

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ФРАГМЕНТИРОВАННЫХ СТРУКТУР В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЯХ

Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Грызунов А.М., Мальцев А.В.

*Тольяттинский государственный университет,
г. Тольятти, Россия, E-mail: gryzunova-natalja@yandex.ru*

В настоящее время значительное внимание уделяется получению металлических материалов с развитой поверхностью, которые могут применяться для увеличения емкости планарных конденсаторов, изготовления электродов химических источников тока и создания катализаторов. Анализ научной литературы показал, что для увеличения площади поверхности материалов используются разнообразные методы: бомбардировка тонких пленок газовыми ионами [1], химическое травление [2], нанесение барьерного покрытия с последующей термической обработкой [3], термическая обработка с последующим химическим травлением, введением в электролит модификаторов и др. [4,5]. Если говорить о каталитических процессах, кроме развитой поверхности важную роль играет число активных центров катализа образующихся на ней. С активными центрами связана и реакционная способность этих материалов. Эксперименты и теория показали, что к активным центрам катализа можно отнести структурные особенности в металлических материалах, такие как ребра, грани, определенные кристаллографические плоскости, ступени роста и др. Однако, во многих реакциях протекающих при высоких температурах, такие особенности структуры металлов являются не стабильными. В связи с этим существует необходимость определять температурные интервалы, в пределах которых реконструкция каталитически активных мест данного металла будет протекать наиболее медленно.

В данной работе материалы, имеющие развитую поверхность и обладающие повышенной реакционной способностью, создавались методом электроосаждения с механической активацией растущих на катоде металлических кристаллов [6,7]. Механическая активация осуществлялась абразивными частицами, движущимися за счет перемешивания электролита [8].

Морфологические исследования поверхности таких медных покрытий, проведенные при помощи сканирующей электронной микроскопии (CarlZeissSigma) выявили три основных типа кристаллов образующихся в покрытии при электрокристаллизации с механической активацией растущих кристаллов. Это пентагональные пирамиды с высокими ступенями роста (рис. 1а), конусообразные кристаллы с гладкими боковыми гранями (рис. 1б) и конусообразные кристаллы, имеющие ступенчатое строение (рис. 1в).

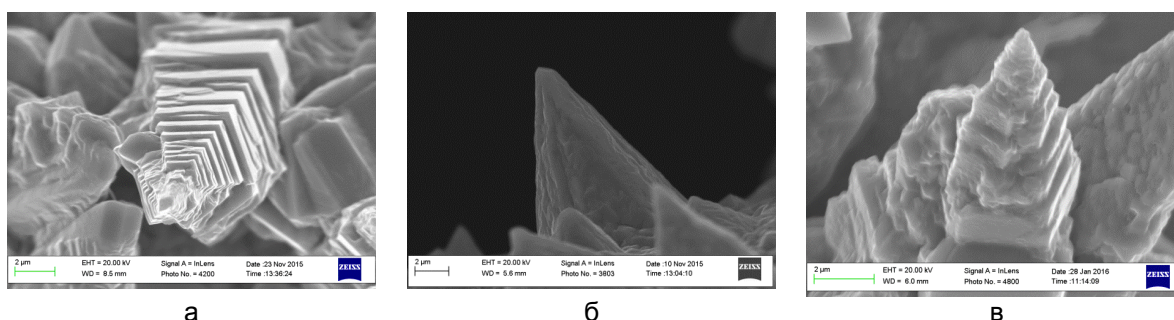


Рисунок 1 – Морфология поверхности микрокристаллов меди, полученных электроосаждением с механической активацией: а) пентагональные пирамиды, б) конусообразные кристаллы; в) конусообразные кристаллы, имеющие ступенчатое строение

Исследования микроструктуры поперечного сечения пирамид и конусообразных кристаллов с высокими ростовыми ступенями (рис. 1а, в), проводимые методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей растровой электронной микроскопии (ПРЭМ) с помощью микроскопа Теснаи Osiris и Теснаи G2 F20 показали, что они имеют сложную фрагментированную структуру, состоящую из пяти

секторов разделенных двойниковыми границами. Медные пентагональные пирамиды и конусы вырастают вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, а бразовавшиеся в процессе роста ступени состоят из кристаллографических граней типа $\{110\}$ и $\{111\}$, перпендикулярных и наклоненных к направлению роста $\langle 110 \rangle$.

Наличие пентагональной симметрии, высоких ступеней роста и слоистой структуры кристаллов, позволяет предположить, что такие микрообъекты (рис. 1а, б) содержат дефекты дисклинационного типа, и как следствие, обладают высокой запасенной в объеме упругой энергией, которая в температурных полях повышает реакционную способность материалов.

Для того, чтобы выявить влияние особенностей внутренней структуры и морфологии поверхности медных покрытий, на релаксационные процессы, протекающие в процессе отжига в них, было проведено электроосаждение меди на микросетки из нержавеющей стали при одинаковых режимах но в одном случае без активации катода (рис. 2 а), а в другом с активацией катода (рис. 2 б).

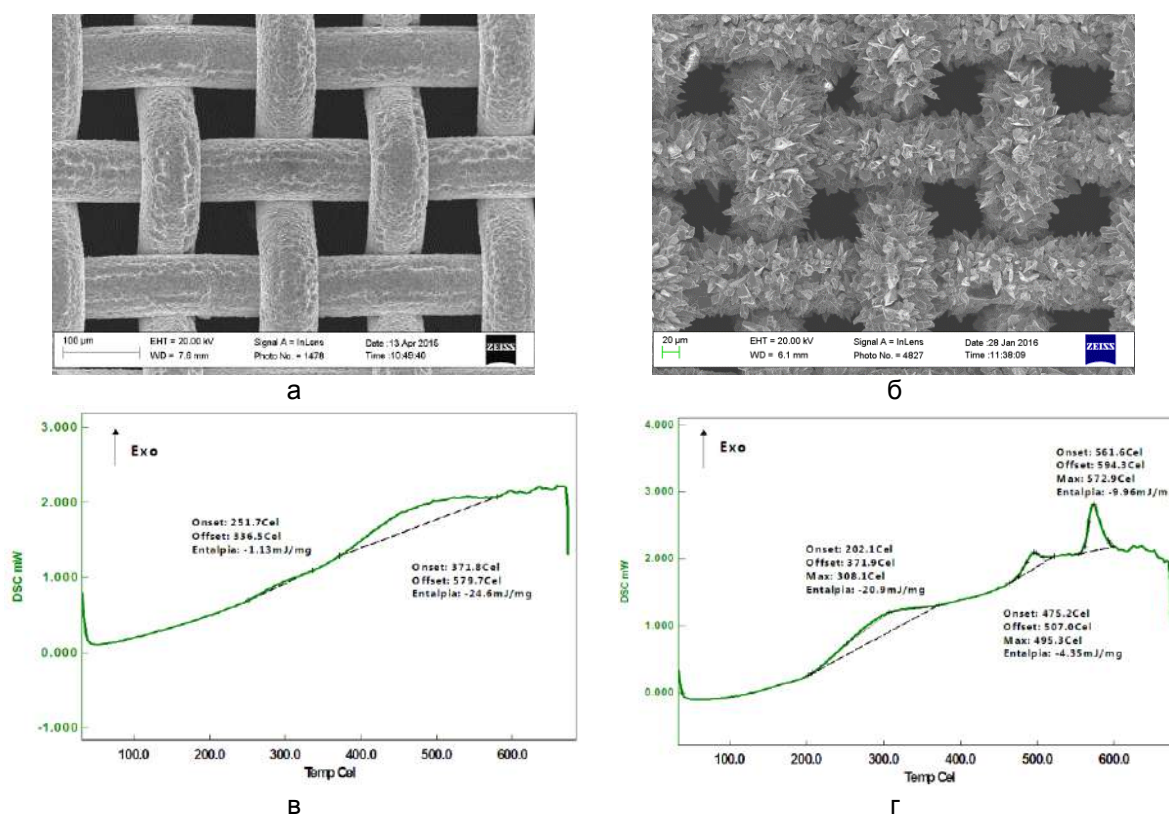


Рисунок 2 – Медные покрытия и их термограммы: а, в) без механической активации катода; б, г) с механической активацией катода

Температурные исследования проводились в дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) HITACHIEXTARX-DSC 7000. Нагрев образцов одинаковой массы (без механической активации катода и с ней) осуществлялся в кислороде со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, при температурах от 25 до 700°C .

Результаты калориметрических исследований показали, что термограмма для медного покрытия, полученного без применения механической активации имеет один размытый экзотермический пик в районе 500°C (рис. 2 в). Рентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы показали, что этот пик в основном обусловлен фазовыми превращениями, связанными с окислительными процессами в меди при данной температуре. Термограмма от образца с применением механической активации (рис. 2 г) показала наличие трех ярко выраженных экзотермических пиков, один при температуре примерно 300°C , другой при такой же температуре, что и для образца без механической активации (500°C), а третий в районе 600°C .

Проведенные рентгеноспектральные и рентгенофазовые исследования этого образца, состоящего из пентагональных и дефектных кристаллов показали, что при

температуре 300°C наблюдаются изменения в структурных особенностях поверхности кристаллов, в частности происходит частичное «оплывание» ступеней роста. А наличие пиков при температурах 500°C и 600°C свидетельствует о об интенсивных фазовых превращениях в меди и релаксации упругой энергии, связанной с дефектами дисклинационного типа в кристаллах в виде образования вискероов и (или) пор на поверхности и внутренних полостей. Таким образом, наличие большой концентрации дефектных кристаллов в покрытии, позволяет интенсифицировать процессы окисления в химических реакциях, а наличие активных граней, ступеней, вершин, позволяет увеличивать каталитическую активность металла при низкотемпературном катализе (до 300°C)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-02-00517 а.

Список литературы:

1. Неклюдов И.М. и др. Создание и исследования платиновых наноструктурированных катализаторов для топливных элементов // Водородная экономика и водородная обработка материалов. Труды V Международной конференции «ВОМ-2007», Донецк, 21-25 мая 2007 г., т. 1 / Неклюдов И.М., Борц Б.В., Гугля А.Г., Василенко Р.Л. / 2007. - с. 398-402.
2. Gryzunova N.N., Denisova A.G., Yasnikov I.S. and A.A. Vikarchuk Preparation of Materials with a Developed Surface by Thermal Treatment and Chemical Etching of Electrodeposited Icosahedral Small Copper Particles // Russian Journal of Electrochemistry. -2015. - Vol. 51, No. -12, pp. 1176–1179.
3. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Шафеев М.Р., Романов А.Е. Морфологические и фазовые превращения в никелевых покрытиях на нержавеющей стали в температурных полях // Materials Physics and Mechanics 21 (2014) 119-125.
4. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A. Thermodynamics of cavity formation in pentagonal crystals during electrodeposition of copper // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. -2005. - Т. 69, № 9. -С. 1548-1553.
5. Денисова А.Г. Медь-цинковое покрытие с высокой удельной поверхностью, полученное методом электроосаждения металла // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. -2016. -№ 2 (36). -С. 29-34.
6. Gryzunova N.N., Vikarchuk A.A., Bekin V.V., Romanov A.E. Creating a developed surface of copper electrolytic coatings via mechanical activation of the cathode with subsequent thermal treatment // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 2015. -Т. 79, № 9. -С. 1093-1097.
7. Грызунова Н.Н., Викарчук А.А., Тюрков М.Н. Получение и исследование электролитических материалов с энергоемкой дефектной структурой и развитой поверхностью // Деформация и разрушение материалов. -2016.- № 2. -С. 13–19.
8. Грызунов А.М. Влияние активации катода на эволюцию морфологии поверхности кристаллов, формирующихся в процессе электрокристаллизации меди // Вектор науки Тольяттинского государственного университета.-2016.-№ 2 (36).-С.22-28.