

06

Детонационный синтез наночастиц металлов и изучение их морфологии

© Н.А. Хлебановский,^{1,2} Б.Л. Мороз,¹ А.О. Кашкаров,² К.А. Тен,² Я.Л. Лукьянов,²
Е.Ю. Герасимов,³ М.Р. Шарафутдинов⁴

¹Новосибирский государственный университет,
630090 Новосибирск, Россия

²Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

⁴Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
630128 Новосибирск, Россия
e-mail: n.khlebanovskii@g.nsu.ru

Поступило в Редакцию 6 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 6 ноября 2024 г.

Принято к публикации 6 ноября 2024 г.

Методами структурного анализа изучено влияние характеристик взрывчатых композитов на основе тэна и гексогена, содержащих оксалат Fe(II), оксалат и ацетат Cu(II), на морфологию металлсодержащих наночастиц, образующихся в результате детонации. Показано, что состав продуктов разложения оксалата Fe(II) в условиях взрыва аналогичен составу продуктов его термического разложения. Напротив, среди продуктов разложения оксалата и ацетата Cu(II) отсутствуют металлическая медь и оксид Cu(II), которые образуются при их термическом разложении. Для зарядов, содержащих добавку оксалата Fe(II), найдено, что плотность заряда сильнее влияет на средний размер железосодержащих наночастиц и их распределение по размерам, чем массовая доля добавки.

Ключевые слова: продукты детонации, детонационный синтез, морфология наночастиц, наночастицы металлов.

DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59737.367-24

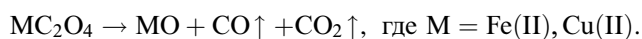
Введение

Способ детонационного синтеза металлических наночастиц заключается в разложении веществ, содержащих металлы, с использованием энергии взрыва. Качественная модель этого процесса рассматривалась в работе [1]. Предположительно за фронтом детонации взрывчатых композитов происходит термическое разложение молекул металлсодержащих прекурсоров, формирование металлических частиц далее осуществляется в волне разгрузки по диффузионному механизму. По сравнению с другими методами синтеза наночастиц металлов, такими как лазерное испарение с последующей конденсацией [2], электровзрывное испарение металлической проволоки [3] или локальное облучение кристаллов электронами [4], детонационный синтез проходит в существенно иных условиях. Для фронта детонации взрывчатых веществ (ВВ) характерны давления в несколько десятков ГПа, температура в несколько тысяч градусов, высокая плотность продуктов детонации и малое время синтеза, которое оценивается в единицы микросекунд. Ожидается, что такие экстремальные условия синтеза могут проявляться в морфологии получаемых наночастиц.

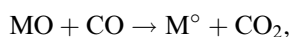
Ранее было показано, что размеры получаемых наночастиц лежат в довольно широком диапазоне, к примеру, в работе [5] были синтезированы наночастицы серебра с размерами от 3 до 20 nm при детонации смеси стеарата серебра и пентаэритриттетранитрата (тэна). В работе [6] при детонации смесей ТАГБ и БТФ с каприлатом серебра, нитратом тетрааминзолота(III), стеаратом никеля(II) или стеаратом палладия(II), взятыми в разных пропорциях с ВВ, получили наночастицы серебра с диаметрами от 2 до 60 nm, никеля с размерами от 3 до 5 nm, палладия с размерами от 1 до 3 nm и золота с размерами от 2 до 25 nm. В работе [7] путем детонации заряда тэна, содержавшего 15 wt.% стеарата серебра, синтезировали частицы серебра с размерами от 3 до 20 nm, покрытые тонким слоем аморфного углерода. Аналогичные результаты были позднее получены и другими авторами: в частности, в результате детонации смеси пикриновой кислоты с ферроценом синтезировали наночастицы железа размером 5–20 nm [8], а при детонации смесей водорода и воздуха с ферроценом, содержавших разное количество металлоорганического прекурсора получили наночастицы Fe со средними диаметрами 30–40 nm [9]. В работе [10] в ходе взрывов смесей тэна и гексогена с нитратами Fe(III) и Ni(II) были получены ферроникелевые наночастицы

с диаметрами от 10 до 50 nm. На основе результатов уже проведенных исследований можно заключить, что размеры металлических наночастиц, синтезированных в условиях детонации, зависят от используемого ВВ, от химической природы металла и лигандов, входящих в состав металлсодержащего соединения-прекурсора, а также от способа изготовления взрывчатого композита и массовой доли металла в нем.

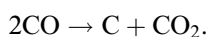
В настоящей работе детонационный синтез проводился с использованием следующих металлсодержащих прекурсоров: оксалата Fe(II) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, оксалата Cu(II) $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ и ацетата Cu(II) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Согласно литературным данным [11,12], оксалаты Fe(II) и Cu(II) при нагревании до 300–400°С теряют кристаллизационную воду и разлагаются с образованием оксида металла:



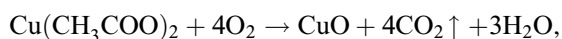
В условиях термического разложения MC_2O_4 могут протекать вторичные реакции с участием CO, такие как восстановление MO до металла



и диспропорционирование CO (реакция Будуара)



Наночастицы металлического железа являются катализаторами реакции Будуара, поэтому среди продуктов термолиза MC_2O_4 часто встречаются нестехиометрические карбиды железа. Кроме того, в присутствии кислорода FeO может окисляться до Fe_3O_4 и/или Fe_2O_3 . При увеличении температуры и давления вероятность вторичных превращений MO значительно возрастает. Ацетат Cu(II) при нагревании в кислородсодержащей атмосфере разлагается с образованием CuO:



в инертной атмосфере или при малом количестве кислорода образуются также Cu_2O и Cu^0 [13,14].

В качестве ВВ использовали тэн и гексоген, которые в ходе детонации дают малое количество конденсированного углерода. Соответственно твердые продукты детонации содержали только металлические и/или металлоксидные частицы и небольшое количество конденсированного углерода, что упрощало анализ этих продуктов дифракционными методами. В экспериментах варьировали массовую долю металлсодержащего прекурсора во взрывчатом композите и плотность заряда. Таким образом, изучали влияние на размеры наночастиц только этих факторов, оставляя прочее неизменным.

1. Изготовление взрывчатого композита и проведение детонационного синтеза

Для изготовления взрывчатого композита использовались металлсодержащие прекурсоры $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 1. Состав и плотность зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$

| № и тип заряда | 1 (прессованный) | 2 (прессованный) | 3 (насыпной) |
|--|---------------------|---------------------|-----------------|
| Массовая доля FeC_2O_4 , % | 3 | 6 | 3 |
| Плотность, g/cm^3 | 1.58 | 1.55 | ≈ 1.1 |

с размерами гранул 10–20 μm и $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ с размерами гранул порядка 50–200 nm и взрывчатое вещество тэн. При помощи сканирующего электронного микроскопа MERLIN Compact VP были получены и изучены микрофотографии исходных порошков оксалатов Fe(II) и Cu(II). Гранулы оксалата Fe(II) достаточно хорошо окристаллизованы, имеют выраженные грани и близкую к кубической форму, а гранулы оксалата Cu(II) состоят из более мелких частиц и имеют шарообразную форму. Также в отличие от гранул оксалата Fe(II) гранулы оксалата Cu(II) более склонны к агломерации.

Для равномерного внедрения порошков оксалатов Fe(II) и Cu(II) во взрывчатое вещество использовался метод высаливания. Вначале готовили водную суспензию порошка оксалата Fe(II) или Cu(II). Ее однородность достигалась путем предварительной обработки в ультразвуковой ванне и последующим интенсивным перемешиванием с использованием магнитной мешалки. Далее в непрерывно перемешиваемую взвесь вливался раствор тэна в ацетоне. В результате резкого уменьшения растворимости тэна в разбавленном водой ацетоне он выпадал в осадок с образованием гранул примерно того же размера, как у гранул оксалата Fe(II) (от единиц до десятков микрон). Предполагается, что неоднородности в виде гранул оксалатов могут выступать в роли центров кристаллизации тэна, а непрерывное интенсивное перемешивание способствует равномерному смешению тэна с металлсодержащим соединением. Получившийся осадок после фильтрования и высушивания использовался в качестве взрывчатого композита. Смеси тэна с оксалатом Fe(II) или Cu(II) в различном весовом соотношении получали, варьируя содержание оксалата в водной суспензии.

По данным сканирующей электронной микроскопии гранулы оксалата Fe(II) или небольшие их агломераты достаточно однородно распределены в порошке взрывчатого композита. На фоне характерных для переосажденного тэна гранул игольчато-пластинчатой формы отдельные гранулы FeC_2O_4 хорошо различимы. Из полученных взрывчатых композитов с различной массовой долей FeC_2O_4 были изготовлены прессованные цилиндрические заряды диаметром 20 mm, а также насыпной заряд (состав и плотность этих зарядов приведены в табл. 1).

Кристаллы оксалата Cu(II) более мелкие, чем гранулы тэна, тоже достаточно однородно распределены по их поверхности. Композит на основе гексогена с

Таблица 2. Перечень насыпных зарядов, изготовленных с добавкой соли меди (3 wt.%)

| № заряда | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| ВВ | тэн | гексоген | тэн | гексоген |
| Медьсодержащий компонент | CuC_2O_4 | CuC_2O_4 | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ | $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |

добавкой оксалата $\text{Cu}(\text{II})$ готовили так же, как композит $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$, высаливая гексоген из ацетонового раствора водой в присутствии кристаллов CuC_2O_4 . Смеси тэна или гексогена с ацетатом меди получали путем механического перемешивания порошков ВВ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, так как ацетат меди в отличие от ее оксалата довольно хорошо растворим в воде. Из смесей тэна и гексогена с солями меди были изготовлены заряды насыпного типа плотностью $\sim 1.1 \text{ g/cm}^3$, состав которых приведен в табл. 2.

Схема проведения экспериментов по детонационному синтезу аналогична использованной в работе [15]. Экспериментальная сборка помещалась во взрывную камеру объемом $\approx 1 \text{ m}^3$, выполненную из нержавеющей стали для уменьшения количества металлических примесей, которые могут оказаться в твердом продукте детонации в результате разрушения стенок камеры. Взрывчатый композит и инициирующая часть, состоящая из детонатора и инициирующего заряда (тэна без металлсодержащей добавки), заключались в ледяную оболочку из дистиллированной воды. Использование ледяной оболочки необходимо для торможения продуктов взрыва перед их ударом о стенки взрывной камеры, исключения избыточного разогрева и максимального сохранения продуктов в исходном виде [16]. При общей массе каждого заряда порядка 15–20 g вес ледяной оболочки составлял примерно 1 kg. После детонации взрывная камера открывалась, конденсированные продукты взрыва (находившиеся в виде взвеси в воде), собирали, отделяли от воды фильтрованием под вакуумом и высушивали на воздухе при небольшом нагреве.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Просвечивающая электронная микроскопия железосодержащих продуктов взрыва

Изображения конденсированных продуктов взрыва, полученные на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2010 с разрешением по линиям, равным 1.4 \AA , приведены на рис. 1.

На микрофотографиях сохраненных продуктов взрыва всех железосодержащих зарядов (рис. 1) можно видеть контрастные изображения шарообразных металлических или металлоксидных частиц с размерами от 5 до 200 nm вместе с размытыми изображениями глобул детонационного углерода, который составляет меньшую часть всех

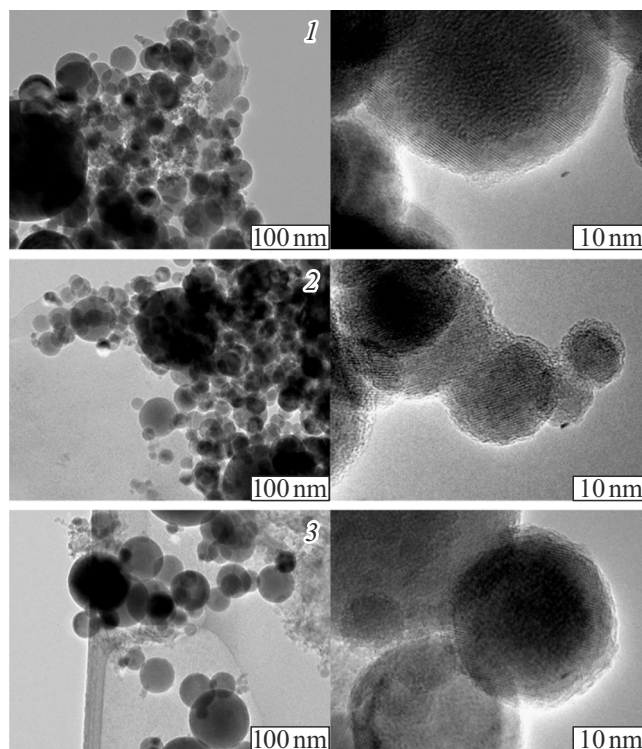


Рис. 1. Микрофотографии продуктов, полученных в результате взрыва: 1 — прессованного заряда 6% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$; 2 — прессованного заряда 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$; 3 — насыпного заряда 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$.

исследованных образцов. Согласно визуальной оценке, наибольшее количество детонационного углерода содержится в образце, полученном из насыпного заряда.

Также на микрофотографиях сохраненных продуктов взрыва с большим увеличением можно различить, что шарообразные наночастицы более темные в центре и более светлые ближе к краю, а также имеют кристаллическую решетку на поверхности. Это может указывать на то, что частицы имеют металлические или металлоксидные ядра и покрыты кристаллическим углеродом, что соответствует механизму образования наночастиц, указанному в работе [1].

Структурный анализ с использованием методики малоуглового рентгеновского рассеяния, выполненный по указанной в работе [17] методике, показал, что продукты взрыва всех образцов состоят преимущественно из крупных железосодержащих частиц шарообразной формы с малозначительным включением агломератов

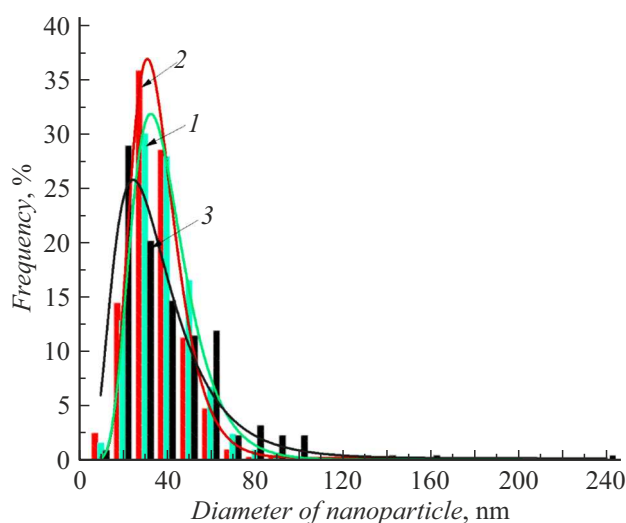


Рис. 2. Распределения железосодержащих частиц по размерам в образцах, полученных детонационным синтезом из зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$, и аппроксимирующие их кривые логнормального распределения: 1 — прессованный заряд 6% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$; 2 — прессованный заряд 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$; 3 — насыпной заряд 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$.

более мелких частиц и глобул углерода. Это хорошо согласуется с данными, полученными при помощи микроскопии, и позволяет сделать вывод о том, что данные картины характерны для всего объема продуктов взрыва. Регистрация сигнала малоуглового рентгеновского рассеяния была выполнена на ускорительном комплексе ВЭПП-3, расположенном в Институте ядерной физики СО РАН.

Для количественного анализа были выбраны снимки с большим числом 2 металлсодержащих частиц и наиболее характерным для каждой серии снимков распределением этих частиц по размерам. Линейные размеры металлсодержащих частиц были определены путем измерения диаметров их изображений. На рис. 2 приведены гистограммы распределения частиц по размерам и их аппроксимация кривыми логнормального распределения. Средние диаметры (d_l) железосодержащих частиц в исследованных образцах, рассчитанные по формуле: $d_l = \Sigma(d_i)/N$ (где d_i — диаметр изображения частицы на микрофотографии, N — общее число измеренных частиц), и значения величин, которые характеризуют согласие между экспериментальными распределениями частиц по размерам и описывающей их моделью (распределение логнормального вида), представлены в табл. 3. Коэффициенты детерминации R^2 сделанной аппроксимации для продуктов детонации всех зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ близки к единице, однако критерий хи-квадрат в случае продукта детонации непрессованного заряда, значительно сильнее отличается от нуля, чем в остальных двух случаях. Это указывает на обоснованность использования логнормальной аппроксимации распределения металлсодержащих частиц по размерам

в твердых продуктах детонации прессованных зарядов и показывает, что распределение этих частиц по размерам в твердом продукте детонации непрессованного заряда имеет несколько иной вид. Тем не менее на рис. 2 во всех случаях использован один и тот же тип аппроксимации, поскольку это удобно для сравнения результатов. Видно, что пики кривых логнормального распределения частиц по размерам в продуктах детонации прессованных зарядов с разным содержанием FeC_2O_4 почти совпадают друг с другом, тогда как пик распределения частиц по размерам в продукте детонации заряда насыпной плотности находится ниже и левее них. В то же время это распределение имеет длинный „хвост“, вытянутый в сторону больших диаметров, поэтому значение d_l в данном случае больше, чем в двух других ($d_l = 37$ nm против 31 и 33 nm).

С помощью калькулятора детонационных волн по вычислению равновесных параметров детонации Чепмена–Жуге энергетических материалов [18] для используемых зарядов были рассчитаны давление и температура Чепмена–Жуге. Плотность зарядов при расчете задавалась равной плотности исследуемых образцов за вычетом вклада металлсодержащего прекурсора, поскольку полагали, что он является инертной добавкой, не влияющей на процесс детонации. Расчетные значения давления и температуры детонации зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ разной плотности также приведены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что при уменьшении плотности заряда температура детонации увеличивается достаточно слабо, а давление существенно уменьшается (в 2.2–2.5 раза). При этом из зарядов с разным содержанием FeC_2O_4 (3 и 6%), имеющих примерно одинаковую плотность (1.58 и 1.55 g/cm^3 соответственно), получились железосодержащие наночастицы с распределением по размерам одного вида (рис. 2) и приблизительно одинаковым средним размером ($d_l = 31$ и 33 nm, табл. 3), в то время как при детонации непрессованного заряда 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ плотностью 1.1 g/cm^3 получали продукт с более широким распределением железосодержащих частиц по размерам, включающим значительное количество крупных кристаллитов диаметром 80–100 nm, и соответственно с большим средним размером этих частиц ($d_l = 37$ nm). Исходя из этих данных, можно предположить, что при принятом нами способе изготовления взрывчатого композита массовое содержание FeC_2O_4 в композите слабо влияет на средний размер металлсодержащих наночастиц, получаемых при взрыве, и на характер их распределения по размерам, но гораздо большее влияние оказывает плотность исходного заряда. Это, в свою очередь, дает основание думать, что ключевым параметром, влияющим на дисперсность металлсодержащих частиц, синтезируемых в условиях детонации, является давление Чепмена–Жуге, которое, как показано выше, значительно уменьшается с уменьшением плотности заряда. По-видимому, с уменьшением давления уменьшается скорость разлета продуктов взрыва, в результате чего металлсодержащие

Таблица 3. Расчетные значения параметров детонации Чепмена–Жуге для зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ разной плотности, среднечисленные диаметры (d_l) железосодержащих наночастиц

| Состав заряда | 3 wt.% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ (прессованный) | 6 wt.% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ (прессованный) | 3 wt.% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ (насыпной) |
|---|--|--|--|
| Плотность ВВ для расчета параметров Чепмена–Жуге, g/cm^3 | 1.53 | 1.45 | 1.05 |
| Давление Чепмена–Жуге, ГПа | 20.8 | 18.3 | 8.2 |
| Температура Чепмена–Жуге, К | 4281 | 4330 | 4407 |
| Средние диаметры d_l , nm | 31 | 33 | 37 |

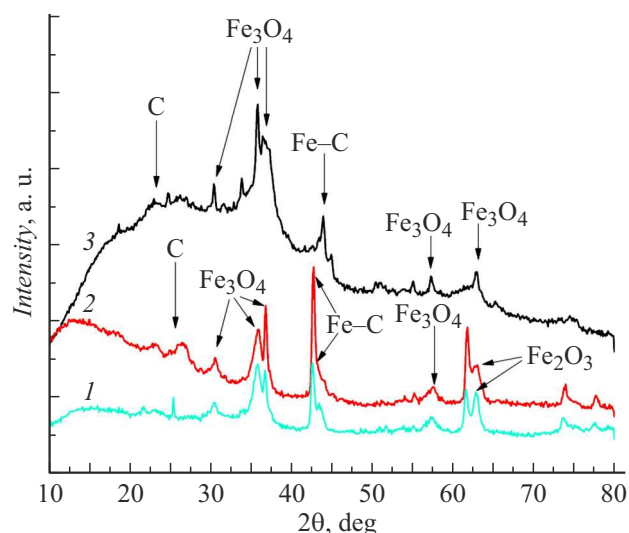
частицы более длительное время находятся близко друг к другу, сталкиваясь при этом и соединяясь. Эта гипотеза объясняет, почему при детонации заряда $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ насыпного типа образуются железосодержащие частицы более крупные (в среднем), чем те, которые прессованных зарядов того же состава. В то же время отсутствие влияния концентрации прекурсоров при изменении ее в 2 раза в прессованных образцах свидетельствует о том, что продукты разложения материала исходно разделенных в пространстве гранул оксалата Fe(II) или их малых агломератов не взаимодействуют друг с другом в процессе образования наночастиц. Вследствие чего можно предположить, что процесс образования наночастиц при детонационном синтезе происходит лишь на масштабе отдельных гранул оксалата Fe(II) или их малых агломератов.

2.2. Рентгенофазовый анализ железосодержащих продуктов взрыва

Съемка дифрактограмм была произведена на приборе ARL X'TRA с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Идентификацию фаз проводили по положениям дифракционных пиков с помощью порошковой базы данных ICSD.

На рис. 3 представлены дифрактограммы конденсированных продуктов детонации зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$. На дифрактограммах присутствуют максимумы при $2\theta = 30.1, 35.5, 37.1, 57.1$ и 62.7° , соответствующие рефлексам $hkl = 220, 311, 222, 511$ и 440 фазы магнетита Fe_3O_4 (PDF № 19-629), а также интенсивный максимум при $2\theta = 42.5^\circ$, соответствующий рефлексу $hkl = 101$ фазы карбида железа — твердого раствора углерода в железе состава, близкого к $\text{Fe}_{1.88}\text{C}_{0.12}$ (PDF № 44-1293). Угловое положение рефлекса (101) карбида железа несколько изменяется от образца к образцу (в диапазоне от 42.5 до 45°), что говорит о небольшой разнице в содержании углерода в карбидной фазе образцов.

Расщепление дифракционных пиков, наблюдаемое для продуктов детонации прессованных зарядов 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ и 6% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ в области дальних углов ($2\theta = 60\text{--}65^\circ$), и изменение соотношения интенсивности пиков в районе 35° указывает на присутствие фазы магнетита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PDF № 39-1346)

**Рис. 3.** Дифрактограммы продуктов детонации: 1 — прессованного заряда 6% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$; 2 — прессованного заряда 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$; 3 — насыпного заряда 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$.

в этих образцах, который представлен дифракционными пиками $hkl = 113$ и 044 . Довольно интенсивный широкий пик в области $2\theta = 23\text{--}27^\circ$ на дифрактограмме продукта детонации насыпного заряда 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ относится к углероду с графитоподобной структурой. Интенсивность этого пика на дифрактограмме продукта детонации прессованного заряда того же состава намного ниже. На дифрактограмме образца, полученного при детонации прессованного заряда 3% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$, данный рефлекс практически отсутствует. Отсюда можно сделать вывод, что при взрыве насыпного заряда на основе тэна образуется значительно большее количество кристаллического углерода, чем при взрыве соответствующих прессованных зарядов. Содержание в образцах аморфного углерода не детектируется РФА и не оценивалось.

Результаты определения среднего размера области когерентного рассеяния (ОКР) для каждой фазы железосодержащих частиц в продуктах детонации зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$, определенные по формуле Шеррера с точностью порядка 5–10 nm, приведены в табл. 4.

Таблица 4. Размеры ОКР для различных железосодержащих фаз в продуктах детонации зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$

| Образец | 3 wt.% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ (прессованный) | 6 wt.% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ (прессованный) | 3 wt.% $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ (насыпной) |
|--|--|--|--|
| Размеры ОКР Fe–C, nm | 22 | 18 | 20 |
| Размеры ОКР Fe_3O_4 , nm | 24 | 22 | 22 |
| Размеры ОКР Fe_2O_3 , nm | 7 | 11 | – |

Таким образом, продукты детонации всех зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ помимо детонационного углерода содержат частицы металлического железа, в которых растворено малое (~ 6 at.%) количество углерода, и частицы магнетита Fe_3O_4 . Продукты детонации прессованных зарядов содержат также частицы маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Контрастные пятна на микрофотографиях продуктов детонации зарядов $\text{FeC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ есть изображения частиц Fe–C, Fe_3O_4 и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, на поверхностях которых находятся слои кристаллического углерода с различной толщиной.

Оксид железа(II,III) Fe_3O_4 мог образоваться (вместе с металлическим железом) в результате диспропорционирования первичного продукта разложения FeC_2O_4 — оксида железа



и/или вследствие его окисления кислородом, присутствующим в системе. Кроме того, некоторое количество кристаллитов Fe_3O_4 могли появиться среди твердых продуктов детонации в результате повреждения стенок взрывной камеры под воздействием ударной волны. Оксид Fe(II) может быть продуктом дальнейшего восстановления Fe_3O_4 .

2.3. Рентгенофазовый анализ медьсодержащих продуктов взрыва

На рис. 4 приведены дифракционные картины для продуктов взрыва с медьсодержащими наночастицами, которые имеют достаточно сложный для анализа вид. Пунктирными линиями различных цветов показаны предполагаемые фазы. Черной линией и обозначением Cu-ox при $2\theta = 23.2$ и 30.3 показаны дифракционные максимумы, соответствующие рефлексам $hkl = 110$ и 411 оксалата Cu(II) с общей формулой $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (PDF № 48-1054), красной линией при $2\theta = 25.1, 31.7$ и 35.7° — пики $hkl = 111, 021$ и 113 азурита, с обозначением Cu-az и общей формулой $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ (PDF № 11-682), бирюзовая линия при $2\theta = 26.5$ и 43.8° относится к 3R форме графита, которая представлена пиками $hkl = 211$ и 100 соответственно (PDF № 26-1079). Кроме того, на дифрактограммах приведены непроиндексированные рефлексы, в частности интенсивный рефлекс в области 27.25° (помечен синей линией) и другие менее интенсивные рефлексы. Определение более точного фазового

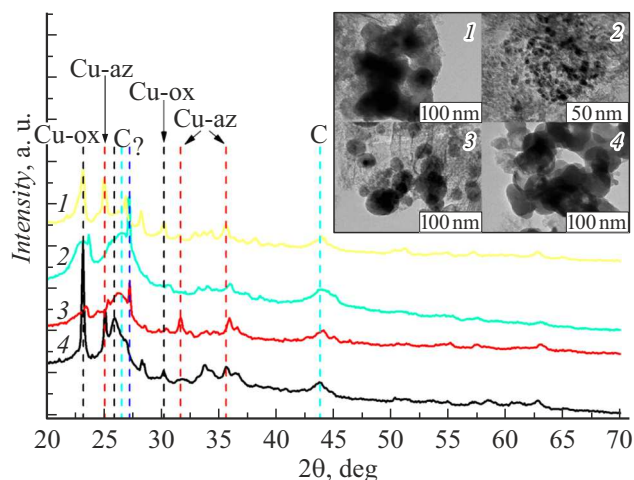


Рис. 4. Дифракционные картины продуктов детонации: 1 — заряда $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{гексоген}$; 2 — заряда $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{гексоген}$; 3 — заряда $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{тэн}$; 4 — заряда $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$.

состава для полученных образцов при необходимости может быть получено в дальнейших исследованиях.

Результаты определения среднего размера ОКР для каждой фазы медьсодержащих частиц в продуктах детонации зарядов оксалатов и ацетатов Cu(II) с гексогеном и тэном, определенные по формуле Шеррера с точностью порядка $5\text{--}10$ nm, приведены в табл. 5.

На дифрактограммах, полученных для образцов $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{тэн}$ и $\text{CuC}_2\text{O}_4/\text{гексоген}$, видны острые высокие пики, соответствующие Cu-ox в области углов $23, 26$ и 30° , что говорит о том, что оксалаты разложились не полностью. При этом для образца на основе гексогена наблюдается уширение основания основного пика Cu-ox, что может говорить о наличии как крупных, так и относительно мелких частиц оксалата Cu(II). Для образцов $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{тэн}$ и $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{гексоген}$ на дифрактограммах также присутствуют широкие пики Cu-ox, что может говорить о возможном синтезе мелких наночастиц оксалатов в размерах $\sim 5\text{--}15$ nm, причем для образца на основе гексогена этот пик существенно интенсивнее. Таким образом, в продуктах детонации зарядов на основе гексогена наблюдается заметно большее количество нанодисперсного оксалата Cu(II),

Таблица 5. Размеры ОКР для различных медьсодержащих фаз в продуктах детонации зарядов тэна и гексогена с оксалатом и ацетатом Cu(II)

| Образец | CuC ₂ O ₄ /тэн | CuC ₂ O ₄ /гексоген | Cu(CH ₃ COO) ₂ /тэн | Cu(CH ₃ COO) ₂ /гексоген |
|-----------------------|--------------------------------------|---|---|--|
| Размеры ОКР Cu-ox, nm | 41 | 25 | 15 | 5 |
| Размеры ОКР Cu-az, nm | 31 | 25 | – | – |

в том числе и в исходно несодержащем его заряде Cu(CH₃COO)₂/гексоген.

На полученных для образцов CuC₂O₄/тэн и CuC₂O₄/гексоген дифрактограммах присутствуют пики в областях углов 25, 31 и 35°, соответствующие фазе Cu-az или азурита. Основные пики данной фазы на дифрактограммах образцов Cu(CH₃COO)₂/тэн и Cu(CH₃COO)₂/гексоген не видны, соответственно азурит в ходе детонации ВВ с ацетатами меди не образуется. Однако некоторые неосновные пики появляются, например, у образца Cu(CH₃COO)₂/гексоген в области 31°, который может быть следствием наложений мелких пиков от различных примесей или иных фаз. В отличие от железосодержащих образцов по данным РФА отсутствуют металлическая и металлоксидная фазы, которые являются продуктами термического разложения и оксалата Cu(II), и ацетата Cu(II). При этом наблюдаемая по дифрактограммам фаза Cu-az в ряде образцов также должна разлагаться при нагреве с образованием CuO. Несмотря на то что в данной серии опытов не были синтезированы медные и медьоксидные наночастицы, полученные результаты представляют определенный интерес для уточнения механизма химических реакций с участием медьсодержащих соединений в условиях взрыва.

Также на рис. 4 приведены микрофотографии сохранных продуктов взрыва насыпных зарядов с медьсодержащими образцами. Как и в образцах с железосодержащими прекурсорами, детонационный углерод составляет малую долю конденсированного продукта.

Сохранные продукты взрыва всех медьсодержащих зарядов содержат частицы неправильной формы и их агрегаты с размерами от единиц до 500 nm. Предположительно, медьсодержащие прекурсоры разложились в ходе детонации не полностью, а также образовали более сложные вещества в ходе реакций, из-за чего медьсодержащие частицы и имеют неправильную форму. В следствии этого, по данным ПЭМ не удается построить гистограммы по размерам, как в случае с железосодержащими частицами.

Также для продуктов взрыва образца CuC₂O₄/тэн был проведен структурный анализ с использованием методики малоуглового рентгеновского рассеяния. Он показал, что продукты взрыва состоят преимущественно из медьсодержащих частиц со сложной морфологией, что и видно на микрофотографиях с медью. Прослеживается отчетливое различие с результатами малоуглового рент-

геновского рассеяния для железосодержащих продуктов взрыва.

3. Основные результаты и выводы

Методом разложения гранул (10–20 μm) FeC₂O₄ в условиях взрыва тэна получены шарообразные наночастицы металлического железа (с примесью углерода) и различных оксидов железа. Содержание FeC₂O₄ в прессованных зарядах практически не влияет на вид распределения наночастиц по размерам. Полученные данные позволяют предположить, что формирование железосодержащих наночастиц происходит в пределах каждой отдельной гранулы прекурсора, т.е. процесс синтеза наночастиц при детонации происходит на масштабе порядка десятков микрометров из-за большой скорости разлета продуктов взрыва и снижения их температуры. При снижении плотности заряда существенно изменяется средний размер и общий вид распределения частиц по размерам.

В условиях взрыва тэна или гексогена ацетат Cu(II) разлагался полностью, а оксалат только частично. Неожиданным результатом было отсутствие среди продуктов разложения металлической меди и CuO, которые образуются при термолитзе Cu(CH₃COO)₂ и CuC₂O₄.

Благодарности

Авторы выражают благодарность учащимся СУНЦ НГУ Н. Хребтовой и Е. Климовой за синтез мелкокристаллического CuC₂O₄ · 0.5H₂O.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Б.П. Толочко, А.П. Чернышев, К.А. Тен, Э.Р. Прууэл, И.Л. Жогин, П.И. Зубков, Н.З. Ляхов, Л.А. Лукьянчиков, М.А. Шеромов. Физика металлов и металловедение, **105** (2), 145 (2008).
- [2] В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.В. Лисенков, К.И. Демидова, С.В. Заяц, М.П. Зыкова. ЖТФ, **93** (10), 1481 (2023). DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56287.124-23
- [3] Г. Партизан, Б.З. Мансуров, Б.С. Медянова, А.Б. Кошанова, Б.А. Алиев. ЖТФ, **86** (11), 86 (2016). DOI: 10.21883/jtf.2016.11.43819.1763

- [4] А.И. Сидоров, У.В. Юрина, О.А. Подсвилов. ЖТФ, **89** (7), 1079 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.07.47803.2-19
- [5] А.И. Анчаров, Б.Б. Бохонов, П.И. Зубков, П.И. Иванов, А.М. Карташов, Н.З. Ляхов, Л.А. Лукьянчиков, Л.А. Мержиевский, В.Г. Свих, К.А. Тен, В.М. Титов, Б.П. Толочко, М.Р. Шарафутдинов, М.А. Шеромов. XVIII *Международная конференция. Воздействие интенсивных потоков энергии на вещество*. Сб. докл. Физика экстремальных состояний вещества (2003), с. 97–98.
- [6] A.O. Kashkarov, E.R. Prueel, K.A. Ten, E.Yu. Gerasimov, S.I. Kremenko, I.A. Rubtsov, G.R. Dashapilov, P.A. Pyrjaev, V.L. Moroz. J. Phys.: Conf. Ser., **1147**, 012037 (2019).
- [7] Л.А. Лукьянчиков, Л.А. Мержиевский, О.В. Евдоков, П.И. Зубков, Н.З. Ляхов, Э.Р. Прууэл, К.А. Тен, Б.П. Толочко, М.Р. Шарафутдинов. *Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение. Свойства применения*. IV Ставеровские чтения. Тр. Всероссийской научно-технической конф., Красноярск. 2006, с. 74.
- [8] Yi Lu, Zhenping Zhu, Zhenyu Liu. Carbon, **43** (2), 2005.
- [9] H. Yan, T. Zhao, X. Li. Combust Explos Shock Waves, **51**, 495 (2005). DOI: 10.1134/S0010508215040152
- [10] Ning Luo, Xiaojie Li, Yuling Sun, Xiaohong Wang. J. Alloys Compounds, **505** (1), 352 (2010). DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.05.181
- [11] А.В. Чуриков, И.А. Леенсон. Электрохим. энергетика, **11**, 14 (2012).
- [12] Д.А. Пивоваров, Ю.Ю. Голубчикова, А.П. Ильин. Известия Томского политех. ун-та, **321** (3), 11 (2012).
- [13] Zh. Lin, D. Han, Sh. Li. J. Thermal Analysis Calorimetry, **107**, 471 (2012).
- [14] S.B. Sibocoza, M.J. Moloto, F. Mtunzi, N. Moloto. Asian J. Chem., **34**, 239 (2022).
- [15] A.O. Kashkarov, E.R. Prueel, K.A. Ten, E.Yu. Gerasimov, S.I. Kremenko, I.A. Rubtsov, G.R. Dashapilov, P.A. Pyrjaev, V.L. Moroz. J. Phys.: Conf. Series, **1147** (1), 012037 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1147/1/012037
- [16] А.П. Ершов, А.Л. Купершгох. Физика горения и взрыва, **3**, 118 (1986).
- [17] L.A. Feigin, D.I. Svergun, G.W. Taylor. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering* (Plenum Press, NY., 1987), 335 p.
- [18] *Вычисление параметров детонации Чепмена–Жуге энергетических материалов* Электронный ресурс. Режим доступа: https://ancient.hydro.nsc.ru/chem/gase_deton_ref.php