

УДК 544.032:546.171.8

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ КАК СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ ВЗРЫВНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В. И. Крашенинин, Е. Г. Газенаур, Л. В. Кузьмина, А. С. Зверев, Н. В. Газенаур

CRYSTALLIZATION IN ELECTRIC FIELD AS THE WAY OF CONTROL OF EXPLOSIVE SENSITIVITY OF ENERGETIC MATERIALS

V. I. Krashenin, E. G. Gazenaur, L. V. Kuz'mina, A. S. Zverev, N. V. Gazenaur

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

Настоящая работа является продолжением цикла работ, посвященных анализу взаимосвязи между условиями роста и реакционной способностью энергетических материалов на примере нитевидных кристаллов (НК) азида серебра. В работе представлены результаты исследования взрывного разложения выращенных в электрическом поле НК азида серебра как при лазерном инициировании (импульс длительностью 10 нс первой гармоники 1064 нм YAG: Nd³⁺ лазера), так и действии контактного постоянного электрического поля напряженностью 300 кВ/м. Контроль примеси исследуемых материалов осуществляли атомно-эмиссионным (атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500) методом анализа; пробеги индивидуальных краевых дислокаций, локальную и общую плотность дислокаций измеряли с помощью оптического микроскопа. Взрывная чувствительность определялась как время задержки взрыва, при котором с достоверностью 50 % можно фиксировать факт взрыва образца, определяемого по вспышке или звуковому сигналу. Использование технологии выращивания НК азида серебра в слабом электрическом поле (в диапазоне 10⁻⁴÷10 В/м) позволило, моделируя дефектную и дисперсную структуру этих материалов, управлять их взрывной чувствительностью. Практическая значимость работы определяется возможностью использования экспериментальных результатов для целенаправленного управления стабильностью НК азида серебра, а также взрывоопасных материалов, изготовленных на их основе.

The paper continues the cycle of works on the analysis of intercommunication between the terms of height and reactivity ability of power materials on the example of threadlike crystals of silver azide. The paper presents the results of researching explosive decomposition of threadlike crystals of silver azide grown in the electric field, both at laser initiation (impulse by duration of 10 ns of the first accordion of 1064 nm YAG : Nd³⁺ of laser) and action of permanent electric-field tension of 300 кV/m. Control of admixture of the investigated materials was carried out by atomicemission method of analysis (atomicemission spectrometer with the inductively constrained plasma of iCAP 6500) ; individual edge distributions, local and general density of distributions were measured by means of optical microscope. An explosive sensitiveness was determined as the time of delay of explosion, at which it is possible to fix the fact of explosion of the standard determined on a flash or acoustical signal with the 50 % probability. The use of technology of growing threadlike crystals of silver azide allowed managing their explosive sensitiveness in the weak electric field (in the range of 10⁻⁴ ÷10 V/m) designing the imperfect and dispersible structure of these materials. Practical meaningfulness of work is determined by the possibility of using the experimental results for the purposeful management of the stability of threadlike crystals of silver azide, and also that of the explosive materials made on their basis.

Ключевые слова: взрывная чувствительность, энергетические материалы, азид серебра, нитевидные кристаллы, реакционная способность, кристаллизация, электрическое поле.

Keywords: explosive sensitivity, energetic materials, silver azide, threadlike crystals, chemicalability, crystallization, electric field.

Введение

Направленное регулирование скорости химической реакции является ключевой проблемой современной физики и химии твердого тела. Особое место в этой проблеме занимает изучение возможности управления чувствительностью и стабильностью веществ с высокой инициирующей способностью. Объекты настоящего исследования – нитевидные кристаллы азида серебра относятся к классу энергетических материалов, возможность управления взрывной чувствительностью которых важна как для теории (азид серебра – традиционный модельный объект исследования химических реакций в твердой фазе), так и для практики, в связи с важностью решения вопросов стабильности взрывчатых веществ при хранении и транспортировке.

Известно, что реакционная способность нитевидных кристаллов азида серебра определяется, прежде всего, их дефектной структурой [11; 4]. Процесс разложения азида серебра локализован в реакционных областях (РО), которые образованы краевыми дислокациями и облаком (атмосферой) Коттрелла в приповерхностной области кристалла на глубине 5÷10 мкм [11; 4; 3]. Кристаллизация азида серебра в слабом постоянном бесконтактном электрическом поле (напряженность поля варьировали в диапазоне от 10⁻⁴ В/м до 10 В/м), как показали результаты наших исследований [9; 2], позволяет получать химически чистые монодисперсные кристаллы с минимальным содержанием дефектов, количественным и качественным составом которых можно эффективно управлять в широком диапазоне напряженностей электрического по-

ля (10^{-4} – 10 В/м). Кроме того, экспериментально показана возможность управления процессом медленного разложения азида серебра путем направленного изменения концентрации именно тех дефектов, к которым в наибольшей степени чувствительны реакции, протекающие в этих материалах после энергетического воздействия (например, действия ультрафиолетового излучения в области собственного поглощения [4; 6]).

Дальнейшие исследования [10; 1; 8] показали возможность использования технологии получения и обработки материалов в электрическом поле для широкого круга неорганических материалов (моно- и микрорекристаллы азидов серебра, свинца и таллия, галогениды (хлориды, бромиды) серебра, натрия, калия). Обработка неорганических материалов в указанном выше диапазоне электрических полей позволила не только получать образцы с улучшенными рабочими характеристиками (монодисперсность, минимальное количество дефектов, регулируемый варьированием напряженности электрического поля при кристаллизации размер и т. д.), но и увеличить срок их хранения при нормальных условиях до 6 месяцев без изменения физико-технических характеристик.

В настоящей работе, на примере нитевидных кристаллов азида серебра, показана возможность использования технологии выращивания кристаллов в бесконтактном постоянном электрическом поле для контроля взрывной чувствительности энергетических материалов.

Техника эксперимента

Кристаллизацию в слабом бесконтактном электрическом поле проводили способом, описанным в работе [5] на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Экспериментальная ячейка для кристаллизации в слабом постоянном электрическом поле содержит кристаллизатор (цилиндрический бокс, частично заполненный раствором соответствующей соли). Для увеличения достоверности экспериментальных результатов n кристаллизаторов подключали к различным ступеням напряжения делителя (на схеме $n = 4$). Кристаллизаторы помещали между двумя электродами размером $70 \times 50 \times 20$ мм, расстояние между которыми не превышало 50 мм, а между стенками бокса и электродом не более 50 мкм. В качестве источника питания используется элемент на 1,5 В, что обеспечивает получение слабого постоянного бесконтактного электрического поля без дополнительных технических средств, исключает наведение помех. При использовании n источников питания для делителя (батарея n элементов $n \times 1,5$ В), соединенных последовательно, можно расширить используемый интервал значений напряжения в широком диапазоне.

Как видно из рис. 1, предлагаемая установка позволяет варьировать напряжение электрического поля в экспериментальной ячейке в диапазоне от 10^0 до 10^{-6} В (от 10^0 В до 10^{-3} В при включении через сопротивление $R_5 = 1,1$ МОм, и от 10^{-3} В до 10^{-6} В при включении через $R_6 = 1,1$ ГОм). Блок делителя напряжения включает в себя последовательно подключенные сопротивления $R_1 = 2,2$ кОм, $R_2 = 20$ кОм, $R_3 = 200$ кОм, $R_4 = 2$ МОм с выводами от каждой ступени.

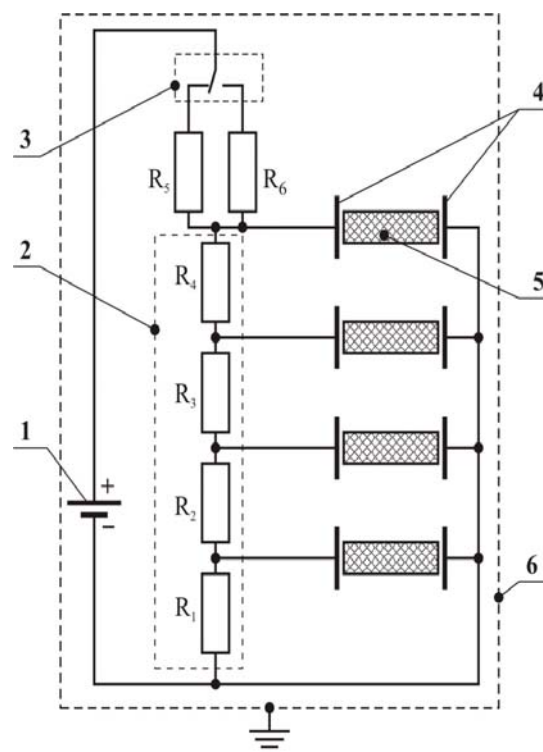


Рис. 1. Схема установки для кристаллизации в электрическом поле: 1. источник питания; 2. переключатель пределов регулировки напряжения; 3. блок делителя напряжения; 4. электроды; 5. кристаллизатор; 6. заземлённый экранирующий корпус

Кристаллизацию в электрическом поле проводили до полного испарения растворителя (скорость испарения $0,407$ г/сутки при температуре 23 ± 2 °С). За процессом образования кристаллов наблюдали в микроскоп «Биолам» (окуляр с увеличением $\times 120$), проводили фото- и видеосъемку.

Контроль элементного состава исследуемых материалов осуществляли рентгенофлуоресцентным (исследования проводили на установке JEOLJSM-6390 LA, комбинированный РЭМ-РМА) и атомно-эмиссионным (использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой iCAP 6500) методами анализа.

Поскольку РО в нитевидных кристаллах азида серебра совпадают с местами выхода дислокаций на поверхность, исследование дислокационной структуры кристаллов осуществлялось методом ямок травления. Контрастные ямки травления получались при травлении кристаллов в 10 % водном растворе тиосульфата натрия. Пробеги индивидуальных краевых дислокаций, локальную и общую плотность дислокаций в нитевидных кристаллах азида серебра измеряли с помощью оптического микроскопа.

Для проведения экспериментальных исследований образцы наклеивали за оба конца на предварительно обезжиренную этиловым спиртом слюдяную подложку клеем БФ-6, обладающую высоким электрическим сопротивлением.

Для изучения закономерностей взрывного разложения использовали схему прямого эксперимента: воздействие – отклик. В качестве фактора, инициирующего взрывное разложение, использовали:

1. Электрическое поле напряженностью 300 кВ/м создавали при помощи источников питания постоянного тока. В качестве электрических контактов использовали галлий (Ga), который наносили под микроскопом по центру образца на наиболее развитую грань (010) кристалла, при этом межэлектродное расстояние составляло 1 мм (рис. 2). В этих условиях осуществляется режим монополярной инжекции дырок, которые, попадая в РО, стимулируют протекание химической реакции [3].

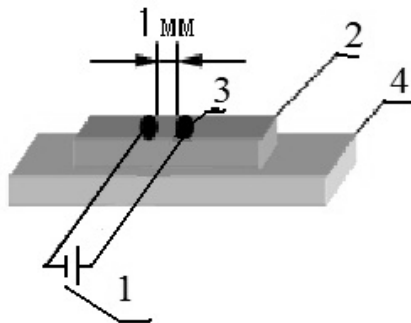


Рис. 2. Схема эксперимента для исследования электрополевого разложения: 1 – источник питания; 2 – кристалл; 3 – галлиевые контакты; 4 – диэлектрическая подложка

Выше указанное значение напряженности постоянного электрического поля позволяет наблюдать в нитевидных кристаллах азидов серебра переход медленного разложения во взрывное в течение нескольких минут, не требует дорогостоящего оборудования для изучения быстропотекающих процессов взрывного разложения азидов [5]. Взрывную чувствительность определяли как время задержки взрыва (интервал времени $\tau_{\text{взр}}$ между включением разлагающего контактного электрического поля и взрывом кристалла), при котором с достоверностью 50 % можно фиксировать факт взрыва образца, определяемого по вспышке или звуковому сигналу. На качественном уровне данная величина может интерпретироваться как мера взрывной чувствительности наряду со временем воспламенения. Поэтому предлагается для учета всех указанных параметров принять в качестве эталонного – время задержки взрыва при напряженности контактного электрического поля 300 кВ/м (Ga-AgN₃-Ga). Эта напряженность поля соответствует, при вероятности 50 %, времени задержки взрыва -360 ± 20 с. На каждую точку экспериментальных кривых брали не менее 10 образцов. Обработка экспериментальных результатов проводилась в электронном процессоре Microsoft Excel.

2. Импульс длительностью 10 нс первой гармоники 1064 нм YAG: Nd³⁺ лазера (использовалась центральная часть пучка лазера, диаметр пучка – 6 мм, разброс энергии инициирующего импульса – не более 3 %). Экспозиция инициирования на поверхности образца определялась с помощью пирозлектрической головки и контролировалась по сигналу откалиброванного фотодиода. Регистрация сигнала свечения при помощи фотомножителя Hamamatsu H11526-20-NN позволяла осуществить временную привязку момента появления сигнала, связанного со взрывом образца к инициирующему лазерному импульсу, а также оценивать скорость нарастания сигнала свечения и регистрировать момент

появления свечения, обусловленного продуктами взрыва. Аппроксимацию экспериментальных данных проводили по зависимости вероятности взрыва от экспозиции инициирования в рамках микроочаговой модели зарождения цепной реакции взрывного разложения энергетических материалов, предложенной в работе [7]. Для исследования кинетики взрывного разложения из партии выбирался один образец и инициировался лазерным импульсом небольшой энергии. Если взрыва не происходило, энергию импульса повышали на 5 % и инициировали образец еще раз. Такая методика позволяет достаточно точно определить «собственный» порог инициирования отдельного образца в партии. По данным, полученным примерно для 30 кристаллов, из партии строилась вероятностная кривая взрыва. Обработка экспериментальных результатов проводилась в электронном процессоре Microsoft Excel.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Образцы азидов серебра, полученные кристаллизацией в электрическом поле, относятся к игольчатому габитусному типу. На изученных образцах зафиксировали простые формы пинакоида {010} и ромбической призмы {110}. Комбинационный тип форм {010} + m{110} является типичным для игольчатых (нитевидных) кристаллов данного вида синтеза. Наблюдения за ростом кристаллов во время кристаллизации показали, что нитевидные кристаллы азидов серебра растут с вершины вдоль направления [001] с развитой гранью (010) и боковой гранью (110) (рис. 3а).

Отмечено, что кристаллы, выращенные в электрическом поле, не имеют видимых в оптический микроскоп объемных дефектов, оптически прозрачны, обладают совершенной огранкой (рис. 3б).

Дисперсионный анализ выращенных в электрическом поле образцов показал стремление к однотипности и однородности структурных форм, о чем свидетельствует небольшой коэффициент вариации по размерам (11 ÷ 37 %, в зависимости от напряженности электрического поля при кристаллизации). Выращенные в электрическом поле кристаллы содержат минимальное количество дефектов (например: содержание примеси положительных ионов металлов Zn²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Pb²⁺ в нитевидных кристаллах азидов серебра, выращенных в слабом бесконтактном электрическом поле напряженностью 10² В/м, оцененное выше указанными эмиссионными спектральными методами анализа, составляет примерно 2·10⁻⁵ мольных процента против 5·10⁻⁵ мольных процента у выращенных обычным способом; плотность дислокаций в кристаллах, выращенных в слабом бесконтактном электрическом поле напряженностью 10⁴ В/м, определяемая методом ямок травления составляет примерно 1·10² см⁻² против (5÷6)·10² см⁻² у выращенных обычным способом. Указанные выше свойства сохраняются вне зависимости от степени чистоты используемых реагентов, что позволило существенно упростить способ получения кристаллов. Полученные предлагаемым способом кристаллы не проявляют признаков старения в течение не менее 6 месяцев после кристаллизации в электрическом поле.

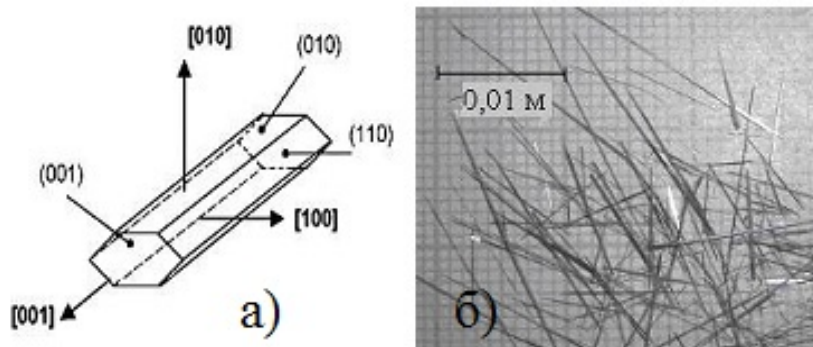


Рис. 3. а) обозначение кристаллографических граней нитевидных кристаллов азида серебра, выращенных в бесконтактном электрическом поле и б) общий вид

Анализ взрывного разложения образцов, выращенных в бесконтактном электрическом поле, показал предпочтительность их использования для интерпретации экспериментальных результатов: у кристаллов, выращенных в электрическом поле, вероятностная кривая узкая – ширина интервала, в котором взрыв носит вероятностный характер, деленная на критическую плотность энергии составляет не более 0,05; скорость распространения реакции по кристаллу строго постоянна; полученные кинетические кривые более гладкие и без выбросов, что позволяет снизить количество образцов на одну экспериментальную точку.

При исследовании взрывного свечения нитевидных кристаллов азида серебра определяли время от воздей-

ствия лазерного импульса до максимума свечения, обусловленного взрывным разложением, для каждой партии образцов. Внутри каждой партии рассчитывалось среднее время и стандартное отклонение (S). Проведенная математическая обработка полученных осциллограмм сведена в таблицу (таблица). Стандартное отклонение времени достижения максимума свечения у кристаллов, выращенных в электрическом поле, меньше, чем у кристаллов выращенных обычным способом ($0,57 \div 3$ в зависимости от напряженности электрического поля при кристаллизации против 17,2 у кристаллов без поля).

Таблица

Стандартное отклонение времени достижения максимума свечения НК азида серебра

Напряженность электрического поля при кристаллизации (E, В/м)	0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0
Стандартное отклонение (S)	17,2	3,4	1	8,8	0,57

При инициировании взрывного разложения контактным электрическим полем обнаружено уменьшение взрывной чувствительности выращенных в слабом электрическом поле кристаллов азида серебра. Так, у кристаллов, выращенных в электрическом поле напряженностью 10^{-2} В/м, время задержки взрыва составляло более $6 \cdot 10^3$ с против 360 с для кристаллов, выращенных обычным способом. Отметим, что время до взрыва образцов находится в прямой зависимости от напряженности бесконтактного электрического поля при кристаллизации и от количества РО в образце.

Анализ зависимости вероятности взрыва при лазерном инициировании с указанными выше характеристиками от экспозиции инициирования показал, что нитевидные кристаллы азида серебра, выращенные в электрическом поле, имеют более высокий (примерно в полтора раза по сравнению с контрольными образцами, выращенными без поля) порог инициирования (рис. 4).

Как видно из рис. 4, пороговое значение экспозиции инициирования образцов увеличивается с увеличением напряженности электрического поля при их кристаллизации.

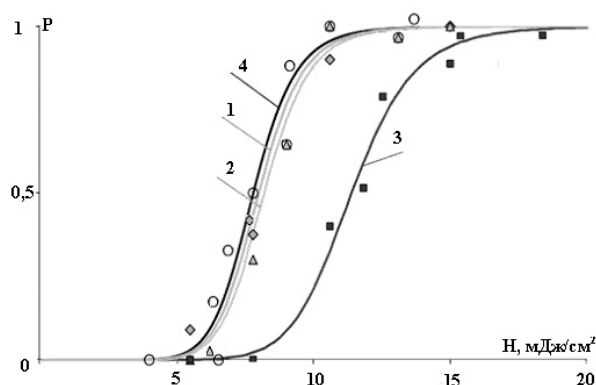


Рис. 4. Зависимость вероятности взрыва (P) от экспозиции инициирования (H) нитевидных кристаллов азида серебра, выращенных при различных напряженностях электрического поля: кривая 1 – 10^{-4} В/м; кривая 2 – 10^{-3} В/м; кривая 3 – 10^{-1} В/м; кривая 4 – без поля

К основным результатам работы можно отнести следующее: использование методики выращивания нитевидных кристаллов азида серебра в слабом электрическом поле (в диапазоне полей $10^{-4} \div 10$ В/м) позволило, изменяя дефектную и дисперсную структуру

этих материалов, управлять их взрывной чувствительностью.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования экспериментальных

результатов для целенаправленного управления стабильностью нитевидных кристаллов азидов серебра, а также взрывоопасных материалов, изготовленных на их основе.

Литература

1. Вальнюкова А. С., Туева К. С., Газенаур Е. Г. Моделирование роста кристаллов неорганических солей в электрическом поле // XVIII Всероссийская научно-практическая конференция «Научное творчество молодежи», г. Анжеро-Судженск. 2013. С. 335 – 338.
2. Газенаур Е. Г., Федорова Н. М., Кузьмина Л. В., Крашенинин В. И. Способ получения нитевидных кристаллов азидов серебра / Патент Рос. Федерация: RU № 2404296 С1. № 2009125883/05; 06.07.2009; 20.11.10, Бюл. № 32. 9 с.
3. Захаров В. Ю., Крашенинин В. И. Медленное разложение азидов серебра и свинца. Томск: НТЛ, 2006. 168 с.
4. Крашенинин В. И., Газенаур Е. Г., Кузьмина Л. В., Макеев Д. С. О модели фотохимического разложения нитевидных кристаллов азидов серебра и свинца // Вестник ТГУ. 2006. № 19. С. 100 – 103.
5. Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Газенаур Е. Г., Добрынин Д. В. Основные стадии перехода медленно-го разложения в быстропротекающий процесс в кристаллах азидов серебра // Химическая технология. 2010. № 2. С. 75 – 79.
6. Крашенинин В. И., Кузьмина Л. В., Газенаур Е. Г., Цельковская О. В. Способы управления стабильностью азидов серебра // Ползуновский Вестник. 2009. № 3. С. 48 – 51.
7. Aluker E. D., Aduv B. P., Zakharov Y. A., Mitrofanov A. Y., Krechetov A. G. Early Stages of Explosive Decomposition of Energetic Materials // Focus on Combustion Research. New York: Novapublishers, 2006. P. 55 – 88.
8. Rodzevich A. P., Gazenaur E. G., Belokurov G. M. The Technology of Production and Treatment of Materials in the Electric Field // Applied Mechanics and Materials. 2014. V. 682. P. 206 – 209.
9. Rodzevich A. P., Gazenaur E. G., Krashenin V. I. On a mechanism of an electric field influence on physicochemical specifications of materials // Applied Mechanics and Materials. 2013. Vol. 379. P. 154 – 160.
10. Rodzevich A. P., Gazenaur E. G., Walnukova A. S., Kuzmina L. V. Features of Physical and Chemical Properties of Inorganic Salts, Grown in the Electric Field // The 7th International Forum on Strategic Technology IFOST2012. Tomsk Polytechnic University. 2012. V. I. P. 296 – 299.
11. Zakharov V. Yu., Krashenin V. I., Gazenaur E. G., Gasanov A. I., Yakunina V. I. Physicochemical Processes in Heavy-Metal Azides and Dislocation Structure // Russian Physics Journal. 2002. V. 45(6). P. 553 – 557.

Информация об авторах:

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

Viktor I. Krashenin – Doctor of Physics and Mathematics, Professor at the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science, Kemerovo State University.

Газенаур Екатерина Геннадьевна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры химии твердого тела и химического материаловедения КемГУ, gazenaur@kemsu.ru.

Ekaterina G. Gazenaur – Candidate of Physics and Mathematics, Assistant Professor at the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science, Kemerovo State University.

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

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

Зверев Антон Сергеевич – ведущий инженер кафедры органической и физической химии КемГУ, anthon.zverev@yandex.ru.

Anton S. Zverev – leading engineer at the Department of Organic and Physical Chemistry, Kemerovo State University.

Газенаур Никита Владимирович – студент 3 курса химического факультета Кемеровского государственного университета, SantaNik123@gmail.com.

Nikita V. Gazenaur – student at the Faculty of Chemistry, Kemerovo State University.

(Научный руководитель – **В. И. Крашенинин**). (Academic advisor – **V. I. Krashenin**).

Статья поступила в редколлегию 21.09.2015 г.