

05

## **Образование полостей в икосаэдрических малых частицах, формирующихся в процессе электрокристаллизации металла**

© И.С. Ясников, А.А. Викарчук

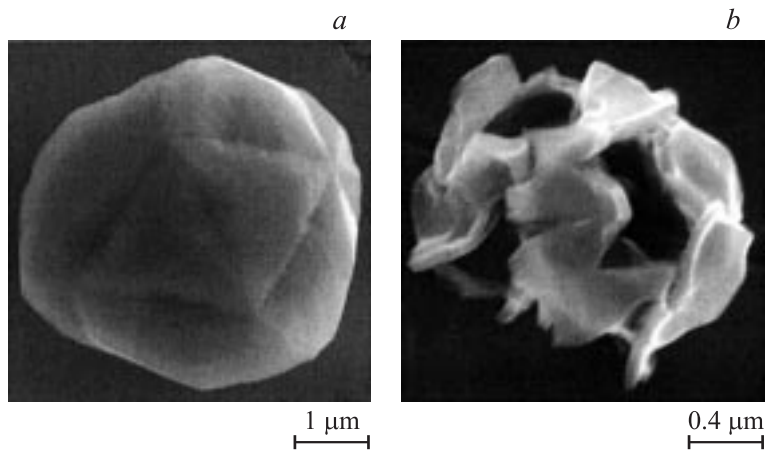
Тольяттинский государственный университет  
E-mail: yasn@infopac.ru

Поступило в Редакцию 27 февраля 2007 г.

Представлена модель образования внутренних полостей в икосаэдрических малых частицах электролитического происхождения, основывающаяся на предположении, что рост полости обусловлен диффузионным дрейфом вакансий, возникающих в процессе электрокристаллизации на периферии ИМЧ, к ее центру под действием поля упругих напряжений, которое создается дефектом дисклинационного типа.

PACS: 36.40.-c, 61.46.+w, 81.15.Pq

Ранее нами в работе [1] были представлены результаты экспериментов по выявлению полостей в икосаэдрических малых частицах (ИМЧ) меди электролитического происхождения, содержащих дефект дисклинационного типа (рис. 1), и предлагалось теоретическое обоснование выбранной экспериментальной методики. В работе [2] была предложена модель, которая основывается на предположении, что строение, размеры, форма и сценарии развития пентагональных кристаллов определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающих в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации меди. При этом было показано, что в процессе роста частиц при электрокристаллизации металла на слаботеплопроводящую подложку в определенном интервале размеров их температура из-за выделения скрытой теплоты и высокой локальной плотности тока может достигать значительных величин. На основе этого в работе [3] был предложен один из возможных механизмов образования полости в ИМЧ, находя-



**Рис. 1.** Икосаэдрическая малая частица меди до (а) и после (б) вскрытия полости в ней согласно методике, представленной в работе [1].

щейся в высокотемпературном состоянии, и исследовался характер ее устойчивости в рамках предложенной модели.

В настоящей работе предлагается к обсуждению еще одна модель, основывающаяся на предположении, что рост полости в частице, находящейся в высокотемпературном состоянии, обусловлен диффузионным дрейфом вакансий, возникающих в процессе электрокристаллизации на периферии ИМЧ, к ее центру под действием поля упругих напряжений, которое создается дефектом дисклинационного типа.

Согласно модели точечной дисклинации, упругая энергия ИМЧ радиуса  $R$  имеет вид [4,5]:

$$E_{\text{ISP}} = \frac{2G\varepsilon_l^2}{9} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) V = \frac{G\omega^2}{216\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) R^3, \quad (1)$$

где  $G$  — модуль упругости,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $V$  — объем ИМЧ,  $\varepsilon_l$  — эквивалентное относительное удлинение (согласно [4], для ИМЧ  $\varepsilon_l = 3e_{\theta\theta} = 3e_{\phi\phi} = -3e_{rr}/2 \approx 0.06$ ),  $\omega$  — суммарный дефицит телесного угла или мощность дисклинации (для ИМЧ  $\omega = 8\pi\varepsilon_l = 0.48\pi$ ).

Компоненты тензора упругих напряжений, связанных с дефектом дисклинационного типа в ИМЧ, будут иметь вид [4]:

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= \frac{4G\varepsilon_l}{3} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \ln \frac{r}{R} = \frac{G\omega}{6\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \ln \frac{r}{R}, \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} &= \sigma_{rr} + \frac{2G\varepsilon_l}{3} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) = \sigma_{rr} + \frac{G\omega}{12\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right), \\ \sigma_{\alpha\beta} &= 0, \quad \text{если } \alpha \neq \beta.\end{aligned}\quad (2)$$

Первый инвариант тензора упругих напряжений, созданных дефектом дисклинационного типа:

$$\sigma_{inv} = Sp\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi} = \frac{G\omega}{2\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left( 1 + 3 \ln \frac{r}{R} \right). \quad (3)$$

Гидростатическая компонента вектора упругих напряжений, созданных дефектом дисклинационного типа, определяется формулой [6]:

$$P = \frac{1}{3} \sigma_{inv} = \frac{G\omega}{6\pi} \left( \frac{1+\nu}{1-\nu} \right) \left( 1 + 3 \ln \frac{r}{R} \right). \quad (4)$$

Вакансия, помещенная в поле гидростатического давления, запасает дополнительную упругую энергию

$$\Delta E = P\Delta V_0, \quad (5)$$

где  $\Delta V_0$  — локальное изменение объема, вызванное образованием вакансии. Отсюда сила упругого взаимодействия вакансии с дефектом дисклинационного типа

$$F = -\frac{\partial(\Delta E)}{\partial r} = -\frac{\Delta V_0 G\omega(1+\nu)}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{r}. \quad (6)$$

Процесс электрокристаллизации металлов протекает в далеких от термодинамического равновесия условиях. Структуры, формирующиеся при этом процессе, весьма неравновесны и содержат практически все известные дефекты кристаллического строения, иногда в максимально возможных концентрациях. В процессе электрокристаллизации вблизи поверхности растущего кристалла рождаются неравновесные вакансии. Их концентрация была ранее оценена [7,8] и оказалась порядка  $10^{-4}$ .

Таким образом, поскольку в процессе электрокристаллизации на поверхности сферического островка постоянно будут образовываться вакансии и если островок содержит дефект дисклинационного типа, то под действием поля упругих напряжений образующиеся вакансии будут дрейфовать от поверхности островка роста к его центру со скоростью:

$$\mathbf{V} = \frac{D}{k_b T} \mathbf{F}, \quad (7)$$

где  $T$  — температура,  $F$  — сила, определяемая выражением (6),  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $D$  — коэффициент диффузии вакансий в объеме материала при температуре  $T$ , который, согласно [9], определяется формулой

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right), \quad (8)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $Q$  — энергия активации. С учетом (6) и (8) скорость дрейфа вакансий от периферии островка роста к его центру определяется формулой

$$V(r) = \frac{\Delta V_0 G D_0 \omega (1 + \nu)}{2\pi k_b T (1 - \nu)} \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \quad (9)$$

и явным образом зависит от расстояния вакансии  $r$  до дефекта дисклинационного типа.

Дрейф вакансий от периферии к центру островка роста, несомненно, будет приводить к образованию полости в его центре, так как каждая вакансия несет недостаток объема, который можно оценить как  $a^3$ , где  $a$  — параметр решетки. Оценим кинетику роста полости за счет диффузионного дрейфа вакансий.

Предположим, что в некоторый момент времени  $t$  внешний радиус островка роста составлял  $R_1(t)$ . При малом изменении радиуса островка в процессе роста его объем увеличится на  $dV_1 = 4\pi R_1^2 dR_1$ , а количество атомов в нем увеличится на величину  $dN_1 = \frac{\rho}{\mu} N_A dV_1 = 4\pi R_1^2 \frac{\rho}{\mu} N_A dR_1$ . При этом число образовавшихся вакансий будет определяться формулой:

$$dN_{1vac}(t) = 4\pi \frac{\rho}{\mu} N_A C_{vac} R_1^2(t) dR_1(t), \quad (10)$$

где  $C_{vac} = 10^{-4}$  (в силу вышесказанного).

Через некоторое время дрейфа  $\tau$  часть образовавшихся вакансий достигнет границ поры, которая к данному времени имела размер  $R_2(t + \tau)$ , и увеличит объем поры на величину  $dV_2 = 4\pi R_2^2 dR_2$ . С другой стороны если прибыло  $dN_2$  вакансий, каждая из которых „изымает“ объем  $a^3$ , то  $dV_2 = a^3 dN_2$ . Отсюда

$$dN_{2vac}(t + \tau) = \frac{4\pi}{a^3} R_2^2(t + \tau) dR_2(t + \tau). \quad (11)$$

Полагая, что  $\xi$  — доля от общего числа образовавшихся на поверхности островка вакансий, которая смогла достичь границ поры за время дрейфа  $\tau$ , получаем условие

$$\xi dN_{1vac}(t) = dN_{2vac}(t + \tau). \quad (12)$$

Раскрывая  $dN_{1vac}(t)$  и  $dN_{2vac}(t + \tau)$ , получаем условие

$$4\pi \frac{\rho}{\mu} N_A C_{vac} \xi R_1^2(t) dR_1(t) = \frac{4\pi}{a^3} R_2^2(t + \tau) dR_2(t + \tau), \quad (13)$$

которое после упрощения принимает вид

$$\frac{\rho}{\mu} N_A C_{vac} a^3 \xi R_1^2(t) dR_1(t) = R_2^2(t + \tau) dR_2(t + \tau). \quad (14)$$

Поскольку дрейф отдельной вакансии происходит со скоростью  $V(r)$  (см. выражение (9)) и расстояние от  $R_1(t)$  до  $R_2(t + \tau)$  она преодолевает за время  $\tau$ , то из явного кинематического условия  $\mathbf{V}(r) = d\mathbf{r}/dt$  следует, что

$$\int_0^\tau dt = - \int_{R_1(t)}^{R_2(t+\tau)} \frac{dr}{V(r)}. \quad (15)$$

Раскрывая условие (15), получаем

$$\frac{a^3 G D_0 \omega \tau (1 + \nu)}{\pi k_b T (1 - \nu)} \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) = R_1^2(t) - R_2^2(t + \tau). \quad (16)$$

Обозначим

$$A = \frac{\rho}{\mu} N_A C_{vac} a^3 \xi; \quad B = \frac{a^3 G D_0 \omega (1 + \nu)}{\pi k_b T (1 - \nu)} \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right). \quad (17)$$

Тогда система уравнений (14), (16) примет вид

$$\begin{aligned} AR_1^3(t) &= R_2^3(t + \tau), \\ B\tau &= R_1^2(t) - R_2^2(t + \tau). \end{aligned} \quad (18)$$

Отсюда

$$R_2(t + \tau) = \sqrt{\frac{B\tau}{1/A^{2/3} - 1}}. \quad (19)$$

Без ограничения общности можно вести отсчет времени с момента образования поры, т.е. принять  $t = 0$ . Кроме того, для случая электроосажденной меди  $\rho = 8920 \text{ kg/m}^3$ ;  $\mu = 63 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$ ;  $C_{vac} = 10^{-4}$ ;  $a = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ;  $\xi \sim 0.5$ , поэтому легко оценить  $A \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Поэтому  $1/A^{2/3} \gg 1$ , и, следовательно, (19) принимает вид

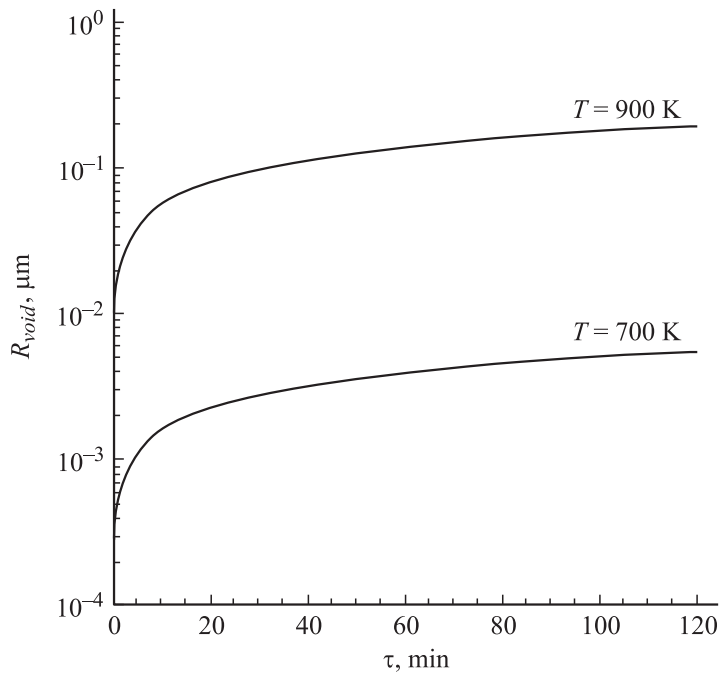
$$R_2(\tau) = \sqrt{A^{2/3} B \tau} = A^{1/3} \sqrt{B \tau}. \quad (20)$$

Раскрывая  $A$  и  $B$ , получим

$$R_{void}(\tau) = a^{5/2} \left( \frac{\rho}{\mu} N_A C_v \xi \right)^{1/3} \left( \frac{GD_0 \omega \tau (1 - \nu)}{\pi k_b T (1 + \nu)} \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \right)^{1/2}. \quad (21)$$

Оценим кинетику роста полости в малой частице по механизму диффузионного дрейфа вакансий от периферии к ее центру для случая электроосажденной меди ( $G = 5 \cdot 10^{10} \text{ Pa}$ ;  $D_0 = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ;  $Q = 3.2 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ;  $\nu = 0.34$ ). Соответствующие графики для значений температуры ИМЧ 700 и 900 К представлены на рис. 2.

Таким образом, рост полости в ИМЧ может быть обусловлен диффузионным дрейфом вакансий от периферии ИМЧ к ее центру под действием поля упругих напряжений, которое создается дефектом дисклинационного типа. При этом размер образующейся полости в момент времени  $\tau$  от начала ее образования зависит от мощности дисклинации  $\omega$ , коэффициента диффузии  $D$  и температуры  $T$  как  $R_{void}(\tau) \sim \sqrt{\frac{D\omega\tau}{T}}$ . Поскольку с ростом температуры отношение  $D/T$  также возрастает, то повышение температуры активизирует диффузионный дрейф вакансий от периферии ИМЧ к ее центру. При этом значительного повышения температуры наночастиц, растущих в процессе электрокристаллизации металла на индифферентной подложке можно



**Рис. 2.** Кинетика роста полости в малой частице по механизму диффузионного дрейфа вакансий от периферии к ее центру для двух значений температуры.

достичь путем варьирования локальной плотности тока и выбором слаботеплопроводящей подложки (нержавеющая сталь с покрытием нитридом титана, графит и т.п.).

Стоит отметить, что близкая по постановке проблема исследовалась ранее в работе [10], где рассматривалась диффузия дилатационных точечных дефектов в упругом поле клиновой дисклинации, расположенной в центре цилиндра радиуса  $R$  со свободной поверхностью. В настоящем сообщении исследовалась диффузия вакансий в упругом поле точечной дисклинации, расположенной в центре шара радиусом  $R$ . При этом если в работе [10] радиус цилиндра считается постоянным, то в настоящем сообщении внешний радиус шара, отождествленный с ИМЧ радиусом  $R$ , увеличивается в силу условий процесса электро-

кристаллизации. Данный факт существенно усложняет аналитическое решение уравнения баланса для концентрации точечных дефектов внутри шара, поэтому нами и был предложен модельный подход без представления кинетических уравнений, аналогичных рассмотренным в работе [10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (региональный грант № 07-03-97626) и Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракты № 02.513.11.3038 и 02.513.11.3084).

## Список литературы

- [1] Ясников И.С., Викарчук А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. В. 1. С. 46.
- [2] Викарчук А.А., Ясников И.С. // ФТТ. 2006. Т. 48. В. 3. С. 536.
- [3] Ясников И.С. // ФТТ. 2007. Т. 49. В. 7. С. 1167.
- [4] Howie A., Marks L.D. // Phil. Mag. A. 1984. V. 49. P. 95.
- [5] Gryaznov V.G., Heidenreich J., Kaprelov A.M. et al. // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. P. 1091.
- [6] Любов Б.Я. Диффузионные изменения дефектной структуры твердых тел. М.: Metallurgy, 1985. 208 с.
- [7] Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 с.
- [8] Викарчук А.А., Воленко А.П., Ясников И.С. Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов. СПб.: Политехника, 2004. 216 с.
- [9] Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч. I. Дефекты решетки. М.: МИСиС, 1999. 384 с.
- [10] Романов А.Е., Самсонидзе Г.Г. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 14. С. 1339.