

СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТЬЮ АЗИДА СЕРЕБРА

В.И. Крашенинин, Л.В. Кузьмина, Е.Г. Газенаур, О.В. Целыковская

Предложены способы управления стабильностью кристаллов азидов серебра, являющихся неустойчивыми взрывоопасными веществами, к внешним энергетическим воздействиям. Один из способов – выращивание кристаллов азидов серебра в слабом электрическом ($10^{-1} \div 10^{-6}$ В/см) либо магнитном (0,01÷0,09 Тл) полях. В этом случае получают монодисперсные кристаллы азидов серебра с классифицируемой огранкой, пониженным содержанием примеси (≈30%), стабильные к внешним энергетическим воздействиям в течение гарантийного срока хранения (не менее 6 месяцев). Второй способ позволяет управлять взрывной чувствительностью азидов серебра слабым бесконтактным электрическим полем ($100 \div 10^{-6}$ В/см). Показано, что слабое бесконтактное электрическое поле можно рассматривать как инструмент управления процессом разложения энергетических материалов.

ВВЕДЕНИЕ

Азиды тяжелых металлов (АТМ) и составы на их основе относятся к классу энергетических материалов и являются штатными иницирующими взрывчатыми веществами. Особенностью данных материалов является высокая чувствительность к внешним энергетическим воздействиям и возможность перехода медленного разложения во взрывное, что является причиной выхода изделий из строя, либо неконтролируемых взрывов во время эксплуатации или хранения.

Одной из важных задач современного материаловедения является получение материалов с заданными полезными свойствами, а также разработка новых методов управления стабильностью материалов при воздействии различных физических полей.

Любое внешнее энергетическое воздействие инициирует в кристаллах АТМ процессы разложения, качественная модель которых включает, наряду с генерацией в объеме образца неравновесных электронов и дырок, перенос их к поверхности кристалла в реакционные области (РО), а также реализацию в них цепной химической реакции [1].

Экспериментально показано, что наиболее интенсивно реакция разложения в анионной подрешетке АТМ протекает в РО, образованных краевыми дислокациями и облаком (атмосферой) Коттрелла, в приповерхностной области кристалла на глубине не более 5 мкм [1,2]. Атмосфера Коттрелла, в основном, состоит из положительно заряженной примеси (Ti^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ca^{2+}) [2].

Таким образом, реакционная способность азидов определяется их дефектной структурой. Поэтому, уменьшая количественно концентрацию примеси и плотность дисло-

каций, можно целенаправленно управлять стабильностью данных материалов.

Одним из способов, используемых в физической технологии и позволяющих изменять свойства материалов, является магнитная и электрическая обработка.

В настоящей работе предложено использовать бесконтактное электрическое и магнитное поля для получения кристаллов, стабильных к внешним энергетическим воздействиям.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования были проведены на одном из типичных представителей азидов – азиде серебра (AgN_3). Кристаллы азидов серебра получали по методике медленного испарения из 5% водного раствора аммиака [3]. Средние размеры полученных кристаллов составляют $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³. Часть бьюсков с раствором помещали между полюсами постоянных магнитов либо между обкладками конденсатора (рисунок 1).

Во всех случаях конструкции, состоящие из кристаллизатора, магнитов либо электродов, помещали в тонкостенный металлический (медь толщиной 0,8 мм) заземленный ящик.

Индукцию магнитного поля (В) варьировали в пределах 0,005÷0,3 Тл, напряженность электрического поля – в пределах $100 \div 10^{-6}$ В/см.

Электрическое поле 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; расстояние между контактами при этом составляло $1 \cdot 10^{-3}$ м.

СПОСОБЫ УПРАВЛЕНИЯ СТАБИЛЬНОСТЬЮ АЗИДА СЕРЕБРА

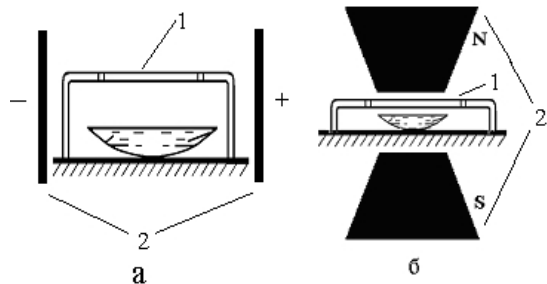


Рисунок 1. Установки для получения кристаллов азидов серебра в электрическом (а) и магнитном (б) полях:

1 – кристаллизатор, 2 – полюса постоянных магнитов или обкладки конденсатора

Время до взрыва образца определяли по секундомеру, который включался одновременно с источником питания постоянного тока. Взрывную чувствительность определяли как время задержки взрыва, при котором с достоверностью 50 % можно фиксировать факт взрыва образца, определяемого по вспышке или звуковому сигналу.

Измерение времени задержки взрыва имеет ряд особенностей, сложности связаны с трудоемкостью эксперимента и анализом полученных данных, так как измеряемая величина времени задержки взрыва зависит от биографии образца. 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 В на 1 мм (Ga-AgN₃-Ga), поскольку эта напряженность поля соответствует, при вероятности 50 %, времени задержки взрыва - 390 с.

Влияние слабых электрических полей на процесс электрополевого разложения нитевидных кристаллов азидов серебра изучали в специально сконструированной ячейке, исключающей влияние посторонних факторов на ход эксперимента.

Для исключения влияния помех от электроприборов использовали батарейку на 1,5 В.

Напряженность бесконтактного электрического поля (в работе использовали различную конфигурацию полей относительно кристалла) варьировали в диапазоне 10^{-6} –100 В/см. Расстояние между электродами и кри-

сталлом было минимальным и составляло не более 50 мкм (при такой толщине воздушного промежутка внешнее напряжение почти полностью падает на кристалле). Схема проведения эксперимента, а также принципиальная схема установки представлены на рисунке 2.

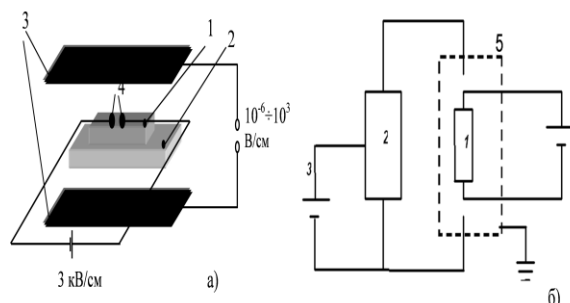


Рисунок 2. Схема проведения эксперимента по влиянию слабого бесконтактного поперечного электрического поля на взрывную чувствительность кристаллов азидов серебра: а) схема эксперимента;

1 – кристалл; 2 - слюдяная подложка; 3 – электроды; 4 - галлиевые контакты; б) принципиальная схема установки: 1 – образец, приготовленный по схеме а); 2 - делительный блок (10^{-6} – 10^3 В/см); 3 – источник питания 1,5 В; 4 - источник постоянного тока; 5 – металлический кожух

В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу ДРШ-100. Интенсивность освещения составляла 1.924×10^{15} квант/(см²·с). Кристаллы ориентировали нормально к световому потоку широкой гранью. Облучение проводили при комнатной температуре. Расстояние между лампой и образцом было постоянным и составляло 10 см.

Дислокационную структуру исследовали методом ямок травления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследований роста кристаллов азидов серебра в слабых электрических и магнитном полях были установлены и стабилизированы основные факторы, влияющие на процесс кристаллизации данных материалов (величина напряженности, время обработки).

Анализ экспериментальных результатов показал значительное влияние слабых электрических и магнитного полей на степень оптической чистоты и размеры получаемых кристаллов. Дисперсионный анализ показал стремление к однотипности и однородности структурных форм. Отмечено значительное уменьшение количественного содержания

примесей (примерно на 30%), определенного методами эмиссионного спектрального и рентгенно-флюоресцентного анализа, в кристаллах, выращенных в слабых электрических и магнитном полях. Дислокационную структуру визуализировали с помощью ямок травления. Средние размеры ямок травления в азиде серебра, выращенных обычным способом, составляют $15 \times 20 \times 5$ мкм³. В азиде серебра дислокации находятся на расстоянии 150-170 мкм, что находится в хорошем приближении со средним расстоянием между дислокациями $\Delta l = \rho^{-1/2} = 140$ мкм, рассчитанным для плотности дислокаций в свежеразраженном кристалле $\rho \approx 5 \cdot 10^3$ см⁻². Кристаллы, выращенные в электрических и магнитном полях не обнаруживают ямок травления.

С увеличением напряженности электрического и магнитного полей, в которых выращиваются кристаллы, реакционная способность образцов уменьшается, не наблюдается разложение в анионной подрешетке, фиксируемое по выделению газообразных продуктов, при действии УФ-облучения, контактного электрического (30 кВ/м) и температурного (120°С) полей.

Если учесть ранее экспериментально показанную связь дефектной структуры и способности к разложению кристаллов азидов серебра [1,2], то можно предположить, что уменьшение реакционной способности кристаллов, выращенных в электрических и магнитном полях, связано с уменьшением количества примеси и отсутствием дислокаций. Полученные таким способом кристаллы через 6 месяцев хранения теряют свойства стабильности к внешним воздействиям и претерпевают разложение, как и кристаллы, выращенные обычным способом [1]. Если оценивать количество выделившегося газа после какого-либо вида энергетического воздействия, то отмечается, что кристаллы, выращенные в электрическом и магнитном полях после 6 месяцев хранения, разлагаются менее интенсивно и количество реакционных областей, из которых выделяются пузырьки газа, уменьшается в 2 раза (что соответствует уменьшению плотности дислокаций).

Ранее в работе [4] было проведено исследование влияния поперечных бесконтактного электрического и магнитного полей на электрополевое разложение кристаллов азидов серебра. Было показано, что при напряженностях бесконтактного электрического поля менее 1 В/см, действующего одновременно с контактным (30 кВ/м), происходит

гашение реакции медленного электрополевого разложения, фиксируемого по выделению газообразных продуктов с помощью известного метода Хилла [5].

В данной работе в качестве параметра, фиксирующего факт разложения, был взят параметр взрывной чувствительности (время перехода медленного разложения во взрывное). Экспериментально показано значительное влияние слабого бесконтактного электрического поля на взрывную чувствительность азидов серебра (левая часть кривой на рисунке 3).

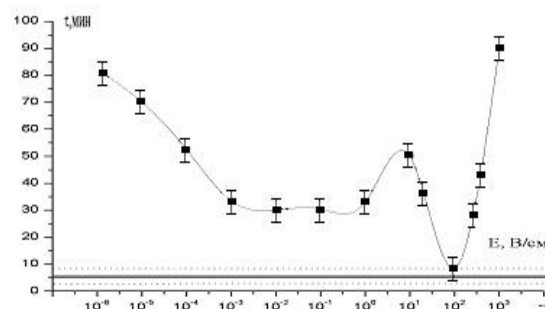


Рисунок 3. Зависимость взрывной чувствительности кристаллов азидов серебра от напряженности бесконтактного поперечного электрического поля (прямая линия, характеризует время задержки взрыва без действия поперечного бесконтактного поля)

С уменьшением напряженности слабого бесконтактного электрического поля взрывная чувствительность образцов резко уменьшается. Кристаллы азидов серебра становятся более стабильными к действию контактного электрического поля.

Таким образом, слабое бесконтактное электрическое поле является эффективным способом управления взрывной чувствительностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении следует отметить, что в данной работе предложены два способа управления стабильностью кристаллов азидов серебра.

Один из способов – выращивание кристаллов в слабых электрических и магнитном полях. Предложенный метод позволяет получать кристаллы заданных размеров с минимальной дисперсией, заданной дефектной структурой. Выращенные в электрическом и магнитном полях кристаллы азидов серебра характеризуются слабой реакционной способностью, связанной с пониженным содер-

жанием дефектов (примесь, дислокации), что особенно важно для данных материалов, проявляющих высокую чувствительность к внешним энергетическим воздействиям.

Таким образом, появляется возможность управлять стабильностью кристаллов азидов серебра уже на стадии роста.

Второй способ позволяет уменьшать взрывную чувствительность кристаллов азидов серебра с помощью слабых электрических полей, что также позволяет получать стабильные кристаллы к действию контактного электрического поля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Захаров В.Ю., Крашенинин В.И. Медленное разложение азидов серебра и свинца: Томск: Изд-во НТЛ. 2006. - 168 с.
2. Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Добрынин Д.В., Дорохов М.А. Влияние магнитных полей на образование реакционных областей в кристаллах азидов серебра // Химическая технология. – 2005. – № 12. – С. 8–10.
3. 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.
4. Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Захаров В.Ю., Сталинин А. Ю. Электрополевое разложение азидов серебра: влияние поперечных электрического и магнитного полей // Химическая физика. - 1995. - Т.14. - № 4. - С. 126-135.
5. Neal H. G. A microgravimetric procedure // Nature. – 1953. – V. 172. – P. 30.

ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ АЗИД ТАЛЛИЯ-КАДМИЙ

Л.И. Шурыгина, Т.Ю. Кожухова, А.И. Мохов

Создание систем $TlN_3(A)-Cd$ наряду с увеличением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения $TlN_3(A)$ приводит к расширению области спектральной чувствительности азидов таллия. Обработка систем светом $\lambda=410$ нм в интервале интенсивностей ($I=8,56 \cdot 10^{13} \dots 1,27 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) вызывает увеличение скорости фотолиза. В результате анализа вольтамперных характеристик, контактной фотоЭДС, контактной разности потенциалов построена диаграмма энергетических зон и предложена модель фотолиза систем $TlN_3(A)-Cd$.

ВВЕДЕНИЕ

Решение задач направленного регулирования фотохимической и фотоэлектрической чувствительности неорганических солей представляет для физики и химии твердого тела многосторонний интерес [1–6]. Среди разнообразных светочувствительных соединений особое место занимают азиды тяжелых металлов (АТМ) [7]. Относительно несложный состав и структура, высокая фото-чувствительность, значительный внутренний фотоэффект, простой состав конечных продуктов фоторазложения делают АТМ удобными модельными объектами исследований [6,8,9]. Было установлено [10–12], что создание контактов АТМ с металлами, наряду с

изменением скорости фотолиза и фототока в области собственного поглощения азидов, приводит к расширению области спектральной чувствительности.

В настоящем сообщении приведены результаты цикла работ, направленного на исследование кинетических и спектральных закономерностей фотолиза систем $TlN_3(A)-Cd$ до, в процессе и после предварительного разложения, и выяснение причин, вызывающих наблюдаемые изменения кадмием фотохимической и фотоэлектрической чувствительности азидов таллия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азид таллия марки А ($TlN_3(A)$) [6,10] синтезировали методом двухструйной кристаллизации: в 0,2 н водный раствор нитрата тал-