

УДК 544.226:537.612

ДЕФОРМАЦИЯ И РАЗЛОЖЕНИЕ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЗИДА СЕРЕБРА ПРИ НАГРУЖЕНИИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**Кузьмина Л.В., Газенаур Е.Г., Крашенинин В.И., Созинов Д.Ю.***Кемеровский государственный университет, Кемерово, e-mail: specproc@kemsu.ru*

Проведено исследование влияния магнитного поля (0,1–0,6 Тл) на процессы деформации и разложения нитевидных кристаллов азидов серебра с размерами $10 \times 0,1 \times 0,03$ мм³ при механическом воздействии. В качестве механического воздействия использовали микроиндентирование (индентор из вольфрама, создающий локальное давление в пределах 5×10^5 Н/м² – 3×10^7 Н/м²). Магнитное поле создавали с помощью электромагнита (ЭМ-1) с регулируемой напряженностью до 1 Тл. Разложение в анионной подрешетке исследовали методом внешнего газовыделения (во время воздействия фиксировали пузырьки газообразного продукта; измеряли по шкале микрометра радиус и находили объем каждого пузырька, затем суммировали и определяли общий объем газа при соответствующих условиях эксперимента. Экспериментально установлено, что при микроиндентировании в магнитном поле в кристаллах азидов серебра накопление краевых дислокаций приводит сначала к изменению линейных размеров, затем к выделению газообразных продуктов разложения, затем к появлению углубления в месте внедрения индентора, которое через определенное время приводит к разлому образца (без взрыва). Кроме того, проведены исследования и выявлены закономерности влияния температуры хранения образцов (от –20 °С до 30 °С) на их деформацию за пределами упругости. Установлено, что незначительное увеличение температуры хранения, по сравнению с комнатной, ускоряет процесс старения образцов, что приведет к потере полезных свойств и рабочих характеристик энергетических материалов. Отмечена особенность воздействия отрицательных температур, образцы после этого становятся хрупкими и дополнительные исследования проводить становится затруднительным. На основании полученных результатов может быть предложен способ управления стабильностью нитевидных кристаллов азидов серебра с помощью локального индентирования в магнитном поле.

Ключевые слова: азид серебра, деформация, разрушение, магнитное поле, разложение, механическое нагружение

DEFORMATION AND DECOMPOSITION OF THREADLIKE CRYSTALS OF SILVER AZIDE LOADING IN A MAGNETIC FIELD**Kuzmina L.V., Gazenaur E.G., Krashenin V.I., Sozinov D.Yu.***Kemerovo State University, Kemerovo, e-mail: specproc@kemsu.ru*

The influence of magnetic field (0,1–0,6 T) on the processes of deformation and decomposition of threadlike crystals of silver azide with dimensions of $10 \times 0,1 \times 0,03$ mm³ by mechanical action. As mechanical impact used microindentation (indenter of tungsten, creating a local pressure in the range 5×10^5 Н/м² – 3×10^7 Н/м²). Magnetic field created by electromagnet (EM-1) with an adjustable intensity of up to 1 T. Decomposition in an anionic sublattice was investigated by the method of external gassing (during exposure recorded the bubbles of gaseous product); measured on a scale micrometer radius and found the volume of each bubble, and then summarized and defined the total volume of gas under appropriate conditions of the experiment. It was established experimentally that when microindentation in a magnetic field in crystals of silver azide, the accumulation of edge dislocations leads to the first change of the linear sizes, then the release of gaseous decomposition products, then to the appearance of indentations along the indentation, which after some time leads to the fracture of the sample (without explosion). In addition, the research carried out and the regularities of the influence of temperature sample storage (–20 °С to 30 °С) on their deformation beyond the elasticity limits. It is established that a insignificant increase in storage temperature compared with room, accelerates the aging process of the images that will result in the loss of useful properties and performance of energetic materials. The peculiarity of the effect of negative temperatures is noted, the samples after that become brittle and additional studies are made difficult. On the basis of the obtained results can be the proposed method of controlling the stability of threadlike crystals of silver azide by using a local indentation in a magnetic field.

Keywords: azide of silver, deformation, destruction, magnetic field, decomposition, mechanical loading

Научный интерес к проблемам управления физико-химическими свойствами материалов посредством обработки различными физическими полями, оказывающими действие на их дефектную структуру, не теряет актуальность и практическую значимость.

Так, например, в энергетических материалах это связано с возможностью интенсификации физико-химических процессов, которые изменяют их реакционную способность и стабильность [1–5].

В данной работе представлены результаты исследования совместного действия внешнего механического напряжения и магнитного поля на процессы, связанные с изменением дефектной структуры энергетических материалов.

В качестве объекта исследования выбран типичный представитель энергетических материалов – азид серебра, который также является модельным объектом в химии твердого тела.

Азид серебра дефектен по Френкелю с преимущественно подвижными междоузельными катионами серебра (Ag^+). Поверхность кристаллов азидов серебра заряжена положительно, а приповерхностная область обогащена отрицательно заряженными катионными вакансиями (V_k^-). Также известен качественный и количественный состав примесей: Fe^{3+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Si^{4+} , Ti^{2+} с концентрацией $3 \cdot 10^{-5} \div 10^{-4}$ мольных процентов [1].

При механическом воздействии, а для нитевидных кристаллов – это микроиндентирование, увеличивается плотность краевых дислокаций. Учитывая, что линии краевых дислокаций в кристаллах азидов серебра частично заряжены (10^{-16} Кл) и имеют магнитный момент (5×10^{-21} А·м²), а также отвечают за пластичность, то можно ожидать эффективное действие магнитного поля на процессы, инициированные механическим воздействием [6]. Также установлено, что краевые дислокации являются еще и центрами инициирования реакции разложения. Тогда воздействие магнитным полем может эффективно изменять не только характер пластического течения кристаллов, но и их реакционную способность.

Целью работы является исследование влияния магнитного поля (0,1–0,6 Тл) на процессы деформации и разложения нитевидных кристаллов азидов серебра при механическом воздействии.

Кроме того, проведены исследования и выявлены закономерности влияния температуры хранения образцов (от $-20^\circ C$ до $30^\circ C$) на деформацию за пределами упругости.

Материалы и методы исследования

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

Обычно это оптически прозрачные кристаллы, имеющие совершенную огранку, как показано на рис. 1.

Для проведения экспериментов готовили образцы в планарном варианте геометрии, которая позволяет наблюдать за поверхностью кристалла и фиксировать выделяющийся при разложении газообразный продукт, а также проводить наблюдения за топографией его распределения: на предварительно обезжиренную этиловым спиртом слюдяную подложку кристаллы наклеивали за оба конца клеем БФ–6, являющимся химически инертным по отношению к азиду серебра.

Для нитевидных кристаллов в качестве механического воздействия использовали микроиндентирование (индентор из вольфрама, создающий локальное давление в пределах 5×10^5 Н/м² – 5×10^7 Н/м²). Также для обеспечения изгибного деформирования образца, находящегося между полюсами электромагнита, представляли стержень с конусной заточкой основания, выполненный из диэлектрического материала. Локальное давление в этом случае изменяли в диапазоне от 5×10^5 Н/м² до 5×10^7 Н/м².

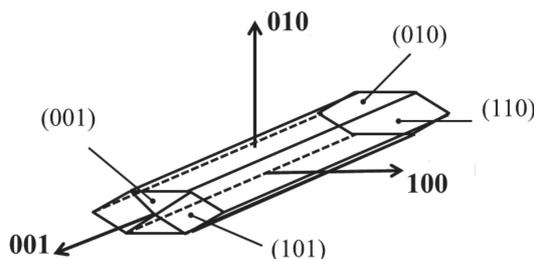


Рис. 1. Кристаллографические индексы граней и направлений кристалла азидов серебра

Магнитное поле создавали с помощью электромагнита (ЭМ-1) с регулируемой напряженностью до 1 Тл. Магнитная индукция измерялась с помощью простейшего магнитометра (чувствительность 10^{-5} Тл).

Разложение в анионной подрешетке исследовали методом внешнего газовыделения (во время действия магнитного поля фиксировали пузырьки газообразного продукта (азота)); измеряли по шкале микрометра радиус и находили объем каждого пузырька, затем суммировали и определяли общий объем газа при соответствующих условиях эксперимента.

Дислокационная структура исследовалась методом ямок травления. Контрастные ямки травления получались при травлении кристаллов азидов серебра в 10%-ном водном растворе тиосульфата натрия. Плотность дислокаций определяли как отношение количества ямок травления к площади поверхности кристалла.

Для отбора и измерения размеров образцов вдоль кристаллографического направления 100 использовали микроскоп типа «Биолам» с увеличением на 120.

На каждую точку экспериментальных кривых брали не менее 10 образцов. Обработка экспериментальных результатов проводилась на ПК по программе Microsoft Excel.

Результаты исследования и их обсуждение

Ранее были проведены исследования влияния механического напряжения (микроиндентирования) на плотность дислокаций в кристаллах азидов серебра. Получены кинетические зависимости накопления дислокаций при механическом воздействии (5×10^5 – 5×10^7 Н/м²), из которых следует, что уже за 7–9 секунд непрерывного воздействия образец теряет механическую прочность и подвергается хрупкому разрушению без взрыва.

При микроиндентировании обнаружено выделение газообразного продукта с внешней поверхности нитевидных кристаллов азидов серебра (в этом случае образец находится под слоем вазелинового масла) либо фиксируют выделение пузырьков газа при растворении кристалла в тиосульфате натрия после снятия воздействия; в обоих случаях определяют объем газообразного продукта и делят на площадь грани, с которой наблюдают газовыделение [6].

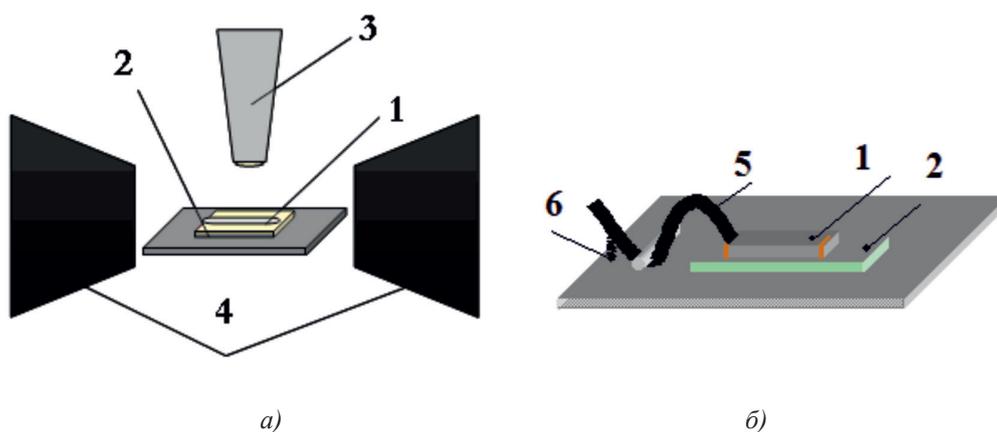


Рис. 2. Схема проведения индентирования нитевидных кристаллов азиды серебра в магнитном поле: а – образец между полюсами магнита; б – индентирование образца: 1 – кристалл, 2 – подложка, 3 – окуляр микроскопа, 4 – полюса магнита, 5 – индентор, 6 – пружина заданной жесткости

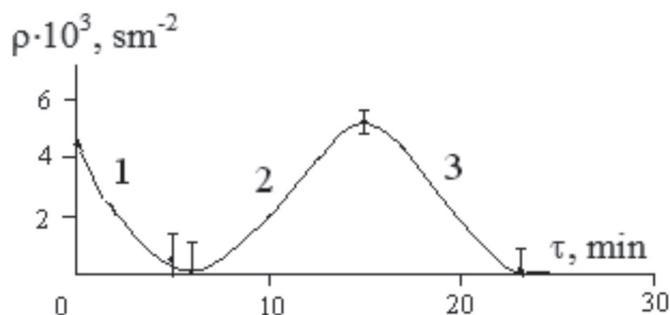


Рис. 3. Изменение плотности дислокаций в нитевидных кристаллах азиды серебра от времени воздействия механического напряжения ($5 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$) и магнитного поля (0,3 Тл)

Отмечена взаимосвязь плотности дислокаций и интенсивности газовой выделения, а именно: количество ямок травления совпадает с количеством центров газовой выделения, которые работают не обязательно синхронно.

Теоретически и экспериментально определено механическое напряжение, при достижении которого происходит хрупкое разрушение нитевидных кристаллов азиды серебра, что составляет примерно $3 \times 10^7 \text{ Н/м}^2$.

При совместном действии механической нагрузки и магнитного поля кинетика накопления дислокаций от времени воздействия усложняется (рис. 3). В этих экспериментах были использованы образцы с начальной плотностью краевых дислокаций $\sim 4 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$.

Как следует из полученных результатов, постоянное магнитное поле стимулирует перемещение краевых дислокаций в кристаллах азиды серебра при микроиндентировании.

Рассмотрим процессы, протекающие в кристаллах азиды серебра при индентировании в магнитном поле.

Во-первых, это движение не закрепленных дислокаций, введенных индентором (рис. 3, участок 1 на кривой), ямки травления в этом случае не фиксируются. Затем наблюдается накопление дислокаций («лес» дислокаций), происходящее за счет торможения атмосферой Коттрелла, состоящей из примесных атомов (это участок 2 на рис. 3). В этом случае скорость движения дислокаций лимитируется скоростью миграции атомов атмосферы. Дислокации стопорятся с образованием центров, в которых запускается реакция разложения и наблюдается газовыделение. Такие дислокации не перемещаются по кристаллу.

Дальнейшее воздействие приводит к срыву дислокаций и, соответственно, к уменьшению плотности дислокаций (участок 3 на рис. 3).

Длительное механическое воздействие (более 30 минут) сопровождается максимальным увеличением плотности дислокаций (более $5,5 \times 10^3 \text{ см}^{-2}$) и максимальным изменением линейных размеров образца $\Delta l/l = (2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$, а заканчивается появлением микротрещины в месте установления индентора, ее разрастанием и растрескиванием образца на две части; либо при выборе максимального механического напряжения происходит хрупкое разрушение всего образца.

В условиях наложения магнитного поля дислокации, вводимые индентором, почти постоянно находятся в движении (это доказано наличием ямок травления только при достижении максимальной плотности дислокаций).

Можно предположить, что магнитное поле способствует откреплению дислокаций от парамагнитной примеси (например, Fe^{3+}), после чего они совершают направленное движение, причиной которого может быть наличие магнитоэлектрического эффекта [2].

При микроиндентировании в магнитном поле в кристаллах азидов серебра накопление краевых дислокаций приводит сначала к изменению линейных размеров, затем к выделению газообразных продуктов разложения, затем к появлению углубления в месте внедрения индентора, которое через определенное время приводит к разлому образца (рис. 4, кривая 2).

В магнитном поле без механического воздействия разрушения образцов при указанных временах воздействия не наблюдается (рис. 4, кривая 1) [2, 6].

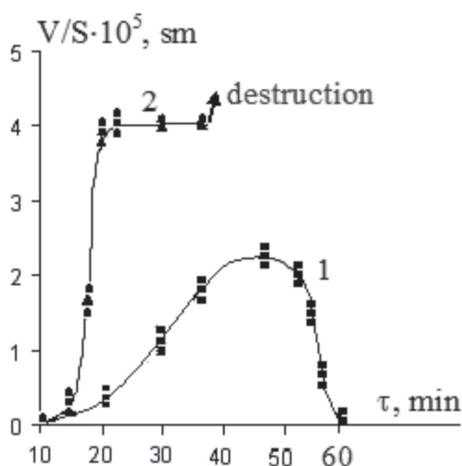


Рис. 4. Зависимость количества выделившегося газа в кристаллах азидов серебра от времени воздействия: 1 – магнитного поля (0,3 Тл); 2 – микроиндентирования и магнитного поля

Экспериментально показано, что предварительно подвергнутые механическому воздействию кристаллы азидов серебра, находящиеся длительное время (не менее 30 суток) при температуре выше 30°C , интенсивно чернеют, т.е. их поверхность покрывается коллоидным серебром, и при растворении без какого-либо дополнительного воздействия разлагаются с образованием газообразных продуктов. При хранении таких кристаллов в слабом магнитном поле ($\approx 0,01 \text{ Тл}$) процесс старения ускоряется.

В данном случае незначительное увеличение температуры хранения, по сравнению с комнатной, ускоряет процесс старения образцов, что приведет к потере полезных свойств и рабочих характеристик энергетических материалов.

Следует отметить особенность воздействия отрицательных температур ($0 - -20^\circ\text{C}$): образцы после этого становятся хрупкими и проводить дальнейшие исследования на них весьма затруднительно. То есть действие отрицательных температур на нитевидные кристаллы аналогично действию механического воздействия, что приводит к понижению их предела прочности. Если создать реальные условия хранения данных материалов, а именно, многократно и кратковременно помещать кристалл в область отрицательных температур, то четкой границы перехода от усталостного состояния к хрупкому разрушению не наблюдается при возникновении первых микротрещин. Что касается хрупкой прочности, которая обычно оценивается способностью образцов противостоять быстрому ударному нагружению, то нитевидные кристаллы, подвергнутые термической обработке в области отрицательных температур, рассыпаются при уже при соприкосновении с индентором.

Заключение

По результатам работы можно сделать следующие выводы.

1. Экспериментально установлено, что при микроиндентировании в магнитном поле в кристаллах азидов серебра накопление краевых дислокаций приводит сначала к изменению линейных размеров, затем к выделению газообразных продуктов разложения, затем к появлению углубления в месте внедрения индентора, которое через определенное время приводит к разлому образца (без взрыва).

2. Установлено, что незначительное увеличение температуры хранения, по

сравнению с комнатной, ускоряет процесс старения кристаллов азидов серебра, что приводит к потере прочности и стабильности энергетических материалов, в то время как термическая обработка в области отрицательных температур приводит к возникновению микротрещин и хрупкому разрушению образцов.

3. На основании полученных результатов может быть предложен способ управления стабильностью нитевидных кристаллов азидов серебра с помощью локального индентирования в магнитном поле.

Список литературы/References

1. Rodzevich A.P., Kuzmina L.V., Gazenaur E.G., Krashenin V.I. Plasticity and decomposition of whiskers on electric-induced deformation // AIP Conf. Proc. – 2014. – 1623. – P. 519–522.
2. Krashenin V.I., Kuzmina L.V., Ivaschenko V.E. Decomposition of crystalline azides of heavy metals in constant magnetic field // Materials Research Innovations. – 2002. – V. 5, № 5. – P. 219–221.
3. Krashenin V.I., Kuzmina L.V., Zakharov V.Yu., Stalin A.Yu. Silver azide decomposition in an electric field // Chem. Phys. Reports. – 1995. – № 4. – P. 529–538.
4. Rodzevich A.P., Gazenaur E.G., Kuz'mina L.V., Krashenin V.I. The Polarization of Silver Azide in Electric Field // Advanced Materials Research – 2014. – 1040. – P. 744–747.
5. Zakharov V.Yu., Krashenin V.I., Kuz'mina L.V., Zakharov Yu.A., The control of solid phase decomposition of silver azide by noncontact electric field // Solid State Ionics. – 1997. – V. 101–103. – P. 161–164.
6. Rodzevich A.P., Gazenaur E.G., Kuzmina L.V., Krashenin V.I. Processing of energy materials in electromagnetic field // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – 91. – 012046. doi:10.1088/1757-899X/91/1/012046.