

13.1

Сферические алюминиевые оболочки (пузыри) с наноразмерной толщиной стенки — новый класс 2D-нанобъектов

© М.Н. Ларичев¹, Н.С. Шайтура^{1,¶}, В.В. Артемов²¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: tesh-s@yandex.ru

Поступило в Редакцию 6 октября 2020 г.

В окончательной редакции 5 января 2021 г.

Принято к публикации 6 января 2021 г.

Получены алюминиевые полые пузыри (замкнутые сферические оболочки) с диаметром до нескольких микрометров. Толщина стенки пузырей составляет 15–30 нм. Такие пузыри формируются на поверхности алюминиевых частиц, покрытой слоем гидроксида алюминия, при их нагревании до температуры 750°C в содержащей кислород атмосфере.

Ключевые слова: полые алюминиевые микросферы, алюминиевые пузыри, алюминиевая нанофольга, 2D-наноструктуры, композитные материалы.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.08.50845.18574

Изучение процессов, протекающих во время нагревания в области контакта металлического алюминия и покрывающего его поверхность слоя оксида алюминия, представляется интересным как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Фундаментальный аспект связан с возможностью изучить законы самоорганизации системы металл–кислород для одного из наиболее химически активных металлов в природе. Прикладными аспектами понимания такого взаимодействия могут стать, например, совершенствование технологий изготовления керамометаллических материалов на основе алюминиевых частиц, покрытых слоем оксида алюминия (в частности, 3D-печать) [1], и определение условий для успешной эксплуатации таких материалов [2].

В настоящей работе изучались эффекты, возникающие при нагревании сферических Al-частиц, покрытых слоем гидроксида алюминия, до температуры 750°C, которая превышает температуру плавления Al (660°C). Нагрев проводился со скоростью, не превышавшей 20°C/min, в окислительной атмосфере (70% Ar + 30% O₂).

В качестве объекта исследования использовались сферические микронные частицы алюминиевого порошка АСД-4 (ТУ 48-5-226-87) со средним размером частиц около 4 μm, покрытые слоем сформированного на поверхности аморфного гидроксида алюминия (Al(OH)₃) контролируемой толщины. Для этого частицы окислялись в дистиллированной воде при температуре ниже 100°C при атмосферном давлении. Окисление частиц проводилось с использованием описанных в [3] методик и оборудования и контролировалось по объему выделяющегося при этом водорода. Быстрая остановка окисления и высушивание частиц сухим газом позволяют получить частицы с Al-ядром и равномерно распределенным по поверхности слоем Al(OH)₃, имеющим аморфную структуру, именуемую в литературе „nanowalls“. В опытах

были использованы Al-частицы со степенью окисления металла 18% (образец № 1) и 33% (образец № 2).

Нагрев образцов в контролируемой газовой атмосфере и их изучение методами дифференциального термического анализа осуществлялись с использованием прибора STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH. Сравнительное исследование исходных образцов и образцов, подвергнутых термическому воздействию, проводилось методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-7401F. Элементный анализ поверхности образцов (EDS elemental analysis) выполнялся на приборе Quanta 200 3D с энергодисперсионным микроанализом EDAX Genesis. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводился на приборе DRON-3 (CuK_α-излучение).

Проведенный с использованием прибора STA 449 F1 анализ образцов № 1 и 2 (линейный нагрев до 750°C со скоростью до 20°C/min в окислительной атмосфере) показывает, что еще до достижения температуры плавления алюминия (660°C) аморфный слой Al(OH)₃ на поверхности частиц обезвоживается и переходит в аморфный слой Al₂O₃. Эти выводы также подтверждаются данными РФА.

На рис. 1 представлены результаты изучения методом РЭМ образцов № 1 и 2 после нагревания до 750°C в окислительной атмосфере. Анализ изображений позволяет сделать следующие выводы.

В результате нагревания образцов происходит растрескивание оксидных слоев, покрывающих микрочастицы. По-видимому, образование трещин происходит за счет разницы в коэффициентах термического расширения Al и Al₂O₃ (примерно в 3 раза), что приводит к возникновению механических напряжений в оболочке и ее растрескиванию. Эффективность трещинообразования, по-видимому, усиливается из-за расклинивающего эффекта, оказываемого расплавом алюминия на зароды-

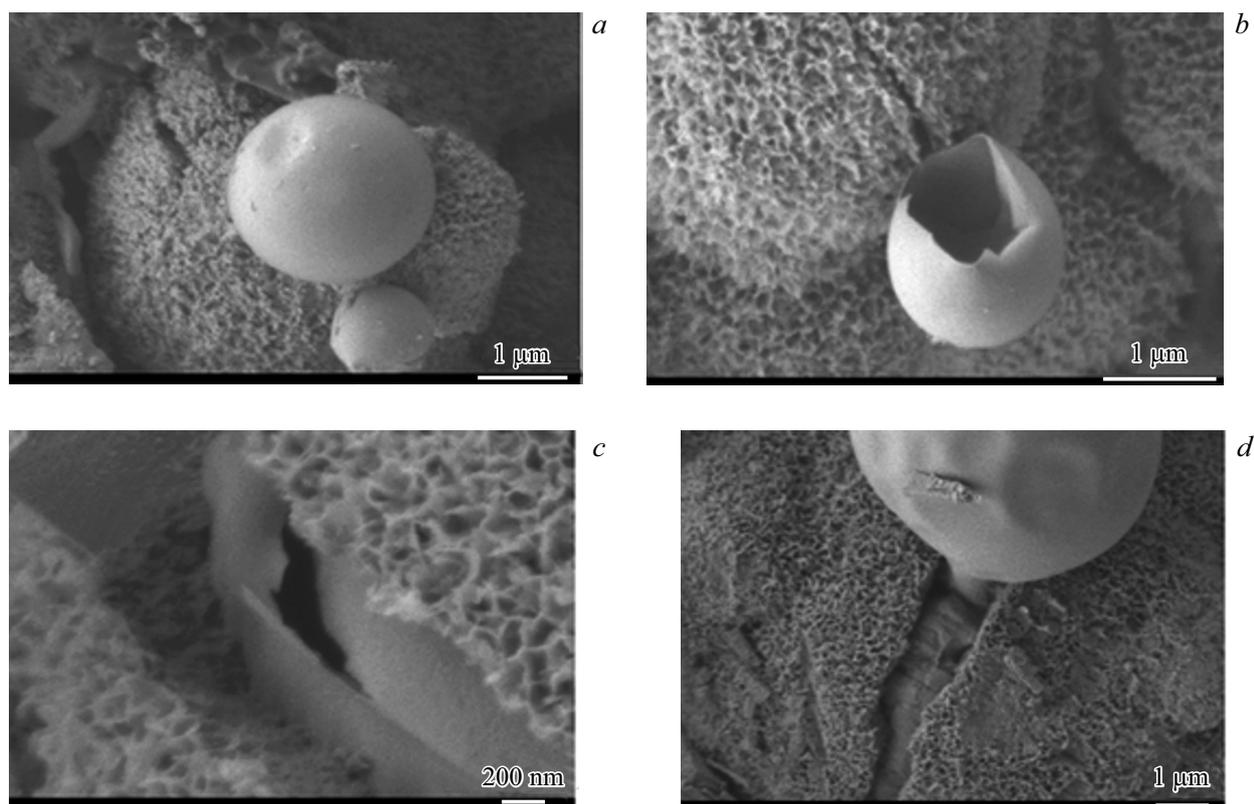


Рис. 1. Микрофотографии образцов № 1 и 2 после их нагревания до 750°C и последующего остывания в окислительной среде (O_2+Ar), полученные методом РЭМ. *a, b* — образец № 1; *c, d* — образец № 2.

ши образующихся трещин. Роль в разрушении оболочек могут также играть пары воды, выделяющейся при термическом разложении гидроксида алюминия. В большинстве случаев трещины оказываются заполненными металлическим алюминием, поднявшимся на поверхность благодаря капиллярным силам. Металл, застывая, фиксирует раскрытие трещины, не давая ей закрыться при охлаждении образца до комнатной температуры. Он хорошо виден внутри трещин на приведенных фотографиях образцов.

На образцах № 1 и 2 обнаруживается заметное количество микронных пузырей (полых тонкостенных замкнутых сферических оболочек), как бы вырастающих из образовавшихся на поверхности нагревавшихся частиц трещин (рис. 1).

Единственным жидкофазным соединением в условиях экспериментов являлся расплав Al. По этой причине разумно предположить, что именно расплав алюминия является материалом, из которого формируются обнаруживаемые пузыри. Поскольку процесс формирования пузырей происходил в атмосфере, содержащей кислород, а готовые образцы хранились в атмосфере воздуха, поверхность алюминиевых пузырей, изучавшихся инструментальными методами, должна быть окисленной, т.е. покрыта оксидной пленкой, которая также могла принимать участие в процессе формирования пузырей [4]. Анализ изображения разрушенного пузыря показывает,

что толщина его стенки составляет всего 15–30 nm. Для сравнения по оценке [5] толщина оболочки мыльного пузыря перед его разрушением составляет около 10 nm.

На рис. 2, *a* представлена микрофотография поверхности образца № 1, полученная методом РЭМ, на рис. 2, *b* приведено распределение элементов (алюминий, кислород, углерод) по этой поверхности. Видно, что относительное количество алюминия в оболочках пузырей (выделены стрелками) значительно превышает его относительное количество в Al_2O_3 на поверхности нагревавшихся алюминиевых частиц, т.е. оболочки пузырей состоят в основном из металлического алюминия. Численные данные, приведенные в таблице, также подтверждают этот вывод.

Отметим, что данные, приведенные в таблице и на рис. 2, имеют полуколичественный характер из-за особенности энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА).

Полученные данные позволяют сделать заключение, что образовавшиеся при температуре 660–750°C на поверхности алюминиевых пузырей оксидные пленки являются тонкими, газонепроницаемыми и эластичными, поскольку при выдержке в течение более 10 min в окислительной атмосфере при превышающих 660°C температурах не происходит полного окисления расплава алюминия на всю толщину оболочки, несмотря на то что толщина составляет всего 15–30 nm. Такие

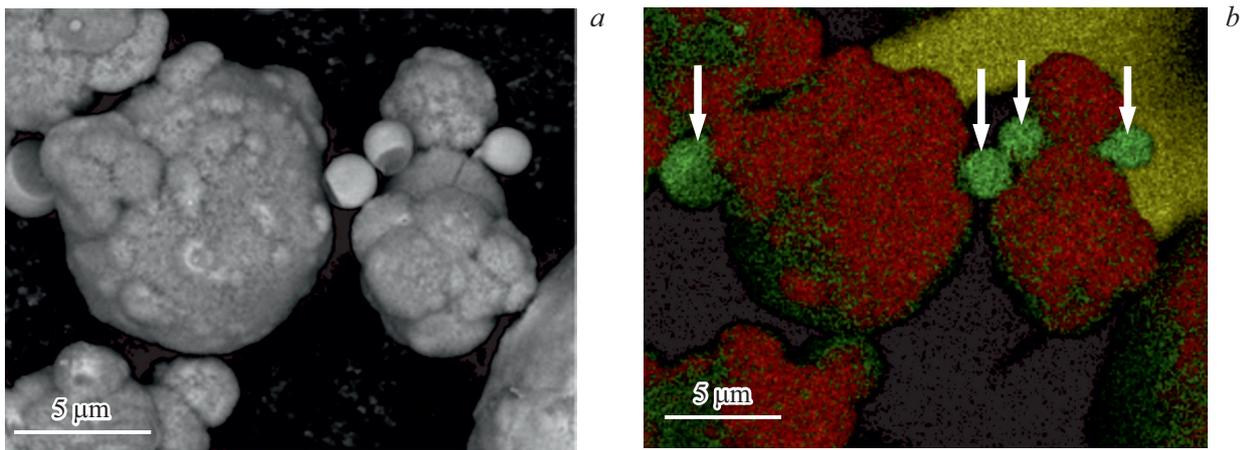


Рис. 2. *a* — микрофотография поверхности образца № 1 после нагревания в окислительной атмосфере, полученная методом РЭМ; *b* — распределение элементов (алюминий, кислород, углерод) по поверхности образца № 1, изображенной на части *a*. Желтый цвет — углерод (подложка), красный — кислород, зеленый — алюминий (цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи). Стрелками показаны алюминиевые пузыри. Выполнено на приборе Quanta.

Элементный состав (в at.%) оболочек двух пузырей и двух точек поверхности исходных частиц, изображенных на рис. 2, *a* (нагрев образца № 1 до 750°C в окислительной атмосфере)

Элемент	Оболочки пузырей		Поверхность исходной Al-частицы (Al ₂ O ₃)	
	О K	Al K	О K	Al K
О K	13.25	10.39	60.95	62.72
Al K	86.75	89.61	39.05	37.28

свойства оксидной пленки, покрывающей поверхность алюминиевых пузырей, коррелируют со свойствами оксидных пленок, описанных в [6]. Следует отметить, что остывание пузырей, как правило, не приводит к их разрушению или значительной деформации.

Вопрос о газообразном в условиях эксперимента компоненте, надувающем пузыри, остается в настоящее время открытым. По-видимому, это могут быть выделяющиеся при переходе гидроксида алюминия в оксид алюминия пары воды и/или водород, образовавшийся в результате реакции этой воды с металлическим алюминием ядра частицы. Эти газофазные соединения, накопленные во внутреннем объеме оксидного слоя на поверхности нагреваемых частиц, могут, высвобождаясь при ее термическом разрушении, надувать алюминиевые пузыри.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что обнаруженные новообразования представляют собой уникальные алюминиевые пузыри диаметром до нескольких микрометров с толщиной стенки 15–30 нм. Покрытая оксидом (Al₂O₃) стенка пузырей представляет собой газонепроницаемую алюминиевую пленку (нанофольгу), сформированную из расплава алюминия бесконтактным способом. Это позволяет ожидать принципиальных отличий ее свойств от свойств пленок, изго-

товленных традиционными методами, например напылением [7], или фольг, изготовленных прокаткой. Данные алюминиевые пузыри могут рассматриваться как новый класс неорганических 2D-нанобъектов (микропузырей, пленок, фольг), сформированных бесконтактным способом. Дальнейшее развитие работы позволит изучить структуру данных уникальных нанопленок и научиться управлять ею, изменяя условия их формирования. Это расширит наши знания о свойствах 2D-нанобъектов, их поверхностных слоев, в том числе оксидных слоев на поверхности пленок из металлического алюминия наноразмерной толщины. Сами по себе полученные микро-сферы могли бы быть использованы в ряде случаев как транспортные контейнеры, прекурсоры для получения оксидных микросфер с наноразмерной толщиной стенки и др.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ и имеет бюджетное финансирование. РЭМ- и ЭДРА-измерения проведены в ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ (проект RFMEFI62119X0035).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.A. Gromov, A.Yu. Nalivaiko, G.N. Ambaryan, M.S. Vlaskin, O.A. Buryakovskaya, S.A. Kislenco, A.Z. Zhuk, E.I. Shkolnikov, K.V. Slyusarskiy, A.A. Osipenkova, A.N. Arnautov, *Materials*, **12**, 3180 (2019). DOI: 10.3390/ma1219318

- [2] U. Madeleno, H. Lio, T. Shinoda, Y. Mishima, T. Suzuki, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3273 (1990). DOI: 10.1007/BF005876686.
- [3] М.Н. Ларичев, О.О. Ларичева, Н.С. Шайтура, Е.И. Школьников, *Изв. РАН. Энергетика*, № 3, 66 (2012).
- [4] Х.Х. Калажоков, З.Х. Калажоков, Х.Б. Хоконов, *ЖТФ*, **73** (2), 141 (2003). [Пер. версия: 10.1134/1.1553575].
- [5] Я.Е. Гегузин, *Пузыри* (Наука, М., 1985).
- [6] Y. Yang, A. Kushima, W. Han, H. Xin, J. Li, *Nano Lett.*, **18**, 2492 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00068
- [7] Л.С. Лунин, О.В. Девицкий, И.А. Сысоев, А.С. Пашенко, И.В. Касьянов, Д.А. Никулин, В.А. Ирха, *Письма в ЖТФ*, **45** (24), 21 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.24.48797.18006 [Пер. версия: 10.1134/S106378501912023X].