

# СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМЫ РОСТА ВИСКЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МАЛЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ ИХ ОТЖИГА

Викарчук А.А., Дорогов М.В.

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия*  
*ООО «Нанотехнологии для экологии», Тольятти, Россия*  
[fi@tltstu.ru](mailto:fi@tltstu.ru)

В работе представлены результаты исследования структуры вискероов, формирующихся на поверхности медных икосаздрических малых частиц (ИМЧ) в процессе отжига и предложены механизмы их роста. Сами икосаздрические малые частицы меди получали методом электроосаждения металла. Детально методика получения ИМЧ описана в работах [1–3].

Отжиг медных ИМЧ проводили в муфельной печи в атмосфере воздуха и в вакуумной камерной электропечи сопротивления при остаточном давлении  $10^{-5}$  мм.рт.ст. Отжиг проводился при различных температурах от 100°C до 850°C с шагом в 50° и временем выдержки до 1 часа.

Особенности строения и морфологии поверхности ИМЧ и вискероов исследовались на растровом электронном микроскопе (LEO 1455 VP и Supra 25 фирмы “Zeiss” и Quanta 600 FEG фирмы “FEI”). Структура и особенности внутреннего строения изучалась при помощи просвечивающего электронного микроскопа (JEM 2100 (JEOL)) и растрового ионно-электронного микроскопа Quanta 200 3D (FEI).

Икосаздрические малые частицы меди, полученные методом электроосаждения, на которых предлагается сформировать развитую поверхность, детально изучены в работах [4–6].

Известно, что термообработка способна инициировать ряд процессов в приповерхностных слоях электролитического осадка металла: активизация диффузии, отжиг дислокационной структуры, изменение структуры, фазового и компонентного состава. Развитие этих процессов само по себе приводит, как правило, к модификациям рельефа. В ряде случаев рельеф формируется как результат взаимодействия перечисленных выше процессов в приповерхностных слоях с процессами, инициированными термообработкой.

Установлено, что при отжиге в вакууме вплоть до температур 500 – 600°C (в зависимости от размера) видимых изменений морфологии поверхности ИМЧ не наблюдается и сохраняется четкая огранка. Начиная с температуры в 600 – 700°C ИМЧ теряют четкую огранку и приобретают сфероидальную форму. Отжиг при более высоких температурах (более 900°C) приводит к полному испарению электролитического осадка меди.

В случае когда проводили термическую обработку в атмосфере воздуха, на поверхности икосаздрических малых частиц, при температурах выше 400° С наблюдалось образование вискероов (рис. 1), в виде нитевидных кристаллов с наноразмерным диаметром.

В частности, на медных ИМЧ, имеющих микроразмеры, вискероы интенсивно росли при температурах начиная с 450°C. Мы считаем, что необходимым условием их появления является атмосфера и наличие в частице дефектов дисклинационного типа, создающих дальнедействующие поле напряжений.

Сразу же после нагрева до 450°C со скоростью 20 град/мин частица теряет огранку и на ее поверхности появлялись редкие цилиндрические вискероы до 1–2 мкм в длину и диаметром до 50 до 100 нм, а также многочисленные выступы, ступеньки, нанопоры. На следующем этапе (уже примерно через 15 минут выдержки при этой температуре) вискероы увеличивались до 6–7 мкм и 100 – 150 нм в диаметре, их плотность достигала  $5 \cdot 10^5$  см<sup>-2</sup>. В третий период (выдержка при 450°C более 30 минут) вискероы достигали максимальной длины 13 – 15 мкм, их число доходило до  $10^7$ – $10^8$  см<sup>-2</sup>, зарождение новых вискероов на поверхности постепенно прекращалось.

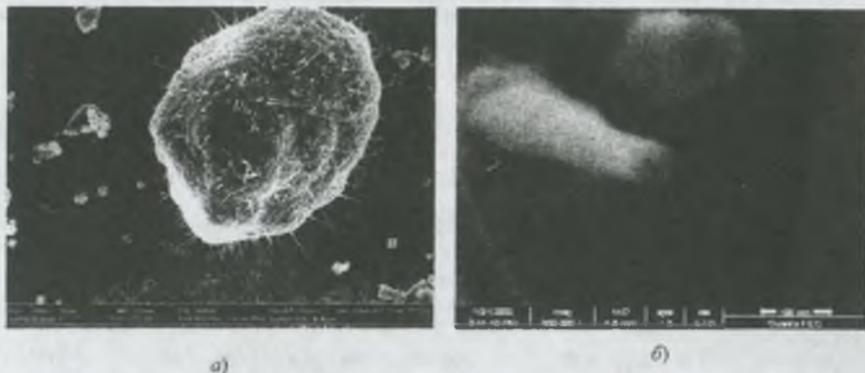


Рис. 1. Вискеры на поверхности ИМЧ

Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения показывает, что большинство вискероидов представляют собой практически идеальные цилиндры с небольшой конусностью (рис. 1) с диаметром менее 100 нм. Исследования сравнительно крупных (более 100 нм), но коротких (менее 10 мкм) вискероидов при высоких увеличениях показывают, что они имеют огранку в форме пятиугольного полиэдра, т.е. обладают пентагональной симметрией (рис. 1 б).

Просвечивающая электронная микроскопия подтверждает данные сканирующей об идеальной форме вискероидов с заостренной вершиной. Кроме того при высоких увеличениях видно, что такие цилиндрические вискероиды практически не имеют дефектов, вероятно при таком малом диаметре (менее 30 нм) их образование становится энергетически невыгодным.

Эксперименты показывают, что если отжиг ИМЧ производить на воздухе, то на их поверхности растут вискероиды, если в вакууме, то образуются только нанопоры.

Мы считаем, что напряжения, создаваемые дальнедействующим полем точечной дисклиниции в ИМЧ, вызывают интенсивные транспортные потоки атомов по дефектам и пористым каналам, а рекристаллизационные и диффузионные процессы обеспечивают поставку строительного материала к центрам зарождения вискероидов и приводят к потере огранки частицы. Образованию каналов в подложке способствует переполнение в поле напряжений дислокационных петель, стимулированное мощным источником – дисклиницией, находящейся в ИМЧ, выходы каналов на поверхность – это места роста цилиндрических вискероидов. Рост вискероидов осуществляется за счет поставки атомов металла изнутри частицы. Диффузия катионов металла к кончику уса, поддерживающая их рост, осуществляется по ядру частичной дисклиниции или каналу нанопоры, а затем путем поверхностной диффузии вниз за пределы усов, пока он на ступени не соединится с окисляющим ионом.

Сравнительно крупные вискероиды, имеющие пентагональную огранку, образуются и растут на дисклинициях типа  $\langle 110 \rangle$ . Их значительно меньше и они не совпадают по направлению с «лесом» цилиндрических вискероидов, выросших изначально на гранях  $\{111\}$  ИМЧ.

Вероятнее всего, образование и рост вискероидов на нанопорах и дисклинициях, выходящих на поверхность пентагональных кристаллов, осуществляется по нескольким механизмам одновременно: непосредственное встраивание атомов к местам роста из атмосферы, а также диффузии атомов по поверхности, но самое главное диффузии по ядрам дефектов и нанопористым каналам. Образующаяся окисная пленка на поверхности усов за-

дает его латеральный размер, а каналы обеспечивают поставку материала изнутри и рост вискерсов в длину, при этом в ИМЧ образуется внутренняя полость.

*Работа выполнена в рамках государственных заданий высшим учебным заведениям на 2012 год и на плановый период 2013 и 2014 годов в части проведения научно-исследовательских работ: з/б тема №711792011 и при поддержке фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере: проект №19732.*

#### **Список литературы**

1. Викарчук А.А., Воленко А. П. Пентагональные кристаллы меди, многообразие форм их роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. 2005. Том 47, вып. 2. С. 339 – 344.
2. Викарчук А.А., Денисова Д.А., Довженко О.А., Тюрьков М.Н., Цыбускина И.И., Ясников И.С. Новые металлические функциональные материалы, состоящие из пентагональных частиц, кристаллов и трубок. Часть I. Механизмы образования и особенности строения пентагональных частиц и кристаллов // Журнал функциональных материалов, 2008, №5 С. 163-174.
3. Викарчук А.А., Ясников И.С. Структурообразование в наночастицах и кристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов // Издательство Тольяттинского государственного университета. – Тольятти, 2006 г. – 206 с.
4. Викарчук А.А., Ясников И.С., Довженко О.А., Талалова Е.А., Тюрьков М.Н. Пентагональные кристаллы меди электролитического происхождения: строение, модели и механизмы их образования и роста // Вестник Самарского государственного университета. № 3-3. С. 51-64. 2006.
5. Ясников И.С., Викарчук А.А., Талалова Е.В. Процессы тепло- и массопереноса в металлических нано- и микрочастицах электролитического происхождения // Материаловедение. № 11. С. 46-50. 2006.
6. Gryaznov V.G., Kaprelov A.M., Heydenreich J., Nepijko S.A., Urban J., Romanov A.E. Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // Crystal Research and Technology, 34, 9, 1091-1119 (1999).

## **КОМБИНИРОВАННАЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВЯЗКОПЛАСТИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

**Викарчук А.А., Растегаева И.И.**

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия*

*ООО «Нанотехнологии для экологии», Тольятти, Россия*

*[fti@tltsu.ru](mailto:fti@tltsu.ru)*

Многие технологические жидкости, в частности, глинистые растворы, масляные краски, парафинистая нефть, нефтеотходы, проявляют высокопластичные свойства. Такие жидкости характеризуются двумя основными реологическими параметрами: динамической вязкостью и статическим напряжением сдвига  $\tau_0$ . Они имеют при сравнительно низких температурах пространственную структуру, которая разрушается под действием механических напряжений больших  $\tau_0$ .

В качестве объекта исследований в данной работе были выбраны тяжелые нефти, жидкие нефтеотходы, разбавленный нефтью гудрон и мазут. Для высокоэнергетической обработки нефтепродуктов, проявляющих при низких температурах вязкопластичность, использовали в комбинации физические методы воздействия на гетерогенные жидкости: кавитационное, тепловое, электроимпульсное, ударное, акустическое и др. Базовым среди них является кавитационное. Для обработки применяли три вида гидродинамических кавитационных генераторов: дискового, роторно-пульсационного и резонансного типа. Па-