

Ю.В. Яворський¹, Я.В. Зауличний¹, М.В. Карпець¹, О.І. Дудка¹,
А.Б. Груб'як², В.В. Мокляк²

Залежність між структурно-морфологічними особливостями суміші $0.8\text{SiO}_2/0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ від часу механічної обробки

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, Україна, yar-yr@ukr.net

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна, hrubiak0andrii@gmail.com

У цій роботі висвітлено взаємозв'язок між змінами структурно-морфологічних особливостей, електронною структурою та тривалістю ударно-вібраційної обробки. Скануюча електронна мікроскопія використовувалась для виявлення зміни морфологічних особливостей нанорозмірних порошоків. З порівняння СЕМ-зображень суміші $0,8\text{SiO}_2 / 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ до та після ударно-вібраційної обробки встановлено, що завдяки обробці агломерати вихідних компонентів одночасно подрібнюються з ідеальним змішуванням частинок оксидів між собою та утворенням нових агломератів з більш щільною структурою. Збільшення часу обробки призводить до збільшення щільності наноконструкції. Вплив часу механічної обробки в ударно-вібраційному млині на структурні параметри та фазовий склад сумішей діоксиду кремнію та алюмінію вивчали методом рентгеноструктурного аналізу. Встановлена агломерація супроводжується зміною областей когерентного розсіювання кристалічного Al_2O_3 при відсутності зміни структурних параметрів компонентів. Ультрам'яка рентгенівська емісійна спектроскопія використовувалась для вивчення розподілу $\text{O}p$ -, $\text{Si}d$ - та $\text{Al}d$ -валентних електронів у порошкових сумішах $0.8\text{SiO}_2 / 0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним часом механічної обробки. Виявлено збільшення атомних зарядів, яке можна пояснити перенесенням електронів від атомів Si та Al до розщеплених р-зв'язуючих станів атомів O .

Ключові слова: ударно-вібраційна обробка, морфологія, рентгеноструктурний аналіз, розподіл валентних електронів, область когерентного розсіювання, спектр.

Подано до редакції 18.07.2021; прийнято до друку 16.08.2021.

Вступ

Оксиди перехідних металів володіють широким спектром властивостей, які використовуються в галузі напівпровідникової електроніки, зберігання інформації, сонячної та відновлюваної енергії [1-5]. Серед широкого кола наноксидів перехідних металів, що використовуються в різних галузях, слід виділити SiO_2 та Al_2O_3 . Загальновідомо, що під час переходу матеріалів з макро- в наномасштабний стан властивості матеріалу можуть кардинально відрізнитися від початкових [6]. А саме, в результаті такого переходу дуже часто спостерігаються квантові ефекти, які в одних випадках покращують певні

характеристики матеріалу, а в інших можуть значно погіршити їх. Тому розробка методів формування наномасштабних сполук безсумнівно, є актуальною проблематикою у сучасних галузях наноелектроніки. Найбільш широко використовувані методи - це механічна обробка, а саме подрібнення на планетарному або кульовому млині. Однак енергоєфективність, а отже, і економічна ефективність цих методів є досить низькою, тому доцільніше застосовувати метод ударно-вібраційної обробки (УВО), який може дати той самий результат, але протягом коротшого періоду часу. У попередніх роботах [7-10] було показано, що цей спосіб обробки є досить ефективним при обробці наноконструктивів.

Однак невідомо, як час обробки впливає на енергоефективність методу. Крім того, важливим питанням є вивчення впливу обробки на структурно-морфологічні особливості та електронні структурні властивості. Тому доцільно проводити такі дослідження для суміші $0,8\text{SiO}_2 / 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$, яка являється дуже перспективною для використання у якості електродного матеріалу літєвих джерел струму.

I. Матеріали та методи

1.1. Матеріали

Досліджені зразки оксиду кремнію синтезовані в Інституті хімії поверхні НАН України. Сировиною для пірогенного діоксиду кремнію був SiCl_4 , який подавали у полум'я O_2 / H_2 для гідролізу / окислення та утворення наночастинок окремих оксидів SiO_2 з питомою поверхнею $230 \text{ м}^2/\text{г}$.

В якості вихідних порошків використовували випаровувані наночастинок Al_2O_3 з питомою поверхнею $S_{\text{ВЕТ}} = 89 \text{ м}^2/\text{г}$ та SiO_2 з $S_{\text{ВЕТ}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$. Спосіб синтезу (експериментальний завод Інституту хімії поверхні ім. Чуйка, Калуш, Україна) та структурно-морфологічні характеристики цих порошків були детально описані в іншому місці [11].

Приготування вихідної суміші (SA-20) проводили звичайним перемішуванням протягом 5 хвилин з подальшим перемішуванням у 50 Гц механічному вібраторі Ardenne (Німеччина) в металевому реакторі діаметром 25 мм із використанням одного металевого кульки діаметром 10 мм протягом 3 секунд.

Механічну обробку сумішами $0,8\text{SiO}_2 / 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ в ударно-вібраційному млині (УВО) проводили на механічній вібраційній млині в Арденні (Німеччина). УВО відбувався в металевому реакторі діаметром 25 мм з використанням одного металевого кульки діаметром 10 мм при частоті коливань реактора 50 Гц. У таблиці 1 наведено відповідність між часом обробки та назвою зразка.

Таблиця 1

Відповідність назви зразків та часу їх механічної обробки

Назва зразка	Час обробки, хв
SA-20	0
SA-20-3	3
SA-20-5	5
SA-20-10	10
SA-20-15	15
SA-20-20	20

1.2. Методи дослідження

Кристалічну структуру порошкової суміші вивчали за допомогою дифрактометра Ultima IV (Ригаку, Японія) з монохроматичним випромінюванням $\text{CuK}\alpha$. Рентгенограми структури

порошкової суміші аналізували за допомогою програми Power Cell 2.4. Аналіз XRD-профілів та виділення справжнього фізичного розширення піків проводили за допомогою методу апроксимації. Поділ ефектів розширення XRD-піків, пов'язаних з розміром області когерентного розсіювання та напруженнями другого типу, проводили за наближенням Холла-Вільямса. Кристалічність досліджуваних порошків визначали нормалізацією інтегральної інтенсивності аморфного гало до значення інтенсивності дифузного максимуму, що відповідає повністю аморфному зразку з подібним складом.

Морфологію наночастинок до та після обробки вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) РЕМ-106.

Розподіл енергії валентних електронів Op , Sisd та Alsd вивчали за допомогою ультра м'якої рентгенівської емісійної спектроскопії (УМРЕС), застосованої до смуг випромінювання $\text{OK}\alpha$, $\text{SiL}\alpha$ та $\text{AlL}\alpha$. Дослідження проводили в рентгенівському спектрометрі з монохроматором РСМ-500 у вакуумі (5×10^{-6} Па) з енергією електрона 5 KeV та інтенсивністю 6×10^{17} електронів на см^2 ($\text{ел}/\text{см}^2$). Спектрометр має безмасляну насосну систему та рідинно-азотну пастку, розміщену безпосередньо поблизу зразка для додаткового заморожування парів. Спотворення обладнання в діапазоні енергій 510 – 535 eV, в якому знаходиться смуга $\text{OK}\alpha$, становили $\text{EE} = 0,3$ eV, а в області енергій, що відповідають діапазонам випромінювання $\text{SiL}\alpha$ та $\text{AlL}\alpha$, $\Delta E = 0,2$ eV. Щоб уникнути перекриття смуги $\text{OK}\alpha$ досліджуваних порошкових сумішей з $\text{OK}\alpha$ CuO , спектри вимірювали в енергетичній області $h\nu = 510 - 535$ eV.

II. Результати дослідження

Виходячи з припущення, що будь-яка обробка супроводжується передачею енергії, і час обробки може корелювати із кількістю енергії, що подається в систему, було вирішено визначити оптимальний час УВО, який забезпечить найвищий результат електрохімічного аналізу.

На рисунку 1 показано СЕМ-зображення зразків після різного часу УВО.

Початкова суміш наноксидів $0,8\text{SiO}_2 + 0,2\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 1, а) має вигляд розмитих агломератів аморфного SiO_2 та кристалічного Al_2O_3 , переважно відокремлених від аморфної фази. Через три хвилини УВО область аморфізованої суміші в основному зникає, в результаті утворюються агломерати з досить чіткими межами різного розміру, розмір цих агломератів коливається в діапазоні 20 - 5 мкм та 100 - 350 мкм (рис. 1,б). Найбільш щільними є агломерати там, де були виявлені кристали оксиду алюмінію.

Збільшення часу обробки до 5 хв супроводжується зростанням щільних агломератів з чітко окресленими межами (рис. 1, в) і як великих (400 – 500 мкм), так і дрібних скупчень, відокремлених одна від одної. Подальша

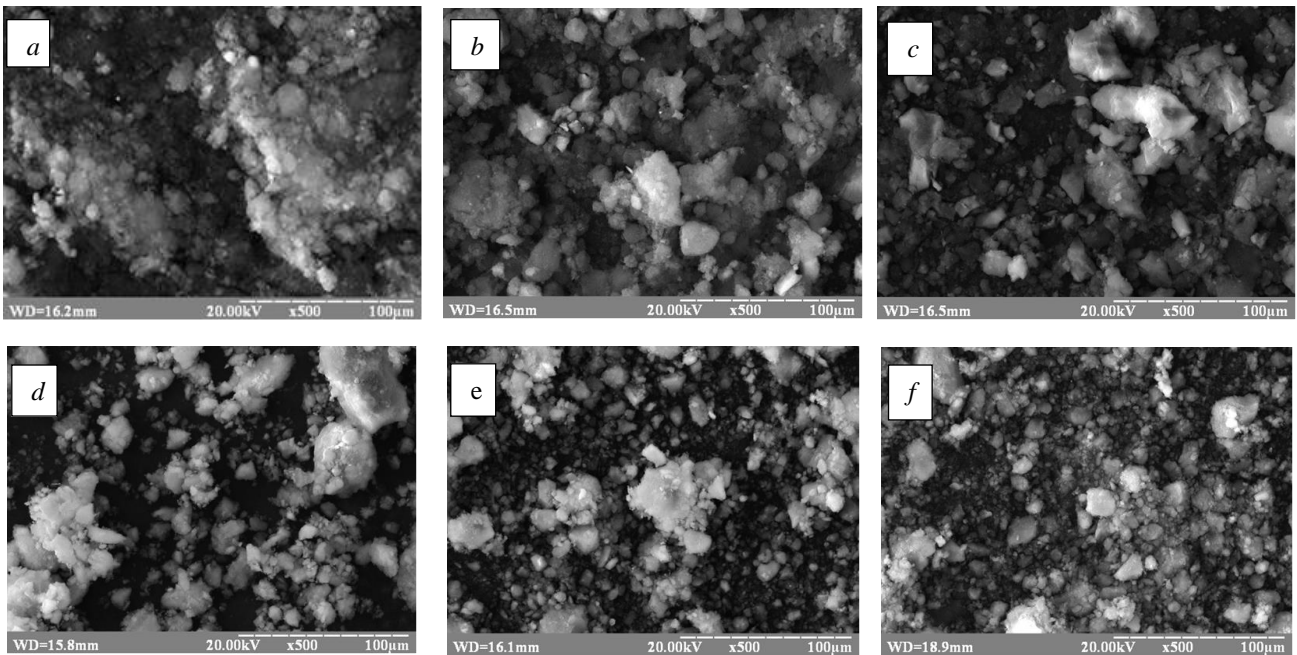


Рис. 1. СЕМ зображення нанокompозитів: *a* - SA-20; *b* - SA-20-3; *c* - SA-20-5; *d* - SA-20-10; *e* - SA-20-15; *f* - SA-20-20, збільшення 500 крат.

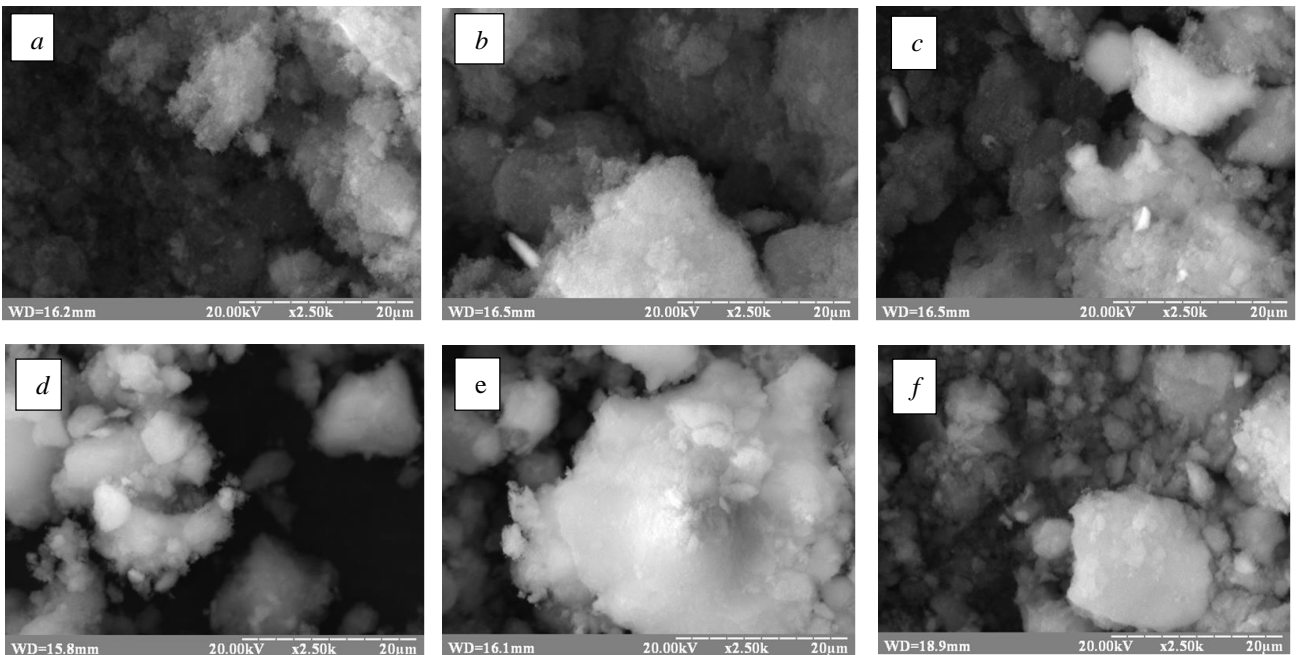


Рис. 2. СЕМ зображення нанокompозитів: *a* - SA-20; *b* - SA-20-3; *c* - SA-20-5; *d* - SA-20-10; *e* - SA-20-15; *f* - SA-20-20, збільшення 2500 крат.

10-хвилинна обробка призводить до того, що частинки об'єднуються у великі зернові комбінації і зменшується кількість дрібних агломератів. Збільшення часу обробки до 15 хв і 20 хв призводить до руйнування цих агломератів на більш дрібні, кількість яких збільшується, і всі вони стають найщільнішими після 20 хвилин УВО.

Із СЕМ зображень, представлених на (рис. 2), отриманих зі збільшеннями в 2500 разів, видно, що характер агломерації наночастинок зі зміною часу обробки залишається незмінним і підтверджує чіткість меж кластерів, вказуючи на їх ущільнення.

Аналіз рентгеноструктурних даних (рис. 3) показав, що суміші наноксидів містять аморфний SiO_2 та θ -фазу Al_2O_3 . Вміст θ -фази таблиці 2 після УВО протягом 3 хв збільшується лише на 2 %, а зі збільшенням тривалості обробки від 5 до 15 хв залишається практично незмінним і зменшується при 20-хвилинній обробці. Оскільки нових фаз Al_2O_3 не виявлено, ця різниця у фазовому складі сумішей, очевидно, є результатом випадкового вмісту θ -фази Al_2O_3 у зразках, відібраних у дослідженні. Параметри кристалічної ґратки випадково змінюються лише в зразку з 3-х хвилинною обробкою і лежать в межах

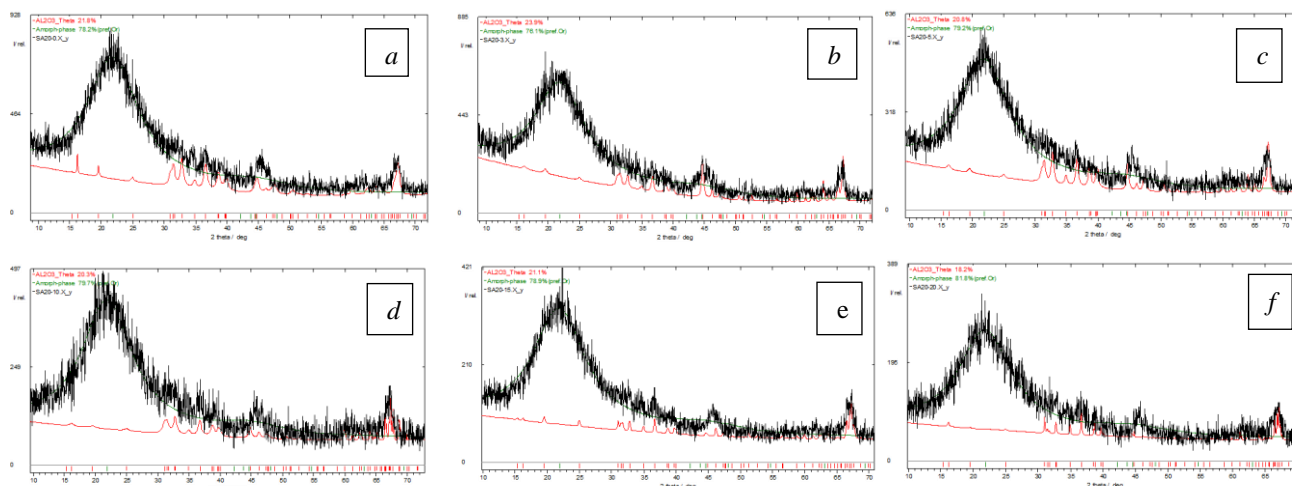


Рис. 3. Рентгеноструктурні спектри нанокompatитів: *a* - SA-20; *b* - SA-20-3; *c* - SA-20-5; *d* - SA-20-10; *e* - SA-20-15; *f* - SA-20-20.

Таблиця 2

Фазовий склад, розміри ОКР (D), параметри гратки (*a*, *b*, *c*) у вихідній суміші та суміші $0.8\text{SiO}_2 / 0.2\text{Al}_2\text{O}_3$ з різним часом УВО

Зразок	Θ , %	Аморф., %	$t_{\text{treat.}}$, хв	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	D, нм
SA-20	21,79	78,21	0	11,8580	2,9150	5,6090	103,6548	18
SA-20-3	23,92	76,08	3	11,8437	2,9037	5,6269	103,7732	15
SA-20-5	20,82	79,18	5	11,8566	2,9070	5,6167	103,7710	22
SA-20-10	20,28	79,72	10	11,8589	2,9038	5,6215	103,8392	20
SA-20-15	21,09	78,91	15	11,8552	2,9054	5,6187	103,7542	25
SA-20-20	18,22	81,78	20	11,8587	2,9056	5,6208	103,7280	29

похибки експерименту. У той же час параметр гратки "с" після обробки протягом 3 хвилин збільшується на 0,02 Å і залишається близьким до 5,62 Å і при більш тривалих термінах обробки у вібраційному млині.

Область когерентного розсіювання (ОКР) θ -фази Al_2O_3 , яка у вихідній суміші становить 18 нм (табл. 2) при УВО протягом 3 хвилин, зменшується до 15 нм, очевидно через руйнування частинок. Однак, збільшення часу УВО призводить до різкого збільшення ОКР, при 20-хвилинній обробці майже вдвічі, для 15 хвилин УВО – до 29 нм. Це збільшення ОКР не можна пояснити випадковим спіканням наночастинок. Тому єдине, що можливо, це перекристалізація однієї частинки за рахунок іншої при високих локальних тисках і температурах, оскільки тривалий час обробки не дозволяє знижувати температуру в точках контакту наночастинок θ - Al_2O_3 .

Оскільки природа таких змін в структурно-морфологічних особливостях не відома, а приготування нанокompatитів до УВО вимагає проведення ряду операцій термічної та термовакуумної обробки і т. д. для максимального зниження кількості адсорбованої вологи в нанокompatиті. Крім того загально відомо, що адсорбована вода приводить до утворення міжчастинкових зв'язків, та перенесення додаткових зарядів в атоми кисню. Тобто, молекули води сорбовані нанокompatитами, також можуть забезпечити

зростання додаткового негативного заряду. Отже, проведена ударно-вібраційна обробка цих сумішей без попереднього відпалу може дати відповідь на ці питання. Оскільки рентгенофазовий аналіз не може визначити внесок сорбованої води в електронегативність досліджуваної системи, слід провести дослідження рентгенівських емісійних спектрів кисню та впливу на них УВО.

Раніше було показано [7], що в частинках нанокompatитів утворюються міжатомні зв'язки, внаслідок чого негативний заряд таких наночастинок збільшується за рахунок переходу слабкозв'язаних електронів з кремнію та алюмінію в стани кисню. Щоб визначити наявність такого переходу, необхідно проаналізувати залежність форми та відносних інтенсивностей смуг випромінювання SiLa та AlLa від часу УВО. Смуги випромінювання $\text{OK}\alpha$, отримані при мінімальних анодних струмах 1 мА, були отримані для зберігання сорбованих молекул H_2O у зразках та при $I = 10$ мА для отримання спектрів зразків з відсутністю сорбованої води.

Порівняння їх із спектрами, отриманими після термовакуумної обробки (рис. 4), показало, що ширина смуги $\text{OK}\alpha$ вихідної суміші більша за спектр, отриманий від термовакуумної суміші, і відрізняється від спектрів, отриманих раніше [7]. Головна відмінність полягає в тому, що розширення

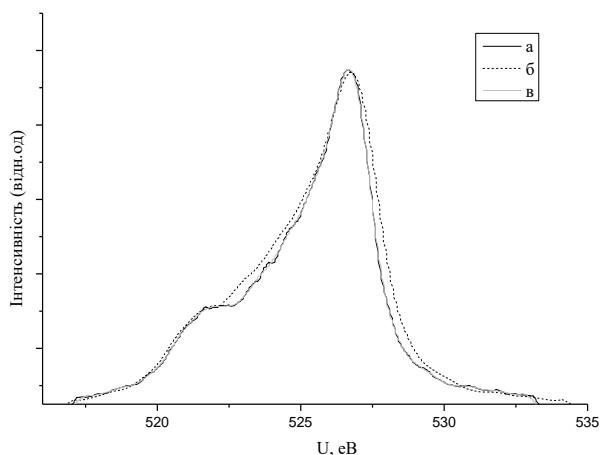


Рис. 4. ОК α -спектри: SA-20 плакованого (а), досліджений при анодному струмі 10 мА (b), досліджений при анодному струмі of 1 мА (c).

спостерігається як у високоенергетичній, так і в низькоенергетичній областях найбільш імовірно через звичайне накладання спектрів. Розширення у високоенергетичній області відбувається інтенсивніше, ймовірно, за рахунок молекул, які не хемосорбуються.

Після УВО протягом 3 хвилин (рис. 5) інтенсивність та розширення в області високих енергій зменшились, дорівнюючи інтенсивності в області низької енергії. Це може бути наслідком видалення хемосорбованих молекул води з поверхні наночастинок, оскільки після отримання смуг ОК α при анодному струмі 10 мА виявилось дуже близьким до отриманого раніше [7] без УВО.

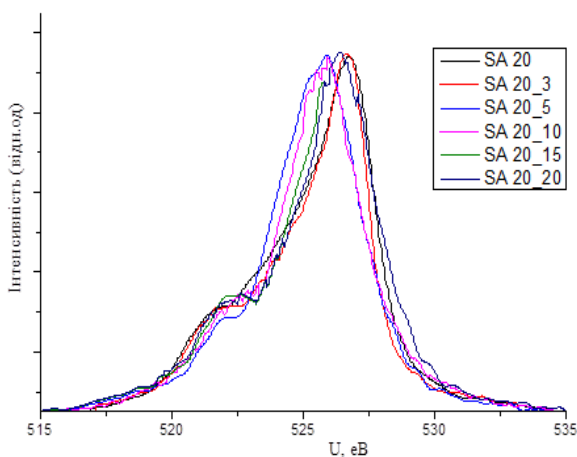


Рис. 5. ОК α -спектри сумішей з різним часом УВО.

Ударно-вібраційна обробка суміші SA-20 протягом 5-х хвилин привела до звуження розширення ОК α -смуги в високоенергетичній вітці і до зміщення в довгохвильовий бік низькоенергетичного контуру, як це спостерігалось для плакованого при тих же 5-ти хвилинах обробки [7]. Очевидно, що саме при таких режимах утворюються О-О π -зв'язки між поверхневими атомами контактуючих частинок в плакованих

SA-20.

Збільшення часу УВО до 10 хвилин привело до зменшення розширення ОК α -смуг в низькоенергетичній області з виділенням досить вираженого напливу, що свідчить про зменшення вкладу Ор-р π -зв'язків між поверхневими атомами наночастинок. Очевидно це наслідок руйнування частини плакованих наноксидів. Більш тривалі обробки при 15 і 20-ти хвилинах приводять до ще меншого розширення ОК α -смуги в області енергій яка відповідає Ор π -стани, однак описане розширення всетаки залишається. Це вказує на те, що не усі плаковані наночастинок зруйновані.

Висновки

Проведено дослідження впливу часу УВО на морфологічні особливості нанокompозиту SA 20, які показали, що під час обробки протягом 3 хв спостерігається незначна адгезія частинок одна до одної, а при обробці більше 10 хв відбувається лише подрібнення агломератів і збільшення їх щільності.

За результатами рентгеноструктурного аналізу було встановлено, що в результаті обробки протягом 15 і 20 хвилин відбувається збільшенням ОКР майже вдвічі. З іншого боку, фазовий склад і параметри кристалічної структури в результаті обробки не змінюються.

З результатів УМРЕС встановлено, що під час обробки протягом 3 хвилин і більше відбувається видалення з поверхні наночастинок хемосорбованих молекул води. При обробці протягом 5 хв утворюється плакований зв'язок між наночастинками оксидів. І при обробці протягом 10 хвилин і більше, найімовірнішим є розрив агломератів та відбуваються процеси повторної кристалізації в результаті дії високого тиску та температури.

Подяка

Автори вдячні працівникам Лабораторії електронно-мікроскопічного дослідження Інституту матеріалознавства та зварювання імені І.О. Патону Київського політехнічного інституту імені Ігоря Сікорського за допомогу в отриманні та аналізі зображень скануючої електронної мікроскопії досліджуваних зразків.

Яворський Ю.В. - к.ф.-м.н., доцент, професор кафедри фізикоматеріалознавства та термічної обробки,
Зауличний Ю.В. - д.ф.-м.н., професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії,
Карпець М.В. - професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедри фізичного матеріалознавства та термообробки,
Дудка О.І. - к.т.н., доцент, професор кафедри фізикоматеріалознавства та термічної обробки,
Груб'як А.Б. - к.ф.-м.н., докторант Інституту фізики металів Національної академії наук.
Мокляк В.В. - д.ф.-м.н., старший науковий співробітник.

- [1] Hui Xia, Michael Z. Hu, Ying Shirley Meng, Jianping Xie, Xiangyu Zhao, *Jorals of Nanomaterials*, 2014 (2014); <https://doi.org/10.1155/2014/675859>.
- [2] Nan Yan, Fang Wang, Hao Zhong, *Scientific Reports*, 3, 1568 (2013); <https://doi.org/10.1038/srep01568>.
- [3] V. Kotsyubynsky, B. Ostafiychuk, V. Moklyak, A. Hrubciak, *Solid State Phenomena* 230, 120 (2015); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.230.120>.
- [4] A.B. Hrubciak, V.O. Kotsyubynsky, V.V. Moklyak, B.K. Ostafiychuk, P.I. Kolkovsky, S.V. Fedorchenko, B.I. Rachiy, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 670, 97 (2018); <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542070>.
- [5] I.M. Budzulyak, O.M. Khemii, O.V. Morushko, D.I. Popovych, Y. Starchuk, L. Yablon, *Electrochemical Properties of β -Hydroxide Nickel*, *Carbon Composites* 17, 689 (2019).
- [6] Y.V. Zaulychnyy, Y.M. Solonin, O.O. Foya, O.Y. Khyzhun, O. Vasylykiv, *Metallophysics And Advanced Technologies* 30, 169 (2008).
- [7] Ya.V. Zaulychnyy, V.M. Gun'ko, Y.V. Yavorskyi, I.M. Gasyuk, N. Wanderka, O.I. Dudka, *Applied Surface Science* 494, 1013 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.206>.
- [8] Yu.V. Yavorsky, Ya.V. Zaulichny, V.M. Gunko, M.V. Karpets, *Journal Of Nano- And Electronic Physics* 10, 06005 (2018); [https://doi.org/10.21272/jnep.10\(6\).06005](https://doi.org/10.21272/jnep.10(6).06005).
- [9] Yu.V. Yavorsky, Ya.V. Zaulichny, V.M. Gunko, M.V. Karpets, V.V. Mokliak, A.B. Hrubciak, *Journal Of Nano- And Electronic Physics* 11, 06012 (2019); [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(6\).06012](https://doi.org/10.21272/jnep.11(6).06012).
- [10] Y.V. Zaulychnyy, V.M. Gun'ko, Y.V. Yavorskyi, V.I. Zarko, S.S. Piotrowska, V.M., Mishchenko, *Metallophysics And Advanced Technologies* 37, 1063 (2015).
- [11] V.M. Gun'ko, V.V. Turov, V.I. Zarko, O.V. Goncharuk, E.M. Pahlov, J. Shubiszewska-Zieba, Y.P. Blitz, *Advances in Colloid and Interface Science* 235, 108 (2016); <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.06.003>.

Yu.V. Yavorsky¹, Ya.V. Zaulichny¹, M.V. Karpets¹, A.I. Dudka¹,
A.B. Hrubciak², V.V. Moklyak²

The Dependence between the Structural-Morphological Features Mixes 0.8SiO₂/0.2Al₂O₃ from the Time of Mechanical Treatment

¹National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine, yar-yr@ukr.net

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine, hrubiak0andrii@gmail.com

This paper highlights the relationship between changes in structural and morphological features, electronic structure and exanging of time mechanical treatment at microbraker (MBT). Scanning electron microscopy revealed a change in the morphological features of nanoscale powders. From the comparison of SEM images of 0.8SiO₂/0.2Al₂O₃ mixture before and after MBT, it is established that due to MBT, the agglomerates of the initial components are simultaneously crushed with perfect mixing particles of oxides between each other and the formation of new agglomerates with a denser structure. The increase in processing time leads to an increase in the density of the nanocomposite. The effect of time of mechanical treatment on the structural parameters and phase composition of mixtures of silicon dioxide and alumina oxide were studied using the method of X-ray structural analysis. The established agglomeration is accompanied by a change in the lattice parameter *c* with a change in the regions of coherent scattering of crystalline Al₂O₃. Ultra-soft X-ray emission spectroscopy was used to study the distribution of Op-, Sisd- and Alsd- valence electrons in 0.8SiO₂ / 0.2Al₂O₃ powder mixtures after the different time of mechanical treatment. An increase in atomic charges has been measured and can be explained by the transfer of electrons from Si and Al to O atoms in split Op_π-binding states.

Keywords: mechanical treatment at microbraker, morphology, XRD distribution of valence electrons, coherent scattering field, spectra.