

05.1;06.5

Рост нитевидных нанокристаллов на поверхности окисленного Al и их влияние на прочность Al-матричного композита

© У.У. Нарзуллоев, М.К. Кутжанов, И.В. Щетинин, П.А. Логинов, Д.В. Штанский, А.Т. Матвеев

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия
E-mail: matveev.at@misis.ru

Поступило в Редакцию 18 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 5 февраля 2024 г.

Принято к публикации 5 февраля 2024 г.

Предложена новая концепция создания дисперсно-упрочненных композиционных материалов за счет роста оксидных наноструктур на поверхности частиц металла при взаимодействии поверхностного оксидного слоя с реакционным оксидом, нанесенным на окисленную поверхность частиц металла. Концепция продемонстрирована на примере нитевидных нанокристаллов, выращенных на поверхности частиц окисленного Al. Новый метод обеспечивает равномерное распределение наноструктур на поверхности частиц металла и, как следствие, их равномерное распределение в композиционных материалах, что существенно упрощает технологию их производства. Концепция охватывает металлы с высоким сродством к кислороду: Al, Mg, Ti, Ni, Zr.

Ключевые слова: нитевидные нанокристаллы, оксид алюминия, алюминий, композиты, дисперсное упрочнение.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.09.57568.19847

Дисперсное упрочнение является одним из основных механизмов улучшения механических свойств металлов [1]. Наиболее высокие прочностные характеристики металл-матричных композиционных материалов (КМ) можно получить при использовании дисперсных частиц в виде нанолитов или нанотрубок [1]. Однако наночастицы вследствие большой поверхностной энергии склонны к агломерации, что приводит к снижению механических характеристик КМ. Для решения этой проблемы в настоящей работе рассматривается новая концепция — образование наночастиц непосредственно на поверхности частиц Al. В частности, изучается образование нитевидных нанокристаллов (ННК) на поверхности частиц Al за счет взаимодействия нитрата лития с оксидным слоем алюминия.

В работе использовались порошок Al марки АСД 1 с размером частиц 5–30 μm , $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (хч) и Ag (осч). Порошок Al окисляли на воздухе при 600°C в течение 3 h; привес массы составил 18.7%. Анализ порошков на растровом электронном микроскопе JSM-7600F (JEOL, Япония) показал, что толщина оксидного слоя составляет примерно 300 nm. Окисленный Al смачивали водным раствором нитрата лития (5 mass% по отношению к массе Al). Полученный порошок нагревали в Ag до температуры от 700 до 1200°C и выдерживали 60 min.

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) показала, что при 900°C образовались нитевидные структуры (НС) длиной до 1 μm и толщиной до 100 nm; при 1000°C их количество существенно возросло, а длина увеличилась примерно до 3 μm (рис. 1, a); поверхностная

концентрация НС составляет примерно 15 μm^{-2} ; ниже 900 и выше 1100°C НС не наблюдаются. На вставке приведено распределение НС по длине и диаметру.

Рентгенограммы образцов показаны на рис. 1, b. После окисления Al наблюдаются пики, соответствующие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ICDD 01-074-4629). При 1000°C появляются пики, соответствующие θ -фазе Al_2O_3 (ICDD 01-080-0955) и LiAlO_2 (ICDD 01-075-0905). $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ образовался при кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Доля этой фазы составляет 5.7 mass%, доля алюмината лития — 0.9 mass%.

Химическое состояние поверхности образца с НС изучено методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра VersaProbeIII (ULVAC-PHI Inc.). Спектр $\text{Al}2p$ содержит две компоненты с энергиями связи (E_b) 74.0 и 75.8 eV, которые соответствуют Al в LiAlO_x и Al_2O_3 [2]. Спектр $\text{O}1s$ включает две компоненты с $E_b = 531.2$ и 532.6 eV, характерные для кислорода в Li_2O и Al_2O_3 соответственно [2]. Спектр $\text{Li}1s$ имеет одну компоненту с $E_b = 54.5$ eV, что соответствует связи Li–O в LiAlO_x [2]. Результаты РФЭС-анализа представлены в таблице. По данным РФЭС содержание элементов в образце составило (at.%): Li — 20.75, Al — 27.47, O — 50.56, N — 1.22; фазовый состав поверхности образца соответствует содержанию фаз (mol.%): LiAlO_2 — 85.2, Al_2O_3 — 12.3, AlN — 2.5.

На рис. 2 показаны результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Наблюдаются НС двух видов: аморфные (диаметром 2–40 nm) и кристаллические (диаметром 40–100 nm). ПЭМ-изображения высокого разрешения (рис. 2, c) показали, что расстоя-

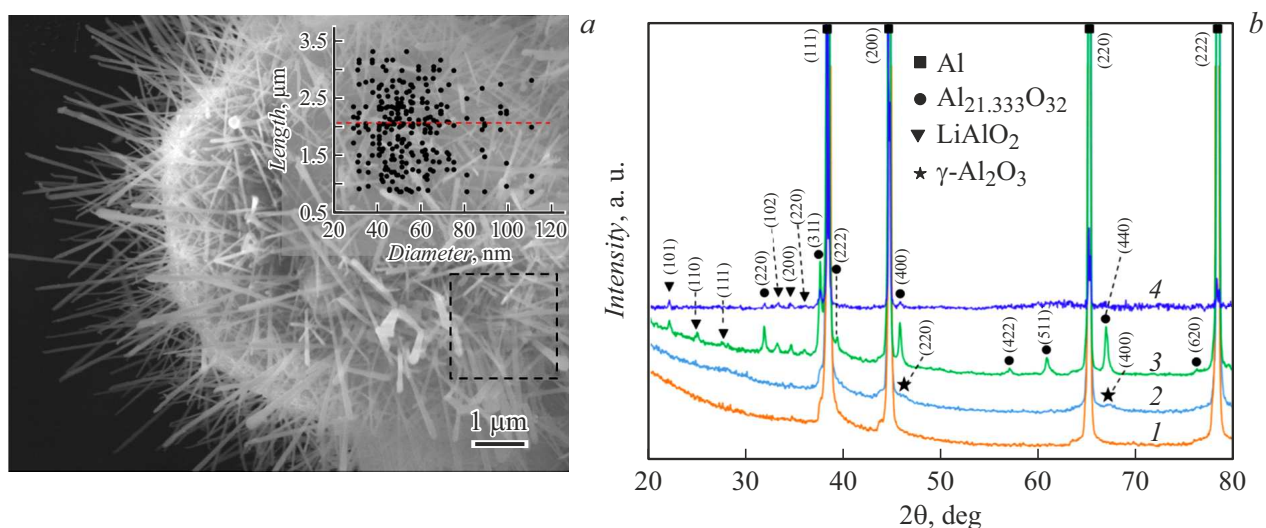


Рис. 1. *a* — РЭМ-изображение образца Al с нитевидными структурами после высокотемпературного отжига в течение 60 min при 1000°C. На вставке показано распределение НС по длине и диаметру. *b* — рентгенограммы образцов Al: исходного (1), окисленного (2), после высокотемпературного отжига (3), а также композита Al/LiAlO₂ (4).

ния между проекциями атомных плоскостей составляют 0.29–0.31 nm. Такие межплоскостные расстояния наблюдаются в Li₂O·Al₂O₃, γ-Al₂O₃ и δ*-Al₂O₃. На электронограмме (рис. 2, *b*), полученной от НС, присутствуют точечные рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям 0.275, 0.245 и 0.222 nm, которые также наблюдаются в перечисленных фазах.

Эти результаты указывают на то, что НС являются ННК оксида алюминия и/или алюмината лития. Какой-либо кристаллографической ориентации между ННК и частицей, на которой они выросли, не наблюдается. Следует отметить, что диаметр ННК остается постоянным вдоль их длины, при этом не наблюдаются сферические наночастицы катализаторов на их вершинах, характерные для роста ННК по механизму пар–жидкость–кристалл [3–8]. При 900–1000°C алюминий находится в жидком состоянии и удерживается оксидной оболочкой. Можно предположить, что рост ННК связан с постоянным поступлением алюминия и его субоксидов (образующихся при взаимодействии расплава алюминия с внутренней поверхностью оксидной оболочки) путем диффузии по дефектам оксидного слоя под действием избыточного давления внутри частиц, вызванного разницей в коэффициентах теплового расширения жидкого алюминия и оксидной оболочки.

Из материала, содержащего ННК, был получен КМ методом искрового плазменного спекания на установке Labox 650 SPS (Sinter Land Inc., Япония): температура спекания 630°C, вакуум, давление прессования 35 kN, время спекания 10 min. Твердость по Виккерсу определена на твердомере DuraScan 70 (EMCO-TEST, Германия), прочность на разрыв — на установке Shimadzu AG-Xplus 20 kN (Shimadzu Corp., Япония). Предел

Энергии связи E_b и доли v компонент в рентгеновских фотоэлектронных спектрах образца с НС

Линия	LiAlO ₂		Химическая связь
	E_b , eV	v , %	
O1s	531.2	85.11	Li–O _x –Al
	532.6	14.89	Al–O _x
Al2p	74.0	80.63	Li–Al–O _x
	75.8	19.37	Al–O _x
Li1s	54.5	100.00	Li–O _x

прочности образцов исходного Al (1), окисленного Al (2) и Al с ННК (3) показан на рис. 3. На вставке приведены кривые деформации этих образцов при 25°C. У образца с 0.9 mass% LiAlO₂ прочность при 25°C возросла на 67%, а твердость — на 64% (с 28 до 50 HV₁). При увеличении количества ННК можно ожидать существенного повышения прочности и твердости [1,9].

Таким образом, разработан метод получения ННК Al₂O₃ и LiAlO₂ диаметром от 30 до 120 nm и длиной до 3 µm на поверхности частиц Al. Равномерное распределение ННК на поверхности частиц Al обеспечивает их равномерное распределение в матрице КМ, что упрощает технологию производства КМ, поскольку исключает стадию шарового размолла порошковых смесей. Предложена новая концепция создания дисперсно-упрочненных металлов за счет роста оксидных наноструктур на поверхности частиц металла. Концепция охватывает широкий круг металлов с достаточно высоким средством к кислороду.

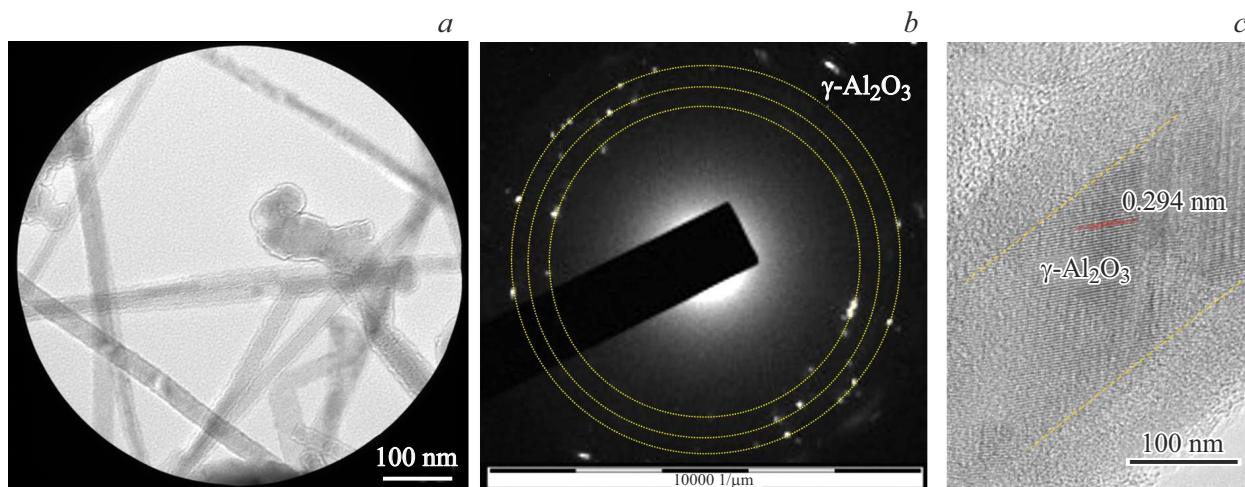


Рис. 2. *a* — ПЭМ-изображение игольчатых структур; *b* — электронная дифракция с той же области; *c* — ПЭМ-изображение высокого разрешения одной НС.

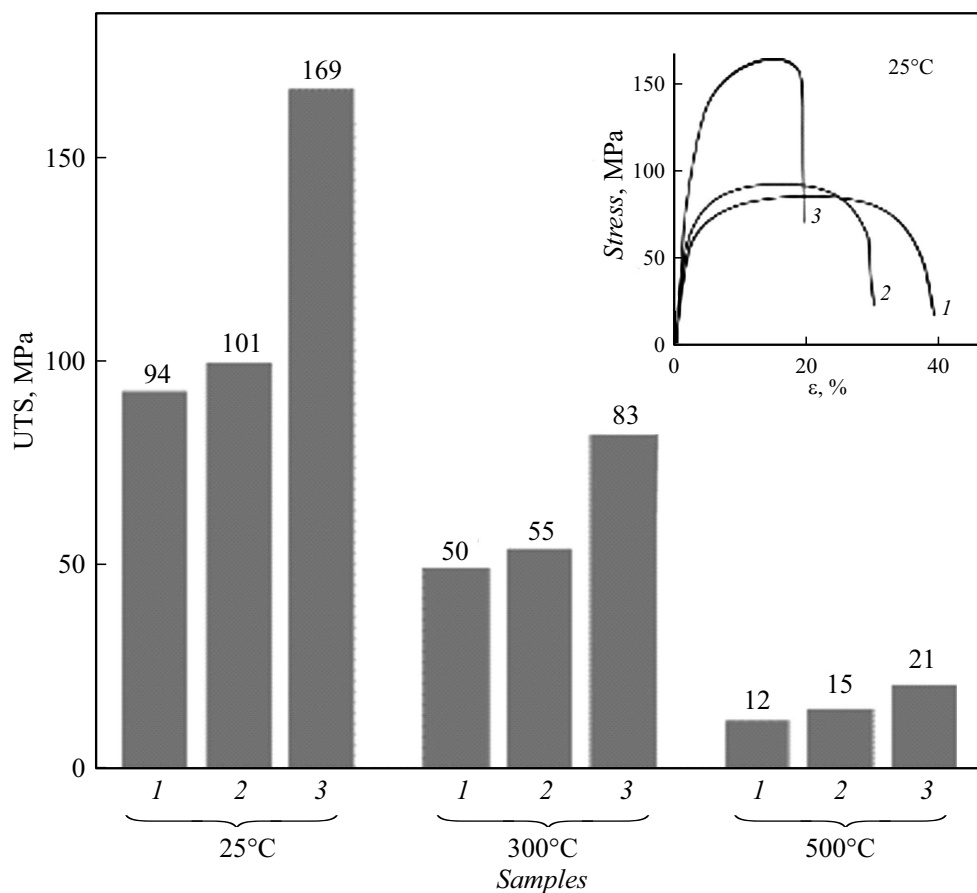


Рис. 3. Предел прочности (UTS) образцов Al: исходного (1), окисленного (2) и с ННК (3). На вставке показаны кривые деформации указанных образцов при 25°C.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 22-29-01103.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Abd-Elaziem, M. Khedr, A.H. Elsheikh, J. Liu, Y. Zeng, T.A. Sebae, M.A. Abd El-Baky, M.A. Darwish, W.M. Daoush, X. Li, *Eng. Fail. Anal.*, **155**, 107751 (2024). DOI: 10.1016/j.engfailanal.2023.107751
- [2] S. Maiti, H. Sclar, R. Sharma, N. Vishkin, M. Fayena-Greenstein, J. Grinblat, M. Talianker, L. Burstein, N. Solomatin, O. Tiurin, Y. Ein-Eli, M. Noked, B. Markovsky, D. Aurbach, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2008083 (2021). DOI: 10.1002/adfm.202008083
- [3] Е.И. Гиваргизов, А.А. Чернов, *Кристаллография*, **18** (1), 147 (1973).
- [4] В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, Г.Э. Цырлин, *Письма в ЖТФ*, **30** (16), 41 (2004). [V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, G.E. Cirlin, *Tech. Phys. Lett.*, **30** (8), 682 (2004). DOI: 10.1134/1.1792313].
- [5] V.G. Dubrovskii, G.E. Cirlin, I.P. Soshnikov, A.A. Tonkikh, N.V. Sibirev, Yu.B. Samsonenko, V.M. Ustinov, *Phys. Rev. B*, **71**, 205325 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.205325
- [6] Г.Э. Цырлин, В.Г. Дубровский, Н.В. Сибирев, И.П. Сошников, Ю.Б. Самсоненко, А.А. Тонких, В.М. Устинов, *ФТП*, **39** (5), 587 (2005). [G.E. Cirlin, V.G. Dubrovskii, N.V. Sibirev, I.P. Soshnikov, Yu.B. Samsonenko, A.A. Tonkikh, V.M. Ustinov, *Semiconductors*, **39** (5), 557 (2005). DOI: 10.1134/1.1923565].
- [7] Н.В. Сибирев, Ю.С. Бердников, И.В. Штром, Е.В. Убийвовк, Р.Р. Резник, Г.Э. Цырлин, *Письма в ЖТФ*, **48** (3), 32 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.03.51980.18869 [N.V. Sibirev, Y.S. Berdnikov, I.V. Shtrom, E.V. Ubyivovk, R.R. Reznik, G.E. Cirlin, *Tech. Phys. Lett.*, **48** (2), 26 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.02.52841.18869].
- [8] С.А. Аммер, В.С. Постников, *Нитевидные кристаллы* (Воронеж политехн. ин-т, Воронеж, 1974).
- [9] M.K. Kutzhanov, A.T. Matveev, A.V. Bondarev, I.V. Shchetinin, A.S. Konopatsky, D.V. Shtansky, *Metals*, **13**, 1696 (2023). DOI: 10.3390/met13101696