

05;12

Получение материалов, насыщенных двойниковыми границами, с помощью метода компактирования микрочастиц электролитического происхождения

© И.С. Ясников, Д.А. Денисова

Тольяттинский государственный университет,
445667 Тольятти, Россия
e-mail: kart2001@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 19 января 2011 г.)

Представлена экспериментальная методика получения наноструктурных материалов, насыщенных двойниковыми границами, путем компактирования (прессования) пентагональных малых частиц электролитического происхождения. Представлены оценки ожидаемой концентрации двойниковых границ в получающемся компаунде.

Создание новых материалов с необычными свойствами, которые определяются реализацией цепочки „технология (методика) → структура → свойства“ является одной из приоритетных областей исследований как в физике, так и в технике. В частности, одним из методов получения новых функциональных и наноструктурных материалов является компактирование (прессование) малых металлических частиц [1]. Выбор структуры малых металлических частиц для последующего получения компаунда будет определять его структуру, а значит, и свойства.

С этой точки зрения двойниковая граница как планарный дефект кристаллического строения и структурный элемент малой частицы представляет особенно большой интерес, так как может придавать микрообъекту уникальные свойства. Например, высокая концентрация двойниковых границ в электроосажденных металлах повышает их термическую стабильность, микротвердость и уменьшает пластичность [2]. При наличии двойниковой границы в металлах, имеющих точку сверхпроводящего перехода, вблизи нее могут возникать совершенно особые условия для куперовского спаривания, более выгодные около двойниковой границы, чем в объеме [3]. Соответственно критическая температура перехода плоскости двойникового состояния в сверхпроводящее состояние может оказаться более высокой, чем температура перехода кристаллической структуры, окружающей двойниковую границу [3].

Именно поэтому целью настоящей работы является представление одной из возможных методик получения наноструктурных материалов, насыщенных двойниковыми границами, на примере компактирования малых частиц электролитического происхождения.

В качестве микрочастиц, составляющих основу будущего компаунда, были выбраны малые металлические частицы меди, получаемые по методу электроосаждения. Методика получения малых металлических частиц меди с заданной структурой ранее была хорошо отработана и апробирована [4]. Проведенные экспериментальные ис-

следования показали, что основным носителем двойниковых границ являются малые частицы с пентагональной симметрией, которые по классификации работы [5] имеют три основных вида габитуса: декаэдрические малые частицы (рис. 1, *a*); нитевидные кристаллы (рис. 1, *b*); икосаэдрические малые частицы (рис. 1, *c*).

Первые два вида частиц имеют одну ось симметрии пятого порядка и пять двойниковых границ. Третий вид частиц, а именно икосаэдрические малые частицы, имеют шесть осей симметрии пятого порядка и 30 двойниковых границ на одну частицу [5]. Икосаэдрические малые частицы состоят из двадцати слабо искаженных монокристаллических областей тетраэдрической формы, причем отдельный тетраэдр является плотноупакованным элементом структуры-ГЦК. Тетраэдры стыкуются друг с другом по границам типа {111}, которые превращаются внутри малой частицы в двойниковые границы [5]. Очевидно, что именно икосаэдрические малые частицы являются самыми лучшими кандидатами на компактирование для последующего получения материала, насыщенного двойниковыми границами.

Выбор технологических параметров электроосаждения, который приводит к преимущественному образованию икосаэдрических малых частиц, являлся нетри-

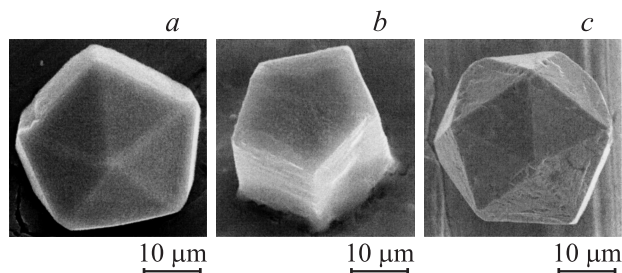


Рис. 1. Три основных вида габитуса пентагональных малых частиц меди, полученных по методу электроосаждения (электронная микроскопия): *a* — декаэдрические малые частицы, *b* — нитевидные кристаллы, *c* — икосаэдрические малые частицы.

виальной задачей, однако методом проб и ошибок такой режим был установлен. Ранее было теоретически установлено [6] и экспериментально доказано [7–9], что строение, размеры, форма и сценарии развития кристаллических образований определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающими в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации металлов. При этом конечный габитус малой частицы с пентагональной симметрией определяется, в частности, условиями теплообмена с подложкой. Эксперименты с выбором геометрии и материала подложки, перенапряжения на катоде, а также временем электроосаждения показали, что, например, в случае меди наилучший выход икосаэдрических малых частиц (~ 90% от общего количества малых частиц) при электроосаждении в потенциостатическом режиме из раствора сернокислого электролита достигается при использовании цилиндрической геометрии индифферентной подложки из нержавеющей стали (в виде сетчатого каркаса) при перенапряжении на катоде $\eta = (68 \pm 2) \text{ mV}$ и времени электроосаждения $\tau \approx 2.5 \text{ h}$.

Время электроосаждения является варьируемым параметром и его значение определяет размер получаемых частиц (для указанного значения времени размер получаемых частиц составлял $D \approx 50 \mu\text{m}$). Соответствующие оптическое и электронно-микроскопическое изображения электроосажденной меди, состоящей преимущественно из икосаэдрических малых частиц, представлены на рис. 2.

Однако представленный выше результат не является полным, поскольку один параметр (а именно время электроосаждения) является „плавающим“. Для полноты и законченности картины сделаем некоторые оценки.

Предположим, что нами получены икосаэдрические малые частицы размером D (для определенности полагаем, что это диаметр сферы, описанной вокруг икосаэдра). И в результате их компактифицирования получен новый функциональный материал. Оценим концентрацию двойниковых границ в этом материале.

Как указывалось ранее, икосаэдр состоит из двадцати областей тетраэдрической формы и имеет 20 граней. Если a — ребро икосаэдра, то одна треугольная пирамида,

лежащая на грани икосаэдра, будет иметь объем $\frac{\sqrt{2}}{24} a^3$, а поскольку таких пирамид 20, то весь икосаэдр будет иметь объем

$$V = \frac{5\sqrt{2}}{6} a^3. \tag{1}$$

Площадь одной двойниковой границы, образовавшейся на ребре икосаэдра, составляет $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}} a^2$, а поскольку икосаэдр имеет 30 ребер, то общая площадь двойниковых границ составляет

$$S = \frac{15}{2} a^2 \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{2}}, \tag{2}$$

Кроме того, если a — ребро икосаэдра, то диаметр сферы, описанной вокруг икосаэдра, определяется выражением

$$D = \frac{a}{2} \sqrt{2(5+\sqrt{5})}. \tag{3}$$

Концентрация двойниковых границ α в икосаэдрической малой частице размером D , которая определяется отношением общей площади двойниковых границ к объему икосаэдрической малой частицы, таким образом, с учетом (1)–(3) составляет

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{S}{V} = \frac{9}{a} \sqrt{\frac{3+\sqrt{5}}{4}} \\ &= \frac{9}{D} \sqrt{\frac{(3+\sqrt{5})(5+\sqrt{5})}{8}} \approx \frac{6 \cdot 10^7}{D[\mu\text{m}]}, \end{aligned} \tag{4}$$

где D — размер икосаэдрической малой частицы в μm , а α — концентрация двойниковых границ в единицах СИ (m^2/m^3).

Таким образом, концентрация двойниковых границ в икосаэдрической малой частице будет тем больше, чем меньше ее размер. А при компактифицировании икосаэдрических малых частиц с концентрацией двойниковых границ в отдельной частице, описываемой формулой (4), концентрация двойниковых границ в получившемся наноструктурном компаунде *не может стать меньше*, чем в исходных составляющих компаунда. Именно поэтому необходимо было выбрать минимально возможный размер икосаэдрических малых частиц, при котором в них уже существуют двойниковые границы.

Проведенные нами эксперименты показали, что образование икосаэдрических малых частиц на индифферентной подложке при электроосаждении металлов происходит по схеме: (трехмерный кластер с икосаэдрическим расположением атомов) → (некристаллический сферический островок роста) → (микросталлы с дисклинациями) → (кристаллические образования с пентагональной симметрией). При изучении кинетики формирования габитуса икосаэдрической малой частицы в процессе электроосаждения было отмечено, что перед огранкой на поверхности сферического островка роста в процессе эволюции появляются „следы“ двойниковых

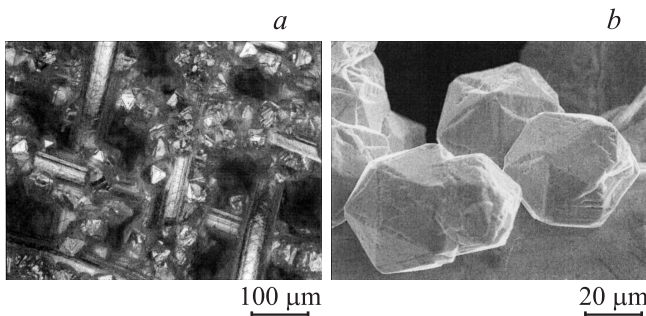


Рис. 2. Оптическое (а) и электронно-микроскопическое (б) изображение электроосажденной меди, состоящей преимущественно из икосаэдрических малых частиц.

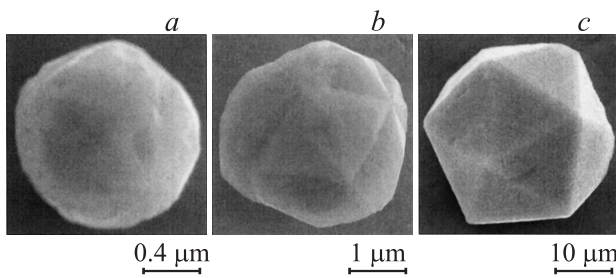


Рис. 3. Кинетика формоизменения габитуса икосаэдрической малой частицы в процессе электроосаждения меди на индифферентную подложку. Время осаждения τ , min: *a* — 10, *b* — 20, *c* — 60.

границ (рис. 3, *a*), причем пять двойниковых границ сходятся в одном узле и пятерная симметрия может свидетельствовать о наличии дисклинации. В процессе дальнейшего роста происходят огранка малой частицы (рис. 3, *b*) и образование микрокристалла икосаэдрического габитуса (рис. 3, *c*).

Именно поэтому в качестве исходных структурных элементов для последующего образования компаунда были выбраны икосаэдрические малые частицы на этапе, когда в процессе их эволюции появляются „следы“ двойниковых границ (рис. 3, *a*), но при этом сами частицы имеют минимально возможный размер. Согласно формуле (4), именно на этом этапе концентрация двойниковых границ как в исходных частицах, так и в конечном наноструктурном компаунде будет максимальна.

Эксперименты по электроосаждению показали, что этап начала формирования двойниковых границ в икосаэдрических малых частицах меди и серебра соответствуют их размеру 0.4–0.6 μm и времени осаждения 10–15 min. Это соответствует следующему значению концентрации двойниковых границ α , вычисленной по формуле (4),

$$\alpha = (1.0-1.5) \cdot 10^6 \frac{\text{sm}^2}{\text{sm}^3}. \quad (5)$$

Ранее в работе [10] было показано, что эволюция плотности границ раздела субструктурных элементов (в том числе и двойниковых границ) в микрокристалле достаточно корректно описывается в рамках линейной неравновесной термодинамики и понятия стационарного состояния. В рамках настоящей работы была получена теоретическая оценка плотности границ, из которой видно, что в сравнительно крупных кристаллах плотность границ раздела достигает насыщения и составляет примерно $10^6 \text{sm}^2/\text{sm}^3$. Кроме того, электронно-микроскопические исследования электролитических медных покрытий, полученных из сернокислого электролита, показали, что максимальная плотность границ раздела объемных структурных элементов (блоков, субзерен, двойниковых прослоек) в меди достигает значений $8 \cdot 10^5 \text{sm}^2/\text{sm}^3$ [10].

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что в наноструктурных объектах, полученных по методу компактирования икосаэдрических малых частиц с двойниковыми границами, можно достичь концентрации двойниковых границ $\sim 10^6 \text{sm}^2/\text{sm}^3$, которая близка к теоретическому значению плотности насыщения [10]. Фактически данный результат формулирует основной тезис *новой методики* получения наноструктурных материалов с концентрацией двойниковых границ, близкой к теоретическому значению плотности насыщения [10], путем компактирования пентагональных малых частиц, полученных методом электроосаждения металла из водного раствора электролитов.

Полученные металлические осадки, состоящие преимущественно из икосаэдрических малых частиц, отделялись от подложки механическим способом (соскабливались) и затем компактировались при комнатной температуре в образцы меди в виде прямоугольных параллелепипедов по классической схеме статического одноосного прессования с помощью специально изготовленной для этих целей оправки, состоящей из матрицы, в которую между подвижным и неподвижным пуансоном закладывался компактируемый материал. Контекстно, методика компактирования не требует отдельных пояснений и достаточно подробно изложена в работе [1].

Тем не менее стоит упомянуть, что варьирование параметров, управляющих процессом компактирования, может приводить к образованию двойниковых границ раздела между отдельными частицами в процессе их компактирования. Данный факт был получен в работе [11] с помощью моделирования по методу молекулярной динамики процесса образования двойниковых границ при агломерации наночастиц. Естественно, что такое образование двойниковых границ приведет к увеличению значения концентрации двойниковых границ α , полученной по формуле (5).

Представленная методика получения наноструктурных материалов, насыщенных двойниковыми границами, путем компактирования пентагональных малых частиц, полученных с помощью метода электроосаждения металла из водного раствора электролита, обладает неоспоримой эффективностью, поскольку анализ отечественных и зарубежных ведущих научных изданий по данной тематике показал, что комплексное использование двух доступных и экономически выгодных методов (электроосаждение и последующее компактирование) ранее никогда не использовалось и не упоминалось в качестве методики получения наноструктурных материалов с указанной структурой.

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы“ (№ 2.1.1/10154) и гранта президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук (МД-902.2010.8).

Список литературы

- [1] Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. 365 с.
- [2] Викарчук А.А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. Вып. 8. С. 984–989.
- [3] Хлюстиков И.Н., Будзин А.И. // УФН. 1988. Т. 155. Вып. 1. С. 47–88.
- [4] Викарчук А.А., Ясников И.С. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. Тольятти: Изд-во Тольятинского гос. универ., 2006. 208 с.
- [5] Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelou A.M., Nepijiko S.A., Romanov A.E., Urban J. // Cryst. Res. Technol. 1999. Vol. 34. N 9. P. 1091–1119.
- [6] Викарчук А.А., Ясников И.С. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 3. С. 536–539.
- [7] Ясников И.С., Викарчук А.А. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 19. С. 1–4.
- [8] Ясников И.С. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 23. С. 55–60.
- [9] Ясников И.С. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 18. С. 75–81.
- [10] Yasnikov I., Vikarchuk A., Volenko A., Vinogradov A. // Annales de Chimie Science des Materiaux. 2003. Vol. 28. N. 4. P. 117–125.
- [11] Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н., Карькина Л.Е. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 2. С. 402–406.