

пентагональных частицах (рис. 5 в) и проявление ими, фактически, наносвойств, позволяет проводить фильтрацию жидких и газообразных сред на наноуровне. Это определяет широкий спектр применения данного фильтра в медицине (для очистки физиологических жидкостей) и технике. Работы в данном направлении продолжаются в настоящее время.

Таким образом, идею создания принципиально новых металлических наноматериалов можно реализовать, если использовать металлические пентагональные трубки и частицы с полостью внутри.

*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) и областного гранта № 398Е2.3К*

### Список литературы

1. А. А. Викарчук, А. П. Воленко Пентагональные кристаллы меди, многообразие форм их роста и особенности внутреннего строения // Физика твердого тела. – 2005. – т. 47, вып. 2. – С. 339 – 344.
2. А. А. Викарчук, И. С. Ясников Особенности массо- и теплообмена в микро- и наночастицах, формирующихся при электрокристаллизации меди // Физика твердого тела. – 2006. – т. 48, вып. 3. – С. 536 – 539.
3. Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations // The Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 122. – P. 214722, 1-16.
4. В. И. Владимиров, А. Е. Романов Дисклинации в кристаллах // Ленинград: Наука, 1986. – 224 с.
5. И. С. Ясников, А. А. Викарчук Термодинамика образования полости в пентагональных кристаллах в процессе электроосаждения меди // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Том 69, № 9. – С. 1378 – 1382.
6. И. С. Ясников, А. А. Викарчук Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твердого тела. – 2006. – т. 48, вып. 8. – С. 1352 – 1357.
7. И. С. Ясников, А. А. Викарчук К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // Письма в ЖЭТФ – 2006. – т. 83, вып. 1. – С. 46 – 49.

### **ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛОСТЕЙ В ИКОСАЭДРИЧЕСКИХ МАЛЫХ ЧАСТИЦАХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ДИФФУЗИОННОГО ДРЕЙФА ВАКАНСИЙ**

**Ясников И. С., Викарчук А. А.**

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти,  
iti@tltu.ru*

Формирование полостей в пентагональных микрокристаллах, имеющих одну (нитевидные микрокристаллы, группа симметрии  $D_{5h}$ ) или шесть (икосаэдры, группа симметрии  $I_h$ ) осей симметрии пятого порядка, было теоретически предсказано, исходя из дисклинационных представлений, в работах [1, 2]. Теоретическое обоснование на-

блюдавшегося нами на практике возникновения полости в нитевидных пентагональных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка и выросших до определённых размеров в процессе электрокристаллизации меди, ранее было предложено в работе [3]. При этом вопрос о наблюдении полостей в пентагональных малых частицах и микрокристаллах электролитического происхождения и имеющих шесть осей симметрии пятого порядка остался не раскрытым, поскольку выявление полости в таких объектах требовало введения новой экспериментальной методики. Если в нитевидных микрокристаллах, имеющих одну ось симметрии пятого порядка, «полость» выходит на поверхность кристалла и может наблюдаться с помощью средств электронной микроскопии (рис. 1 а), то выявление полости в малых частицах и микрокристаллах, имеющих шесть осей симметрии пятого порядка (рис. 1 б), требовало разрушающих методов контроля. Поэтому, в работе [4] нами были представлены результаты экспериментов по выявлению полостей в икосаэдрических малых частицах (ИМЧ) меди электролитического происхождения (рис. 1 в), содержащих дефект дисклинационного типа, и предлагалось теоретическое обоснование выбранной экспериментальной методики.

В работе [5] была предложена модель, которая основывается на предположении, что строение, размеры, форма и сценарии развития пентагональных кристаллов определяются особенностью процессов массо- и теплообмена, протекающими в островках роста, образующихся на начальных стадиях электрокристаллизации меди. При этом было показано, что в процессе роста частиц при электрокристаллизации металла на слабо теплопроводящую подложку в определённом интервале размеров их температура из-за выделения скрытой теплоты и высокой локальной плотности тока может достигать значительных величин. В настоящей работе предлагается к обсуждению 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 её центру под действием поля упругих напряжений, которое создаётся дефектом дисклинационного типа.

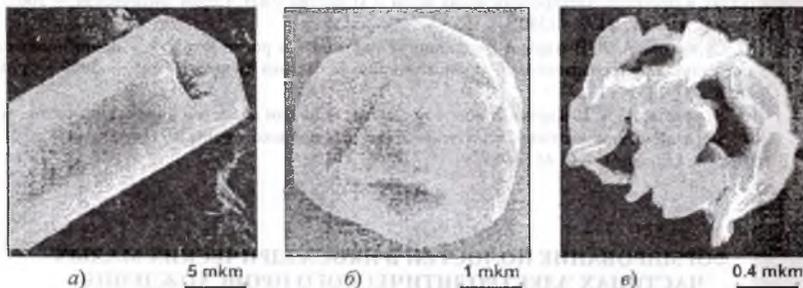


Рис. 1. Полный пентагональный кристалл с одной осью симметрии пятого порядка (а) и икосаэдрическая малая частица меди с шестью осями симметрии пятого порядка до (б) и после (в) вскрытия полости в ней, согласно методике, представленной в работе [4].

Согласно модели точечной дисклинации, упругая энергия ИМЧ радиуса  $R$  имеет вид [6, 7]:

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

где  $G$  – модуль упругости,  $\nu$  – коэффициент Пуассона,  $V$  – объём ИМЧ,  $\epsilon_I$  – эквивалентное относительное удлинение (согласно [6], для ИМЧ  $\epsilon_I = 3\epsilon_{\theta\theta} = 3\epsilon_{\phi\phi} = -3\epsilon_{rr}/2 \approx 0,06$ )  $\omega$  – суммарный дефицит телесного угла или мощность дисликации (для ИМЧ  $\omega = 8\pi\epsilon_I = 0,48\pi$ ).

Компоненты тензора упругих напряжений, связанных с дефектом дислиационного типа в ИМЧ, будут иметь вид [6]:

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

Первый инвариант тензора упругих напряжений, созданных дефектом дислиационного 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 дислиационного типа, определяется формулой [8]:

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

Вакансия, помещённая в поле гидростатического давления, запасает дополнительную упругую энергию:

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

где  $\Delta V_0$  – локальное изменение объёма, вызванное образованием вакансии. Отсюда, сила упругого взаимодействия вакансии с дефектом дислиационного 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 далёких 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 [9, 10] и оказалась порядка  $10^{-4}$ .

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

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

где  $T$  – температура,  $F$  – сила, определяемая выражением (6),  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $D$  – коэффициент диффузии вакансий в объёме материала при температуре  $T$ :

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

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

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

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, т.к. каждая вакансия несёт недостаток объема, который можно оценить как  $a^3$ , где  $a$  – параметр решётки. Оценим кинетику роста полости за счёт 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 объём увеличится на  $dV_1 = 4 \pi R_1^2 dR_1$ , а количество атомов в нём 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 время дрейфа  $\tau$  часть образовавшихся вакансий достигнет границ поры, которая к данному времени имела размер  $R_2(t + \tau)$ , и увеличат объём поры на величину  $dV_2 = 4 \pi R_2^2 dR_2$ . С другой стороны, если прибыло  $dN_2$  вакансий, каждая из которых «изымаст» объём  $a^3$ , 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:

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

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

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

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 явно-го кинематического условия  $\bar{V}(r) = d\bar{r}/dt$  следует, что:

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

Раскрывая условие (15), получаем:

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

Обозначим:

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

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

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

Отсюда:

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

Без ограничения общности можно вести отсчёт времени с момента образования поры, т.е. принять  $t=0$ . Кроме того, для случая электроосаждённой меди  $\rho = 8920 \text{ кг/м}^3$ ;  $\mu = 63 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$ ;  $C_{vac} = 10^{-4}$ ;  $a = 3,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ ;  $\xi \sim 0,5$ , поэтому легко оценить  $A \approx 2 \cdot 10^{-4}$ . Поэтому  $\frac{1}{A^{2/3}} \gg 1$ , и, следовательно, (19) принимает вид:

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

Раскрывая  $A$  и  $B$ , получим:

$$R_{void}(\tau) = a^2 \left( \frac{\rho}{\mu} N_A C_v \xi \right)^{1/3} \left( \frac{G D_0 \omega \tau (1-\nu)}{\pi k_b T (1+\nu)} \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k_b T}\right) \right)^{1/2}. \quad (21)$$

Оценим кинетику роста полости в малой частице по механизму диффузионного дрейфа вакансий от периферии к её центру для случая электроосаждённой меди ( $G = 5 \cdot 10^{10} \text{ Па}$ ;  $D_0 = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$  [8];  $Q = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ;  $\nu = 0,34$ ). Соответствующие графики для значений температуры ИМЧ 700 К и 900 К представлены на рис. 2.

Таким образом, рост полости в ИМЧ может быть обусловлен диффузионным дрейфом вакансий от периферии ИМЧ к её центру под действием поля упругих напряжений, которое создаётся дефектом дисклинационного типа. При этом размер образующейся полости в момент времени  $\tau$  от начала её 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 активирует диффузионный дрейф вакансий от периферии ИМЧ к её центру. При этом значительного повышения температуры наночастиц, растущих в процессе электрокристаллизации металла на индифферентной подложке можно достичь путем варьирования локальной плотности тока и выбором слаботеплопроводящей подложки [5] (нержавеющая сталь с покрытием нитридом титана, графит и т.п.).

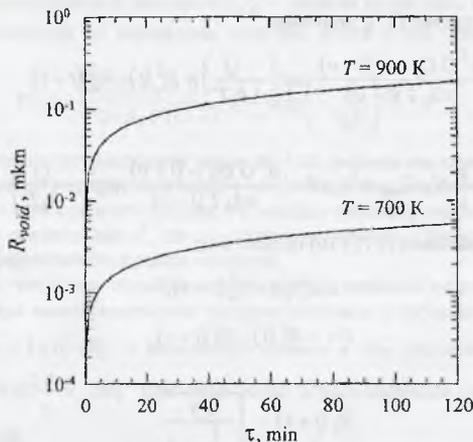


Рис. 2. Кинетика роста полости в малой частице по механизму диффузионного дрейфа вакансий от периферии к её центру для двух значений температуры.

Стоит отметить, что близкая по постановке проблема исследовалась ранее в работе [11], 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* радиуса  $R$ . При этом, если в работе [11] радиус цилиндра считается постоянным, то в настоящем сообщении внешний радиус шара, отождествлённый с ИМЧ радиуса  $R$ , увеличивается в силу условий процесса электрокристаллизации. 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 [11].

*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. В. И. Владимиров, А. Е. Романов Дисклинации в кристаллах // Ленинград: Наука, 1986. – 224 с.
2. A. E. Romanov, I. A. Polonsky, V. G. Gryaznov, S. A. Nepijko, T. Junghanns, N. J. Vitrykhovski Voids and channels in pentagonal crystals // Journal of Crystal Growth. – 1993. – Vol. 129, Iss. 3-4. – P. 691 – 698.
3. И. С. Ясников, А. А. Викарчук Эволюция образования и роста полости в пентагональных кристаллах электролитического происхождения // Физика твёрдого тела. – 2006. – т. 48, вып. 8. – С. 1352 – 1357.

4. И. С. Ясников, А. А. Викарчук К вопросу о существовании полостей в икосаэдрических малых металлических частицах электролитического происхождения // Письма в ЖЭТФ – 2006. – т. 83, вып. 1. – С. 46 – 49.
5. А. А. Викарчук, И. С. Ясников Особенности массо- и теплообмена в микро- и наночастицах, формирующихся при электрокристаллизации меди // Физика твёрдого тела. – 2006. – т. 48, вып. 3. – С. 536 – 539.
6. A. Howie, L. D. Marks Elastic strains and the energy balance for multiply twinned particles // Philosophical Magazine A. – 1984. – Vol. 49, No. 1. – P. 95 – 109.
7. V. G. Gryaznov, J. Heidenreich, A. M. Kaprelov, S. A. Nepijko, A. E. Romanov, J. Urban Pentagonal symmetry and disclinations in small particles // Crystal Research and Technology. – 1999. – Vol. 34, № 9. – P. 1091 – 1119.
8. Б. Я. Любов Диффузионные изменения дефектной структуры твёрдых тел // Москва: Металлургия, 1985. – 208 с.
9. Ю. Д. Гамбург Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов // Москва: Янус-К, 1997. – 384 с.
10. А. А. Викарчук, А. П. Воленко, И. С. Ясников Дефекты и структуры, формирующиеся при электрокристаллизации ГЦК-металлов // Санкт-Петербург: Политехника, 2004. – 216 с.
11. А. Е. Романов, Г. Г. Самсонович Диффузия в упругом поле клиновой дисклинации // Письма в ЖТФ. – 1988. – т. 14, вып. 14. – С. 1339 – 1342.

УДК 534.321.9:621.762.4

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Шилин А. Д.\*, Рубаник В. В., Рубаник В. В.\*мл.

*Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь*

*\* УО "Витебский государственный технологический университет", Витебск, Беларусь  
[ita@vitebsk.by](mailto:ita@vitebsk.by)*

Улучшение эксплуатационных электрических характеристик и увеличение прочности керамических изделий возможно только при прессовании заготовок высокой плотности. Пресс-заготовки, получаемые при промышленном производстве керамики, путем прессования в одноосной пресс-форме, не обеспечивают возможности изготовления изделий с низкой пористостью. В последнее время все чаще для улучшения физико-механических свойств получаемых керамических и металлических изделий применяют ультразвуковые колебания (УЗК) [1–4].

Целью настоящей работы является улучшение качества керамики ЦГБС-3М и ВаTiO<sub>2</sub> путем применения УЗК при изготовлении пресс-заготовок.

Прессование исходных порошков с применением УЗК проводили по схеме, приведенной в [1]. Частота УЗК составляла 22 кГц, амплитуда – 12–15 мкм, мощность – 0,4 кВт, время выдержки при максимальном давлении – 30 с. Источником УЗК служил генератор УЗДН-2Т. В качестве связки использовали 7% раствор поливинилового спирта, который вводили в прессуемый порошок до 4 весовых процентов.

Гистограмма распределения по размерам зерен, предварительно синтезированного порошка ЦГБС-3М, после сухого помола приведена на рис. 1.