

УДК 539.5

DOI: 10.15372/PMTF202215117

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ НАНОЛИСТАМИ ИЗ НИТРИДА БОРА

И. С. Лэй, Ю. П. Янь*

Университет традиционной китайской медицины провинции Цзянси, Наньчан, Китай

* Наньчанский университет Хангконг, Наньчан, Китай

E-mails: lyxgoodluck@163.com, yypgoodluck87@126.com

С использованием методов молекулярной динамики исследуются свойства алюминиевой матрицы, упрочненной нанолитами из нитрида бора, имеющими графеноподобную структуру. Установлено, что в композите, полученном в результате покрытия алюминиевой матрицы листами из нитрида бора, увеличиваются предел текучести, твердость и модуль упругости. Показано, что с увеличением числа слоев нитрида бора прочность композита увеличивается; с увеличением температуры уменьшается межфазная энергия, в результате чего ухудшаются механические свойства композита.

Ключевые слова: наноиндентирование, нанолит из нитрида бора, межфазная энергия

Введение. Двумерные материалы, такие как графен и гексагональный нитрид бора с графеноподобной структурой [1, 2], обладают уникальными свойствами и широко используются в технике. Графен, имеющий гомогенную наноструктуру, состоит из атомов углерода и широко используется в электромеханических наноустройствах [3], а также в качестве армирующего материала при изготовлении нанокомпозитов [4]. Нанолиты из нитрида бора (НЛНБ) имеют гетерогенную структуру, аналогичную структуре графена, и состоят из атомов бора и азота с рассогласованием решеток, не превышающим 1,7 %. В отличие от атомов углерода и графена, образующих ковалентные связи, атомы бора и азота образуют ионные связи. НЛНБ имеет высокие механические характеристики: среднее значение модуля Юнга равно 0,865 ТПа, прочность на излом — 70,5 ГПа [5]. Кроме того, НЛНБ обладают низкой диэлектрической проницаемостью, высокой термостойкостью и устойчивы к окислению. Структура НЛНБ может оставаться стабильной в инертной среде [6]. Алюминиевые сплавы широко используются в аэрокосмической промышленности, судостроении, биомедицине, при изготовлении химических контейнеров и т. д., что обусловлено такими их свойствами, как высокая тепло- и электропроводность, большое удельное сопротивление, небольшая плотность. В последнее время проведены многочисленные экспериментальные исследования с целью улучшения механических свойств алюминиевой матрицы путем добавления различных наноструктур, таких как углеродные нанотрубки, графеновые нанолиты и НЛНБ. Композиты на основе алюминиевой матрицы, армированные углеродными нанотрубками, производятся с использованием оптимизированного метода шаровой мельницы, при этом механические характеристики исходного алюминия

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда научных исследований Наньчанского университета Хангконг (грант № ЕА201903209) и в рамках научно-технологического проекта администрации Университета традиционной китайской медицины провинции Цзянси (№ 2020В0412).

© Лэй И. С., Янь Ю. П., 2023

могут быть улучшены на 300 %. В то же время НЛНБ имеют ряд преимуществ по сравнению с углеродными нанотрубками: они менее опасны при эксплуатации [7], имеют большую удельную площадь поверхности, более устойчивы к скручиванию.

Наноструктуры нитрида бора имеют высокие механические характеристики, что позволяет улучшать механические свойства композитов на основе алюминиевой матрицы [8]. В экспериментах, описанных в работе [9], методом электроискрового плазменного спекания был изготовлен композит на основе алюминиевой матрицы, армированной НЛНБ, и исследованы его механические свойства. При добавлении НЛНБ, массовая доля которых составляет лишь 5 % массовой доли композита, предел текучести и прочность на сжатие алюминиевой матрицы увеличились на 50 %. С использованием методов формования из расплава и кручения под высоким давлением прочность алюминиевой матрицы можно увеличить в два раза, добавляя в нее многослойные НЛНБ с массовой долей 3–5 % [10]. Путем численного моделирования исследовано влияние параметров НЛНБ на механические свойства нанокompозитов НЛНБ — Al.

В данной работе с использованием методов молекулярной динамики проводится моделирование процесса наноиндентирования НЛНБ, нанесенного на алюминиевую подложку. Для описания взаимодействий связанных и несвязанных пар атомов, таких как атомы алюминия, углерода, бора и азота, используются гибридные потенциальные функции. Исследуется влияние температуры окружающей среды и количества слоев НЛНБ на реакцию системы НЛНБ — Al.

1. Численное моделирование. При моделировании механического отклика в процессе наноиндентирования НЛНБ, нанесенного на алюминиевую фольгу, использовался крупномасштабный атомно-молекулярный массивный симулятор.

Атомистическая модель процесса индентирования системы НЛНБ — Al представлена на рис. 1. Модель состоит из наноллистов нитрида бора, нанесенных на бездефектную монокристаллическую алюминиевую подложку с ориентацией кристаллов по осям X , Y , Z $[1\bar{1}0]$, $[11\bar{2}]$, $[111]$ соответственно, и алмазного сферического индентора. Размер алюминиевой подложки составляет $150 \times 150 \times 123$ Å. Два нижних граничных слоя атомов алюминиевой подложки полагаются неподвижными. Движение других атомов алюминия подчиняется второму закону Ньютона, их скорости определяются с использованием алгоритма Верле. Сферический индентор радиусом 2,0 нм состоит из атомов углерода и расположен выше центра наноллиста из нитрида бора на расстоянии от него, равном 1,0 нм. Начальное расстояние между слоями НЛНБ равно 3,34 нм, затем это расстояние оптимизируется.

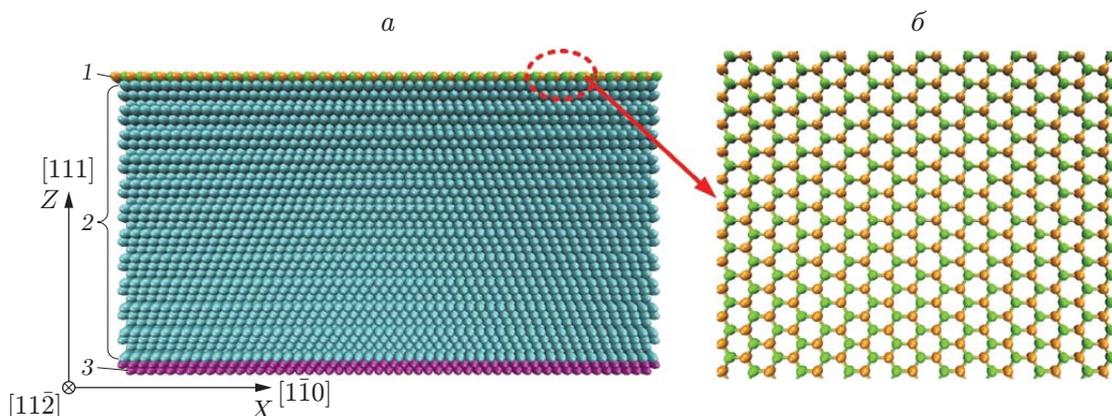


Рис. 1. Атомная конфигурация системы НЛНБ — Al (а) и НЛНБ (б):
1 — НЛНБ, 2 — подложка из Al, 3 — граничные атомы

Параметры потенциалов Леннарда-Джонса в случае несвязанных взаимодействий [13]

Пара атомов	σ , Å	ε , эВ
C–Al	3,02	0,035
C–B	3,43	0,003
C–N	3,39	0,004
B–B	3,45	0,004
N–N	3,37	0,006
B–N	3,40	0,005
B–Al	3,04	0,041
N–Al	2,99	0,051

Потенциал в модели встроенного атома [11] используется для определения взаимодействий атомов алюминия и описания кинетики кристаллизации. Взаимодействия атомов бора В и азота N в пленке нитрида бора описываются модифицированным потенциалом Терсоффа [12], который был использован при изучении механических свойств наноструктур В–N и В–N–С.

Взаимодействие атомов углерода алмазного индентора моделируется потенциалом Терсоффа. Несвязанные взаимодействия, такие как C–B, C–N, C–Al, B–Al, B–B, B–N, N–N и N–Al, моделируются с использованием потенциала Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6].$$

Здесь $U(r)$ — потенциальная энергия взаимодействия пары атомов; r — расстояние между атомами; ε — глубина потенциальной ямы; σ — ван-дер-ваальсово расстояние. Параметры потенциалов Леннарда-Джонса, используемые в данной работе, приведены в таблице [13].

Уравнения движения интегрируются с использованием алгоритма Верле с шагом по времени 0,001 пс. Прежде чем приложить вдавливающую нагрузку, необходимо минимизировать энергию с использованием метода сопряженного градиента, для того чтобы избежать перекрытия атомов. Остаточные напряжения снимаются в процессе релаксации системы в течение 30 пс до равновесного состояния, в котором система имеет минимальную потенциальную энергию. Затем прикладывается вдавливающая нагрузка, под действием которой индентор движется вниз с постоянной скоростью 0,25 нм/с в направлении оси Z , проникая в систему НЛНБ — Al на заданную глубину. Сила, возникающая в процессе вдавливания, вычисляется путем суммирования сил, действующих на атомы индентора со стороны НЛНБ и алюминиевой подложки. Аналогичному процессу вдавливания подвергалась алюминиевая матрица. Фотографии, полученные в процессе наноиндентирования, обрабатывались с использованием пакета программ OVITO.

Модуль упругости и твердость системы НЛНБ — Al определены с использованием теории Герца. Зависимость между нагрузкой и глубиной вдавливания имеет вид

$$F = (4/3)E^*R^{1/2}h^{3/2},$$

где F — суммарная сила, действующая со стороны атомов; E^* — модуль упругости; R — радиус индентора; h — глубина проникания. Твердость определяется по формуле

$$H = F_{\max}/A_c,$$

где F_{\max} — сила, соответствующая моменту перехода от стадии упругого деформирования к стадии пластического деформирования; A_c — площадь проекции области контакта (для сферического индентора $A_c = \pi a^2$, где $a = (2Rh - h^2)/2$).

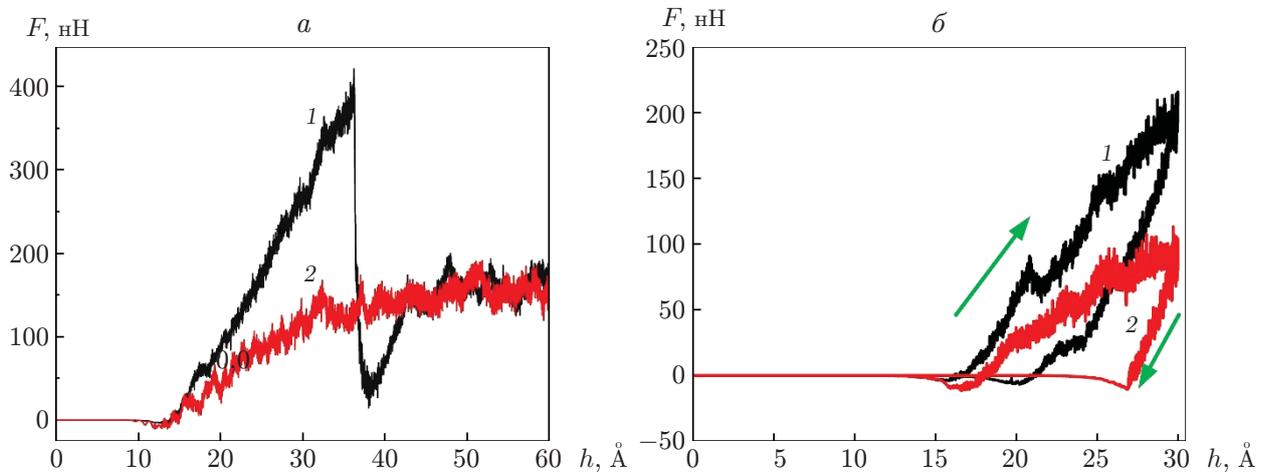


Рис. 2. Зависимости нагрузки F — перемещение h :

a — при нагружении, b — при нагружении и разгрузке; 1 — система НЛНБ — Al, 2 — алюминиевая матрица; стрелки — направления нагружения и разгрузки

2. Результаты исследования и их обсуждение. На рис. 2, a приведены кривые нагрузка — перемещение для НЛНБ, нанесенного на алюминиевую подложку, и для алюминиевой матрицы. Следует отметить, что, в случае если индентор находится вблизи поверхности системы НЛНБ — Al или алюминиевой матрицы, сила вдавливания отрицательна вследствие наличия сил притяжения Ван-дер-Ваальса. При смещениях, не превышающих 1,7 нм, характер обеих кривых в основном одинаков. Это означает, что наличие НЛНБ не оказывает существенного влияния на алюминиевую матрицу. Следовательно, жесткостью на изгиб пленки из нитрида бора, так же как и пленки из графена, можно пренебречь [14]. С увеличением глубины отпечатка различие кривых нагрузка — перемещение увеличивается. Зависимость нагрузка — перемещение для алюминиевой матрицы выходит на горизонтальную асимптоту, в то время как соответствующая зависимость для системы НЛНБ — Al продолжает возрастать. Различия характера кривых нагрузка — перемещение свидетельствует о том, что НЛНБ препятствует переходу алюминиевой подложки в пластическое состояние. При смещении индентора, равном 3,7 нм, на кривой для системы НЛНБ — Al возникает резкий скачок. Это обусловлено тем, что пленка из нитрида бора растрескивается и в этот момент несущая способность системы достигает максимума. После разрыва НЛНБ кривые нагрузка — перемещение практически совпадают. Это означает, что разрушенная пленка из нитрида бора утратила защитные свойства. Предельная нагрузка на систему НЛНБ — Al составляет 421 нН, что на 176,9 % больше предельной нагрузки на алюминиевую матрицу, равной 152 нН. Покрытие листами нитрида бора повышает несущую способность нанокompозитов приблизительно в 2,8 раза. Кривые нагрузка — перемещение при нагружении и разгрузке приведены на рис. 2, b . Эти кривые существенно расходятся при смещении, равном 30 Å. На этом этапе деформирования затрачивается большое количество энергии. На алюминиевой подложке появляется повреждение в виде отверстия, однако на пленке из нитрида бора после завершения процесса разгрузки дефекты не обнаружены. Это означает, что алюминиевая подложка подверглась пластической деформации.

Модуль упругости и твердость системы НЛНБ — Al и алюминиевой матрицы определялись по кривым нагрузка — перемещение. Для алюминиевой матрицы твердость и модуль упругости составляют 5,87 и 70,35 ГПа соответственно, для композита с монослойной пленкой из нитрида бора на алюминиевой подложке — 12,87 и 146,86 ГПа (увеличение на 119,3 и 108,8 % соответственно).

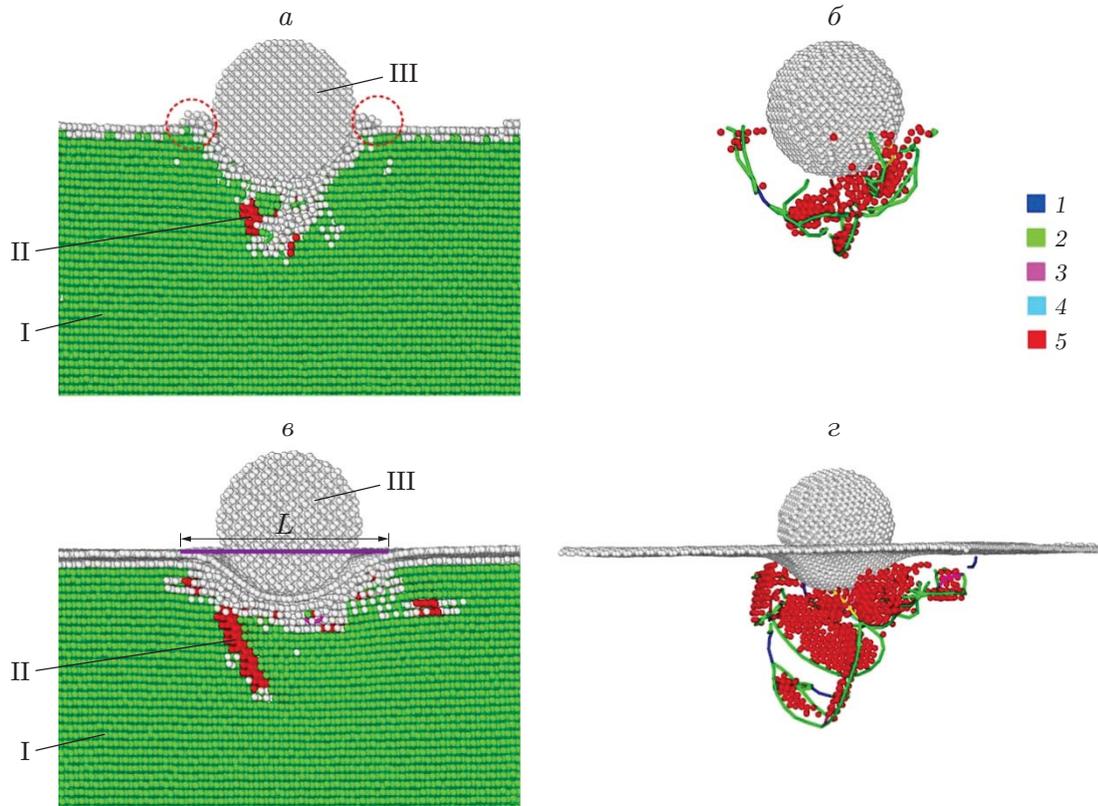


Рис. 3. Структура атомов (*а, в*) и эволюция дислокаций (*б, г*) в алюминии при $t = 12,1 \cdot 10^4$ фс:

а, б — алюминиевая матрица, *в, г* — система НЛНБ — Al; I — гранецентрированная кубическая решетка, II — гексагональная плотноупакованная решетка, III — решетки другого типа; 1 — $1/2 \langle 110 \rangle$ (идеальная дислокация), 2 — $1/6 \langle 112 \rangle$ (дислокация Шокли), 3 — $1/6 \langle 110 \rangle$ (вершинная дислокация), 4 — $1/3 \langle 111 \rangle$ (дислокация Френка), 5 — дислокации другого типа

Структура атомов и эволюция дислокаций в алюминии для системы НЛНБ — Al и алюминиевой матрицы в процессе наноиндентирования представлены на рис. 3. В алюминиевой матрице дефекты и дислокации концентрируются в области контакта индентора с алмазом, атомы алюминия адсорбируются на поверхности алмазного индентора под действием ван-дер-ваальсовых сил притяжения с образованием небольших “пиков” (см. рис. 3, *а, б*). В системе НЛНБ — Al дефекты и дислокации распределены в большей области алюминиевой подложки. Поверхность системы НЛНБ — Al является плоской и не содержит атомов, адсорбированных на поверхности индентора вследствие межфазного взаимодействия НЛНБ и алюминиевой подложки (см. рис. 3, *в, г*). Скольжение дислокаций и дефекты наблюдаются на большей площади алюминиевой подложки. В системе НЛНБ — Al преобладают структуры с гранецентрированной кубической решеткой, в алюминиевой матрице — структуры с гексагональной плотноупакованной решеткой. В процессе наноиндентирования в алюминиевой матрице возникает большее количество дислокаций.

Следует отметить, что при наличии НЛНБ несущая способность алюминиевой подложки увеличивается. Длина L хорды несущей области увеличивается с 3,8 нм для алюминиевой матрицы до 6,2 нм для системы НЛНБ — Al, что приводит к увеличению площади области контакта индентора и НЛНБ с 1133 до 3018 Å² (приблизительно в 2,7 раза). Это увеличение практически совпадает с увеличением несущей способности. В результате при

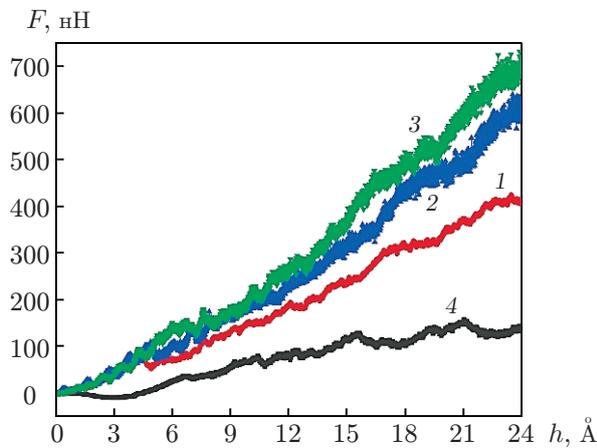


Рис. 4

Рис. 4. Кривые нагрузка — смещение для различных систем НЛНБ — Al:

1 — НЛНБ1 — Al, 2 — НЛНБ2 — Al, 3 — НЛНБ3 — Al, 4 — алюминиевая матрица

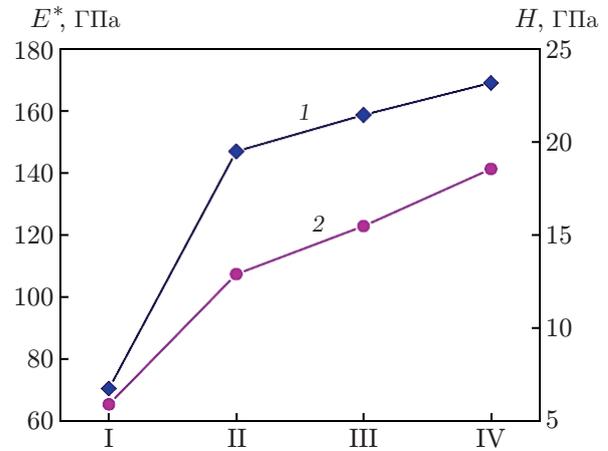


Рис. 5

Рис. 5. Модуль упругости E^* (1) и твердость H (2) для различных систем НЛНБ — Al:

I — алюминиевая матрица, II — НЛНБ1 — Al, III — НЛНБ2 — Al, IV — НЛНБ3 — Al

наличии НЛНБ характер деформирования изменяется, а несущая способность системы НЛНБ — Al значительно увеличивается.

При исследовании влияния количества слоев НЛНБ на несущую способность композита рассматривалось покрытие алюминиевой подложки монослойной (система НЛНБ1 — Al), двухслойной (система НЛНБ2 — Al) и трехслойной (система НЛНБ3 — Al) пленками нитрида бора. Зависимости нагрузка — перемещение для рассматриваемых систем приведены на рис. 4. С увеличением количества НЛНБ предел текучести и несущая способность композита увеличиваются. Для системы НЛНБ2 — Al предельная нагрузка составляет 620,53 нН, для системы НЛНБ3 — Al — 751,9 нН. Эти значения соответственно на 299,4 и 383,9 % больше предельной нагрузки для алюминиевой матрицы. С увеличением количества НЛНБ твердость и модуль упругости композита увеличиваются (рис. 5). Твердость и модуль упругости композита с двухслойной пленкой нитрида бора на алюминиевой фольге составляют 15,5 и 158,6 ГПа, что соответственно на 163,3 и 125,4 % больше твердости и модуля упругости алюминиевой матрицы. Соответствующие параметры композита с трехслойной пленкой нитрида бора на алюминиевой фольге составляют 18,53 и 168,9 ГПа, что соответственно на 215,7 и 140,2 % больше по сравнению с алюминиевой матрицей. Следовательно, с увеличением количества НЛНБ механические характеристики композита улучшаются. Дальнейшие исследования показали, что для системы НЛНБ2 — Al длина хорды несущей области увеличивается до 9,4 нм. Это приводит к увеличению площади области, в которой приложена нагрузка, до 6936 \AA^2 , что на 512,2 % больше по сравнению с алюминиевой матрицей. С увеличением количества слоев пленки нитрида бора механические свойства композита существенно улучшаются. Аналогично наличие двухслойной графеновой пленки приводит к увеличению площади несущей поверхности алюминиевой подложки по сравнению с однослойной графеновой пленкой.

При изменении температуры окружающей среды длина связи B-N и смещение атомов из плоскости изменяются, что оказывает влияние на модуль упругости и прочность монослойного НЛНБ. На рис. 6 приведены зависимости механических характеристик от температуры окружающей среды. С увеличением температуры предельная нагрузка и

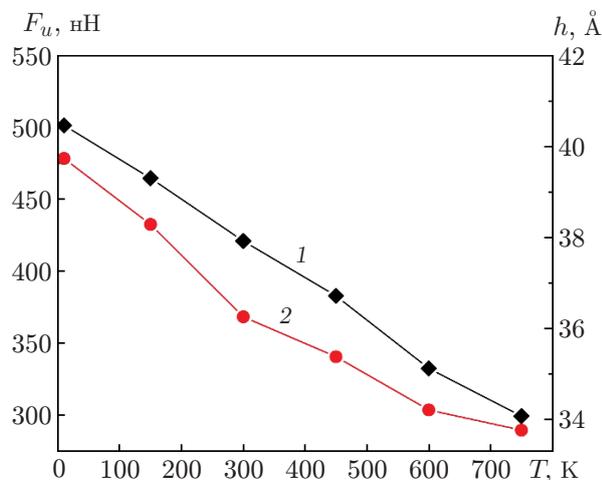


Рис. 6

Рис. 6. Зависимости предельной нагрузки F_u (1) и глубины проникания наноиндентора h (2) от температуры

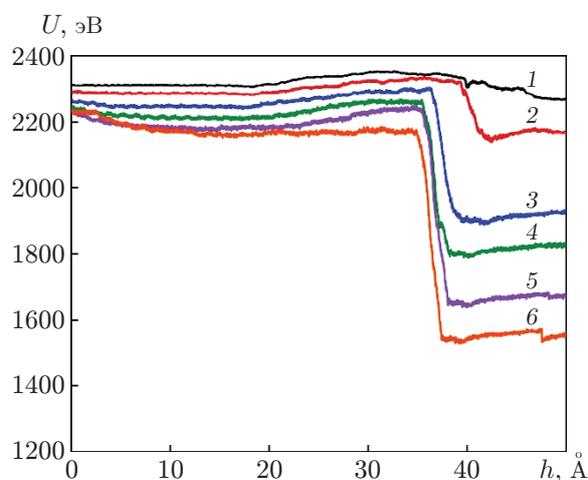


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость межфазной энергии U между НЛНБ и алюминиевой подложкой от перемещения h при различных значениях температуры:

1 — $T = 10$ К, 2 — $T = 150$ К, 3 — $T = 300$ К, 4 — $T = 450$ К, 5 — $T = 600$ К, 6 — $T = 750$ К

глубина проникания наноиндентора уменьшаются, что обусловлено влиянием температуры на кристаллическую структуру алюминиевой матрицы и НЛНБ. Колебания атомов в решетке и их тепловое движение становятся более интенсивными, что облегчает разрыв связей В–N. Длина связи В–N увеличивается с увеличением температуры, внеплоскостное смещение также зависит от температуры. Межфазная энергия между пленкой нитрида бора и алюминиевой матрицей зависит от температуры (рис. 7). С увеличением температуры межфазная энергия уменьшается. Из результатов проведенных ранее исследований следует, что армирующий нанолит образует сорбированную поверхность раздела с алюминиевой подложкой. Величина межфазной энергии в нанокompозите на основе алюминия зависит от трения, возникающего между поверхностями армирующего листа и алюминиевой подложкой [15]. Следовательно, чем больше межфазная энергия, тем больше несущая способность. В то же время с увеличением температуры движение атомов в алюминиевых подложках интенсифицируется, при этом прочность границ зерен и сопротивление решетки уменьшаются. В результате снижается несущая способность алюминиевых подложек. Таким образом, ухудшение механических свойств пленки нитрида бора и алюминиевой подложки с увеличением температуры и уменьшением межфазной энергии приводит к значительному снижению несущей способности системы НЛНБ — Al.

Заключение. Выполнено исследование влияния нанолитов нитрида бора на механические свойства композита НЛНБ — Al с использованием молекулярно-динамической модели процесса вдавливания наноиндентора в композит. Наличие пленки нитрида бора приводит к существенному увеличению предельной нагрузки, модуля упругости и твердости алюминиевой подложки. С увеличением количества нанолитов нитрида бора механические свойства систем НЛНБ — Al улучшаются. Для композита предел текучести, твердость и модуль упругости соответственно в 4,8, 3,2 и 2,4 раза больше, чем для алюминиевой матрицы. С увеличением температуры механические свойства композита НЛНБ — Al существенно ухудшаются вследствие уменьшения жесткости решетки и межфазной энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Dean C., Young A., Meric I., et al.** Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics // *Nature Nanotechnol.* 2010. V. 5, N 10. P. 722–726.
2. **Ci L., Song L., Jin C., et al.** Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene domains // *Nature Materials.* 2010. V. 9, N 5. P. 430–435.
3. **Van N. H., Muruganathan M., Kulothungan J., Mizuta H.** Fabrication of a three-terminal graphene nanoelectromechanical switch using two-dimensional materials // *Nanoscale.* 2018. V. 10, iss. 26. P. 12349–12355.
4. **Degirmenci U., Kirca M.** Design and mechanical characterization of a novel carbon-based hybrid foam: A molecular dynamics study // *Comput. Materials Sci.* 2018. V. 154. P. 122–131.
5. **Falin A., Cai Q., Santos E. J., et al.** Mechanical properties of atomically thin boron nitride and the role of interlayer interactions // *Nature Comm.* 2017. V. 8, N 1. 15815.
6. **Eichler J., Lesniak C.** Boron nitride (BN) and BN composites for high-temperature applications // *J. Europ. Ceramic Soc.* 2008. V. 28, N 5. P. 1105–1109.
7. **Lam C. W., James J. T., McCluskey R., et al.** A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks // *Critic. Rev. Toxicol.* 2006. V. 36, N 3. P. 189–217.
8. **Golberg D., Bando Y., Huang Y., et al.** Boron nitride nanotubes and nanosheets // *ACS Nano.* 2010. V. 4, N 6. P. 2979–2993.
9. **Lahiri D., Hadjikhani A., Zhang C., et al.** Boron nitride nanotubes reinforced aluminum composites prepared by spark plasma sintering: Microstructure, mechanical properties and deformation behavior // *Materials Sci. Engng A: Structur. Materials: Properties, Microstructure Process.* 2013. V. 574. P. 149–156.
10. **Yamaguchi M., Pakdel A., Zhi C., et al.** Utilization of multiwalled boron nitride nanotubes for the reinforcement of lightweight aluminum ribbons // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8, N 1. 3.
11. **Daw M. S., Baskes M. I.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 29, N 12. 6443.
12. **Tersoff J.** New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37, N 12. 6991.
13. **Vijayaraghavan V., Zhang L.** Tensile properties of boron nitride — carbon nanosheet — reinforced aluminum nanocomposites using molecular dynamics simulation // *JOM. J. Minerals, Metals Materials Soc.* 2020. V. 72. P. 2305–2311.
14. **Bokdam M., Brocks G., Katsnelson M. I., Kelly P. J.** Schottky barriers at hexagonal boron nitride/metal interfaces: A first-principles study // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90, N 8. 085415.
15. **Olsen T., Thygesen K. S.** Random phase approximation applied to solids, molecules, and graphene-metal interfaces: from van der Waals to covalent bonding // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87, N 7. 075111.

*Поступила в редакцию 15/II 2022 г.,
после доработки — 17/VI 2022 г.
Принята к публикации 17/VI 2022 г.*