

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Громов А.А., Хабас Т.А., Ильин А.П. и др. Горение нанопорошков металлов. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
2. Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. – Новосибирск: ИТ СО РАН, 2009. – 462 с.
3. Ivanov Yu.F., Osmonoliev M.N., Sedoi V.S., et al. Productions of ultra-fine powders and their use in high energetic compositions // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2003. – V. 28. – № 6. – P. 319–333.
4. Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.
5. Яворовский Н.А. Электрический взрыв проводников – метод получения ультрадисперсных порошков: дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1982. – 127 с.
6. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения: дис. ... д-ра техн. наук. – Томск, 2007. – 325 с.
7. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки – метод получения слабоагрегированных порошков // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4. – № 1–2. – С. 40–49.
8. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1987. – 24 с.
9. Гаврилов В.Н., Литвинов Е.А. Численное прогнозирование размера частиц, получаемых при ЭВП // Письма в ЖТФ. – 1993. – Т. 19. – № 2. – С. 18–23.
10. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Домашенко В.В. Зависимость дисперсных характеристик нанопорошков металлов от условий электрического взрыва проводников // Нанотехника. – 2009. – Т. 17. – № 1. – С. 57–61.
11. Sedoi V.S., Valevich V.V. Production of highly dispersed metal powders by electrical explosion in reduced-pressure nitrogen // Tech. Phys. Lett. – 1999. – V. 25. – № 7. – P. 584–585.
12. Ильин А.П., Тихонов Д.В. Диссипация энергии и диспергирование металлов в условиях электрического взрыва проводников // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 6. – С. 60–62.
13. Kwon Y.-S., Jung Y.-H., Yavorovsky N.A., Ilyin A.P., et al. Ultra-fine powder by wire explosion method // Scripta mater. – 2001. – V. 44. – № 8/9. – P. 2247–2251.
14. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
15. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – М.: Металлургия, 1973. – 496 с.
16. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. – М.: Наука, 1984. – 232 с.

Поступила 27.02.2012 г.

УДК 546.3:537.39:544.778.4:539.26:537.533.35

## РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ СТРУКТУРЫ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.В. Коршунов

Томский политехнический университет  
E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием методов рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения исследована структура оксидной оболочки и металлического ядра частиц электровзрывных порошков металлов Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W. Проанализировано влияние состояния оксидной оболочки и ее фазового состава на защитную функцию по отношению к окислению частиц металлов при хранении. Показано, что в случае больших значений соотношения молярных объемов поверхностного кристаллического оксида и металла оксидная оболочка не образует сплошного контакта с металлом и не предотвращает полного окисления частиц наноразмерного диапазона. Установлено, что параметр элементарной ячейки частиц металлов с диаметром 20 нм и более не является размерно-зависимой величиной и в пределах погрешности измерений принимает значения, свойственные металлам в массивном состоянии. Показано, что размерная зависимость проявляется в особенностях дефектности структуры частиц различного размерного диапазона, предложено объяснение наблюдаемой зависимости, учитывающее различие температурных условий формирования частиц порошков.

### Ключевые слова:

Металлы, электровзрывные порошки, наночастицы, структура, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия высокого разрешения.

### Key words:

Metals, powders produced by the method of electric explosion of wires, nanoparticles, crystal structure, X-ray diffraction, high-resolution transmission electron microscopy.

### Введение

В настоящее время накоплен значительный объем экспериментальных данных, свидетельствующих об изменении электрофизических, магнитных, оптических, физико-химических свойств

частиц и тонких пленок металлов при уменьшении их характерных размеров до нескольких десятков нанометров и менее [1]. Одной из причин размерной зависимости свойств наночастиц считают увеличение отношения доли атомов на их поверхно-

сти к доле атомов в объеме, приводящее к изменению структурных характеристик (межатомных расстояний, координационных чисел, типа упаковки, параметра решетки) по сравнению с характеристиками массивных материалов. Вместе с тем, единого мнения о характере размерной зависимости параметров структуры наноматериалов нет до сих пор.

Экспериментальные результаты исследования структуры частиц металлов наноразмерного диапазона противоречивы, применение различных методов исследования структуры (например, дифракционных и спектральных) к сходным объектам зачастую приводит к получению взаимоисключающих результатов [2–11]. Детальный анализ условий проведения эксперимента и графических материалов показал, что при обработке результатов авторы указанных работ зачастую не учитывали значительную окисленность частиц, пренебрегали псевдоморфным влиянием материала подложки, значительной величиной погрешности эксперимента, применяли эталонные образцы металлов с недостаточно охарактеризованной структурой. При использовании дифракционных методов исследования определение параметра решетки частиц ГЦК металлов в ряде работ проводили по одному отражению (111).

Многочисленные попытки теоретического обоснования изменения параметра решетки наночастиц металлов не вносят определенности в решение данной проблемы. В физической литературе наиболее распространены модели, основанные на заимствованных из физики капиллярных явлений представлениях о влиянии давления Лапласа на степень сжатия решетки наночастиц. При этом в качестве наночастиц рассматриваются бесструктурные изотропные тела с приписываемыми им свойствами (сжимаемость, модуль Юнга, поверхностная энергия и др.) соответствующих массивных материалов [9, 12, 13]. Вместе с тем, модельное представление частиц, изотропно сжатых под воздействием капиллярных сил, не соответствует действительности, поскольку кластеры и наночастицы металлов имеют кристаллическое строение, то есть анизотропны по своей структуре.

Несостоятельность таких подходов может быть показана на основе сопоставления работ, в одних из которых [12, 13] предложены модели уменьшения, в других [8, 9] – увеличения параметра решетки на основе теории упругости и уравнения Лапласа. В ряде случаев [14] противоречия между расчетами и экспериментальными данными приводят к абсурдным заключениям о математической абстрактности давления Лапласа и необходимости рассмотрения аналогии гидростатического растяжения при уменьшении радиуса наночастиц, сопровождающегося сжатием решетки с увеличением концентрации вакансий. Расчеты структуры частиц при помощи методов молекулярной динамики и Монте-Карло также приводят к неоднозначным результатам, что связано с использованием произ-

вольных параметров при вычислениях, а также с неопределенностью выбора парных потенциалов.

Таким образом, литературные данные по зависимости параметров структуры наночастиц от их размеров в диапазоне от нескольких десятков нанометров и менее не согласуются между собой, при моделировании структуры малых частиц зачастую используются недостаточно обоснованные подходы. В связи с этим целью работы являлось исследование размерной зависимости параметра элементарной ячейки и субструктурных характеристик частиц электровзрывных порошков металлов.

#### Материалы и методы исследования

В работе использовали электровзрывные порошки (ЭП) металлов (Al, Cu, Fe, Ni, Mo, W), полученные при помощи метода электрического взрыва проводников в инертной атмосфере. Фракционирование исходных полидисперсных ЭП проводили при помощи седиментационного разделения в органических жидкостях с различной вязкостью (пропанол, ацетоне). Изучение структуры частиц порошков проводили при помощи методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМВР) высокого разрешения (JEOL JEM-3010, Институт неорганической химии АН Чехии, г. Прага) и рентгеноструктурного анализа (РСА) при 23 °С (дифрактометр Shimadzu XRD 6000,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, СФТИ ТГУ) с использованием поверенного оборудования.

Параметр элементарной ячейки  $a$  ЭП определяли по четырем-пяти дифракционным отражениям в интервале углов  $2\theta$  70...120° после предварительного вычитания фона и  $K_{\alpha 2}$ -составляющей излучения. Оптимизацию экспериментальных значений межплоскостных расстояний  $d_{\text{эксп}}$  проводили с использованием метода наименьших квадратов по результатам трех измерений [15]. Погрешность средних значений  $a$  вычисляли относительно стандарта ICDD PDF2 [16] с учетом допустимой систематической погрешности измерения углов дифрактометра  $\Delta 2\theta = \pm 0,04^\circ$ . Значения среднечисловых/среднеобъемных размеров областей когерентного рассеяния  $D_{\text{окр}}$  и микроискажений  $\Delta d/d$  определяли с использованием метода гармонического анализа профилей дифракционных отражений 1-го и 2-го порядков с учетом влияния инструментального уширения. Среднеквадратичные статические смещения  $u$  вычисляли из соотношений интенсивностей дифракционных максимумов при малых  $2\theta$  относительно стандарта [15]. При обработке рентгеновских дифрактограмм использовали программные пакеты «PowderCell» и «Xpowder».

#### Результаты и их обсуждение

Частицы исследованных ЭП металлов, пассивированных путем контролируемого окисления при низких парциальных давлениях кислорода, представляют собой систему металлическое ядро/оксидная оболочка. Толщина оксидного слоя на поверхности частиц в зависимости от природы

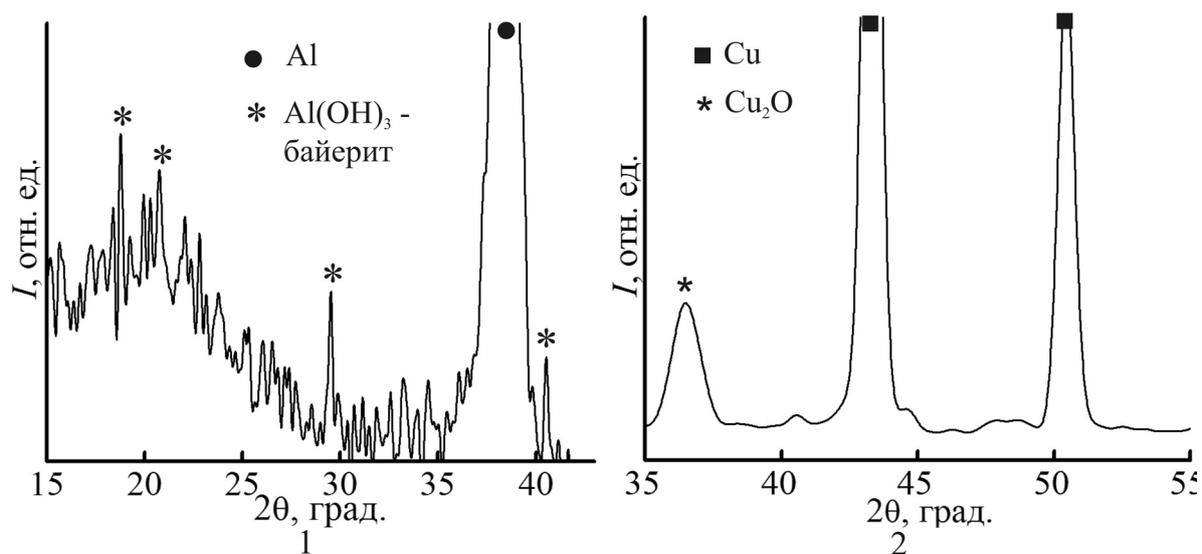


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы образцов нанодисперсной фракции частиц (20...100 нм) электровзрывных порошков: 1) Al; 2) Cu

металла, условий получения и хранения порошков составляет 3...10 нм. Среди изученных образцов рентгеноаморфный оксидный слой образуется на поверхности частиц Al, для частиц ЭП Ni характерно формирование однофазного кристаллического оксидного слоя NiO со стандартной кубической структурой. Оболочка на поверхности частиц других металлов, как правило, представлена смесью кристаллических оксидных фаз.

Для аморфного поверхностного оксидного слоя частиц Al характерно присутствие областей с упорядочения со слоистой структурой гидроксида Al(OH)<sub>3</sub>-байерита (рис. 1, 2), формирующегося в результате взаимодействия оксида с адсорбированной водой. Нужно отметить, что присутствие связанной воды в составе оксидно-гидроксидного слоя, в отличие от ЭП других металлов, может являться одним из факторов, влияющих на реакционную способность ЭП Al при нагревании.

Для металлов Cu, Fe, Mo, W, образующих несколько оксидных фаз, характерно изменение со-

става оксидов по толщине оксидной оболочки частиц ЭП. При помощи метода ПЭМВР на поверхности наночастиц Fe зафиксировано присутствие трех оксидов: прилегающий к металлическому ядру оксид по своим структурным характеристикам соответствует FeO – вюстит, во внешней части оксидного слоя содержатся кристаллиты Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-магнетита и α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-гематита (рис. 2). Последовательность расположения оксидов в оксидном слое согласуется с принятым в литературе механизмом окисления железа. Вследствие термодинамической нестабильности FeO с течением времени протекает процесс его эвтектоидного распада с образованием Fe и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, при этом дисперсные включения Fe в составе оксидной оболочки могут являться причиной пирофорности нанопорошков. Аналогичная закономерность в строении оксидного слоя проявляется для частиц ЭП Cu: прилегающий к металлу слой имеет структуру куприта Cu<sub>2</sub>O (рис. 1), при длительном хранении ЭП во внешнем слое вследствие окисления образуется CuO.

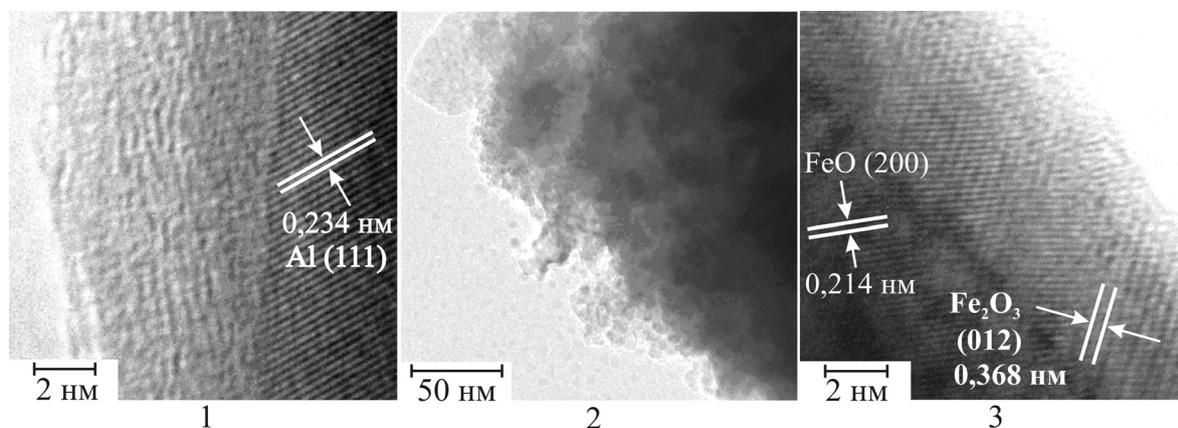


Рис. 2. Микрофотографии поверхности наночастиц: 1) Al; 2) Cu; 3) Fe

Состав и структурные характеристики оксидного слоя на поверхности частиц Mo определяются стабильностью промежуточных нестехиометрических оксидных фаз, а также временем хранения порошков и наличием сплошного контакта оксидного слоя с металлическим ядром частиц. По толщине слоя от границы раздела металл/оксид в направлении к поверхности происходит относительное увеличение доли кислорода в нестехиометрических оксидах. Тонкий сплошной оксидный слой, непосредственно прилегающий к металлу, образует фазу  $\kappa$ -Mo<sub>17</sub>O<sub>47</sub> (MoO<sub>2,76</sub>), отдельные кристаллиты оксида в составе внешней части слоя имеют структуру  $\xi$ -Mo<sub>9</sub>O<sub>26</sub> (MoO<sub>2,89</sub>) и  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> (табл. 1). Необходимо отметить, что нестехиометрические оксиды, формирующиеся при пассивировании ЭП Mo и при их хранении, термически малостабильны и при нагревании в интервале температур 400...700 °С претерпевают полиморфные превращения с образованием промежуточных нестехиометрических фаз, фиксируемые в виде максимумов на ДТА, которым не соответствует изменение массы на ТГ-зависимостях. В ряде работ такой эффект интерпретирован как выделение запасенной в ЭП энергии.

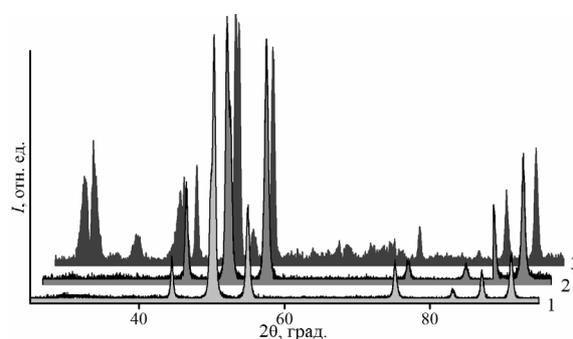
**Таблица 1.** Параметры структуры оксидов, входящих в состав оксидного слоя частиц ЭП Mo, по данным ПЭМВР

Символ грани	Межплоскостное расстояние $d$ , нм		Сингония	Фаза
	Эксперимент	Стандарт		
(021)	0,330	0,326	Ромбическая	$\alpha$ -MoO <sub>3</sub>
(441)	0,270	0,267	Ромбическая	$\kappa$ -Mo <sub>17</sub> O <sub>47</sub>
(015)	0,360	0,357	Триклинная	$\xi$ -Mo <sub>9</sub> O <sub>26</sub>
(023)	0,406	0,403	Триклинная	$\xi$ -Mo <sub>9</sub> O <sub>26</sub>

Особенностью наночастиц ЭП W является формирование на их поверхности низкотемпературной метастабильной кристаллической фазы W<sub>3</sub>O (рис. 3). В ряде случаев эту фазу ошибочно относят к полиморфной модификации вольфрама  $\beta$ -W, образованием которой объясняют проявлением размерного эффекта расширения решетки металла в наночастицах. Субоксид W<sub>3</sub>O имеет кубическую решетку (пространственная группа  $Pm\bar{3}n$ , символ Пирсона  $cP8$ , тип Cr<sub>3</sub>Si [16]), не характерную для металлов (среди оксидов близкую структуру имеет куприт). Экспериментальным доказательством метастабильного состояния W<sub>3</sub>O являются результаты РСА продуктов нагрева нанодисперсной фракции частиц ЭП W в воздухе в узком интервале температур 100...350 °С. Прокаливание образцов при  $t < 300$  °С приводит к увеличению доли W<sub>3</sub>O (что не должно происходить, если эта фаза является модификацией металлического W), при  $t > 300$  °С – к окислению W<sub>3</sub>O до WO<sub>3</sub> (рис. 3).

Устойчивость пассивированных ЭП металлов к окислению при хранении определяется защитной функцией оксидного слоя на поверхности металлических частиц при наличии сплошного контакта

между оксидом и поверхностью металла. В случае больших отношений молярных объемов  $V_M$  оксида и металла (критерий Пиллинга-Бедворта), а также несоответствия типа решетки металла и оксида, а также значительной кривизны поверхности частицы сплошность контакта на границе оксидная оболочка/металл нарушается. Оксид при этом формируется в виде мелкокристаллического слоя и не проявляет защитной функции. Действительно, изучение термической стабильности ЭП показало, что наиболее выраженной защитной функцией обладает аморфная оксидно-гидроксидная оболочка на поверхности частиц Al, при формировании которой влияние величины  $V_M$  на сплошность контакта оксида с поверхностью металла не играет существенной роли.



**Рис. 3.** Рентгенодифрактограммы образцов нанодисперсной фракции (20...100 нм) частиц W: 1) непрокаленного; 2) прокаленного в воздухе при 200 °С (1 ч); 3) прокаленного в воздухе при 350 °С (1 ч)

В случае кристаллических оксидных слоев на поверхности наночастиц металлов защитная функция оксида выражена в меньшей степени и определяет более низкую термическую стабильность нанопорошков. Для ЭП Ni, в сравнении с оксидными слоями на поверхности частиц других металлов, соотношение молярных объемов  $V_M(\text{NiO})/V_M(\text{Ni})=1,5$  является одним из наиболее низких и входит в интервал значений, характеризующих защитные поверхностные оксидные слои. Вследствие этого нанопорошки Ni являются относительно устойчивыми при хранении. Наибольшие соотношения характерны для систем  $V_M(\text{Cu}_2\text{O})/V_M(\text{Cu})=3,3$  и  $V_M(\text{W}_3\text{O})/V_M(\text{W})=4,0$ , в которых оксидный слой не образует сплошного контакта с поверхностью металлического ядра, не является защитным и не предотвращает полного окисления частиц наноразмерного диапазона при хранении ЭП (рис. 2, 3).

Из результатов РСА следует, что основными кристаллическими фазами в составе исследованных образцов ЭП являются металлы в термодинамически устойчивых кристаллических модификациях, свойственных массивному состоянию. Дифракционные максимумы характеризуются значительным уширением, в прецизионной области углов  $2\theta$  дублеты хорошо разрешены (рис. 4). Профиль максимумов дифрактограмм ЭП Al и Cu в области  $2\theta < 100^\circ$  ассиметричен и характеризуется

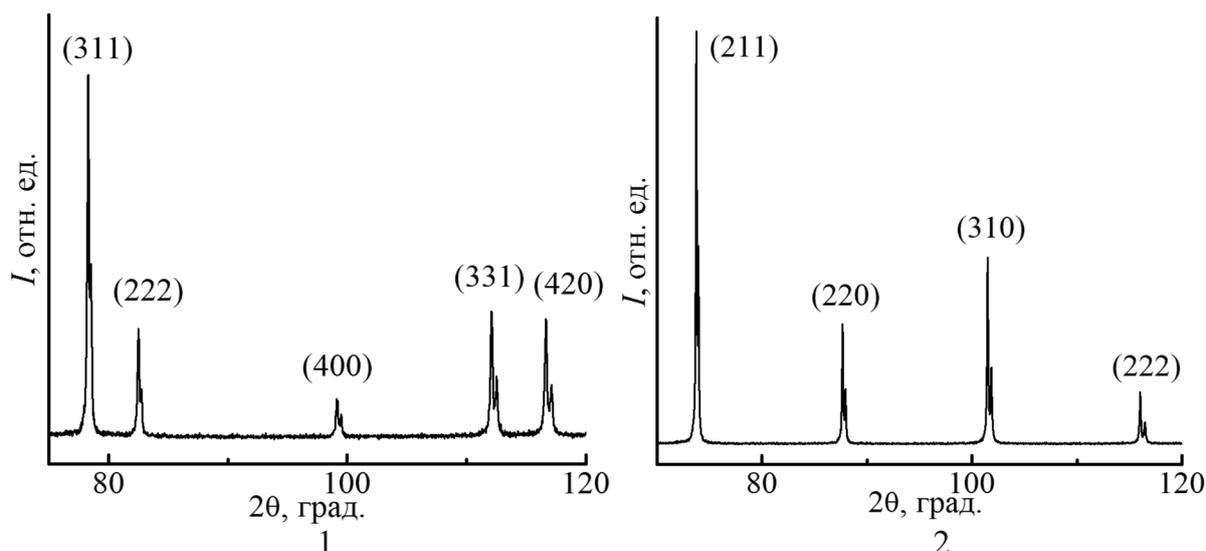


Рис. 4. Рентгенодиффрактограммы образцов нанодисперсной (20...100 нм) фракции частиц электровзрывных порошков: 1) Al; 2) Mo

смещением центра тяжести в сторону больших  $2\theta$ , что может быть связано с влиянием двойников [15], формирующихся в процессе кристаллизации частиц в условиях ЭВП. Общей особенностью рентгенодиффрактограмм микронных фракций порошков Al и Cu является понижение интенсивностей отражений с большими индексами  $hkl$  по сравнению с таковыми для фракции 20...100 нм. Напротив, для наноразмерных фракций частиц порошков тугоплавких металлов (Mo, W) интенсивности максимумов при  $2\theta > 70^\circ$  меньше стандартных, их профиль относительно симметричен. Указанные особенности свидетельствуют об отличиях дефектности структуры частиц разного размерного диапазона, а также о структурных особенностях порошков легкоплавких и тугоплавких металлов.

Рассмотрим более детально структуру частиц различного размерного диапазона на примере ЭП Al, Cu и Mo. Из результатов расчета периода идентичности решетки частиц Al (табл. 2) следует, что величины  $a$  частиц микронной и нанодисперсной фракций Al незначительно отличаются от стандартных [16], погрешность определения  $a$  не выходит за пределы допустимой систематической погрешности установки угла гониометра (для Al  $\Delta a_{\Delta 2\theta} = 0,022\%$ ). Сопоставление величин субструктурных характеристик (табл. 2) показывает, что с уменьшением диаметра частиц Al происходит уменьшение степени искажения решетки: для частиц нанодисперсного диапазона характерно понижение статических смещений, а также уменьшение различий между среднечисловым и среднеобъемным  $D_{окр}$ . Уменьшение среднечисловых  $D_{окр}$  в случае частиц микронной фракции по сравнению с наноразмерными частицами согласуется с увеличением  $u$  и свидетельствует о возрастании степени разупорядочения структуры за счет увеличения доли границ ОКР.

Оценка степени отклонения  $d_{hkl}$  от стандартных величин для области малых углов  $2\theta < 70^\circ$  показала, что для наночастиц Al характерно смещение отражений (200) и (220) в направлении меньших углов (на  $\sim 0,07\%$  по шкале  $d$ ), которое может быть связано с влиянием оксидного слоя. Хотя оксид в целом является рентгеноаморфным (низкая степень упорядочения не позволяет охарактеризовать его структуру при помощи дифракционных методов), при формировании на границе раздела металл/оксид низкотемпературной модификации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с кубической структурой шпинельного типа возможно тетрагональное искажение решетки Al в указанных кристаллографических направлениях вследствие ориентирующего влияния решетки оксида (энергии кристаллических решеток Al и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответственно равны 514 и 15520 кДж/моль [17]).

Таблица 2. Параметры структуры частиц электровзрывного порошка Al по данным PCA ( $a_0 = 4,0494 \text{ \AA}$  при  $25^\circ \text{C}$ , PDF № 040787 [16])

$hkl$	$d_{эксп.}, \text{ \AA}$	$d_{опт.}, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$\Delta a, \%$	$D_{окр}, \text{ нм}$ (числ./объемн.)	$\Delta d/d, \%$	$u \cdot 10^2, \text{ нм}$
Частицы микронного диапазона							
222	1,1690	1,1690	4,0495	0,002	15/45	0,09	2,7
400	1,0124	1,0123					
331	0,9289	0,9290					
420	0,9055	0,9055					
Частицы наноразмерного диапазона							
222	1,1690	1,1689	4,0490	0,010	35/48	0,08	1,9
400	1,0122	1,0123					
331	0,9288	0,9289					
420	0,9053	0,9054					

Параметр решетки частиц ЭП Cu (табл. 3) различного диапазона диаметра близок к стандартной величине, погрешность определения  $a$  не превышает погрешность измерения углов  $2\theta$  (для Cu

$\Delta a_{\Delta 2\theta} = 0,019 \%$ ). Характер изменения субструктурных параметров при уменьшении диаметра частиц Cu аналогичен таковому для ЭП Al (табл. 2, 3). По своей величине статические смещения в  $\sim 2$  раза больше, чем для частиц Al, что в совокупности с асимметричной формой дифракционных максимумов и большей величиной их смещения относительно стандарта свидетельствует о значительной дефектности структуры частиц ЭП меди. При этом степень искаженности структуры для микронных частиц значительно выше, чем для частиц нанодисперсной фракции. Преимущественного смещения дифракционных линий в области малых  $2\theta$  для образцов Cu не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии искажающего влияния оксидной оболочки на решетку металла. Данный вывод согласуется с результатами изучения морфологии и структуры поверхностного оксидного слоя (рис. 2).

**Таблица 3.** Параметры структуры частиц электровзрывного порошка Cu по данным PCA ( $a_0 = 3,6150 \text{ \AA}$  при  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ , PDF № 040836 [16])

$hkl$	$d_{\text{эксп.}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{теор.}}, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$\Delta a, \%$	$D_{\text{окр.}}, \text{ нм}$ (числ./объемн.)	$\Delta d/d, \%$	$u \cdot 10^2, \text{ нм}$
Частицы микронного диапазона							
220	1,2777	1,2781	3,6146	0,011	29/42	0,10	5,0
311	1,0898	1,0900					
222	1,0434	1,0436					
400	0,9038	0,9037					
Частицы наноразмерного диапазона							
220	1,2785	1,2781	3,6152	0,006	37/50	0,07	3,4
311	1,0901	1,0900					
222	1,0436	1,0436					
400	0,9037	0,9037					

**Таблица 4.** Параметры структуры частиц электровзрывного порошка Mo по данным PCA ( $a_0 = 3,1472 \text{ \AA}$  при  $26 \text{ }^\circ\text{C}$ , PDF № 040809 [16])

$hkl$	$d_{\text{эксп.}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{теор.}}, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$\Delta a, \%$	$D_{\text{окр.}}, \text{ нм}$ (числ./объемн.)	$\Delta d/d, \%$	$u \cdot 10^2, \text{ нм}$
Частицы микронного диапазона							
211	1,2844	1,2846	3,1467	0,016	39/84	0,05	0,7
220	1,1125	1,1125					
310	0,9951	0,9951					
222	0,9084	0,9084					
Частицы наноразмерного диапазона							
211	1,2844	1,2848	3,1471	0,003	22/60	0,06	1,1
220	1,1129	1,1127					
310	0,9950	0,9952					
222	0,9086	0,9085					

В отличие от ЭП Al и Cu, характер изменения параметров структуры порошков Mo при уменьшении диаметра частиц не является однозначным (табл. 4). Для частиц микронной фракции максимумы на дифрактограммах в значительной степени смещены в направлении больших  $2\theta$ , что приводит к уменьшению экспериментального значения  $a$  относительно стандарта (для Mo  $\Delta a_{\Delta 2\theta} = 0,025 \%$ ).

В отличие от микронных частиц для нанодисперсных образцов Mo такого смещения не наблюдается (табл. 4). С уменьшением диаметра частиц происходит уменьшение размеров ОКР, при этом среднечисловые  $D_{\text{окр.}}$  принимают значения, близкие к диаметру наиболее мелких частиц Mo, зафиксированных в ЭП при помощи ПЭМ. Анализ особенностей смещения дифракционных максимумов для образцов микронных частиц Mo, и в меньшей степени для Cu, позволяет полагать, что для крупных частиц ЭП характерно формирование ориентированных напряжений, обусловленных неоднородностью структуры металлического ядра [15].

Из полученных результатов следует, что различия параметров структуры частиц ЭП микронного и наноразмерного диапазонов в основном определяются температурными условиями их формирования при ЭВП. Для наночастиц ЭП Al и Cu характерна меньшая степень дефектности структуры с преобладанием дефектов типа двойников, что согласуется с данными ПЭМВР о преимущественно полиэдрической морфологии таких частиц, которая может быть связана со снижением скорости кристаллизации малых объемов расплава в условиях ЭВП. О сравнительно большей степени равновесности процесса кристаллизации наночастиц также могут свидетельствовать значения среднечисловых  $D_{\text{окр.}}$ , близкие к среднеобъемным (табл. 2, 3). Высокая скорость охлаждения расширяющихся продуктов ЭВП приводит к возрастанию дефектности структуры микронных частиц вследствие существенного влияния изменения их объема при фазовых переходах.

Для частиц ЭП Mo различного размерного диапазона указанная закономерность менее характерна в связи с высокой температурой кристаллизации металла ( $t_{\text{пл}} = 2623 \text{ }^\circ\text{C}$ ), при которой влияние переохлаждения капель малого объема не приводит к существенному изменению соотношения скоростей роста зародышей и отвердевания частиц. По-видимому, формирование ориентированных напряжений структуры микронных частиц Mo обусловлено образованием макродефектов (трещин, каверн) вследствие несоответствия объемов жидкой и кристаллической фаз при большой скорости охлаждения в процессе формирования частиц в условиях ЭВП.

Необходимо отметить, что существенная неоднородность распределения дефектов структуры, установленная для частиц микронной фракции, может являться одной из причин повышения реакционной способности ЭП металлов даже в случае относительно малой доли частиц наноразмерного диапазона в порошках в сравнении с нанопорошками, полученными при помощи других методов.

#### Выводы

1. Показано, что рентгеноаморфный оксидный слой на поверхности частиц электровзрывных порошков Al включает области упорядочения со структурой  $\text{Al}(\text{OH})_3$ -байерита. Оксидная обо-

лочка частиц Cu, Fe, Ni, Mo, W имеет кристаллическую структуру и, за исключением Ni, состоит из нескольких оксидных фаз. Защитная функция аморфного оксидного слоя частиц Al выражена в большей степени вследствие образования сплошного контакта с металлическим ядром. Кристаллические оксидные слои с большим отношением молярных объемов оксид/металл ( $V_M(\text{Cu}_2\text{O})/V_M(\text{Cu})=3,27$ ;  $V_M(\text{W}_3\text{O})/V_M(\text{W})=4$ ) не образуют сплошного контакта с поверхностью частиц нанометрового диапазона и не предотвращают их полного окисления при хранении порошков в условно герметичной упаковке.

2. С использованием метода рентгеноструктурного анализа установлено, что для частиц электровзрывных порошков металлов с  $d \geq 20$  нм параметр элементарной ячейки не является размерно-зависимой величиной и в пределах погрешности измерений принимает значения, характерные для металлов в массивном состоянии. Частицы нанодисперсной фракции ( $d < 100$  нм) металлов с относительно низкой температурой плавления (Al, Cu) характеризуются меньшей степенью дефектности структуры по сравнению с частицами субмикронного и микронного диапазона. Дефектность частиц порошков тугоплавких металлов обусловлена образованием искажений ориентированного типа вследствие большей степени неравновесности условий кристаллизации.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
2. Montano P.A., Shenoy G.K., Alp E.E., et al. Structure of copper microclusters isolated in solid argon // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56. – № 19. – P. 2076–2079.
3. Johannessen B., Kluth P., Cookson D.J., et al. Size-dependent structural disorder in nanocrystalline Cu probed by synchrotron-based X-ray techniques // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B.* – 2006. – V. 246. – № 1. – P. 45–49.
4. Nepijko S., Klimenkov M., Adelt M., et al. Structural investigation of palladium clusters on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(111)/\text{NiAl}(110)$  with transmission electron microscopy // *Langmuir.* – 1999. – V. 15. – № 16. – P. 5309–5313.
5. Klimenkov M., Nepijko S., Kuhlbeck H., et al. The structure of Pt-aggregates on a supported thin aluminum oxide film in comparison with unsupported alumina: a transmission electron microscopy study // *Surf. Sci.* – 1997. – V. 391. – № 1–3. – P. 27–36.
6. Goyhenex C., Henry C.R. In-situ measurements of the lattice parameter of supported palladium clusters // *Philosophical Magazine A.* – 1994. – V. 69. – № 6. – P. 1073–1084.
7. Sun Y., Frenkel A.I., Isseroff R., et al. Characterization of palladium nanoparticles by using X-ray reflectivity, EXAFS, and electron microscopy // *Langmuir.* – 2006. – V. 22. – № 2. – P. 807–816.
8. Champion Y., Bernard F., Millot N., Perriat P. Surface adsorption effects on the lattice expansion of copper nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – V. 86. – № 23. – P. 231914.
9. Wei Z., Xia T., Ma J., et al. Investigation of the lattice expansion for Ni nanoparticles // *Materials Characterization.* – 2007. – V. 58. – № 10. – P.1019–1024.
10. Liu X.D., Zhang H.Y., Lu K., Hu Z.Q. The lattice expansion in nanometer-sized Ni polycrystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1994. – V. 6. – № 34. – P. L497–L502.
11. Datta M.K., Pabi S.K., Murty B.S. Thermal stability of nanocrystalline *fcc* and *hcp* Ni (Si) synthesized by mechanical alloying of  $\text{Ni}_{90}\text{Si}_{10}$  // *Philosophical Magazine Letters.* – 2001. – V. 81. – № 2. – P. 77–84.
12. Qi W.H., Wang M.P. Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles // *J. Nanopart. Res.* – 2005. – V. 7. – № 1. – P. 51–57.
13. Liang L.H., Li J.C., Jiang Q. Size-dependent melting depression and lattice contraction of Bi nanocrystals // *Physica B: Cond. Mat.* – 2003. – V. 334. – № 1–2. – P. 49–53.
14. Гладких Н.Т., Крышталь А.П., Богатыренко С.И. Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // *Журнал технической физики.* – 2010. – Т. 80. – № 11. – С. 111–114.
15. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – 480 с.
16. PDF-2 Database, Version 1.3, 1997, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania, USA.
17. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Жидкова Т.Г. и др. Физико-химические свойства окислов. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

Поступила 27.02.2012 г.