

05;06

Моделирование влияния агломерации графена на механические свойства керамических композитов с графеном

© А.Г. Шейнерман¹, С.А. Красницкий^{2,3}¹ Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия³ Национальный исследовательский университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: asheinerman@gmail.com

Поступило в Редакцию 27 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 19 мая 2021 г.

Принято к публикации 27 мая 2021 г.

Предложена модель, описывающая пористость, твердость и вязкость разрушения керамических композитов с агломератами графеновых пластинок. В модели предполагается, что агломерация пластинок графена происходит в процессе горячего прессования таких композитов, а вокруг агломератов образуются поры. В рамках модели рассчитаны зависимости пористости, твердости и вязкости разрушения керамических композитов с графеном от объемной доли графена. Показано, что образование пор объясняет экспериментально наблюдаемое падение твердости и вязкости разрушения композитов при превышении объемной долей графена критического значения. Результаты модели согласуются с экспериментальными данными для композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--WC--TiC}$, усиленных пластинками графена.

Ключевые слова: керамики, композиты, графен, разрушение.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.17.51385.18844

Известно, что добавки графена могут существенно повысить твердость и трещиностойкость керамик [1–4]. Вместе с тем повышение твердости и трещиностойкости керамик за счет добавления графена происходит лишь при малых концентрациях графеновых пластинок. Напротив, при высокой концентрации графена твердость и трещиностойкость керамик уменьшаются с ростом объемной доли графена [1–3,5–7]. При этом экспериментальные данные [1–3,5–7] указывают на резкое падение указанных характеристик вблизи некоторого критического значения концентрации графена. Резкое уменьшение твердости и вязкости разрушения керамических композитов с графеном может быть связано [1,3] с агломерацией пластинок графена и формированием пор вокруг образованных агломератов. Целью настоящей работы является разработка модели, описывающей влияние агломерации графеновых пластинок на пористость, твердость и вязкость керамических композитов с графеном.

В рамках модели предположим, что агломерация пластинок графена происходит в процессе горячего прессования керамических композитов с графеном в результате скольжения графена по границам зерен при температурах прессования. Будем полагать, что агломерация пластинок графена в процессе горячего прессования происходит, если расстояние между центрами этих пластинок меньше некоторого критического значения. С учетом экспериментальных наблюдений пор возле агломератов пластинок графена [1,5–7] предположим также, что возле всех агломератов, состоящих из любого большего единицы числа пластинок графена, образуются поры. Для расчета зависимости величины пористости

композита „керамика/графен“ от объемной доли графена будем считать, что расстояние r между центром произвольной пластинки графена и центром ближайшей к ней другой графеновой пластинки подчиняется логнормальному распределению

$$\rho(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi s^2}} \exp\left(-\frac{(\ln(r/\bar{r}) + s^2/2)^2}{2s^2}\right), \quad (1)$$

где \bar{r} — среднее значение r , а s — среднеквадратичное отклонение величины $\ln r$. Обозначая объемную долю графена в композите как f_v , а средний объем пластинки как V_{pl} , можно оценить среднее расстояние между ближайшими пластинками графена как $\bar{r} = (V_{pl}/f_v)^{1/3}$. Из последнего соотношения следует, что $r/\bar{r} = \kappa f_v^{1/3}$, где $\kappa = r/V_{pl}^{1/3}$.

Пусть агломерация пластинок графена происходит, если расстояние между их центрами меньше некоторого критического значения r^* , называемого в дальнейшем радиусом агломерации. Тогда доля пластинок, которые участвуют в агломерации, равна вероятности $P(r < r^*)$ того, что для случайной пластинки выполняется условие $r < r^*$. Будем полагать, что для заданного распределения $\rho(r)$ пластинки с меньшим значением r (характеризующим расстояние от их центра до центра другой ближайшей пластинки) будут в среднем находиться на пропорционально меньших расстояниях от центров других соседних с ними пластинок. При этом предположении количество пластинок в агломерате с участием пластинки, характеризующейся расстоянием r до другой ближайшей пластинки (таким, что $r < r^*$), можно приближенно оценить как $\alpha r^3/r^3$, где α — множитель, зависящий

от пространственного расположения пластинок. Тогда отношение количества пор возле агломератов пластинок графена к исходному количеству пластинок графена равно $\alpha \int_0^{r^*} \rho(r)(r/r^*)^3 dr$. Предполагая, что объем поры возле произвольного агломерата пластинок графена не зависит от количества пластинок графена в агломерате и равен V_p , объемную долю f_p пор после агломерации можно рассчитать по формуле

$$f_p = \beta f_v \int_0^{r^*} \rho(r)(r/r^*)^3 dr = \beta f_v \int_0^{\kappa^*} \rho_1(\kappa)(\kappa/\kappa^*)^3 d\kappa, \quad (2)$$

где $\beta = \alpha V_p / V_{pl}$, $\rho_1(\kappa) = [1/(\kappa\sqrt{2\pi s^2})] \exp(-[\ln(\kappa f_v^{1/3}) + s^2/2]^2 / (2s^2))$, и $\kappa^* = r^* / V_{pl}^{1/3}$.

Формула (2) позволяет оценить величину пористости f_p керамических композитов с графеном, связанной с агломерацией пластинок графена, и относительную (безразмерную) плотность таких композитов (определяемую как отношение реальной плотности композита к плотности аналогичного композита, не содержащего пор). Обозначая относительную плотность керамического композита с графеном при отсутствии пор, связанных с агломерацией пластинок графена, как R_0 , относительную плотность R аналогичного композита, содержащего поры, можно рассчитать с помощью соотношения $R = R_0 - f_p$.

Зависимость относительной плотности R керамического композита с графеном от объемной доли f_v графена приведена на рис. 1 для следующих значений параметров: $\beta = 2.9$, $\kappa^* = 4.8$, $s = 0.12$ и $R_0 = 0.9958$. Для сравнения на рис. 1 точками показаны экспериментальные значения [5] относительной плотности для композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC}$, усиленных пластинками графена (далее обозначаемых как $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC-Gr}$). Как видно из рис. 1, расчетные значения относительной

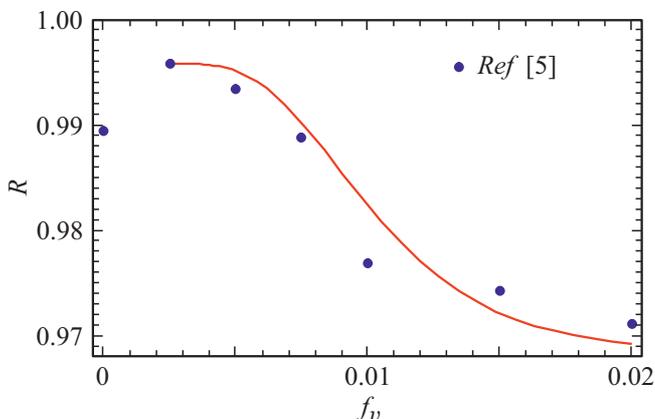


Рис. 1. Зависимости относительной плотности R композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC-Gr}$ от объемной доли f_v графена. Для сравнения точками показаны экспериментальные значения относительной плотности [5].

плотности хорошо согласуются с экспериментальными данными [5].

Оценим теперь влияние пор, образующихся в результате агломерации пластинок графена, на твердость керамических композитов с графеном. В отсутствие пор твердость по Виккерсу H_d керамического композита с пластинками графена, ориентированными преимущественно в параллельных плоскостях, можно приближенно оценить по формуле

$$H_d = H_0 [1 + (E_g - E_m) f_v / E_m] + k(d^{-1/2} - d_0^{-1/2}). \quad (3)$$

Здесь H_0 — твердость матрицы, E_m — модуль Юнга матрицы, E_g — упругий модуль пластинок графена в направлениях, параллельных его плоскостям, d_0 и d — размеры зерен матрицы и композита с графеном соответственно, k — константа Холла–Петча для твердости. Первое слагаемое в формуле (3) связано с переносом нагрузки на графеновые пластины [8], а второе — с изменением твердости при изменении размера зерна матрицы, связанном с наличием графена. При наличии пор вклад в перенос нагрузки на графеновые пластины вносят только пластинки, не подвергшиеся агломерации и соответственно не окруженные порами.

Кроме того, наличие пористости ведет к дополнительному уменьшению твердости материала. Для рассматриваемого случая малой пористости ($f_p \ll 1$) твердость по Виккерсу композита с графеном можно оценить по формуле

$$H_v = [H_0(1 + (E_g - E_m) f_v [1 - P(f_v)] / E_m) + k(d^{-1/2} - d_0^{-1/2})] (1 - a f_p). \quad (4)$$

Здесь $P(f_v)$ — доля пластинок, участвующих в агломерациях и соответственно не увеличивающих твердость материала; a — безразмерный параметр, зависящий от формы пор [9].

С помощью формулы (4) мы рассчитали зависимость твердости по Виккерсу керамического композита с графеном от объемной доли графена для случая композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC-Gr}$. Для этого мы в первом приближении использовали для композита значение модуля Юнга матрицы $E_m = 409$ ГПа [10], характерное для чистого Al_2O_3 (составляющего основу композита), и следующие значения остальных параметров: $E_g = 1$ ТПа [5], $a = 8$, $H_0 = 25$ ГПа. Поскольку изменение размера зерна в образцах композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-TiC}$ с различным содержанием графена было очень небольшим [5], мы также пренебрегли связанным с ним изменением твердости образцов. Для построения кривых мы также учли, что относительная плотность композита без добавок графена (равная 0.9894) была ниже, чем относительная плотность образцов с малым содержанием графена, т.е. малые концентрации графена, при которых не происходила агломерация пластинок графена, приводили к уменьшению пористости [5].

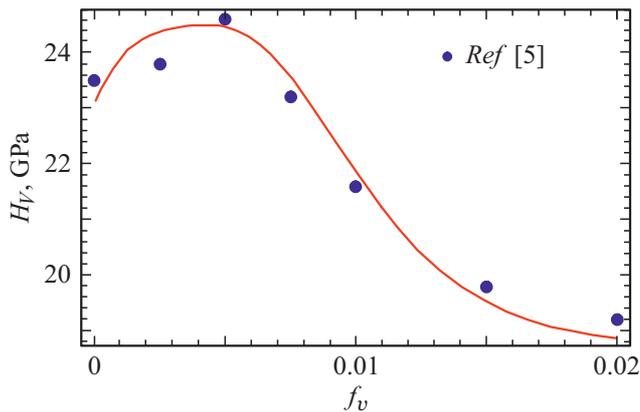


Рис. 2. Зависимости твердости по Виккерсу H_V композита $Al_2O_3-WC-TiC-Gr$ от объемной доли f_v графена. Для сравнения точками показаны экспериментальные значения твердости [5].

Зависимости твердости по Виккерсу керамических композитов $Al_2O_3-WC-TiC-Gr$ от объемной доли f_v графена приведены на рис. 2. Точками на рис. 2 отмечены экспериментальные значения твердости [5]. Как видно из рис. 2, твердость образца сначала увеличивается, а затем уменьшается с ростом объемной доли графена. Увеличение твердости при малой концентрации графена связано в первую очередь с уменьшением пористости и лишь в небольшой степени с переносом нагрузки на графеновые пластинки. Уменьшение твердости с ростом объемной доли графена при $f_v > 0.005$ связано с агломерацией пластинок графена и образованием возле них пор. Из рис. 2 видно, что расчетная кривая хорошо согласуется с экспериментальными значениями [5] твердости композитов $Al_2O_3-WC-TiC-Gr$.

Рассчитаем теперь влияние пор, образующихся в результате агломерации пластинок графена, на вязкость разрушения керамических композитов с графеном. Для определенности будем полагать, что основной механизм увеличения вязкости разрушения, связанного с графеном, заключается в образовании мостиков между берегами трещин (бриджинге). В этом случае вязкость разрушения K_{IC}^d в отсутствие пор описывается соотношением [11]:

$$K_{IC}^d = K_{IC}^0 + Af_v^{0.8},$$

где K_{IC}^0 — вязкость разрушения матрицы, A — параметр, зависящий от размеров графеновых пластинок. При наличии пор вклад в увеличение вязкости разрушения вносят только пластинки, не подвергшиеся агломерации и соответственно не окруженные порами. Кроме того, наличие пористости ведет к дополнительному уменьшению вязкости разрушения материала. В первом приближении для оценки влияния пор на вязкость разрушения будем использовать результаты модели [12], описывающей вязкость разрушения материала с прямоугольным ансамблем цилиндрических пор. Используя результаты этой модели, мы можем представить вязкость разрушения K_{IC}

керамических композитов с графеном при наличии пор в виде

$$K_{IC} = \{K_{IC}^0 + A[f_v(1 - P(f_v))]^{0.8}\}(1 - 2\sqrt{f_p/\pi}). \quad (5)$$

В формуле (5) множитель $1 - P(f_v)$ определяет долю пластинок, не окруженных порами и вносящих вклад в увеличение вязкости разрушения в результате бриджинга, а множитель $1 - 2\sqrt{f_p/\pi}$ определяет уменьшение вязкости разрушения, связанное с увеличением локальных напряжений в материале в результате образования пор.

Зависимости вязкости разрушения K_{IC} керамического композита $Al_2O_3-WC-TiC-Gr$ от объемной доли f_v графена приведены на рис. 3 для значений параметров $K_{IC}^0 = 9.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ и $A = 120 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$. Точками на рис. 3 отмечены экспериментальные значения вязкости разрушения [5]. Как следует из рис. 3, вязкость разрушения композита сначала увеличивается, а затем уменьшается с ростом объемной доли графена. Увеличение вязкости разрушения при добавлении графена в интервале $f_v < 0.005$ связано как с уменьшением пористости, так и с эффектом бриджинга. При $f_v > 0.005$ в материале начинают образовываться поры возле графеновых пластинок, и эффект бриджинга постепенно пропадает, а отрицательное влияние пор на вязкость разрушения усиливается. Как видно из рис. 3, расчетная кривая удовлетворительно согласуется с экспериментальными значениями [5] вязкости разрушения керамического композита $Al_2O_3-WC-TiC-Gr$.

Таким образом, предложенная модель объясняет наблюдаемое (см., например, [1–3,5–7]) падение твердости и вязкости разрушения керамических композитов с графеном при превышении объемной долей графена критического значения. Показано, что ухудшение этих механических характеристик керамических композитов с графеном связано с образованием пор вокруг агломератов графеновых пластинок, а критическое значение объемной доли графена зависит от радиуса

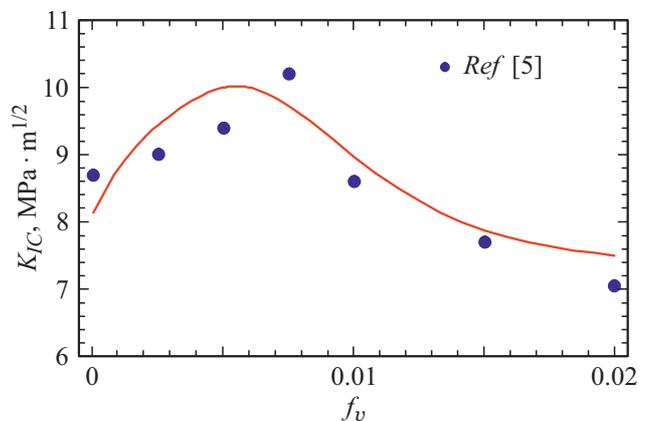


Рис. 3. Вязкость разрушения K_{IC} композита $Al_2O_3-WC-TiC-Gr$ как функция объемной доли f_v графена. Для сравнения точками показаны экспериментальные значения вязкости разрушения [5].

агломерации r^* . Проведенное исследование позволяет заключить, что радиус агломерации r^* , зависящий от условий получения композитов, является важнейшим параметром, определяющим механические свойства керамических композитов с графеном.

Финансирование работы

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы Научного центра мирового уровня по направлению „Передовые цифровые технологии“ СПбПУ (соглашение № 075-15-2020-934 от 17.11.2020 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Markadan, J.K. Chin, J. Mater. Res., **32**, 84 (2017). DOI: 10.1557/jmr.2016.390
- [2] A. Nieto, A. Bisht, D. Lahiri, C. Zhang, A. Agarwal, Int. Mater. Rev., **62**, 241 (2017). DOI: 10.1080/09506608.2016.1219481
- [3] K.I. Vishnu Vandana, K.N.S. Suman, Int. J. Eng. Adv. Technol., **9**, 5250 (2019). DOI: 10.35940/ijeat.B2873.129219
- [4] Y. Liu, X. Jiang, J. Shi, Y. Luo, Y. Tang, Q. Wu, Z. Luo, Nanotechnol. Rev., **9**, 190 (2020). DOI: 10.1515/ntrev-2020-0017
- [5] X. Wang, J. Zhao, E. Cui, S. Song, H. Liu, W. Song, Ceram. Int., **45**, 10321 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.02.087
- [6] H. Porwal, S. Gresso, M.J. Reece, Adv. Appl. Ceram., **112**, 443 (2013). DOI: 10.1179/174367613X13764308970581
- [7] C. Ramirez, P. Miranzo, M. Belmonte, M.I. Osendi, P. Poza, S.M. Vega-Diaz, M. Terrones, J. Eur. Ceram. Soc., **34**, 161 (2014). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.039
- [8] P. Hidalgo-Manrique, X. Lei, R. Xu, M. Zhou, I.A. Kinloch, R.J. Young, J. Mater. Sci., **54**, 12236 (2019). DOI: 10.1007/s10853-019-03703-5
- [9] J. Luo, R. Stevens, Ceram. Int., **25**, 281 (1999). DOI: 10.1016/S0272-8842(98)00037-6
- [10] F. Shackelford, Y.-H. Han, S. Kim, S.-H. Kwon, *CRC materials science and engineering handbook* (CRC Press, Boca Raton, 2015), p. 509. DOI: 10.1201/b18971
- [11] S.V. Bobylev, A.G. Sheinerman, Rev. Adv. Mater. Sci., **57**, 54 (2018). DOI: 10.1515/rams-2018-0047
- [12] M. Liu, C. Chen, Int. J. Solids Struct., **63**, 32 (2015). DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2015.02.031