

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

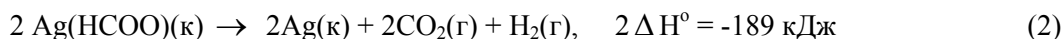
УДК 539.21+541.18

ФОРМЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛА ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ОКСАЛАТА И ФОРМИАТА СЕРЕБРА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ И ДЕТОНАЦИИ

© 2005 В.Н. Колесников

Термолиз порошков оксалата и формиата серебра может протекать с разной скоростью в режимах медленного разложения, горения и детонации. При этом наблюдаются разнообразные механизмы образования фазы серебра и различные формы частиц этой фазы. 1. "Химическая возгонка" серебра с последующей конденсацией по механизму пар \rightarrow кристалл. 2. Топохимическое разложение с формированием пористого сростка нано- и микрокристаллов серебра. 3. При горении образуется облако наночастиц сферической формы, агрегированных во фрактальные кластеры. 4. Разложение в режиме детонации приводит к образованию жидких капель серебра, агрегированных, как и при горении, во фрактальные агрегаты с образованием облака тумана, преобразующегося в облако дыма.

Термическое разложение солей серебра по уравнениям:



дает возможность экспериментально наблюдать различные механизмы формирования кристаллической фазы металла. Тепловой эффект реакции (2) был рассчитан по методике [1,2], основанной на использовании теплот образования соли и теплот гидратации аниона и катиона.

В зависимости от условий проведения экзотермических реакций (1) и (2) кинетика разложения соли может изменяться в широких пределах от топахимической до горения и взрыва. При этом изменяется и механизм формирования кристаллической фазы, но во всех случаях кроме достаточно большого теплового эффекта реакции, необходимым условием образования продуктов является разрыв связей Ag-O и C-C, который происходит при нагреве до $\approx 200^\circ\text{C}$.

При медленном нагреве ($\sim 0,1-1$ град c^{-1}) порошка соли на воздухе или в вакууме одновременно имеют место два механизма. 1. "Химическая возгонка" атомов серебра с поверхности кристалла соли с конденсацией по механизму пар \rightarrow кристалл с образованием нанокристаллов, имеющих огранку и хорошо видимые в электронном микроскопе дефекты кристаллической решетки. 2. Топохимическое протекание реакций (1) и (2) с образованием пористого сростка мельчайших (нано- и микромасштаба) кристаллов серебра [3]. Величина сростка соответствует исходному кристаллу соли (1-5 мкм), а величина областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения составляет 0.05-0.1 мкм. При разложении на воздухе преобладает второй механизм, а при разложении в вакууме потоки атомов серебра по обоим механизмам соизмеримы. Молекулы CO_2 удаляются, не препятствуя потокам атомов серебра.

При увеличении скорости нагрева до ~ 10 град c^{-1} создаются условия для перехода экзотермической реакции в режим горения. При этом динамическое действие образующегося газа создает облако мельчайших первичных частиц серебра, объединяющихся во фрактальные агрегаты с размерностью Хаусдорфа-Безиковича $D \cong 1.4$ [4]. Образование первичных жидкоподобных частиц серебра сферической формы, из которых состоят фрактальные агрегаты облака тумана металла, можно представить следующим образом. При продвижении фронта реакции горения в кристалле со скоростью $v \sim 10^{-2} \text{ мс}^{-1}$ атомы серебра и молекулы CO_2 образуются в слое толщиной 1 нм за время $t \sim 10^{-7} \text{ с}$, а в пределах кристалла соли величиной $l = 10^{-6} \text{ м}$ за время $t = l/v \sim 10^{-4} \text{ с}$. В момент образования атомы серебра и молекулы CO_2 представляют собой неравновесную систему с концентрацией частиц $\sim 10^{28} \text{ м}^{-3}$ и температурой $T \approx 103 \text{ К}$, длина свободного пробега соизмерима с размером атома. При такой значительной неравновесности каждое столкновение атомов серебра сопровождается объединением в кластеры, не требующим энергии активации [5]. Поэтому начальной стадией образования фазы металла должна быть быстрая коагуляция атомов и кластеров, образовавшихся в пределах одного блока мозаики исходного кристалла соли,

в одну жидкоподобную частицу металла с естественной формой – сферической. Молекулы CO_2 в это время уходят за пределы исходного объема кристалла соли, не препятствуя коагуляции атомов серебра. В пользу того, что вначале образуется жидкая нанокляпка говорят следующие факторы: высокая температура в зоне реакции, способность к переохлаждению жидкого серебра в малых объемах, снижение температуры плавления малых частиц металлов [5]. В электронном микроскопе наблюдается, в основном, сферическая форма как отдельных частиц, так и в их агрегатах. Вследствие кристаллизации при охлаждении нанокляпка серебра облако аэрозольного тумана превращается в облако дыма.

Поджигание порошка соли раскаленной провололочкой может обеспечить локальный нагрев с ещё большей скоростью до $v \sim 100 \text{ град} \cdot \text{с}^{-1}$. Это создает условия для еще более быстрого прохождения реакций (1) и (2) в режиме детонации со скоростью продвижения детонационной волны $v \sim 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

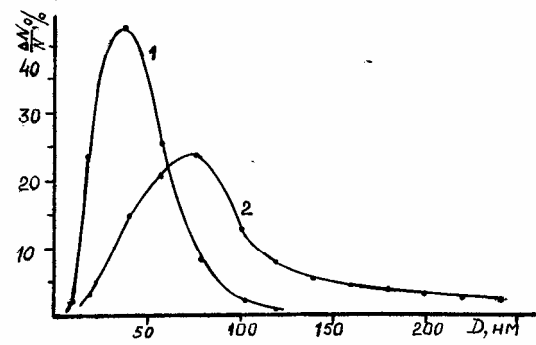


Рис. 1. Распределение по величине диаметра сферических частиц серебра, образовавшихся при детонации формиата серебра: 1 – вблизи источника серебра нормальное распределение; 2 – вдали от источника логарифмически нормальное распределение.

$\sim 100 \text{ нм}$, и она проходит кристалл соли размером $1-5 \text{ мкм}$ за время $t \sim 10^{-9} \text{ с}$, что и является временным интервалом разложения одного кристалла соли. Столь быстрое разложение соли на атомы серебра и молекулы газов приводит к тому, что вначале образуется крайне неравновесная и неустойчивая система находящаяся под большим давлением частиц с плотностью близкой к плотности кристалла соли и концентрацией $n \sim 10^{28}-10^{29} \text{ м}^{-3}$. Зона конденсации для атомов серебра при таком большом давлении (до 10 ГПа) в системе практически совпадает с объемом кристалла соли. Степень неравновесности для подсистемы атомов серебра больше, чем для CO_2 и атомы должны быстро коагулировать при любом столкновении дуг с другом, образуя жидкую фазу металла в форме сферической капли диаметром $\sim 5-100 \text{ нм}$.

На рис. 1 приведены графики распределения по величине диаметра капель серебра, осевших на подложку из облака, образовавшегося при детонации свежеполученного порошка формиата серебра. Среднеарифметическая величина диаметра составляет 40 нм , и это указывает, что из одного кристалла соли образуется $\sim 100-1000$ частиц серебра. Детонация кристаллического ВВ обычно сопровождается разрушением и разбросом, чему способствует мозаичность структуры кристалла соли [6,9]. Поэтому можно допустить, что отдельная капля образуется из одного блока мозаики кристалла соли. Динамическое действие образовавшихся газов приводит к разлету жидких нанокляпек металла с образованием облака тумана. В условиях разлета при атмосферном давлении окружающей среды, по мере продвижения и торможения по броуновскому механизму идет постепенная агрегация с образованием фрактальных агрегатов.

Образующееся в первый момент облако частиц можно условно разделить на несколько зон. Вблизи исходной навески соли преобладают одиночные капли серебра с почти прямолинейной траекторией движения (см.рис.2а). Функция распределения величины диаметра частиц близка к нормальному гауссову распределению (график 1 на рис.1). Так как многочисленные столкновения с молекулами воздуха, кроме охлаждения, усиливают броуновский характер движения, то по мере продвижения частицы могут и укрупняться по механизму коалесценции, и коагулировать в небольшие кластеры (рис.2б). При дальнейшем продвижении степень агрегации увели-

Как известно [6,7], детонационная волна представляет собой комплекс ударной волны (УВ) и идущей за ней зоны химической реакции. На фронте УВ в слое толщиной $\sim 1 \text{ нм}$ начинается разложение взрывчатого вещества (ВВ) и при скорости продвижения фронта $v \sim 10^3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ реакция в нем частично проходит за время $t \sim 10^{-12} \text{ с}$. Динамическое давление до $\sim 10 \text{ ГПа}$ во фронте УВ создает силу, достаточную для механического разрыва ковалентных связей [7,8,10], в том числе Ag-O и C-C , и поэтому разложение оксалата и формиата серебра начинается во фронте УВ. Элементарный акт разложения ВВ, то есть разрыв связей, осуществляется за время $10^{-12}-10^{-13} \text{ с}$. Ширина зоны химической реакции при детонации составляет

чивается за счет присоединения как отдельных частиц так и других кластеров, в результате чего образуются разветвленные фрактальные агрегаты (рис.2в) с размерностью Хаусдорфа $D \cong 1.65$. Распределение первичных частиц, как отдельных, так и в агрегатах в зонах 2 и 3 имеет логарифмически нормальный характер с пологим спадом в сторону больших размеров (график 2 на рис.1), что подтверждает их рост по механизму коалесценции [5,10]. Первоначально образовавшееся аэрозольное облако частиц серебра всех степеней агрегации медленно (в течение 1-2 часов) оседает, что сопровождается дополнительным перемешиванием.

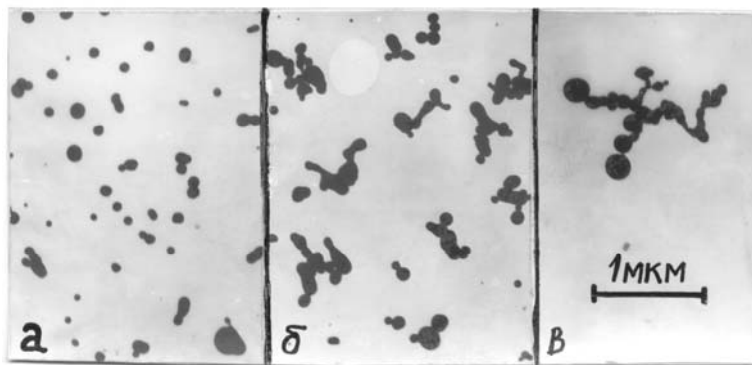


Рис. 2. Электронномикроскопическое изображение частиц серебра, образовавшихся при детонации формиата серебра: а - вблизи (~5 см) от навески соли, б – дальше (~10 см), в – фрактальные агрегаты частиц после коагуляции вдали от навески соли.

Рассмотренные процессы осложняются тем обстоятельством, что сферические жидкие капли по мере охлаждения кристаллизуются. Облако тумана превращается в облако дыма. Поскольку для кристаллических частиц коагуляция осуществляется по механизму спекания сфер с достаточно большой скоростью для нанокристаллов [5,12], то в облаке дыма коагуляция во фрактальные агрегаты также имеет место.

Литература

1. Яцимирский К.Б. Термохимия комплексных соединений. М. Изд.АН СССР.1951.
2. Хохлачева Н.М., Шиловская М.Е., Павлова В.В.,Флегонтова Л.Н. Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 1977. №2. С.74-78.
3. Колесников В.Н., Корниенко В.П., Лебедев В.П. ДАН СССР. 1970.Т.195.№1. С.119-121
4. Колесников В.Н. Химическая физика. 1998. Т.17. №11. С.109-111.
5. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М. Наука. 1986. 387 с.
6. Бацанов С.С. Успехи химии. 1986. Т.55. В.4. С.597-607.
7. Дремин А.Н. Химическая физика. 1995. Т,14. №12. С.22-40.
8. Уокер Ф.Е. Химическая физика. 1995. Т.14. №12. С.47-67.
9. Боуден Ф., Иоффе А. Быстрые реакции в твердых веществах. М. ИИЛ. 1962.
10. Ершов А.П., Куперштох А.А. Физика горения и взрыва. 1991. №2. С.111-117
11. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М. Наука. 1967. 360 с.
12. Фукс Н.А., Сутугин А.Г. Успехи химии. 1968. Т.37. В.11. С.1965-1980.

Поступила в редакцию 1 августа 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). V.N. Kolesnikov. Silvers oxalate and formiate thermolysis: forms of metal crystallization in burning and detonating modes.

Silvers oxalate and formiate powders thermolysis can proceed at different rates in the regimes of slow decomposition, burning and detonation. Different mechanizmes of silver phase formation and different forms of particles are observed: 1. Chemical evaporation of silver atoms followed by a vapour → crystal condensation.2. Topochemical decomposition with the formation of a porous aggregate of silver nano- and microcrystals. 3. A cloud of spherical nanoparticles aggregated into fractal clusters (burning). 4. Liquid silver drops subsequently forming fractal aggregates, mist and fume (detonation).