

А. В. РАЕВСКИЙ, Г. Б. МАНЕЛИС, Э. М. НАДГОРНЫЙ, А. П. ИВАНОВ
НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ПЕРХЛОРАТА АММОНИЯ
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 31 VII 1972)

При изучении топографии процесса термического разложения отдельных кристаллов орторомбического перхлората аммония (^{1,2}) было высказано предположение об участии дислокаций в этом процессе. Представляло интерес исследование кристаллов перхлората аммония (ПА), практически не содержащих дислокаций, и сравнение их физико-химических свойств со свойствами обычных кристаллов.

В настоящем сообщении приводятся результаты проведенной работы по выращиванию нитевидных кристаллов (^{3,4}) перхлората аммония и изучению их механических свойств. Была использована способность ПА «ползти» в условиях повышенной влажности. Н.к. выращивалась в стеклянной установке, схематически изображенной на рис. 1. В стакан 1 помещался влажный трижды перекристаллизованный перхлорат аммония 2, в него вставлялся цилиндр 3, по поверхности которого шлифовались продольные полосы шириной около 5 мм (для обеспечения лучшей ползучести). Эта часть установки в собранном состоянии закрывалась цилиндром 5, обеспечивающим градиент влажности. Вся установка помещалась в камеру с постоянной влажностью. Н.к. росли при комнатной температуре в зоне 6 на внешней стороне цилиндра 3 (рис. 2а). Рост продолжался несколько суток. При «сборе урожая» цилиндр 3 вынимался за напаянный держатель 4 и нитевидные кристаллы обламывались на чашку Петри. Собранный материал хранился в эксикаторе над пятиокисью фосфора (рис. 2 см. вкл. к стр. 144).

Все выращенные н.к. имели вид трубок с каналом внутри. Поперечное сечение по форме близко к круговому кольцу. Величины внешнего и внутреннего радиусов колебались от нескольких микрон до нескольких десятков микрон. В длину отдельные экземпляры достигали 50 мм. Толщина стенок изменялась от 1,5 до 10 м.

Был осуществлен рост н.к. NH_4ClO_4 с добавкой KMnO_4 . Для этого совместной кристаллизацией приготавливался исходный материал ПА, содержащий ~1 мол. % KMnO_4 . В этом случае рост н.к. проходил без существенных изменений. Количество KMnO_4 , входящего непосредственно в н.к., определялось на пламенном фотометре. Средняя величина содержания KMnO_4 оказалась близкой к 1 мол. %, однако различные партии давали значительный разброс ($\pm 30\%$).

Механические испытания н.к. на растяжение проводились на испытательной машине типа ТМ-М-Л, специально приспособленной для работы с н.к. (магнитная центровка, точечные опоры и подвесы и т. п. (³)). Н.к. вклеивались в держатели канифолью. Длина разрываемого образца изме-

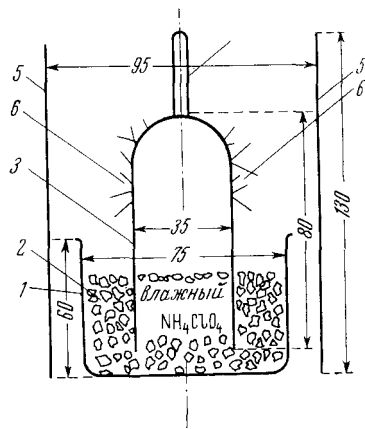


Рис. 1

Таблица 1*

Номер образца	R, μ	r, μ	$R - r, \mu$	$P_{\max}, \Gamma$	$\sigma_{\text{пр}}, \text{кг/мм}^2$	$l, \text{мм}$	$E, \text{кг/мм}^2$
Нитевидные кристаллы ПА							
1	18,0	15,0	3,0	1,09	3,50	6,05	
2	12,5	4,0	8,5	0,63	1,43	6,56	
3	10,0	5,0	5,0	0,53	2,25	4,58	
4	15,0	10,0	5,0	1,17	2,98	2,88	
5	10,0	5,0	5,0	0,44	1,87	3,50	
6	15,0	12,5	2,5	1,02	4,95	4,64	
7	17,5	13,5	4,0	1,11	2,85	5,50	
8	20,0	15,0	5,0	0,62	1,11	4,83	
9	17,5	10,0	7,5	0,55	0,85	4,54	
10	15,0	12,5	2,5	1,41	6,52	8,06	$2 \cdot 10^3$
11	22,5	17,5	5,0	1,20	1,91	9,13	$3 \cdot 10^3$
12	10,0	6,0	4,0	0,34	1,70	1,27	
13	20,0	10,0	10,0	0,36	0,38	1,25	
14	10,0	8,5	1,5	1,20	13,64	1,95	$4 \cdot 10^3$
15	15,0	12,5	2,5	1,20	6,93	0,95	
16	12,5	10,0	2,5	0,92	5,25	1,36	$2 \cdot 10^3$
17	17,5	12,5	5,0	0,87	1,84	1,79	
18	25,0	20,0	5,0	0,52	0,73	5,81	
				0,68	0,96	5,26	
				1,25	1,77	1,81	

Нитевидные кристаллы ПА с добавкой KMnO_4

1	6,0	4,0	2,0	0,30	4,76	3,58	
2	10,0	4,0	6,0	0,70	2,66	1,28	
3	12,5	10,0	2,5	0,42	2,40	3,32	
4	2,5	1,0	1,5	0,12	7,50	1,44	$2 \cdot 10^3$
5	10,0	8,0	2,0	0,50	3,84	1,07	
6	15,0	5,0	10,0	1,10	1,75	0,57	$2 \cdot 10^3$

* R — внешний радиус, r — внутренний радиус, $R - r$ — толщина стенки, $P_{\max}$ — максимальное усилие при разрыве, $\sigma_{\text{пр}}$ — предел прочности, l — длина образца, E — модуль растяжения.

рялась горизонтальным микроскопом МГ с точностью 0,01 мм. Учитывались результаты растяжения только тех образцов, разрыв которых происходил вдали от места вклейки. При расчетах напряжений принималось, что сечение разрыва имеет форму кругового кольца, внешний радиус ко-

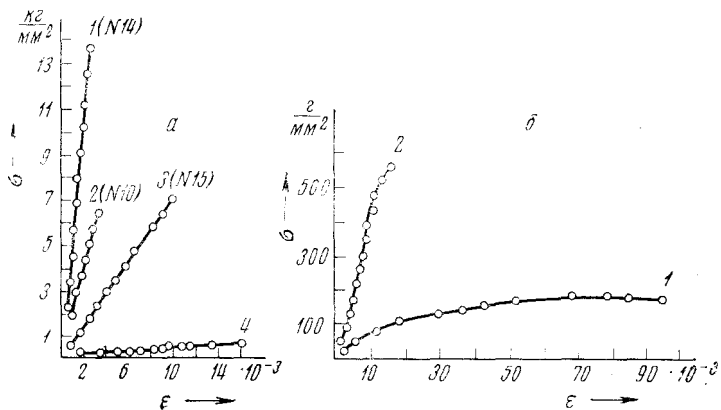


Рис. 3

торого равен максимальному, а внутренний — минимальному радиусам, полученным при изменениях в различных точках сечения разрыва. Типичное сечение разрыва показано на рис. 26. В табл. 1 приведены результаты

механических испытаний н.к. чистого перхлората аммония, н.к. NH_4ClO_4 с добавкой KMnO_4 . Типичные диаграммы растяжения образцов с учетом жесткости машины в координатах нормальное напряжение (σ) — относительное удлинение (ϵ) приведены на рис. 3а (графики 1, 2, 3; в скобках указаны номера образцов из табл. 1). Нитевидные кристаллы NH_4ClO_4 с добавкой KMnO_4 показали аналогичные диаграммы испытаний.

Для сравнения проводились испытания на растяжение кристаллов чистого NH_4ClO_4 вдоль направлений $\langle 010 \rangle$ и $\langle 001 \rangle$. Кристаллы выращивались испарением из водного раствора трижды перекристаллизованного ПА при комнатной температуре. Рекордные диаграммы растяжения кристаллов (с учетом жесткости машины) в координатах σ — ϵ приведены на рис. 3б. Кривая 1 — рекордный график испытаний вдоль направления $\langle 010 \rangle$ (испытано 5 кристаллов), кривая 2 — вдоль направления $\langle 001 \rangle$ (испытано 6 кристаллов). Для испытаний под микроскопом отбирались кристаллы, не содержащие заметных дефектов роста. Для удобства сравнения с графиками испытаний н.к. кривая 2 (рис. 3б) перенесена в соответствующем масштабе на рис. 3а (кривая 4). Следует отметить, что для кристаллов все кривые растяжения вдоль направления $\langle 001 \rangle$ лежат выше рекордной кривой растяжения вдоль $\langle 010 \rangle$, а разрыв наступал при значительно меньших ϵ (около 2%). Для нитевидных кристаллов была обнаружена зависимость предела прочности от толщины стенки (рис. 4), мало изменяющаяся от введения KMnO_4 . Однако не замечено никакой связи между пределами прочности и внешним диаметром н.к.

Механические испытания показали, что выращенные нитевидные кристаллы перхлората аммония действительно имеют свойства, характерные для н.к. и других веществ: большой предел прочности (наибольшее значение свыше 13 кг/мм^2) по сравнению с обычными кристаллами NH_4ClO_4 (наибольшее значение $\sim 0,5 \text{ кг/мм}^2$), большая упругая деформация (вплоть до разрыва), равная $\sim 0,2$ — 1% . Полученные абсолютные значения модуля E для н.к., приведенные в табл. 1, равные $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ кг/мм}^2$, как можно полагать, соответствуют таковым и для обычных кристаллов. Рентгеновские исследования показали, что рост н.к. перхлората аммония происходит вдоль оси z кристалла (направление двойной винтовой оси).

Можно заключить, что получен материал перхлората аммония в виде нитевидных кристаллов, существенно отличающийся по своим механическим свойствам от применявшегося до настоящего времени и практически не содержащий дислокаций в исходных образцах.

Авторы благодарят Ю. А. Соколову за рентгеновское определение направления роста нитевидных кристаллов перхлората аммония.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
18 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. В. Раевский, Г. Б. Манелис, ДАН, 151, № 4, 886 (1963). ² А. В. Раевский, Г. Б. Манелис и др., ДАН, 160, № 5, 1136 (1965). ³ Э. М. Надгорный, Ю. А. Осипьян и др., УФН, 17, в. 4, 627 (1959). ⁴ Э. М. Надгорный, УФН, 27, в. 2, 201 (1962).

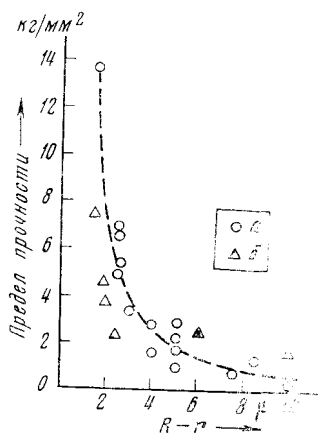


Рис. 4. Зависимость предела прочности от толщины стенки. а — чистый NH_4ClO_4 , б — NH_4ClO_4 с добавкой $\sim 0,1$ мол. % KMnO_4