

**РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА,
ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА И СВИНЦА**

Л. В. Кузьмина, Е. Г. Газенаур, Е. В. Сугатов, В. И. Крашенинин

CHEMICAL ABILITY OF SILVER AZIDE CRYSTALS DOPED BY IONS OF IRON AND LEAD

L. V. Kuz'mina, E. G. Gazenaur, E. V. Sugatov, V. I. Krasheninina

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (госзадание № 2014/64).

Обсуждены основные закономерности процесса медленного разложения под действием магнитного, контактного электрического полей и УФ-облучения в нитевидных кристаллах азидов серебра с дополнительно введенными примесями железа и свинца. Количественное содержание введенной примеси определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (атомно-эмиссионный спектрометр с индивидуально-связанной плазмой iCAP 6500). Количественный анализ продуктов разложения проводили волюмометрическими методами. Получены экспериментальные результаты по влиянию примеси на инициирование реакции разложения и топографию продуктов разложения кристаллов азидов серебра. Предложен способ управления реакционной способностью кристаллов азидов серебра с помощью дополнительного введения примеси железа и свинца, оказывающих эффективное влияние на характер протекания реакции твердофазного разложения. Практическая значимость работы определяется возможностью использования экспериментальных результатов для целенаправленного управления стабильностью и реакционной способностью азидов серебра, а также взрывоопасных материалов, изготовленных на их основе.

The paper discusses the basic laws of the slow process of decomposition under the action of magnetic, contact electric fields and UV-irradiation in threadlike crystals of silver azide with additionally introduced impurities of iron and lead. The quantitative content of the introduced impurity was determined by means of atomic emission spectroscopy (atomic emission spectrometer with individually-coupled plasma iCAP 6500). Quantitative analysis of the decomposition products was performed with volumetric methods. The experimental results on the influence of impurities on the initiation of the decomposition reaction and the topography of the products of silver azide crystals decomposition were obtained. The authors propose a method of controlling the chemical ability of silver azide crystals with additional introduction of impurities of iron and lead having an effective influence on the nature of the reaction of solid-phase decomposition. The practical significance of the work is determined by the possibility of using experimental results for targeted control of stability and reactivity of silver azide, as well as explosive materials made on its basis.

Ключевые слова: нитевидные кристаллы, азид серебра, реакционная способность, разложение, электрическое поле, магнитное поле.

Keywords: threadlike crystals, silver azide, chemical ability, decomposition, electric field, magnetic field.

Введение

Медленное разложение в кристаллах азидов серебра локализовано в реакционных областях (РО), которые образованы краевыми дислокациями. Также было сделано предположение о том, что в формировании РО большую роль играет облако Коттрелла, состоящее из примесей положительных ионов металлов: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , Ti^{2+} , Mg^{2+} – с концентрацией $3 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ мольных процентов [3; 9].

Показано, что, уменьшая количественно эту атмосферу, можно изменять время образования РО, следовательно – управлять реакционной способностью и стабильностью данных материалов.

Ранее было предложено два способа получения кристаллов азидов серебра с пониженным содержанием примеси, а именно – способ электроочистки [9] и способ выращивания в однородном магнитном поле [3]. Такие кристаллы получались с пониженным содержанием примеси примерно на 30 % и были стабильны к внешним энергетическим воздействиям (электрическому в режиме монополярной инжекции дырок и магнитному полям, УФ-облучению в области собственного поглощения) в течение 6 месяцев [3; 9]. Кристаллы азидов серебра, выращенные обычным спо-

собом, подвергаются медленному либо взрывному разложению в зависимости от интенсивности и вида энергетического воздействия [2; 4 – 7]. В связи с чем становится актуальным исследование влияния концентрации дополнительно введенной примеси на формирование РО. Тем самым данная работа является продолжением цикла работ по исследованию реакционной способности и стабильности азидов серебра, являющегося высокочувствительным энергетическим материалом и модельным объектом в химии твердого тела.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования экспериментальных результатов для целенаправленного управления стабильностью и реакционной способностью азидов серебра, а также взрывоопасных материалов, изготовленных на их основе.

Объекты и методика эксперимента

Объектами настоящего исследования являются нитевидные кристаллы азидов серебра (AgN_3), выращенные по известной методике Ф. И. Иванова [1] и имеющие средние размеры $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³.

Для выращивания кристаллов использовали метод испарения растворителя. В данном методе азид серебра образуется посредством обменной реакции при быстром смешивании 0,2 Н раствора азид натрия и нитрата серебра. В качестве растворителя использовали 5 % водный раствор аммиака, в котором растворяется азид серебра. Вещество, содержащее допирующий ион, брали в количестве 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 и 1 вес. %, растворенных в воде, к содержанию азид серебра в бюксе. Количество вещества, содержащего допирующий ион, помещали в бюкс и приливали в аммиачный раствор азид серебра. Высота слоя раствора должна быть не более 1/3 диаметра бюкса-кристаллизатора для увеличения скорости испарения.

Кристаллы росли в течение 10 суток.

Количественное содержание введенной примеси определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (атомно-эмиссионный спектрометр с индивидуально-связанной плазмой iCAP 6500).

Проведены визуальные наблюдения типичных кристаллов азид серебра с дополнительно введенной примесью: все кристаллы оптически прозрачны, как и кристаллы азид серебра с фоновой примесью; кристаллы азид серебра с примесью свинца тонкие и по размерам меньше контрольных образцов; кристаллы азид серебра с примесью железа пластинчатые и крупнее обычных образцов.

Для приготовления образцов отбирали кристаллы, имеющие совершенную огранку, как показано на рис. 1. Для проведения экспериментальных исследований готовили образцы в планарном варианте геометрии, которая позволяет фиксировать выделяющийся при разложении газообразный продукт и проводить наблюдения за топографией его распределения: на предварительно обезжиренную этиловым спиртом слюдяную подложку кристаллы наклеивали за оба конца клеем БФ-6.

На рис. 2а изображена схема проведения экспериментов по изучению разложения кристаллов азид серебра в контактном электрическом поле (в качестве контактов использовали галлий, межэлектродное расстояние составляло 1 мм, напряженность электрического поля была постоянной величиной и составляла 300 В/мм).

Для исследования разложения нитевидных кристаллов в магнитном поле использовали постоянные магниты, как показано на рис. 2б. Напряженность магнитного поля задавали с помощью изменения расстояния между полюсами магнита. Магнитная индукция измерялась измерителем магнитной индукции Ш1-8 либо тесламетром (чувствительность 10^{-5} Тл).

На рис. 2в изображена схема проведения экспериментов по инициированию разложения под действием УФ облучения в области собственного поглощения (365 нм и $1,924 \cdot 10^{15}$ квант/см²·с).

Количественный анализ продуктов разложения осуществляли волюмометрическими методами. Приготовленный образец в специальной ячейке из оргстекла, в которой кристалл находился под слоем вазелинового масла, помещали между полюсами постоянных магнитов, расположенных на столике микроскопа. При этом фиксировали выделившиеся в масло пузырьки газа (продукты разложения) и их диаметр, и определяли скорость разложения, как суммарный объем газа за время действия поля (метод внешнего газовыделения).

Через определенное время после воздействия образец отмывали от слоя вазелинового масла и помещали в кювету с водным раствором тиосульфата натрия.

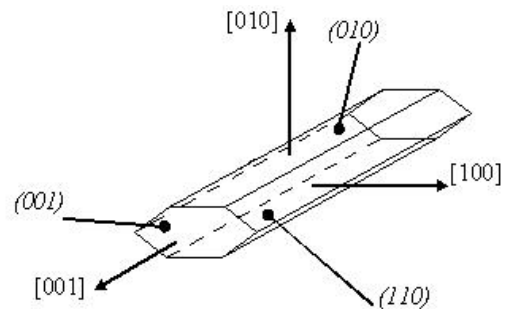


Рис. 1. Кристаллографические индексы граней и направлений нитевидных кристаллов азид серебра

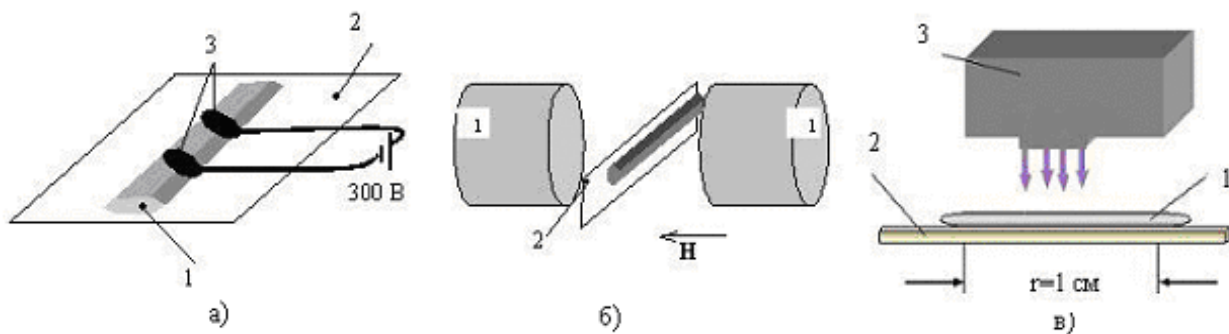


Рис. 2. Схема эксперимента для исследования разложения нитевидных кристаллов: а – в контактном электрическом поле (1 – слюдяная подложка, 2 – кристалл, 3 – место нанесения галлиевых контактов); б – в магнитном поле до 0,3 Тл (1 – полоска электромагнита либо постоянного магнита, 2 – подложка с образцом); в – при УФ облучении (1 – кристалл, 2 – слюдяная либо стеклянная подложка, 3 – ртутная лампа ДРШ-100)

Процесс растворения наблюдали с помощью микроскопа в проходящем красном свете, при этом фиксировали диаметр и пространственные координаты пузырьков выделившегося газообразного продукта (метод Хилла). Для растворения нитевидных кристаллов и последующего подсчета выделившегося газа (отношение объема выделившегося газа (V) к площади грани (S), из которой выделяется газ) использовалась стандартная кювета для измерения оптических констант жидкостей с расстоянием между стенками до 10^{-3} м.

Реакционные области (локальные области на гранях кристалла, из которых наблюдается выделение газообразных продуктов при инициировании реакции разложения) в кристаллах азида серебра совпадают с местами выхода дислокаций на поверхность, тогда возникает необходимость выявления последних. Контрастные ямки травления получались при травлении кристаллов AgN_3 в 10 % водном растворе тиосульфата натрия. Приклеенный за оба конца кристалл опускали в раствор $Na_2S_2O_3$ на 2 – 3 секунды, затем промывали в дистиллированной воде, либо в спирте. Данную процедуру полагается повторить, чтобы убедиться в том, что плотность фигур травления (ямок) не увеличивается, а наблюдается лишь небольшое увеличение их размеров и глубины, тогда ямки травления можно связать с выходом дислокаций на поверхность.

Для определения времени образования РО в образцы вводили изолированные дислокации методом царапины, проведенной на поверхности (010), и через определенное время (τ_1) подвергали воздействию УФ облучения в течение 20 с для запуска реакции разложения. Затем кристаллы растворяли в 0,38 N водном растворе тиосульфата натрия, наблюдая за временем образования реакционной области по выделению пузырьков азота (метод Хилла) либо наблюдали за выделением продуктов разложения в масло во время воздействия.

Время формирования реакционных областей в местах выхода дислокаций определялось, как

$$\tau = \tau_1 + \tau_{\text{уф}},$$

где τ_1 – время хранения кристалла после наведения дислокаций;

$\tau_{\text{уф}}$, – время ультрафиолетового облучения.

Если инициирование твердофазной реакции не наблюдалось, то увеличивали значение τ_1 , добиваясь появления газообразного продукта.

Время фиксировали с помощью секундомера.

На каждую точку экспериментальных кривых брали не менее 10 образцов.

Обработка экспериментальных результатов проводилась на ПК по программе Microsoft Excel.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Реакционные области (РО) в кристаллах азида серебра с обычным фоновым содержанием примеси образуются примерно через 1 минуту после введения дислокаций [3]. В течение одной минуты образцы являются не реакционноспособными, по истечению этого времени появляется возможность запустить реакцию разложения.

Введение в кристалл дополнительной примеси свинца либо железа изменяет время образования РО (время появления реакционной способности, определяемое по выделению газообразных продуктов).

На рис. 3 представлена зависимость времени появления реакционной способности ($\tau_{\text{РО}}$) от концентрации дополнительно введенной примеси.

Как видно из графика (рис. 3) время образования РО в зависимости от увеличения концентрации примеси можно изменять в пределах от 60 до 10 секунд, и только в течение этого времени кристаллы азид серебра являются химически инертными (не разлагаются в анионной подрешетке) к внешним энергетическим воздействиям: контактному электрическому и магнитному полям, УФ облучению.

Существует предположение о том, что реакция разложения в анионной подрешетке происходит при локализации двух дырок на катионной вакансии [5]. Азид серебра дефектен по Френкелю с преимущественно подвижными междоузельными катионами серебра (Ag^+). Поверхность кристаллов азид серебра заряжена положительно, а приповерхностная область обогащена отрицательно заряженными катионными вакансиями (V_k^-). Исходная (фоновая) концентрация вышеуказанной примеси составляет $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

В свою очередь, концентрация анионных и катионных вакансий определяется концентрацией примеси в азиде серебра и должна определяться концентрацией двухзарядных катионов, например, Pb^{2+} .

После формирования РО, которые также фиксируются с помощью ямок травления, кристалл азид серебра становится реакционно-способным, т. е. подвергается разложению.

Продукты разложения преимущественно выделяются из областей, совпадающих с ямками травления, а следовательно, с РО. Следует отметить, что в образцах с фоновой примесью размер ямки травления составляет ≈ 10 мкм, в то время как в кристаллах, допированных примесью, – до 18 мкм.

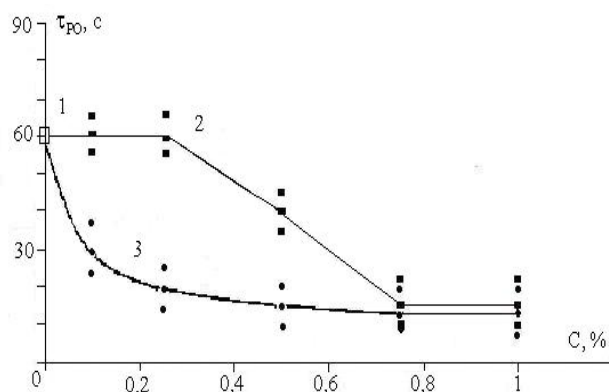


Рис. 3. Зависимость времени образования реакционной области в кристаллах азид серебра от % содержания дополнительно введенной примеси железа (кривая 2) и свинца (кривая 3) в кристаллах азид серебра; точка 1 соответствует времени образования РО в образцах с фоновой примесью

Известно, что линии краевых дислокаций в нитевидных кристаллах азида серебра отрицательно заряжены [8], поэтому при введении свежей дислокации положительно заряженные точечные дефекты в течение некоторого времени формируют вокруг нее атмосферу Коттрелла, в результате этого в приповерхностной области нитевидного кристалла на глубине ≈ 5 мкм образуется рыхлая структура – вакансионный кластер или РО (рис. 4).

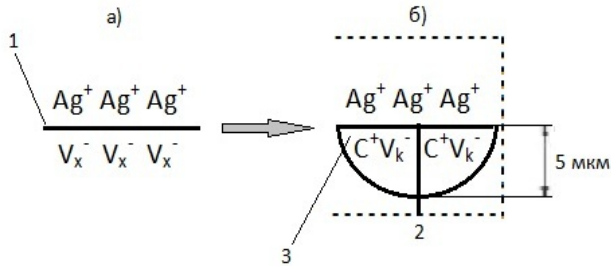


Рис. 4. Процесс формирования реакционной области в кристаллах AgN_3 : 1 – поверхность кристалла AgN_3 ; 2 – линия краевой дислокации; 3 – вакансионный кластер (РО); Ag^+ – катионы серебра; V_x^- – катионные вакансии; $C^+V_k^-$ – комплекс примесь – катионная вакансия

Катионные вакансии образуют комплексы с положительно заряженной примесью ($C^+V_k^-$).

Чем больше концентрация примеси, тем быстрее будет происходить формирование РО, что и показано экспериментально.

Формирование РО закончено, и в ней может быть инициирована реакция разложения, если дислокация в кристалле становится неподвижной, а стопором для этого являются положительно заряженные ионы примеси.

С увеличением концентрации примеси свинца либо железа образцы становятся наиболее реакционно-способными, это видно по скорости выделения газа в момент действия полей (рис. 5).

Скорость газовой выделению в кристаллах с дополнительной примесью (рис. 5, кривая 1) на порядок выше, чем в образцах с фоновым содержанием примеси (рис. 5, кривая 2).

Следует отметить особенности топографии продуктов разложения в кристаллах с дополнительной примесью, а именно газ выделяется со всех граней, преимущественно из РО, но также из областей, не связанных с дислокациями, возможно, это скопление дефектов, образованных благодаря избыточному количеству примеси.

Что касается кристаллов с фоновой примесью, то для них характерна «анизотропия разложения», а именно газ выделяется с той грани, перпендикулярно которой направлено магнитное или бесконтактное электрическое поля [3; 7]. Если инициирование разложения происходит контактным электрическим полем, то газовыделение наблюдается в межэлектродной области [5].

Кристаллы азиды серебра с дополнительно введенной примесью железа подвержены наиболее быстрому старению, после 1 месяца хранения поверхность покрывается темной пленкой металла.

Образцы с дополнительно введенной примесью свинца становятся хрупкими и через 2 месяца хранения при контакте с ними превращаются в пыль.

Таким образом, результаты данной работы показывают значительную роль примеси в реакционной способности азиды серебра, а именно с увеличением количественного содержания примеси как железа, так и свинца время образования реакционных областей уменьшается в 4 раза. Поэтому дополнительное введение примеси можно рассматривать как способ управления реакционной способностью кристаллов азиды серебра.

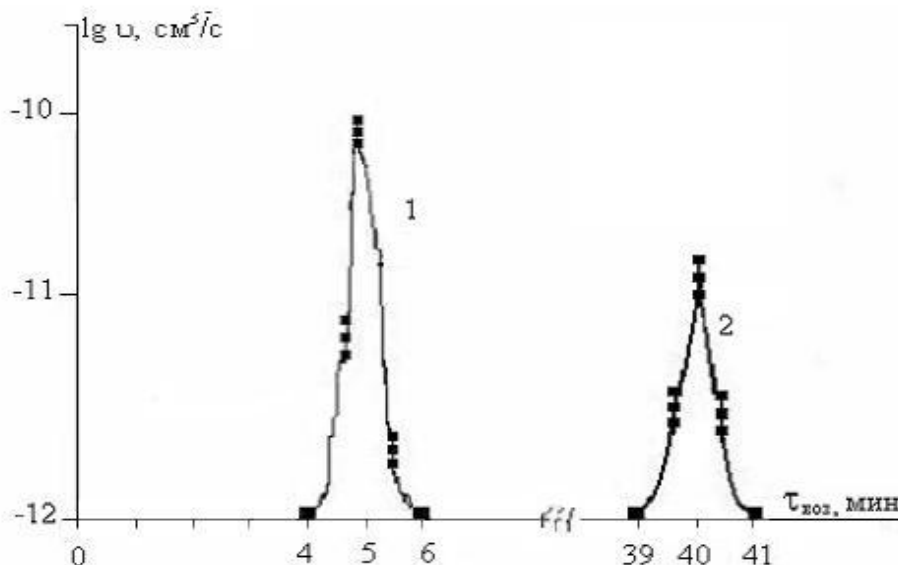


Рис. 5. Типичные зависимости скорости внешнего газовой выделению в кристаллах азиды серебра от времени воздействия магнитного поля (0,3 Тл), направленных вдоль оси [100]: 1 – в кристаллах с дополнительно введенной примесью свинца (1 вес. %); 2 – в кристаллах с фоновой примесью

Литература

1. Иванов Ф. И., Зуев Л. Б., Лукин М. А., Мальцев В. Д. О выращивании нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 1. С. 194 – 196.
2. Каленский А. В., Ананьева М. В., Гришаева Е. А., Звекон А. А., Кригер В. Г. Условия реализации режимов цепного и теплового взрывов энергетических материалов // Вестник КемГУ. 2014. № 1(57). Т. 1. С. 201 – 206.
3. Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Газенаур Е. Г., Целыковская О. В. Способы управления стабильностью азида серебра // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 48 – 51.
4. Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Дорохов М. А., Храмченко В. Е. Реакционная способность кристаллов азида серебра в постоянном и переменном магнитных полях // Материаловедение. 2005. № 10. С. 14 – 18.
5. Крашенинин В. И., Родзевич А. П., Газенаур Е. Г., Кузьмина Л. В., Гритчина В. Г. О колебательном характере пост-процессов при электрополевом разложении нитевидных кристаллов азида серебра // Вестник КемГУ. 2012. № 1(49). С. 244 – 248.
6. Крашенинин В. И., Родзевич А. П., Газенаур Е. Г., Кузьмина Л. В., Маренец В. Г. Поляризационные явления в азиде серебра // Вестник КемГУ. 2013. № 4(56). Т. 1. С. 208 – 211.
7. Кузьмина Л. В., Газенаур Е. Г., Сугатов Е. В., Крашенинин В. И. Медленное разложение азида серебра в магнитных полях различной степени неоднородности // Вестник КемГУ. 2014. № 4(60). Т. 1. С. 212 – 216.
8. Кузьмина Л. В., Крашенинин В. И., Газенаур Е. Г., Сугатов Е. В. Магнитный момент краевой дислокации в кристаллах азида серебра // Вестник КемГУ. 2014. № 2(58). Т. 1. С. 242 – 246.
9. Кузьмина Л. В., Крашенинин В. И., Добрынин Д. В., Дорохов М. А. Физико-химические свойства кристаллов азида серебра, выращенных в постоянном магнитном поле // Материаловедение. 2005. № 11. С. 17 – 21.

Информация об авторах:

Кузьмина Лариса Владимировна – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, specproc@kemsu.ru.

Larisa V. Kuz'mina – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Газенаур Екатерина Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры химии твердого тела КемГУ, ketigaz@yandex.ru, gazenaaur@kemsu.ru.

Ekaterina G. Gazenaaur – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Сугатов Егор Вячеславович – аспирант кафедры химии твердого тела КемГУ, specproc@kemsu.ru.

Egor V. Sugatov – post-graduate student at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

(**Научный руководитель – Л. В. Кузьмина**).

Крашенинин Виктор Иванович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии твердого тела КемГУ, specproc@kemsu.ru.

Viktor I. Krashenin – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Chemistry of Solids, Kemerovo State University.

Статья поступила в редколлегию 20.12.2014 г.