

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ИНЕРТНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА

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

Кемеровский государственный университет, Кемерово, e-mail: specproc@kemsu.ru

Разработана технология получения в постоянном магнитном поле кристаллов азидов серебра с заданными физико-химическими свойствами. Создана универсальная экспериментальная установка, безопасная при эксплуатации с использованием взрывчатых материалов; с возможностью варьирования реакционных условий в широких пределах. Установлены оптимальные условия кристаллизации (напряженность магнитного поля, степень однородности поля, время кристаллизации). Показана возможность контроля физико-технических характеристик материалов (дисперсность, морфология, электропроводность) варьированием напряженности магнитного поля при кристаллизации. Кристаллизация азидов серебра в постоянном и однородном магнитном поле позволяет получить кристаллы различной дисперсности, с минимальным содержанием некоторых видов дефектов (примесных дефектов и краевых дислокаций), химически инертные к внешним энергетическим воздействиям (электрическому полю и УФ-облучению). Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных экспериментальных данных для целенаправленного изменения стабильности взрывчатых материалов.

Ключевые слова: технология получения, кристаллизация, азид серебра, дефектная структура, магнитное поле

TECHNOLOGY OF OBTAINING OF CHEMICALLY INERT OF SILVER AZIDE

Kuzmina L.V., Gazenaur E.G., Krashenin V.I., Sugatov E.V.

Kemerovo State University, Kemerovo, e-mail: specproc@kemsu.ru

Technology of obtaining in a constant magnetic field of crystals of silver azide with the set physical and chemical properties is worked out. Universal and experimental setting, which safe during exploitation with the use of explosive materials with possibility of varying of reactionary terms in wide limits, was created. The optimal terms of crystallization (tension of magnetic-field, degree of the field homogeneity, time of crystallization) was set. It is shown the possibility of control of physical and technical characteristics of materials (dispersity, morphology, conductivity, etc.), by varying the intensity of constant magnetic field during crystallization. Crystallization of silver azide in the constant and homogeneous magnetic field allows to get the crystals with different dispersion, with minimum maintenance of some types of defects (admixture and regional distributions), chemically inert to external energetic influences (to the electric field and to the UV-irradiation). Practical meaningfulness of work is determined by possibility of the use of the obtained experimental data for the purposeful change of stability of explosive materials.

Keywords: technology of obtaining, crystallization, silver azide, defective structure, magnetic field

Магнитное поле является одним из факторов, эффективно влияющих на процесс кристаллизации, наряду с концентрацией исходных реагентов, температурой и кислотностью реакционной среды, наличием комплексообразователей и др. В литературе [1, 2] приводятся результаты исследований, в которых указывается, что при кристаллизации неорганических солей из водных растворов под действием магнитного поля число зародышей увеличивается в несколько раз, возрастая приблизительно пропорционально напряженности поля.

Кроме того, магнитная обработка способствует изменению некоторых физических свойств систем (электропроводность, плотность, поверхностное натяжение, диэлектрическая проницаемость, магнитная восприимчивость, вязкость) [2, 5]. При этом остаточный эффект действия магнитного поля постоянно уменьшается со временем.

Также отметим, что магнитное поле, по сравнению с другими физическими способами воздействия, обладает рядом пре-

имуществ, таких как малая энерго- и материалоемкость, селективность, простота реализации и безопасность применения.

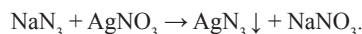
Для получения высокосовершенных кристаллов, как считают некоторые авторы, одним из условий является использование магнитного поля в процессе кристаллизации [5].

В связи с чем целесообразно провести исследование влияния магнитных полей на процесс кристаллизации и некоторые физико-технические и химические свойства полученных таким способом кристаллов азидов серебра, являющихся модельными объектами химии твердого тела и иницирующими взрывчатыми веществами [3].

Кроме того, данные материалы являются неустойчивыми соединениями: при внешних воздействиях различной природы процессы старения ускоряются, следствием чего является отказ работы изделия. Поэтому разработка методов управления стабильностью данных материалов является актуальной задачей.

Материалы и методы эксперимента

Объекты исследования – кристаллы азидо серебра, которые получали при быстром смешивании 0,2 N раствора дважды перекристаллизованного азидо натрия и нитрата серебра марки «ЧДА» обменной реакцией:



Выпавший осадок несколько раз промывали бидистиллированной водой, отфильтровывали на воронке Бюхнера с последующей промывкой на фильтре. Для очистки от примесей полученный осадок растворяли в 5%-ном водном растворе аммиака и вновь подвергали фильтрации. После фильтрования через бумажный и стеклянный фильтры раствор разливали в стеклянные бюксы, обернутые скотчем, которые закрывали полиэтиленовой пленкой с отверстиями. Бюксы с раствором азидо серебра помещали в магнитное поле различной неоднородности. Градиент напряженности магнитного поля создавали постоянными магнитами (рис. 1).

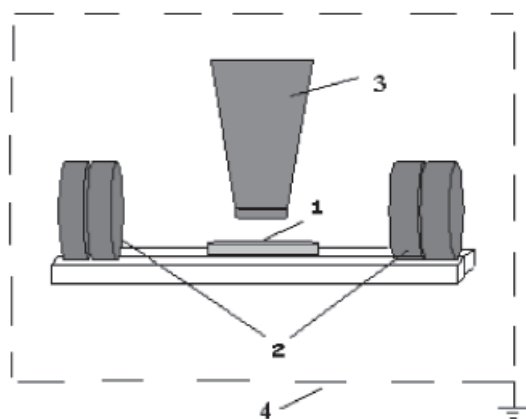


Рис. 1. Схема установки для выращивания кристаллов азидо серебра в магнитном поле:
1 – бюксы с раствором; 2 – постоянные магниты; 3 – окуляр микроскопа;
4 – заземленный металлический ящик из меди (толщина 0,8 см)

Для получения качественных кристаллов азидо серебра большое значение имеет геометрия кристаллизатора, обеспечивающая быстрое появление центров кристаллизации и роста кристаллов. Следует избегать металлической посуды и инструментов. Собранные таким образом конструкции устанавливали в заземленный металлический ящик из меди толщиной не менее 0,8 см.

Данная установка является безопасной при эксплуатации с использованием взрывчатых материалов; с возможностью варьирования реакционных условий в широких пределах. Распределение индукции магнитного поля измеряли миллитесламетром в точках через 0,3 см (точность измерения 10^{-5} Тл). Из этого же раствора (без наложения поля) готовили образцы для сравнения. Через 7–10 дней после полного исчезновения запаха аммиака кристаллы отмывали дистиллированной водой и использовали в дальнейших исследованиях.

Характерные формы кристаллов азидо серебра наблюдали в микроскоп «Биолам» с увеличением $\times 120$.

Исследование дислокационной структуры азидо серебра осуществлялось методом ямок травления, для этого приклеенный за оба конца кристалл опускали в 10%-ный водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на 5–7 секунд, затем промывали в дистиллированной воде и наблюдали ямки травления под микроскопом с увеличением $\times 120$. Дислокации вводили методом изгибной деформации кристалла.

Для исследования электрической проводимости измеряли электрическое сопротивление полученных кристаллов. При этом на кристаллы предварительно напыляли серебряные контакты с помощью вакуумного универсального поста (ВУП-5). Для измерения электрических сопротивлений образцы, с напыленными серебряными контактами, помещали в установку (рис. 2) под металлический корпус, в котором создавался вакуум ($p \sim 1,5$ мм рт.ст.). Погрешность термометра на интервале измерения от 10^6 до 10^8 Ом составляет $\pm 2,5\%$; от $3 \cdot 10^8$ до 10^{11} Ом: $\pm 4\%$; от $3 \cdot 10^{11}$ до 10^{12} Ом: $\pm 6\%$; от 10^{13} Ом: $\pm 10\%$.

Для определения элементного (качественного) и количественного состава азидо серебра проводили электронно-микроскопические исследования на растровом сканирующем электронном микроскопе JOEL JSM 6390 (погрешность измерения элементного состава составляла приблизительно от 1 до 1,5%).

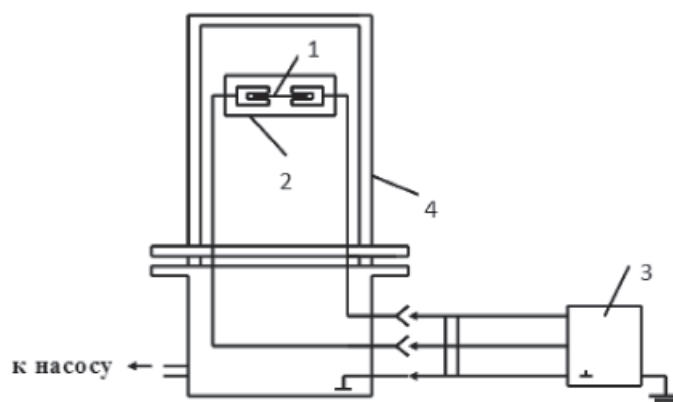


Рис. 2. Блок-схема установки
для исследования электрических сопротивлений кристаллов солей серебра:
1 – образец; 2 – ячейка с галлиевыми контактами; 3 – термометр; 4 – корпус ячейки

Иницирование реакции разложения проводили воздействием на приготовленный образец контактным электрическим полем напряженностью 3 кВ/см (в качестве контактов использовали галлий) либо УФ-облучением в области собственного поглощения (365 нм).

Стабильность образцов оценивали по выделению газообразных продуктов разложения в момент энергетического воздействия, при этом образец находился под слоем вазелинового масла.

Для получения достоверных результатов была использована статистическая обработка при большом количестве параллельных опытов (≈ 15).

Результаты исследования и их обсуждение

В результате подбора условий кристаллизации (напряженность магнитного поля, время выращивания, концентрация реагентов) получены кристаллы с воспроизводимыми заданными характеристиками: однородные по размерам и форме (от монокристаллов до нитевидных). С увеличением интенсивности однородного магнитного поля получают более мелкие кристаллы (рис. 3).

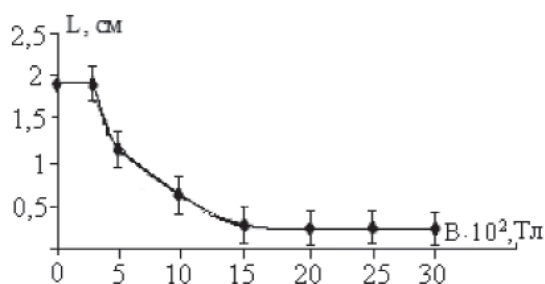


Рис. 3. Зависимость продольных размеров кристаллов азид серебра от индукции магнитного поля, в котором проводилась кристаллизация

Кристаллы азид серебра, выращенные в магнитном поле различной степени неоднородности, обладают различными кристаллическими формами, а именно: в магнитном поле с неоднородностью меньше 1,5% кристаллы отличаются однородностью размеров в двух кристаллографических направлениях (монокристаллы); в магнитном поле большей неоднородности вырастают кристаллы с присутствием видимых в микроскоп макродефектов.

Проведены исследования дислокационной структуры кристаллов, выращенных различными способами, с помощью метода ямок травления. Для кристаллов, выращенных обычным способом, количество ямок травления примерно 6 штук, расположенных на расстоянии 200 мкм друг от друга. Что касается свежеразращенных кристаллов в однородном магнитном поле, то ямки травления в них не обнаружены (варьировали концентрацию растворителя и вре-

мя растворения, увеличение микроскопа). С увеличением неоднородности магнитного поля в образцах обнаруживаются ямки травления, но в меньшем количестве, чем в кристаллах, выращенных без поля.

Общее содержание примесей в кристаллах азид серебра, выращенных без наложения внешнего магнитного поля, составляет $4,1 \cdot 10^{13}$ мольных %, в условиях наложения однородного магнитного поля – $2,9 \cdot 10^{13}$ мольных %, неоднородного магнитного поля – $3,2 \cdot 10^{13}$ мольных %. Таким образом, кристаллы, полученные в однородном магнитном поле, имеют самое низкое содержание примеси. Известно, что реакционная способность кристаллов азид серебра обусловлена присутствием в них дефектов (примесь, краевые дислокации) [3, 4]. Следовательно, бездислокационные кристаллы с минимальным содержанием примеси должны быть химически инертными и оставаться стабильными во внешних полях, что и было показано экспериментально. Кристаллы, выращенные в однородном магнитном поле, в течение не менее 6 месяцев не подвержены разложению при УФ-облучении в области собственного поглощения (≈ 365 нм) и контактным электрическим полем (3 кВ/см).

Как показывают более ранние исследования [3], кристаллы азид серебра, выращенные без наложения магнитного поля, подвергаются старению при длительном хранении, которое проявляется по почернению поверхности и выделению газообразных продуктов. При этом образцы изменяют свои рабочие характеристики и проявляют свойства не типичные для данного класса материалов (взрывчатые иницирующие вещества).

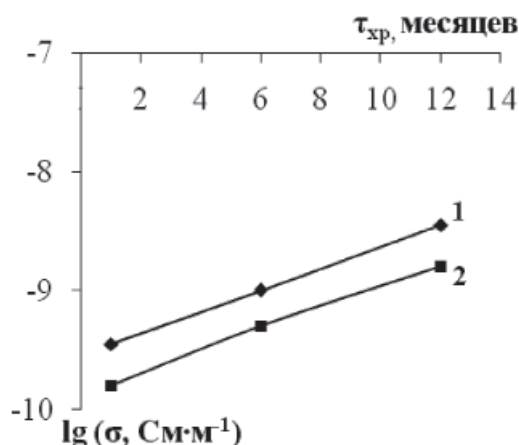


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности от времени хранения кристаллов азид серебра, выращенных: 1 – обычным способом; 2 – в однородном магнитном поле

Исследования электропроводности кристаллов азидов серебра, выращенных различными способами, показали, что удельная электропроводность кристаллов азидов серебра, выращенных в однородном магнитном поле ($1,9 \pm 0,1 \cdot 10^{10} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), меньше по значению, чем обычных кристаллов ($3,6 \pm 0,1 \cdot 10^{10} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), примерно в 2 раза.

Удельная электропроводность кристаллов азидов серебра увеличивается в зависимости от времени их хранения, что может быть связано с образованием серебряных кластеров на поверхности (рис. 4).

Заключение

Результаты данной работы показывают возможность без особых энергетических затрат получить кристаллы заданных размеров и формы, с минимальным содержанием дефектов, химически инертные к внешним энергетическим воздействиям.

Практическая значимость работы определяется возможностью использования полученных экспериментальных данных для целенаправленного изменения стабильности взрывчатых материалов.

Список литературы

1. Классен В. И. Омагничивание водных систем. – М.: Химия, 1978. – 240 с.
2. Кристаллизация и свойства кристаллических веществ / под ред. С.М. Бондина. – Л.: Наука, 1971. – 97 с.

3. Крашенинин В.И., Захаров В.Ю. Медленное разложение азидов тяжелых металлов – Томск.: Издательство научно-технической литературы, 2006. – 150 с.

4. Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Газенаур Е.Г. Моделирование дефектной структуры в кристаллах азидов серебра // Вестник ТГУ. Приложение. – 2006. – № 19. – С. 103–104.

5. Мокроусов Г.М., Горленко Н.П. Физико-химические процессы в магнитном поле. – Томск: Томский университет, 1988. – 128 с.

References

1. Klassen V.I. Omagnichivanie vodnykh system [Magnetization of water systems]. Moscow. Khimiya. 1978. 240 p.
2. Kristalizatsiya i svoystva kristallicheskich veshch [Crystallization and crystalline properties of the substances]. Pod red. S.M. Bondina. Leningrad, Nauka, 1971, 97 p.
3. Krashenin V.I., Zakharov V.Yu. Medlennoe razlozhenie azidov tyazhelykh metallov [The slow decomposition of azides of heavy metals]. Tomsk. Izdatelstvo nauchno-tekhnikeskoy literatury, 2006. 150 p.
4. Krashenin V.I., Kuzmina L.V., Gazenaur E.G. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Prilozhenie. 2006, no. 19, pp. 103–104.
5. Mokrousov G.M., Gorlenko N.P. Fiziko-khimicheskie protsessy v magnitnom pole [Physical and chemical processes in the magnetic field]. Tomsk. Tomskiy universitet, 1988. 128 p.

Рецензенты:

Ханефт А.В., д.ф.-м.н., профессор кафедры теоретической физики, Кемеровский государственный университет, г. Кемерово;

Кречетов А.Г., д.ф.-м.н., профессор кафедры органической и физической химии, Кемеровский государственный университет, г. Кемерово.