

Альтернативная методика вскрытия полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения

И. С. Ясников¹⁾, А. А. Викарчук

Тольяттинский государственный университет, 445667 Тольятти, Россия

Поступила в редакцию 6 сентября 2007 г.

Приводятся результаты эксперимента по вскрытию полостей в икосаэдрических малых частицах меди электролитического происхождения с помощью экспериментальной методики, альтернативной химическому травлению их поверхности, и предлагается ее теоретическое обоснование.

PACS: 36.40.–с, 61.46.+w, 81.10.Dn, 81.15.Np

1. Проведенные ранее исследования позволили нам утверждать, что в центре икосаэдрических малых медных частиц электролитического происхождения, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка, находится дисклинация, наличие которой может приводить к образованию полости в них. На основе исследований была разработана эффективная методика вскрытия внутренних полостей в икосаэдрических малых частицах методом химического травления их поверхности [1], что, в дальнейшем, легло в основу технологии создания фильтра, представляющего собой металлический сетчатый микрокаркас с адсорбционным слоем, состоящим из малых металлических частиц с полостью внутри [2].

Однако химическое травление поверхности малых частиц, приводящее к вскрытию полости в них, не всегда удобно с практической точки зрения, поскольку после процедуры вскрытия полностью удалить компоненты травителя не удается, а это приводит к изменению адсорбционных свойств сетчатого фильтра [2].

Целью настоящей работы является обоснование альтернативной и доступной технологии вскрытия полостей в малых частицах и микрокристаллах электролитического происхождения, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка.

2. В работе [1] было показано, что давление на внутреннюю поверхность полой икосаэдрической малой частицы (ИМЧ), обусловленное полями упругих напряжений, связанными с дефектом дисклинационного типа, определяется формулой

$$P_{\text{ISP}} = \frac{3Ga(1 + \xi^2)}{10R_1(1 - \xi^3)} + \frac{2G\kappa^2(1 + v)}{9(1 - v)} \cdot \left(1 - \frac{9\xi^3 \ln^2 \xi}{(1 - \xi^3)^2}\right), \quad (1)$$

где $\xi = R_0/R_1$ – безразмерный параметр, в котором R_0 – радиус полости в ИМЧ, R_1 – внешний радиус ИМЧ, G – модуль сдвига, γ – поверхностная энергия ИМЧ, κ – мощность дисклинации Маркса-Иоффе, ν – коэффициент Пуассона. При этом предельное значение механического напряжения, которое еще не приводит к разрушению ИМЧ, определяется формулой

$$P_{\text{MAX}} = 2\sigma(1 - \xi), \quad (2)$$

где σ – предел прочности материала ИМЧ на разрыв.

Возможность вскрытия полости в ИМЧ определяется знаком функции $\Delta P = P_{\text{ISP}} - P_{\text{MAX}}$. Если $\Delta P < 0$, то давление, обусловленное полями упругих напряжений, связанными с дефектом дисклинационного типа, не будет превышать предела прочности оболочки ИМЧ на разрыв, поэтому оболочка не разорвется. Если же $\Delta P > 0$, то оболочка ИМЧ “вскроется”.

В качестве технологии вскрытия полости в ИМЧ, альтернативной химическому травлению, нами был предложен нагрев подложки или металлического сетчатого микрокаркаса, содержащего икосаэдрические малые частицы. В процессе нагрева изменяются механические характеристики материала ИМЧ, а именно, модуль сдвига G и предел прочности σ . Температурные зависимости $G(T)$ и $\sigma(T)$ для меди в диапазоне $T = 300 \dots 1000$ К на основе табличных данных, приведенных в [3], были интерполированы полиномами. Далее исследовалось поведение функции

$$\Delta P = \frac{3a(1 + \xi^2)}{10R_1(1 - \xi^3)} \cdot G(T) + \frac{2G\kappa^2(1 + v)}{9(1 - v)} \times \left(1 - \frac{9\xi^3 \ln^2 \xi}{(1 - \xi^3)^2}\right) \cdot G(T) - 2(1 - \xi) \cdot \sigma(T) \quad (3)$$

в зависимости от температуры для случая электролитической меди ($a = 0.36 \text{ нм} = 3.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$; $\nu = 0.34$;

¹⁾e-mail: yasn@infopac.ru

$\kappa = 0.12$; $R_1 = 0,1 \dots 10 \mu\text{м}$). Для примера на рис.1 приведены графики зависимостей $\Delta P(\xi)$ для

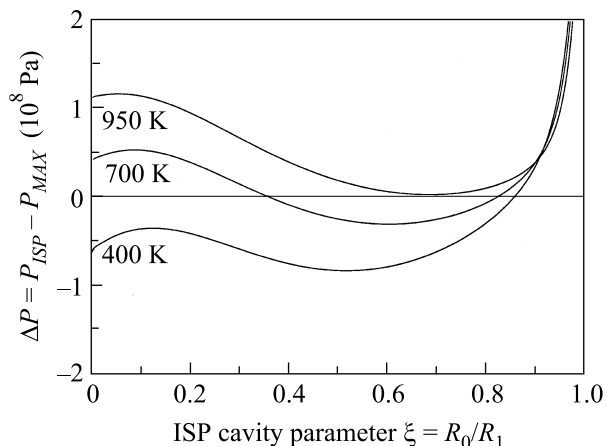


Рис.1. Графики зависимостей $\Delta P(\xi)$ для трех значений температуры

трех различных значений температуры. На основе проведенного анализа был построен график “нулей” функции $\Delta P(\xi)$ для различных значений температуры в диапазоне $T = 300 \dots 1000 \text{ K}$, который приведен на рис.2. Поскольку “нули” функции $\Delta P(\xi)$ опреде-

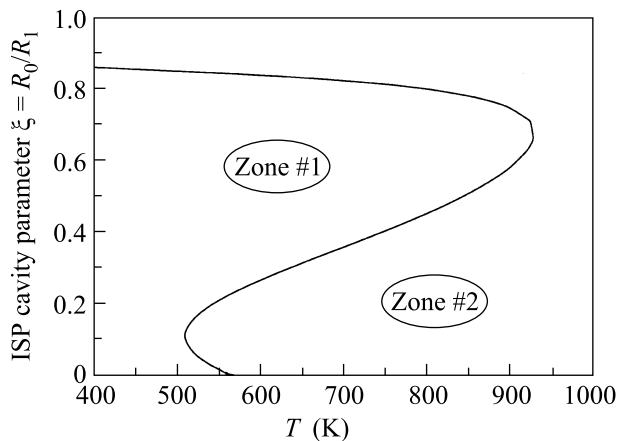


Рис.2. Диаграмма “нулей” функции $\Delta P(\xi)$ в диапазоне температур $400 \dots 1000 \text{ K}$ (зона #1 задает область “устойчивости” ИМЧ, зона #2 – область “вскрытия” ИМЧ по отношению к нагреву до заданной температуры)

ляют предельное значение давления на внутреннюю оболочку, при которой она начинает “вскрываться”, то кривая “нулей” функции $\Delta P(\xi)$ разделяет плоскость (T, ξ) на две области: область “устойчивости” и область “вскрытия” ИМЧ по отношению к нагреву до заданной температуры.

3. Данные предпосылки легли в основу экспериментальных исследований. По методике, изложенной ранее в работе [1], на сетчатом микрокаркасе из нержавеющей стали был получен электролитический осадок меди, содержащий преимущественно икосаэдрические малые частицы (рис.3а). Далее микрокаркас разрезался на фрагменты и каждый из них нагревался до различных температур в диапазоне $500 \dots 900 \text{ K}$. После этого на каждом из имеющихся фрагментов исследовалась морфология осадка электролитической меди с помощью сканирующего электронного микроскопа. При этом были отмечены следующие экспериментальные факты:

- При нагреве до диапазона температур $\sim 500 \dots 700 \text{ K}$ наблюдалась потеря огранки икосаэдрических малых частиц с образованием шероховатой морфологии (рис.3б), а также рост нитевидных нанокристаллов (вискеров) на поверхности малых частиц (рис.3с). Длина нитевидных нанокристаллов достигала значений $3 \dots 5 \mu\text{м}$, в то время как их диаметр составил $40 \dots 60 \text{ нм}$. Вскрытия полостей в икосаэдрических малых частицах не наблюдалось, однако факт наличия полостей был проверен путем поперечного среза ИМЧ в рабочей камере электронного микроскопа с помощью ионного пучка. Малые частицы до и после поперечного среза представлены на рис.3д и е, соответственно.
- При нагреве до диапазона температур $\sim 700 \dots 900 \text{ K}$ примерно половина частиц сохранили целостность оболочки, в то время как другая половина “вскрылась”, причем разрушение оболочки произошло по хрупкому механизму (рис.3ф, г).
- При нагреве до температуры $\sim 900 \text{ K}$ наблюдалось преимущественное вскрытие почти всех малых частиц ($\sim 90\%$), причем кромки оболочки в месте “вскрытия” оказались частично оплавлены (рис.3х, и).

Эти данные приблизительно соответствуют температурным диапазонам, представленным в теоретических предпосылках (см. рис.2).

4. Таким образом, в результате проведенных исследований удалось обосновать и экспериментально доказать возможность вскрытия полостей в икосаэдрических малых частицах меди электролитического происхождения с помощью повышения температуры. Установленный факт позволит доступным способом

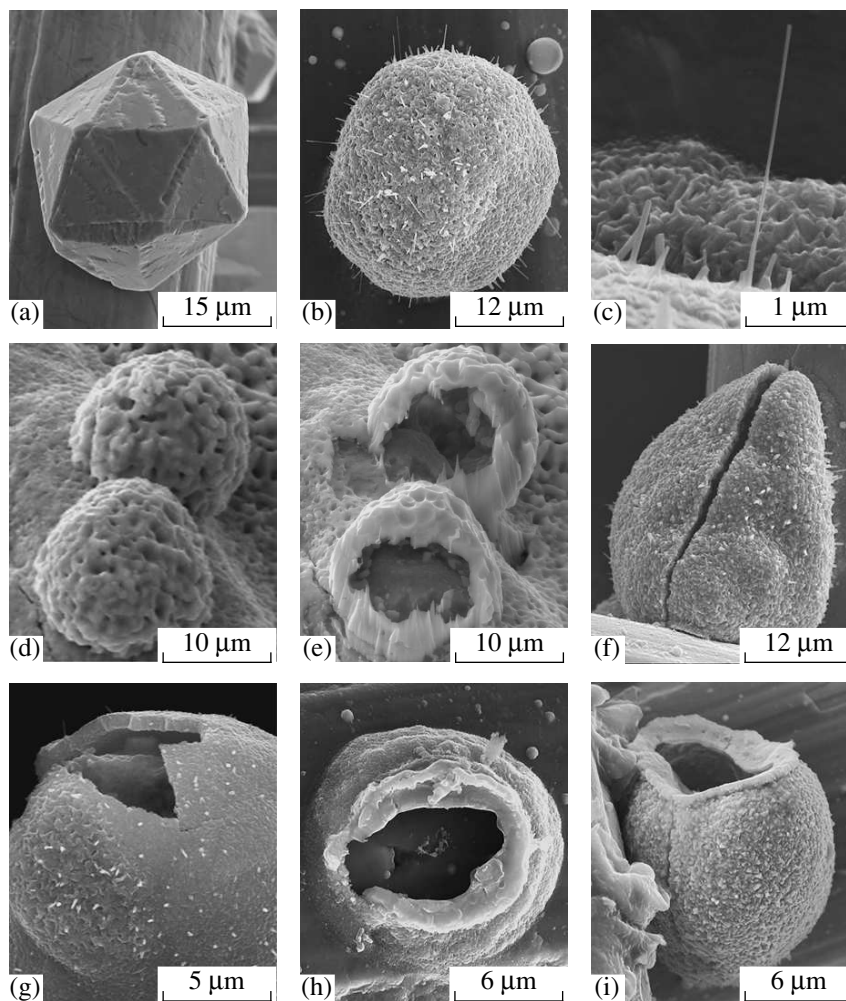


Рис.3. Морфология икосаэдрических малых частиц меди до (а) и после (b)–(i) нагрева до заданной температуры.

увеличивать эффективную площадь поверхности адсорбционного слоя, состоящего из указанных частиц, нанесенных на различные основы.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракты # 02.513.11.3038 и # 02.513.11.3084).

1. И. С. Ясников, А. А. Викарчук, Письма в ЖЭТФ **83**, 46 (2006).
2. И. С. Ясников, А. А. Викарчук, Д. А. Денисова и др., ЖЭТФ **77**, 87 (2007).
3. Л. В. Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко и др., *Механические свойства металлов и сплавов*, Киев: Наукова думка, 1986.