

Будова та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою алюмінієвих гранул

Е. Г. Афтанділянц, К. Г. Лопатько, А. А. Щерецкий*

Національний університет біоресурсів і природокористування
України, Київ, e-mail: aftyev@hotmail.com

* Фізико-технологічний інститут металів і сплавів НАН України, Київ

Наведено результати дослідження структури наночастинок, одержаних в процесі електроіскрової обробки алюмінієвого сплаву в органічній рідині. Отримано наночастинки алюмінію та карбідів Al_3C_4 , середня довжина яких складала, відповідно, 36,6 і 13,1 нм, ширина — 35 і 10,3 нм, коефіцієнт форми — 1,05 і 1,3. Встановлено, що в процесі отримання і зберігання алюмінієвих наночастинок на їх поверхні абсорбуються кисень і вуглець. Визначено, що поверхня алюмінієвих наночастинок покрита неоднорідною плівкою Al_2O_3 . Спостерігаються ділянки поверхні зі щільною і пористою плівкою Al_2O_3 , а також області, на яких плівка Al_2O_3 відсутня. Досліджено закономірності фазових перетворень в наночастинках, що містять алюміній, і показано їх відмінності в порівнянні з масивним алюмінієм.

Ключові слова: електроіскрова обробка, алюміній, карбіди, наночастинка, фаза, хімічний склад, поверхня, фазові перетворення.

Вступ

Особливістю матеріалу в нанорозмірному стані є наявність на його поверхні великої кількості атомів, що мають некомпенсовані зв'язки. Це зумовлює підвищену вільну поверхневу енергію нанооб'єктів та їх інтенсивну взаємодію з навколишнім середовищем.

Серед численних методів одержання металевих наночастинок електроіскрова обробка гранул в рідині дозволяє отримувати нанооб'єкти при високих температурах, тисках і швидкостях охолодження, тобто наночастинки з високою енергонасиченістю та широким спектром структурних станів і властивостей.

Термодинамічний аналіз електроіскрової обробки металів в рідині показав, що процес супроводжується розкладанням робочого середовища в разі води на окиснювачі O, O₂, H₂O, OH і відновники H₂, H, а у випадку органічної рідини — також на C, CO, CO₂ та інші речовини.

Залежно від параметрів процесу отримання наночастинок спостерігається як окиснення, так і відновлення продуктів електроіскрової ерозії. При цьому на поверхні наночастинок можуть адсорбуватися кисень, водень, вуглець або сполуки, що їх містять. Можлива спільна або роздільна реалізація процесів десорбції з поверхні адсорбованих елементів і фаз, окиснення і відновлення поверхні наночастинок.

Дослідження електроіскрової обробки металевих гранул в рідині показало принципову можливість отримання металевих наночастинок и високу ефективність їх застосування [1].

Враховуючи високу енергонасиченість наночастинок, одержаних електроіскровою обробкою металевих гранул в рідині, представляло інтерес дослідити можливість отримання вказаним способом наночастинок такого металу, що широко застосовується, як алюміній, їх хімічний склад, структуру та закономірності фазових перетворень.

Об'єкти і методика дослідження

Об'єктом дослідження вибрано наночастинки, що отримані в процесі електроіскрової обробки алюмінієвих гранул в органічній рідині по методикам, наведеним в роботах [2—4]. Гранули та електроди виготовляли з матеріалу наступного хімічного складу (% (мас.)): 0,90Si, 0,04Cu, 0,03Zn, 0,05Mn, решта — Al.

Виділення частинок з отриманих колоїдних розчинів здійснювали сушінням крапель розчинів на пластинах кришталевого кварцу. Розмір, форму і хімічний склад частинок визначали на скануючих електронних мікроскопах Jeol-6490LV, Jeol JSM6360 и Hitachi SU8000. Дослідження структури проводили на електронному мікроскопі JEM-3010 JEOL з мультіскануючою камерою GATAN Orius SC200D.

Фазовий склад вивчали методом рентгенівської дифракції в монохроматичному $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1, хімічний склад поверхні наночастинок — методом висококутової темнопольної мікроскопії (HAADF).

Закономірності фазових перетворень досліджували на термоаналізаторі STA 449 F1 Jupiter методом синхронного термічного аналізу, одночасно вимірювали теплові ефекти фазових перетворень (ДСК — диференціальна скануюча калориметрія) і зміну маси (ТГ — термогравіметрія) наночастинок в процесі нагрівання і охолодження в аргоні зі швидкістю 10 °С/хв. Точність вимірювання температури становила $\pm 0,25\%$, ентальпії — $\pm 3\%$, маси — ± 2 мкг.

Результати дослідження та їх обговорення

Фазовий склад, середня довжина l_c , ширина B_c і коефіцієнт форми l_c/B_c наночастинок до нагрівання і масивних матеріалів, які утворилися в процесі плавлення наночастинок при нагріві і затвердіння при охолодженні, наведені в табл. 1.

Дані, наведені в табл. 1, показують, що після електроіскрової обробці алюмінієвих гранул у органічній речовині утворюються 92,81% алюмінієвих наночастинок і 7,19% наночастинок карбиду Al_4C_3 . Середня довжина наночастинок алюмінію становила 36,6 нм, ширина — 35 нм, коефіцієнт форми — 1,05, а наночастинок карбиду Al_4C_3 — відповідно, 13,1; 10,3 і 1,3 (рис. 1).

В процесі отримання та зберігання алюмінієвих наночастинок (рис. 2, а, б) на їх поверхні абсорбуються кисень (рис. 2, в) і вуглець (рис. 2, г). Поверхня алюмінієвих наночастинок покрита неоднорідною плівкою Al_2O_3 (рис. 3). Спостерігаються ділянки поверхні з щільною і пористою плівками Al_2O_3 (рис. 3, а), а також області, на яких плівка Al_2O_3 відсутня (рис. 3, б).

Т а б л и ц я 1. Фазовий склад, середня довжина $l_{ч}$, ширина $B_{ч}$ і коефіцієнт форми $l_{ч}/B_{ч}$ наночастинок до нагрівання і масивного матеріалу після розплавлення наночастинок при нагріві до 800 °С і затвердіння при охолодженні

Стан	Фазовий склад, % (мас.)	$l_{ч}$, нм	$B_{ч}$, нм	$l_{ч}/B_{ч}$
Наночастинки до нагріву	Al = 92,81	36,6	35	1,05
	Al ₄ C ₃ = 7,19	13,1	10,3	1,3
Масивний матеріал після охолодження від 800 °С	Al = 94,73	24,6·10 ³	21,6·10 ³	1,14
	Al ₄ C ₃ = 5,27	1132	703	1,68

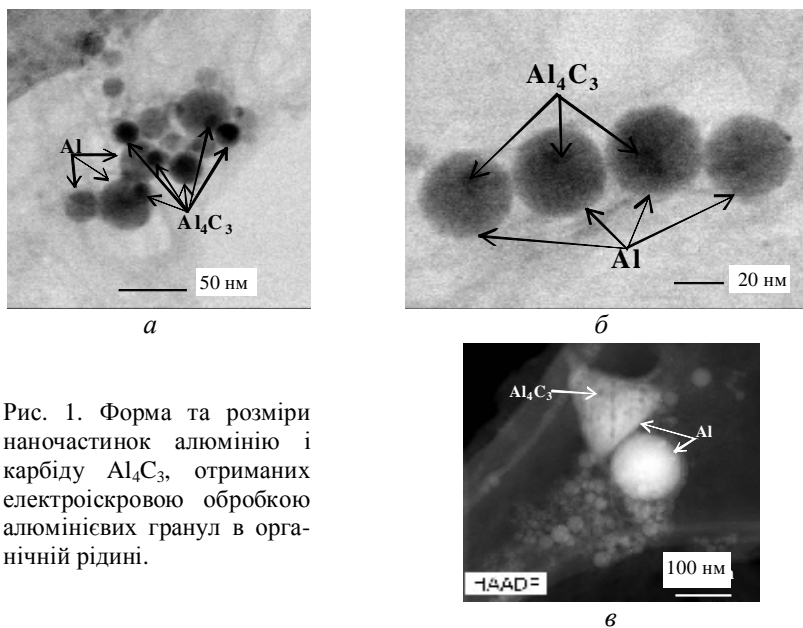


Рис. 1. Форма та розміри наночастинок алюмінію і карбиду Al₄C₃, отриманих електроіскровою обробкою алюмінієвих гранул в органічній рідині.

Закономірності фазових перетворень наночастинок, що містять алюміній і отримані електроіскровою обробкою алюмінієвих гранул, в процесі нагрівання до 800 °С і охолодження наведені на рис. 4. Видно, що при нагріванні алюмінієвих наночастинок в інтервалі 98—238 °С відбувається десорбція газів і вологи з їх поверхні (рис. 4, *a*), яка супроводжується зменшенням маси нанопорошку на 3,25% (мас.) (рис. 4, *б*).

Процес плавлення алюмінієвих наночастинок починається при 650 і закінчується при 680 °С (рис. 5, *a*), при цьому час плавлення становить порядку 3 хв. Порівняння параметрів плавлення алюмінієвих наночастинок з аналогічними характеристиками масивного алюмінію, що містять 0,01% (мас.) (Al = 99,99%) та 0,3% (мас.) домішок (Al = 99,7%) відповідно, показало, що плавлення алюмінієвих наночастинок починається при температурі на 10 °С нижче, ніж плавлення масивного (99,99%) Al і на 4 °С вище, ніж плавлення масивного (99,7%) Al. Температура ліквідуса алюмінієвих наночастинок на 15 °С нижче і на 2 °С вище відповідних масивних матеріалів (рис. 5, *a*).

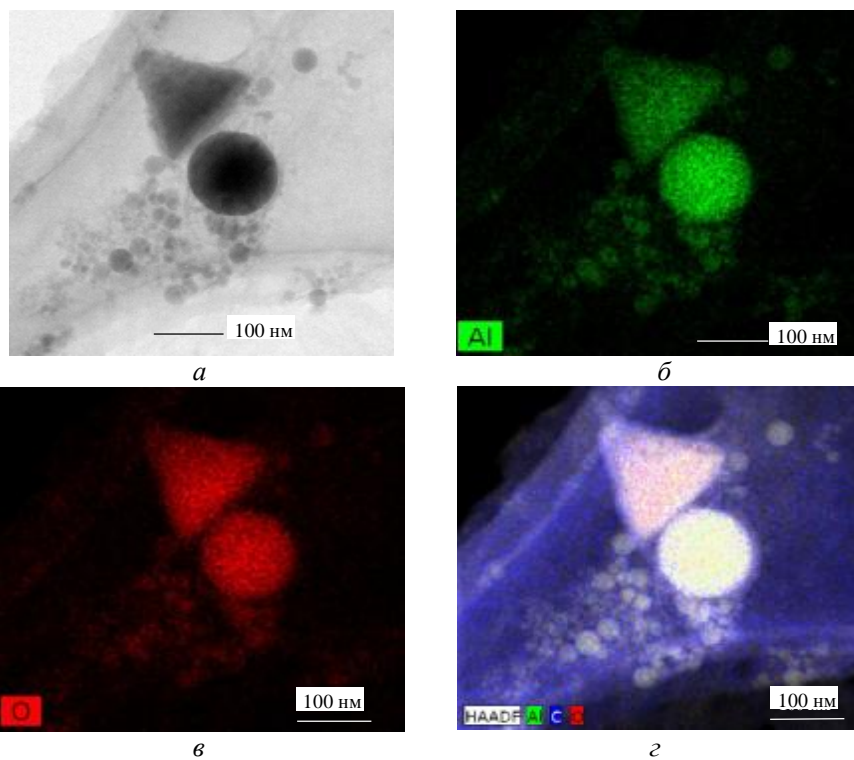


Рис. 2. Зображення алюмінієвих наночастинок (а) і розподіл в них алюмінію (б), кисню (в) і вуглецю (г), що отримані методом висококутової темнопольної мікроскопії (HAADF).

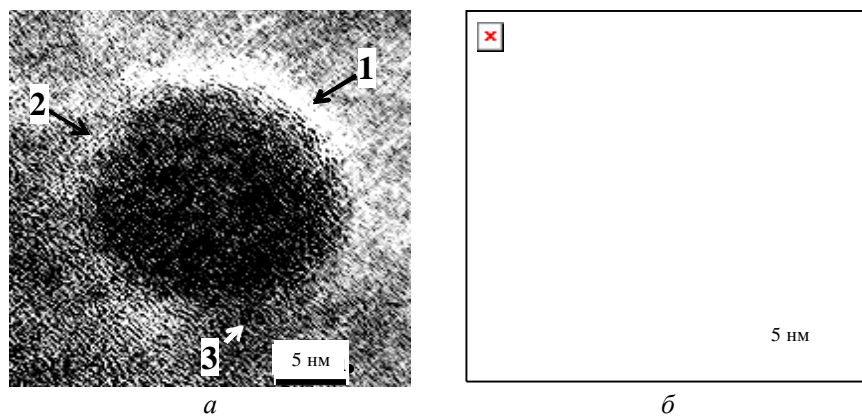


Рис. 3. Поверхні наночастинок алюмінію, що покриті суцільною (1) та пористою (2) плівками Al_2O_3 , а також ділянки, на яких плівка Al_2O_3 відсутня (3).

Час плавлення алюмінієвих наночастинок на 16% менше, ніж масивного матеріалу, що містить 99,99% Al, і на 7% — з вмістом 99,7% Al (рис. 5, б). Необхідно відзначити, що якщо максимальна швидкість плавлення масивного матеріалу, який містить 99,99% Al, досягається при $\tau = 0,5\tau_{\text{пл}}$, то для алюмінієвих наночастинок максимум швидкості досягається при $\tau = (0,66—0,67)\tau_{\text{пл}}$ (рис. 5, в).

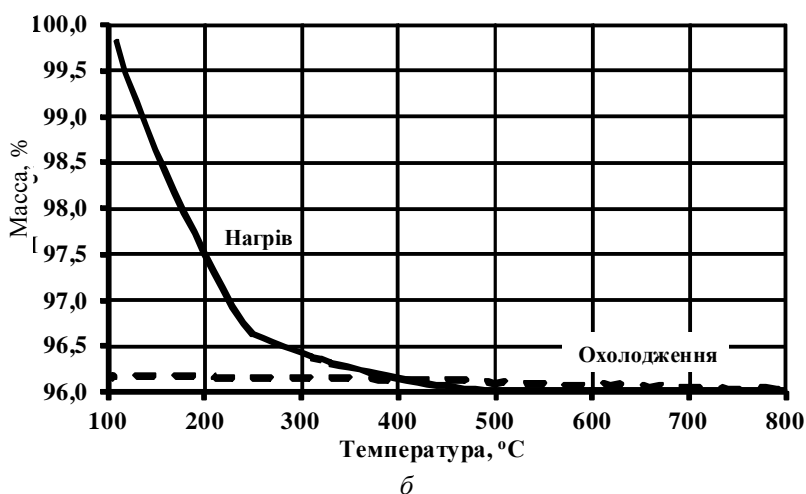
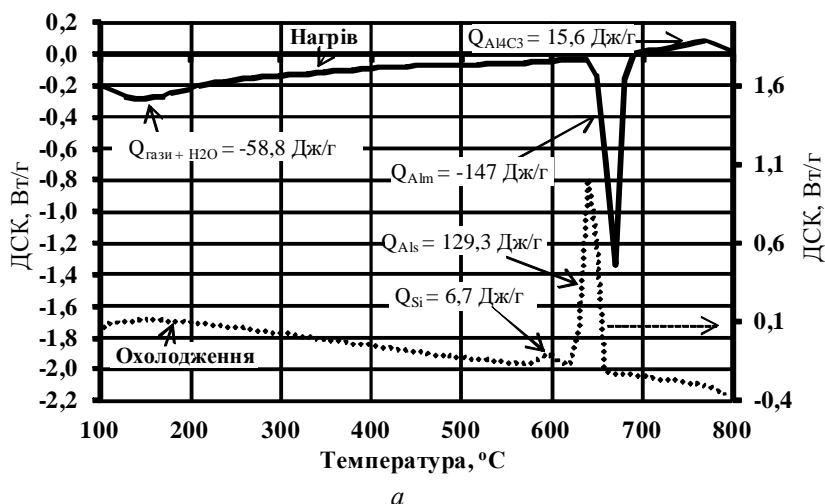


Рис. 4. Фазові перетворення алюмінієвих наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою алюмінієвих гранул в органічній рідині: *a* — диференціальна скануюча калориметрія: $Q_{\text{гази} + \text{H}_2\text{O}}$ — тепловий ефект десорбції газів і випаровування вологи з поверхні алюмінієвих наночастинок; Q_{Alm} — плавлення Al; Q_{AlC_3} — утворення карбідів за реакцією $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$; Q_{Als} — затвердіння Al; Q_{Si} — виділення Si; *b* — термогравіметрія. Швидкість нагрівання й охолодження в аргоні — $10^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Теплота плавлення алюмінієвих наночастинок менше, ніж масивного алюмінію (рис. 5, *з*). З підвищенням дисперсності наночастинок таке розходження збільшується і якщо при розмірах 160—200 нм воно становить 1—10%, то при розмірах 35—36 нм теплота плавлення алюмінієвих наночастинок в 2,1—2,3 рази менше, ніж масивного алюмінію (рис. 5, *з*).

При нагріванні розплавлених наночастинок до температури вище 727°C в інтервалі $727\text{—}800^\circ\text{C}$ спостерігається екзотермічна реакція з виділенням тепла в кількості 15,6 Дж/г. Така реакція можлива тільки за

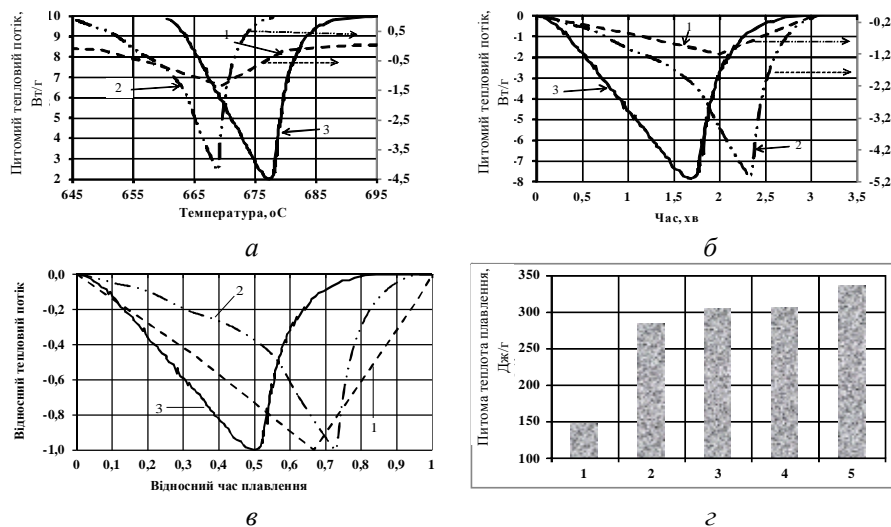


Рис. 5. Температурний інтервал (а), абсолютний (б) і відносний час (в) плавлення алюмінієвих наночастинок розміром 35—36 нм (1) і масивного алюмінію — 99,7 (2) та 99,99% (мас.) (3), а також теплота плавлення (г) алюмінієвих наночастинок розміром 35—36 (1), 63—160 (2), 160—200 нм (3) і масивного алюмінію — 99,7 (4) та 99,99% (мас.) (5). Швидкість нагріву в аргоні — 10 °C/хв.

участю вуглецю, адсорбованого на поверхні нанооб'єктів, плівок Al_2O_3 , карбідів Al_4C_3 , які присутні у вихідному нанопорошку в кількості 7,19%, і рідкого алюмінію, оскільки дані, наведені на рис. 4, а, показують, що в інтервалі температур 98—238 °C спостерігається десорбція газів і вологи з поверхні наночастинок.

Реакції взаємодії оксиду Al_2O_3 і карбїду Al_4C_3



оксиду Al_2O_3 і вуглецю



є ендотермічними з утворенням газоподібного продукту реакції CO.

Тому в інтервалі температур 727—800 °C найбільш вірогідним процесом є дифузія вуглецю, адсорбованого на поверхні нанооб'єктів (рис. 2, г), через пористі ділянки плівки Al_2O_3 в розплавленій алюміній або взаємодія з рідким алюмінієм на вільних від плівок Al_2O_3 ділянках (рис. 3) і утворення карбїду Al_4C_3 , яке відбувається з виділенням тепла,



Необхідно відзначити, що утворення Al_4C_3 по викладеному механізму відбувається при температурах на 1000—1200 °C нижче і в 15—25 разів швидше, ніж утворення карбїду алюмінію шляхом прожарювання суміші сажі і порошку металевого алюмінію. При цьому теплота утворення Al_4C_3 в 60—120 разів менше, ніж масивного карбїду алюмінію.

Затвердіння розплаву, отриманого після розплавлення наночастинок розміром 35—36 нм, починається при охолодженні до температури 660 °C і закінчується при 620 °C (рис. 6, а). Час затвердіння становить 4 хв, при цьому максимальна швидкість досягається в середині тимчасового інтервалу затвердіння (рис. 6, в).

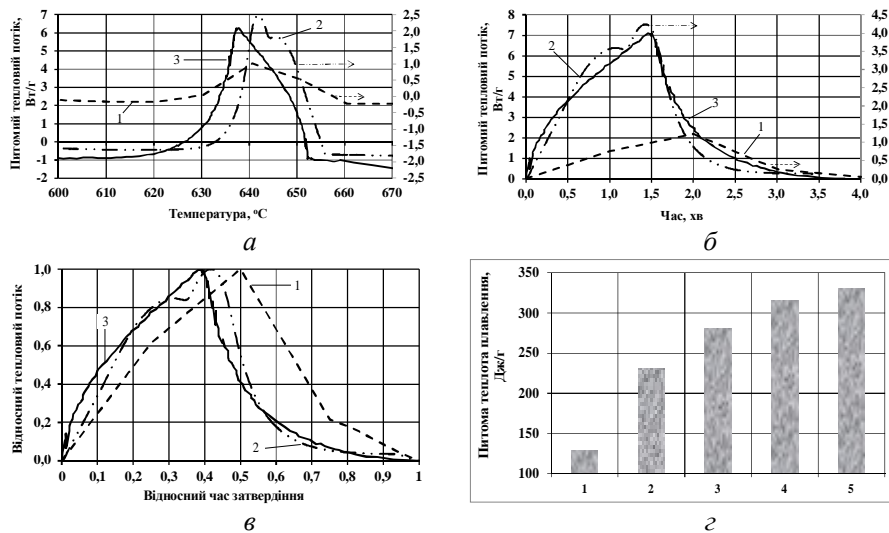


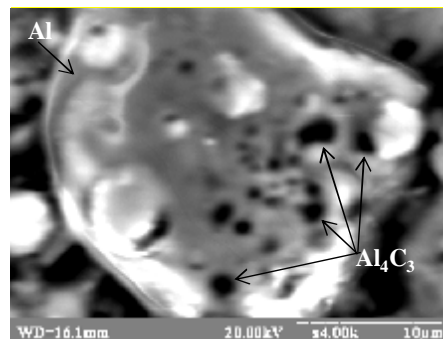
Рис. 6. Температурний інтервал (а), абсолютний (б) і відносний час (в) затвердіння розплавів, отриманих плавленням алюмінієвих наночастинок розміром 35—36 нм (1) і масивного алюмінію — 99,7 (2) та 99,99% (мас.) (3), а також теплота затвердіння розплавів (г), отриманих плавленням наступних вихідних металів: 1 — алюмінієві наночастинок розміром 35—36 нм; 2 — 63—160 нм; 3 — 160—200 нм; 4, 5 — масивний алюміній — 99,7 (4) та 99,99% (5). Швидкість охолодження в аргоні — 10 °С/хв.

Порівняння температур затвердіння розплавів масивного алюмінію різного ступеня чистоти показало, що при охолодженні розплаву чистого металу (Al = 99,99%) його затвердіння починається при 652 °С, а закінчується при 614 °С, що, відповідно, на 8 і 6 °С нижче температури ліквідуса і солидуса розплаву, отриманого після розплавлення наночастинок і його охолодження (рис. 6, а). Збільшення вмісту домішок з 0,01 (Al = 99,99%) до 0,3% (мас.) (Al = 99,7%) призводить до підвищення інтервалу затвердіння на 4—8 °С. Тривалість затвердіння розплаву масивного алюмінію, що містить 0,01% (мас.) домішок, складає 3,8 хв, а 0,3% (мас.) — 3,4 хв (рис. 6, б, в).

Зсув температурного інтервалу затвердіння розплаву, отриманого розплавленням наночастинок алюмінію, що містить 0,01% (мас.) домішок, в область більш високих температур вказує на зростання числа центрів кристалізації в ньому, а збільшення часу затвердіння — на зменшення швидкості росту твердої фази.

Дані, наведені на рис. 6, б, показують, що максимальна швидкість затвердіння розплаву, отриманого розплавленням наночастинок, досягається при більш

Рис. 7. Структура масивного матеріалу, отриманого внаслідок нагрівання наночастинок до 800 °С, їх розплавлення і затвердіння розплаву при охолодженні.



тривалому часі (на 33%), ніж швидкість затвердіння алюмінію з вмістом 0,01% (мас.) домішок. При цьому максимальна швидкість затвердіння в 6,2 раза менша.

Після затвердіння розплаву, отриманого розплавленням наночастинок, в інтервалі температур 615—583 °С відбувається виділення кремнію з твердого розчину протягом 3,2 хв, яке в рівноважних умовах реалізується при 510 °С і в 5,6 разів більшій тривалості процесу. Будова масивного матеріалу, отриманого внаслідок нагрівання наночастинок до 800 °С, їх розплавлення і затвердіння розплаву при охолодженні, показана на рис. 7.

Висновки

Показано, що в процесі електроіскрової обробки алюмінієвого сплаву в органічній рідині утворюються наночастинки алюмінію та карбіду Al_3C_4 , середня довжина яких, відповідно, 36,6 і 13,1 нм, ширина — 35 і 10,3 нм, коефіцієнт форми 1,05 і 1,3.

Встановлено, що в процесі отримання і зберігання алюмінієвих наночастинок на їх поверхні абсорбуються кисень і вуглець.

Визначено, що поверхня алюмінієвих наночастинок покрита неоднорідною плівкою Al_2O_3 . Спостерігаються ділянки поверхні з щільною і пористою плівкою Al_2O_3 , а також області, на яких плівка Al_2O_3 відсутня.

Дослідження закономірності фазових перетворень в наночастинках при нагріванні до 800 °С показали, що процес плавлення алюмінієвих наночастинок починається при 650 і закінчується при 680 °С. Тривалість плавлення алюмінієвих наночастинок на 7—16% менша, ніж масивного алюмінію. Встановлено, що в залежності від розмірів наночастинок теплота їх плавлення менша, ніж масивного алюмінію на 1—10% при розмірах 160—200 нм і в 2,1—2,3 рази менша — при розмірах 35—36 нм.

При охолодженні розплаву, отриманого розплавленням наночастинок розміром 35—36 нм, його затвердіння починається при 660 і закінчується при 620 °С. В порівнянні з масивним алюмінієм спостерігається зсув температурного інтервалу затвердіння в область більш високих температур, що вказує на зростання числа центрів кристалізації та збільшення часу затвердіння, це свідчить про зменшення швидкості росту твердої фази.

1. *Лопатько К. Г.* Структура та властивості наночастинок, отриманих електроіскровою обробкою міді та срібла / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, Я. В. Зауличний, М. В. Карпець] // *Металознавство та обробка металів.* — 2009. — № 3. — С. 57—62.
2. *Пат. 38458 України.* Спосіб отримання ультрадисперсного порошку / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А. А. Щерба та ін.] // *БИ.* — 2009. — № 1. — 5 с.
3. *Пат. 38461 України.* Пристрій для отримання колоїдних розчинів ультрадисперсних порошоків металів / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, А. А. Щерба та ін.] // *БИ.* — 2009. — № 1. — 7 с.
4. *Пат. 38459 України.* Маточний колоїдний розчин металів / [К. Г. Лопатько, Є. Г. Афтандіянц, С. М. Каленська та ін.] // *БИ.* — 2009. — № 1. — 3 с.

Строение и свойства наночастиц, полученных электроискровой обработкой алюминиевых гранул

Е. Г. Афтандилианц, К. Г. Лопатько, А. А. Щерецкий

Приведены результаты исследования структуры наночастиц, полученных в процессе электроискровой обработки алюминиевого сплава в органической жидкости. Получены наночастицы алюминия и карбида Al_3C_4 , средняя длина которых, соответственно, 36,6 и 13,1 нм, ширина — 35 и 10,3 нм, коэффициент формы — 1,05 и 1,3. Установлено, что в процессе получения и хранения алюминиевых наночастиц на их поверхности абсорбируются кислород и углерод. Определено, что поверхность алюминиевых наночастиц покрыта неоднородной пленкой Al_2O_3 . Наблюдаются участки поверхности с плотной и пористой пленкой Al_2O_3 , а также области, на которых пленка Al_2O_3 отсутствует. Исследованы закономерности фазовых превращений в наночастицах, содержащих алюминий, и показано их отличие в сравнении с массивным алюминием.

Ключевые слова: электроискровая обработка, алюминий, карбиды, наночастица, фаза, химический состав, поверхность, фазовые превращения.

The structure and properties of nanoparticles produced by electrospark treatment of aluminum pellets

Y. G. Aftandilyants, K. G. Lopatko, A. A. Sheretskyi

The results of research of structure and properties of the nanoparticles, which received by electrospark treatment of aluminum alloy in an organic liquid are shown. Aluminum and aluminum carbide (Al_3C_4) nanoparticles have average length, respectively, 36,6 and 13,1 nm, width 35 and 10,3 nm, the shape factor 1,05 and 1,3. It is found that of aluminum The oxygen and carbon absorb on the surface of nanoparticles during their the preparation and storage. It has been determined that the surface of the aluminum nanoparticles coated by non-uniform Al_2O_3 film. There are areas with a dense surface and a porous Al_2O_3 film, as well as areas where there is no Al_2O_3 film. The regularities of phase transformations in nanoparticles containing aluminum are determined and their difference is shown in comparison with the massive aluminum.

Keywords: electrical spark treatment, iron, carbides, nanoparticle, phase, chemical composition, phase transformation.