собой необходимость уменьшения пространственного разрешения (размера изображения). Поиск компромисса между этими параметрами для получения достаточного числа кадров, дающих представление о развитии интересующего процесса во времени, приводит к необходимости сфокусироваться лишь на части образца, в которой этот процесс локализован. В нашем случае наблюдение проводилось за диаметральной линией образца, соединяющей точки контакта с мерными стержнями, по которой происходит раскалывание. Весь образец из-за аппаратных ограничений камеры в кадр не поместился.

Следует отметить, что, несмотря на то, что длительность прошедшего через образец импульса составляет порядка $40 \mu s$, нагружение образца происходит существенно дольше. Нагружение в системе разрезного стержня производится импульсом сжатия, длительность которого определяется двойным пробегом волны по ударнику и может быть оценена следующим образом: $T = 2L/c$, здесь L — длина ударника, c — стержневая скорость звука в материале ударника. В экспериментах использовался стальной ударник длиной 300 мм и, таким образом, длительность одного нагружения составляла $T = 2 \cdot 0.3/4850 \approx 124 \mu s$. Рис. 8 отражает картину

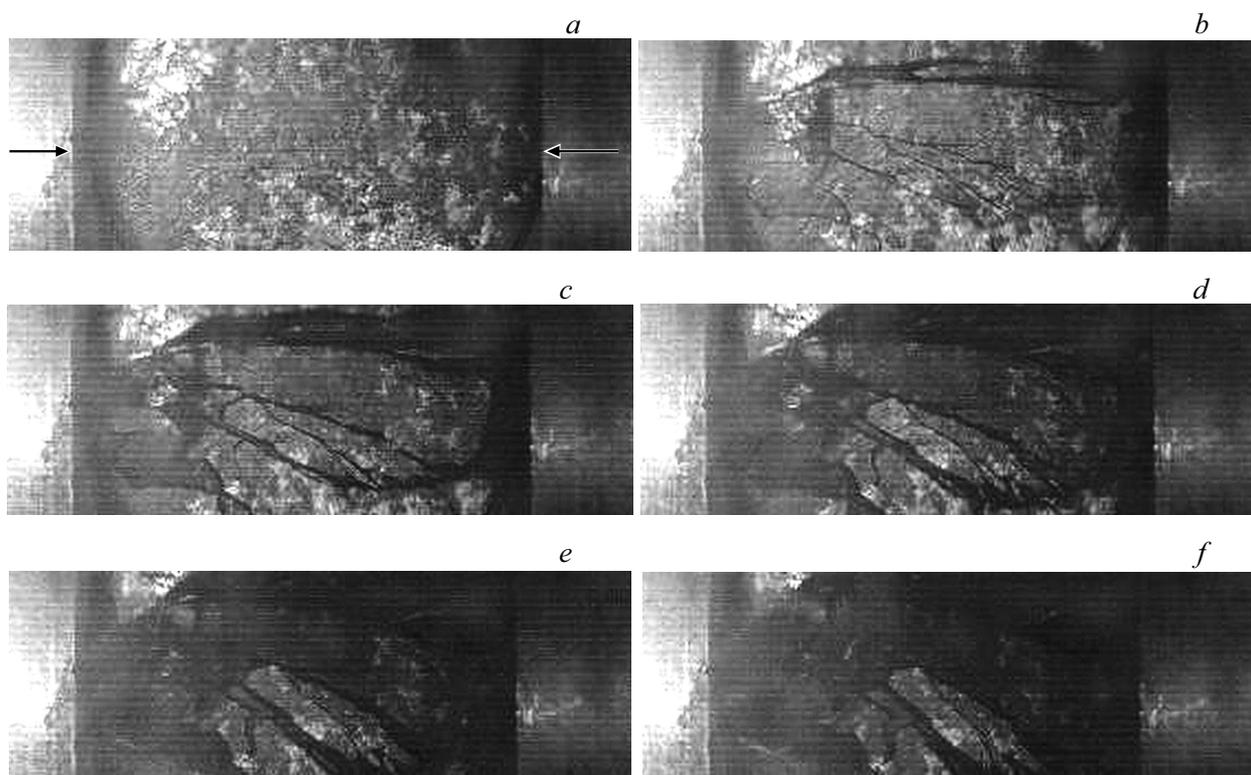


Рис. 8. Процесс разрушения образца $\text{Al}_2\text{O}_3/1.5 \text{ wt.}\% \text{ G}$ (стрелками указано направление сжатия). Пояснения в тексте.



Рис. 9. Фрагменты образцов после испытаний.

разрушения композита с 1.5% G на протяжении всего процесса нагружения. Если судить по временной зависимости силы, то рис. 8, с иллюстрирует состояние, когда образец уже разрушен и не оказывает сопротивление деформированию.

Как следует из кадров видеосъемки, интенсивный процесс разрушения начинается с периферийной зоны диска (рис. 8, b) и только затем охватывает его центральную часть (рис. 8, c–f).

Такое развитие процесса было характерным для всех образцов независимо от содержания графена. Можно предполагать, что начало развития процесса от периферийной зоны связано с эффектами трения на контакте, которое влияет на напряженно-деформированное состояние в области соприкосновения мерных стержней и образца.

Все образцы, за исключением одного, разрушились на множество мелких и мельчайших фрагментов (рис. 9, a, образец № 2 и b — образец № 4), в то время как образец № 6 (рис. 9, c) разрушился на несколько крупных и, вероятно, на мельчайшие фрагменты, как это следует из рис. 8.

Недавно при исследовании стойкости данного композита к электрофизическим импульсам при воздействии сильноточного электронного пучка и высоковольтного разряда было показано, что увеличение содержания графена в интервале 0.5–2.0 wt.% способствует увеличению количества фрагментов при разрушении [18]. В указанной работе была получена следующая зависимость между количеством фрагментов критическим напряжением растяжения ($\sigma_{cr} = \sigma_t$) и трещиностойкостью

материала K_{IC} :

$$N_e \approx \frac{d^2}{4\beta} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{cr}}{K_{IC}} \right)^4,$$

где β — коэффициент согласования из соотношения для равенства площадей (πd^2) = $N_e \beta a_e^2$, здесь d — диаметр образца, a_e — характерный размер фрагмента.

Таким образом, полученный в настоящей работе результат полностью согласуется с приведенным соотношением: чем меньше критическое напряжение, тем меньше количество фрагментов.

Заключение

На основании проведенных исследований влияния добавок графена на микротвердость и их динамическую прочность и разрушение оксида алюминия при высокоскоростном нагружении можно сделать следующие выводы:

1. Полученные экспериментальные кривые зависимостей микротвердости и максимального растягивающего напряжения от содержания графена имеют экстремумы и являются в какой-то степени квазиподобными кривыми;

2. Оптимальное содержание графена, при котором прочностные характеристики нанокompозита достигают максимума, составляет 0.5 и 1.0 wt.% соответственно для растягивающего напряжения и микротвердости.

3. Увеличение содержания графена приводит к увеличению разброса в значениях максимального растягивающего напряжения, возможно, связанному с заметно выраженной агломерацией графена.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. de Faoite, D.J. Browne, F.R. Chang-Díaz, K.T. Santon. *J. Mater. Sci.*, **47** (10) (2012).
- [2] А.В. Номоев. Письма в ЖТФ, **36** (21), 46 (2010).
- [3] А.М. Брагов, В.Н. Чувильдеев, В.Н. Мелехин, М.С. Болдин, В.В. Баландин, А.В. Нохрин, А.А. Попов. ПМТФ, **61** (3), 207 (2020).
- [4] A. Centeno, V.G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C.F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, A. Zurutuza. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33**, 3201(2013).
- [5] B. Lee, M.Y. Koo, S.H. Jin, K.T. Kim, S.H. Hong. *Carbon*, **78**, 212 (2014).
- [6] М.С. Болдин, Н.В. Сахаров, С.В. Шотин, В.Н. Чувильдеев, А.В. Нохрин, Д.Н. Котков, А.В. Писклов. Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского, **6** (1), 32 (2012).
- [7] V.R. Akhil Raj, K. Hadagalli, P. Jana. *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**, 1234 (2021).
- [8] H.J. Kim, S.-M. Lee, Y.-S. Oh, Y.-H. Yang, Y.S. Lim, D.H. Yoon, Ch. Lee, J.Y. Kim, R.S. Ruoff. *Sci. Rep.*, **4**, 5176 (2014).
- [9] A. Borrell, R. Torrecillas, V.G. Rocha, A. Fernández. *Wear*, **274**, 94 (2012).
- [10] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff. *Nature*, **442**, 282 (2006).
- [11] Y.B. Adebayo, G.I. Douglas. *J. Mater. Sci.*, **36** (20), 4995 (2001).
- [12] R. Azarafza, A. Arab, A. Mehidpoor. *Intern. J. Adv. Design and Manufactur. Technol.*, **5** (5), 83 (2012).
- [13] V.Yu. Goltsev, A.V. Osintsev, A.S. Plotnikov. *Lett. Mater.*, **7** (1), 21 (2017).
- [14] Q.Z. Wang, X.M. Jia, S.Q. Kou, Z.X. Zhang, P.A. Lindqvist. *J. Rock Mechanics and Mining Sciences*, **41** (2), 245 (2004).
- [15] ASTM D3967-95a. Standard Test Method for Splitting Tensile Strength of Intact Rock Core Specimens.
- [16] T. Rodriguez, C. Navarro, V. Sanchez-Galvez. *J. Physique*, **IV**, 101 (1994).
- [17] А.В. Кузнецов, В.А. Морозов, Г.Г. Савенков, В.В. Столяров. ЖТФ, **91** (3), 484 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52513.47-22 [A.V. Kuznetsov, V.A. Morozov, G.G. Savenkov, V.V. Stolyarov. *Tech. Phys.*, **66** (3), 470 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221030154]
- [18] D. de Faoite, D.J. Browne, F.R. Chang-Díaz, K.T. Santon. *J. Mater. Sci.*, **47** (10), 4211 (2012).
- [19] A.S. Kashin, V.P. Ananikov. *Russ. Chem. Bull.*, **60**, 2602 (2011).
- [20] А.М. Брагов, А.К. Ломунов. *Использование метода Кольского для исследования процессов высокоскоростного деформирования материалов различной физической природы*. (Изд-во Нижегородского гос. ун-та, Нижний Новгород, 2017)
- [21] B. Lee, M.Y. Koo, S.H. Jin, K.T. Kim, S.H. Hong. *Carbon*, **78**, 212 (2014).
- [22] А.М. Брагов, А.К. Ломунов, Д.А. Ламзин, А.Ю. Константинов. *Continuum Mech. Thermodyn.*, (2019). DOI: 10.1007/s00161-019-00776-0
- [23] E.A. Klyatskina, A. Borrell, E.G. Grigoriev, A.G. Zholnin, M.D. Salvador, V.V. Stolyarov. *J. Ceram. Soc. Tech.*, **9** (3), 215 (2018).
- [24] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhý, M.J. Reece. *Carbon*, **64**, 359 (2013).
- [25] Я.Б. Фридман. *Механические свойства металлов. Ч. 2. Механические испытания. Конструкционная прочность* (Машиностроение, М., 1974)