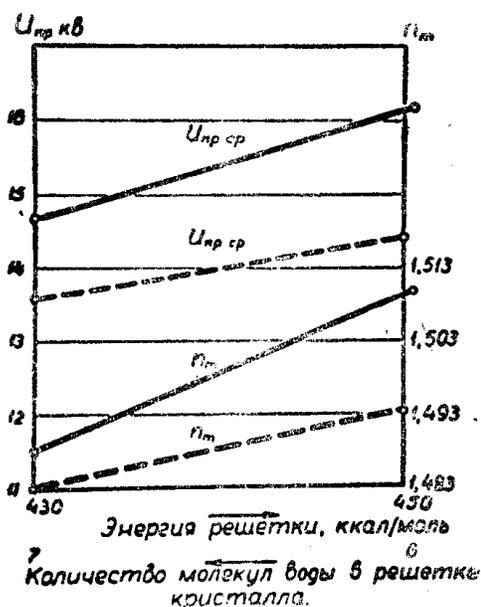


Аналогичная связь между энергией кристаллической решетки и электрической прочностью, как следует из фиг. 3, наблюдается также и для слоистых кристаллогидратов (тальк, слюда флогопит, слюда мусковит). Электрическая прочность слюд взята по данным Мантрова и Баева [4], электрическая прочность талька определена нами.



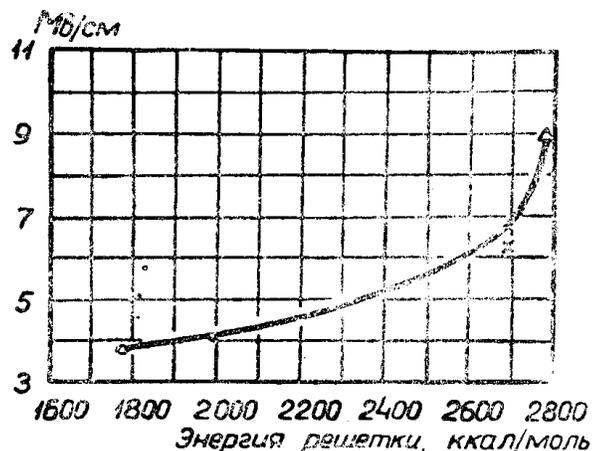
Фиг. 2. Пробивное напряжение и показатель преломления кристаллогидратов в зависимости от энергии кристаллической решетки.

— $\text{Ni SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 - - - $\text{Co SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Такая закономерность, возможно, является общей для пластинчатых кристаллогидратов и характеризует неоднородность структуры. Вероят-

Определение $E_{пр}$ производилось на образцах талька толщиной 20—50 мкн в условиях однородного поля на импульсном напряжении длительностью 10^{-6} сек.

Рядом авторов [5, 6] для слюд получены более высокие значения $E_{пр}$, причем по данным Хаккет и Томас [7] электрическая прочность слюды флогопит увеличивается при уменьшении толщины образца в интервале много большем, чем предсказывается теорией Фрелиха. С увеличением толщины от 20 до 60 мкн пробивная напряженность слюды падала на 27%. Значительная зависимость $E_{пр}$ от толщины образца отмечена и нами для талька онотского. Так, при уменьшении толщины образца от 150 до 50 микрон в условиях однородного поля при $\tau_{ф} = 10^{-6}$ сек электрическая прочность талька увеличивалась на 40% (фиг. 4). Зависимость $E_{пр}$ талька от толщины образца наблюдалась и при других временах воздействия напряжения (фиг. 4а).



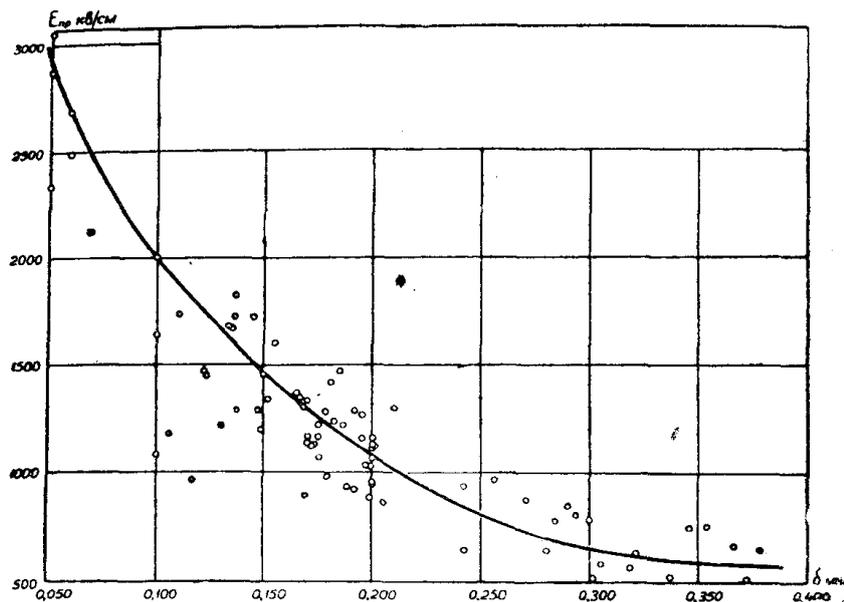
Фиг. 3. Зависимость электрической прочности пластинчатых кристаллогидратов от энергии кристаллической решетки.

Δ — слюда мусковит
 x — слюда флогопит
 o — тальк

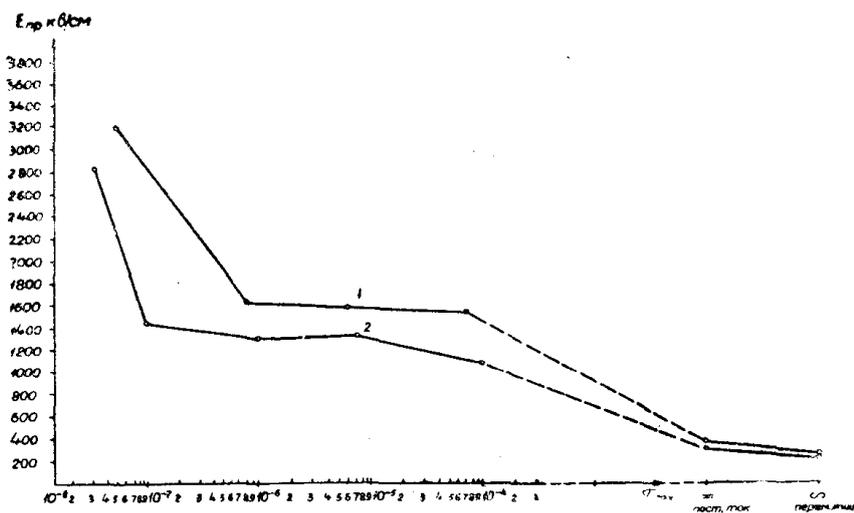
но, значение электрической прочности талька, слюд, при создании большей степени однородности электрического поля, должно быть выше

значений, приведенных на фиг. 3, но порядок изменения $E_{пр}$ (уменьшение значения электрической прочности от слюды мусковит к тальку) должен остаться прежним.

Нами определено значение электрической прочности кристаллогидратов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в условиях однородного поля на импульсном напряжении $\tau = 10^{-6}$ сек. (фиг. 5).



Фиг. 4. Зависимость $E_{пр}$ талька онотского от толщины образца. Поле однородное $\tau_{ф} = 10^{-6}$ сек

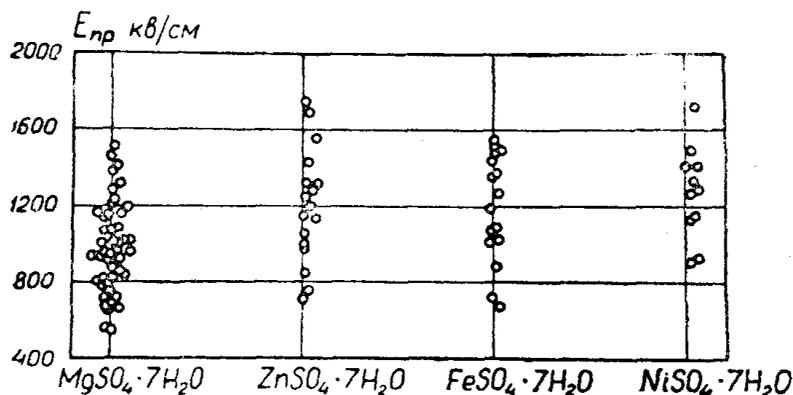


Фиг. 4 а. Зависимость $E_{пр}$ талька онотского от толщины образца при различных временах воздействия напряжения. Поле однородное.
1—толщина 140 ± 10 мкм; 2—толщина 180 ± 10 мкм

Монокристаллы указанных соединений выращены в лаборатории ТВН динамическим методом.

Рассматриваемые купоросы имеют близкие химические и структурные свойства. Энергия кристаллической решетки данных соединений по нашим расчетам равна 429—433 ккал/моль. Электрическая прочность

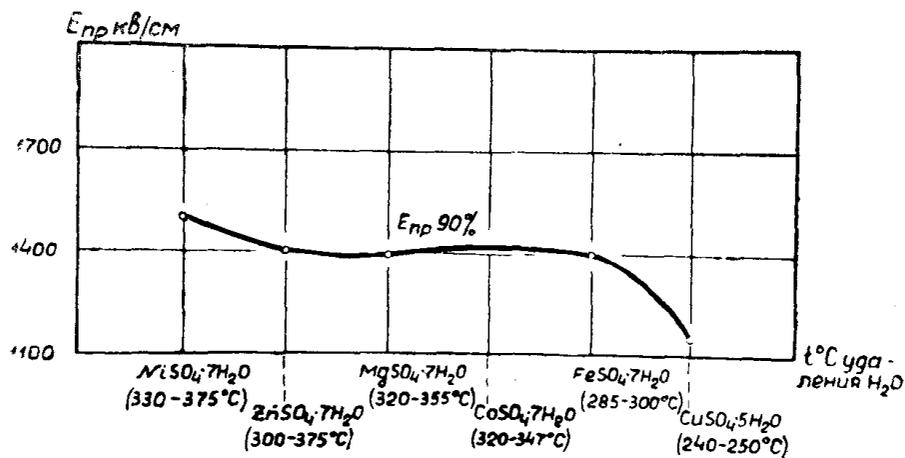
указанных кристаллогидратов отличается также незначительно (фиг. 5). Для кристаллогидратов типа $RSO_4 \cdot nH_2O$ отмечается зависимость между электрической прочностью и степенью закрепления молекул кристаллизационной воды (фиг. 6). Температуры окончательной дегидратации соединений взяты по данным ГИЭКИ.



Фиг. 5. Электрическая прочность кристаллогидратов типа $RSO_4 \cdot 7H_2O$, близких по химическим и структурным свойствам. Поле однородное. $\tau_{ф} = 10^{-6}$ сек. Пробой в трансформаторном масле

Таким образом, рассмотренные данные позволяют утверждать:

1. Молекулы кристаллизационной воды, входя в решетку кристалла, ослабляют силу связи и снижают электрическую прочность соединения.



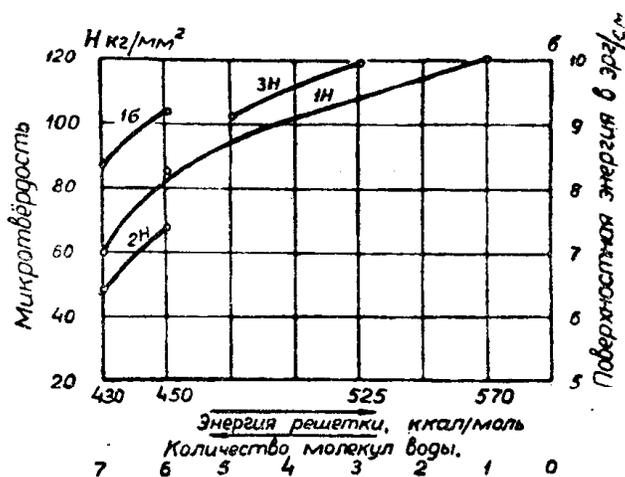
Фиг. 6. Электрическая прочность и степень закрепления молекул кристаллизационной воды

2. Электрическая прочность кристаллогидратов увеличивается при увеличении энергии кристаллической решетки соединения и изменяется в незначительных пределах для кристаллогидратов, имеющих близкие значения энергии решетки.

Влияние молекул кристаллизационной воды на механические свойства кристаллогидратов

О влиянии молекул кристаллизационной воды на механические свойства соединений в литературе имеются противоречивые точки зрения. И. И. Заславский [8] считает, что вода производит уплотняющее действие в твердых системах. А. Е. Ферсман [9] указывает, что молекулы кристаллизационной воды, входя в решетку кристалла как бы раздвигают ее, ослабляя внутренние связи и уменьшая величину твердости.

Нами произведено измерение микротвердости кристаллогидратов $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от количества молекул кристаллизационной воды. Как следует из фиг. 7, увеличение микротвердости, поверхностной энергии рассматриваемых кристаллогидратов происходит при уменьшении количества молекул воды в решетке кристаллогидрата и увеличении энергии кристаллической решетки.



Фиг. 7. Механические свойства кристаллогидратов в зависимости от энергии кристаллической решетки и количества молекул кристаллизационной воды.

1— $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 2— $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 3— $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

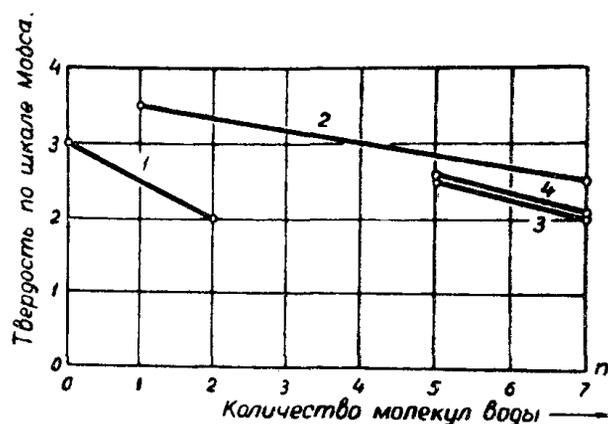
Изменение поверхностной энергии приведено по данным П. А. Савинцева, любезно предоставленным в наше распоряжение. Определение образцов производилось на приборе ПМТ-3, по методике, разработанной М. М. Хрущевым [10].

Минимальный объем (V) однородного материала, микротвердость которого должна быть определена, равен $V = 10 d^3$, где d — диагональ отпечатка. Для устранения влияния на число твердости близости краев образца отпечаток должен быть расположен от последних на расстоянии, превышающем или равным длине диагонали, а толщина образца должна быть не менее десятикратной глубины отпечатка. Величина микротвердости определялась как среднее из 15—30 замеров.

На фиг. 8 представлено изменение твердости кристаллогидратов $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от количества в решетке молекул кристаллизационной воды по данным Винчелла [11].

Результаты исследования подтверждают положение академика А. Е. Ферсмана об ослабляющем действии молекул кристаллизационной воды на механические свойства кристаллогидратов.

Из экспериментальных данных (фиг. 7) следует, что связь между энергией решетки и микротвердостью, между энергией решетки и поверхностной энергией кристаллогидратов аналогична установленной ранее для щелочно-галогидных кристаллов [12, 13]. Положение это остается справедливым лишь для кристаллогидратов однотипной структуры. Соединение со слоистой структурой, тальк, обладая значительной сум-



Фиг. 8. Зависимость твердости кристаллогидратов от количества молекул кристаллизационной воды в решетке (по данным А. Н. Винчелл).
 1—CaSO₄.nH₂O, 2—MgSO₄.nH₂O, 3—FeSO₄.nH₂O,
 4—CuSO₄.nH₂O

марной энергией решетки, имеет малую твердость, так как силы связи между отдельными компонентами внутри и между пакетами неравноценны, и механическая прочность определяется слабыми межмолекулярными силами. Для пластинчатых кристаллогидратов связь между значениями твердости и энергии кристаллической решетки остается аналогичной ранее установленной, а именно: твердость соединения и энергия кристаллической решетки увеличиваются в следующей очередности: тальк, слюда флогопит, слюда мусковит.

Ослабляющее действие молекул кристаллизационной воды на механические свойства наблюдается и для пластинчатых кристаллогидратов. По экспериментальным данным Лашева [19], исследовавшего слюду флогопит с разным количеством кристаллизационной воды, большей твердостью, прочностью на сжатие и на срез, как следует из табл. 1, обладает слюда Памир, имеющая в решетке меньшее процентное содержание H₂O.

Таблица 1

Характеристика флогопитов

| №№ п/п | Свойства | Памир (Ляджвардара) | | |
|--------|--|---------------------|-----------------|---------------------|
| | | Слюдянка (рудник I) | Алдан (Курунах) | Памир (Ляджвардара) |
| 1 | Прочность на сжатие шайб, кг/см ² | 4,064 | 5,087 | 6,381 |
| 2 | Твердость, сек | 51 | 63 | 89 |
| 3 | Прочность на срез, кг/см ² | 10,8 | 11,2 | 16,5 |
| 4 | Количество кристаллизационной воды в % % | 4,85 | 3,08 | 2,62 |

Изменение электрических и механических свойств кристаллогидратов при удалении молекул кристаллизационной воды из решетки данного кристаллогидрата связано с положением, которое занимают молекулы воды в решетке исследуемого кристалла.

А. Е. Ферсман [9] указывает, что молекулы воды, входя в решетку кристаллогидрата, как бы раздвигают ее, при удалении же их в кристаллической решетке, согласно А. Ф. Уэллсу [14], могут происходить следующие изменения:

1. Удаление воды из кристаллов приводит к сжатию решетки, причем структура безводного вещества не связана непосредственно со структурой гидрата.

2. Если безводный кристалл представляет собой жесткую решетку, в которой имеются промежутки или каналы достаточно большие для того, чтобы в них уместились молекулы H_2O , то происходит обратимая гидратация и дегидратация без заметного изменения размеров элементарной решетки («решетчатые» кристаллы — цеолиты).

3. В случае внедрения воды между бесконечными цепями или слоями соединений при дегидратации происходит лишь сближение элементов структуры с непрерывными изменениями одного или нескольких размеров элементарной ячейки. Как показывают проведенные нами рентгеноструктурные исследования, кристаллогидраты $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и тальк относятся к 1 и 3 рассматриваемому случаю. Лауэграммы, снятые на образцах монокристаллов медного купороса, гипса и талька кристаллического, указывают, что при дегидратации до $200^\circ C$ решетка монокристалла $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ разрушается. Расчет, произведенный нами по Дебай-граммам частично дегидратированных образцов, указывает, что при удалении молекул воды происходит перестройка решетки монокристалла в поликристаллическую решетку кристаллогидрата меньшей водности.

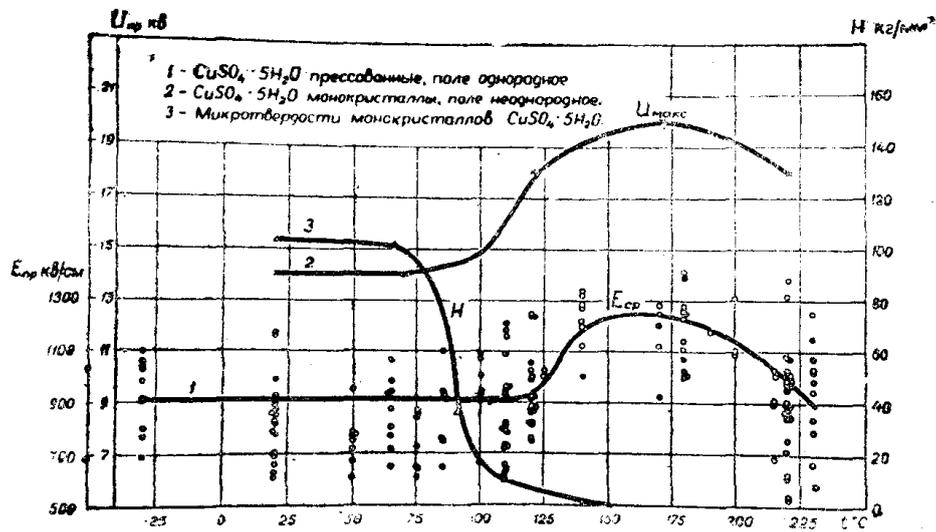
Лауэграммы, снятые на образцах талька кристаллического, без прокаливания и термически обработанных при температурах до $800^\circ C$, не указывают на значительные изменения решетки кристалла. Аналогичный вывод сделан в работах Боярского [15], Августиника [16] и др. по рентгенографическому и оптическому изучению структуры талька при дегидратации.

Нами произведено измерение электрической прочности и микротвердости $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и талька онотского в зависимости от степени дегидратации.

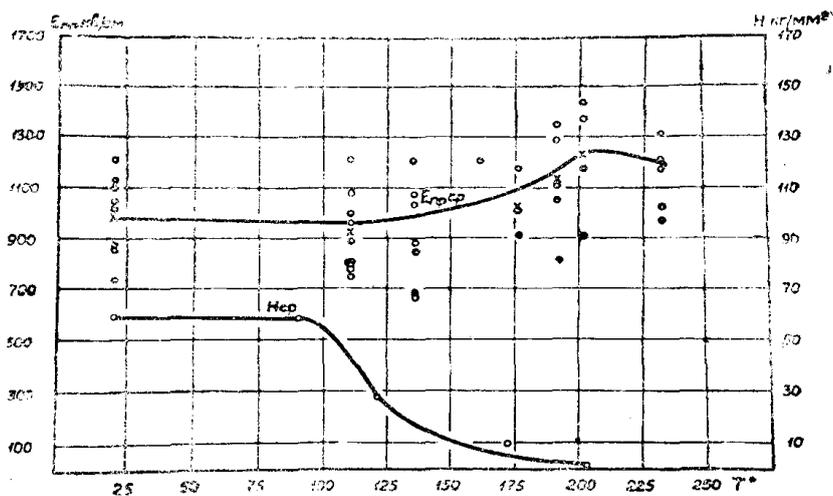
Как следует из фиг. 9, 10, 11 при удалении молекул кристаллизационной воды происходит значительное снижение микротвердости монокристаллов гипса, медного купороса и семиводной серноникелевой соли.

Электрическая прочность указанных соединений определялась на прессованных образцах в условиях однородного поля (форма образца, фиг. 12) и на монокристаллах в условиях неоднородного поля (фиг. 1). При пробое в воздухе для устранения перекрытия, кроме конической выточки, на участке исследования (толщина образца в самом тонком месте равнялась 200 микронам) к образцу приклеивалась стеклянная трубочка (фиг. 13).

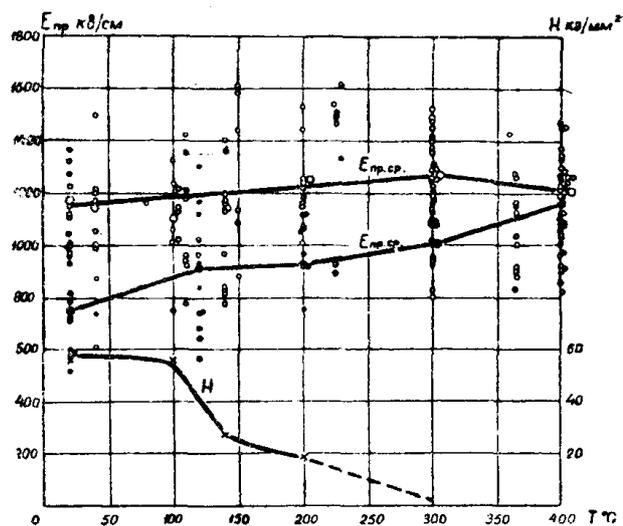
Данные эксперимента (кривые $E_{пр. ср.}$ и U макс. фиг. 9, 10, 11 и кривая 2, фиг. 14) указывают, что для выявления влияния дегидратации на электрическую прочность кристаллогидратов исследование следует проводить в воздухе, так как при определении E дегидратированных образцов в трансформаторном масле или в кремнийорганической жидкости вторичные явления (пропитка образцов) искажают истинную картину.



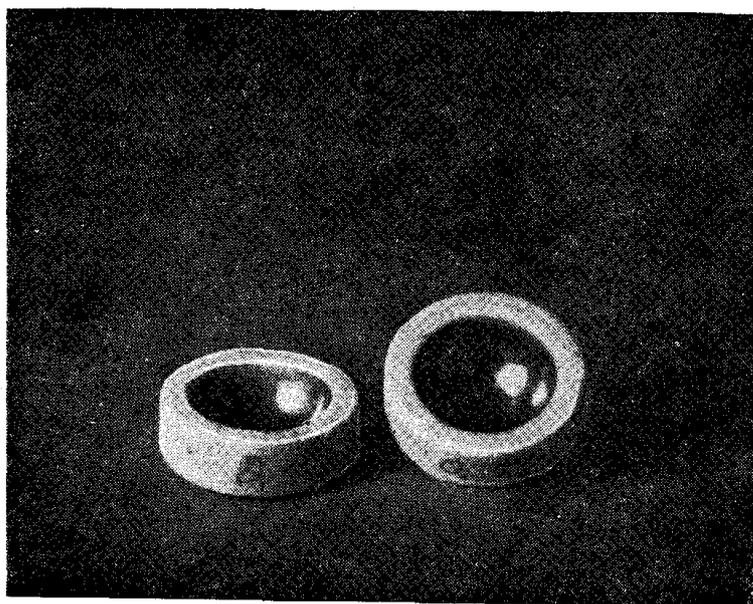
Фиг. 9. Зависимость электрической прочности и микротвердости медного купороса от температуры дегидратации. Пробой в кремнийорганической жидкости на импульсном напряжении $\tau_{ф} = 10^{-6}$ сек.
 1 — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, прессованные, поле однородное,
 2 — $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, монокристаллы, поле однородное,
 3 — микротвердость монокристаллов $CuSO_4 \cdot 5H_2O$



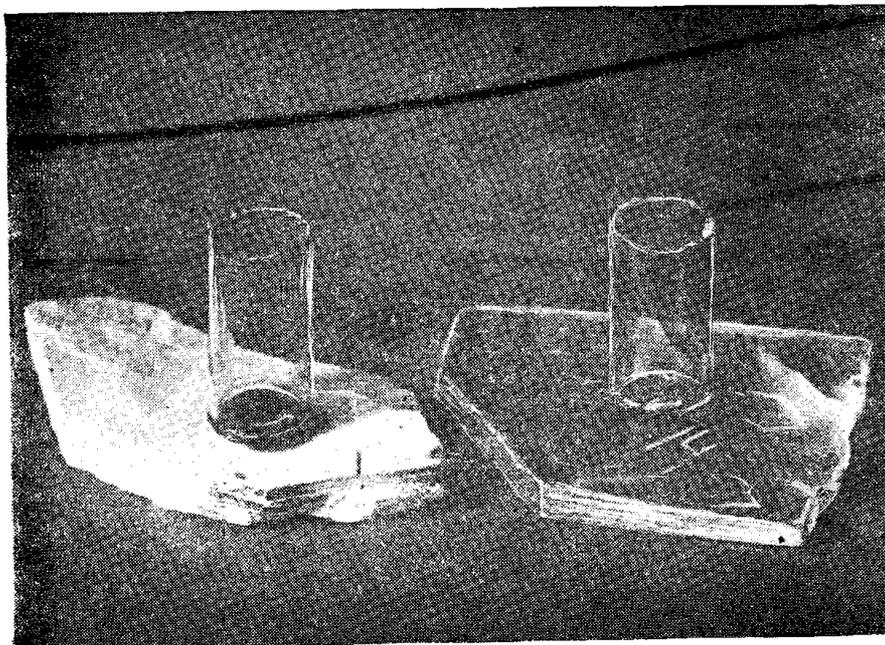
Фиг. 10. Зависимость электрической прочности (прессобразцы) и микротвердости (монокристаллы) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ от температуры дегидратации. Пробой в трансформаторном масле на импульсном напряжении $\tau_{ф} = 10^{-6}$ сек. Поле однородное



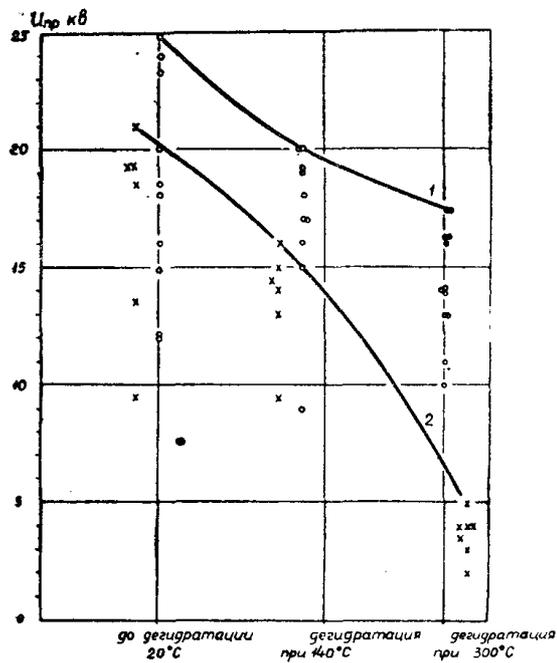
Фиг. 11. Зависимость электрической прочности и микротвердости прессованного гипса от температуры дегидратации. Пробой в трансформаторном масле на импульсном напряжении $\tau_{\text{ф}} = 10^{-6}$ сек.
 ... — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ооо — $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$.



Фиг. 12. Форма прессобразцов для определения электрической прочности в условиях однородного поля

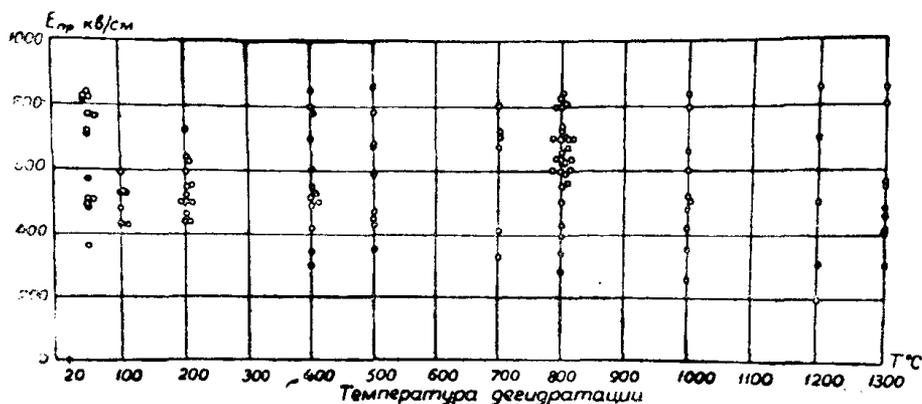


Фиг. 13. Образцы гипса для определения зависимости пробивного напряжения от структурных изменений, происходящих при дегидратации. Поле однородное. Пробой в воздухе



Фиг. 14. Пробивное напряжение гипса кристаллического на постоянном токе в зависимости от степени дегидратации. Поле однородное. Толщина образца 0,200 мм
1 — пробой в масле, 2 — пробой в воздухе

В воздухе пробивное напряжение кристаллогидратов, решетка которых значительно деформируется при дегидратации (тип $RSO_4 \cdot nH_2O$), снижается. Электрическая прочность талька на импульсном напряжении в условиях однородного поля практически остается одинаковой как у образцов талька, изготовленных при комнатной температуре, так и у образцов, прокаленных при температуре $1200^\circ C$ (фиг. 15).



Фиг. 15. Зависимость электрической прочности талька онотского от температуры дегидратации $\epsilon = 0,250 \pm 10$ мкн, $\Phi_L = 10$ мм, $\tau_\phi = 10^{-6}$ сек. $T = 20^\circ C$. Пробой в трансформаторном масле

Выводы

1. Молекулы кристаллизационной воды, входя в структуру кристаллогидрата типа $RSO_4 \cdot nH_2O$, как бы раздвигают решетку, увеличивают межионное расстояние, уменьшают электрическую и механическую прочность соединения.

Увеличение электрической прочности при уменьшении количества молекул кристаллизационной воды согласуется с ионизационной теорией пробоя твердых диэлектриков. Повышения электрической и механической прочности вследствие рассеивающего влияния диполей или уплотнения решетки при «внедрении» молекул воды в решетку соединения экспериментально не обнаружено.

2. Электрическая прочность кристаллогидратов, близких по химическому составу, структуре и значению энергии кристаллической решетки ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$), изменяется в незначительных пределах. Для купоросов никеля, цинка, железа, меди и магния отмечается связь между электрической прочностью и степенью закрепления молекул кристаллизационной воды.

3. Электрическая и механическая прочность пластинчатых кристаллогидратов (талька, слюды) увеличивается с увеличением энергии решетки соединения. Таким образом, для комплексных соединений кристаллогидратов отмечается связь между электрическими, механическими свойствами и энергией кристаллической решетки, аналогично установленной ранее [17, 18] для щелочно-галогидных кристаллов.

4. Качественные и количественные рентгенографические исследования показывают, что удаление кристаллизационной воды из решетки кристалла типа $RSO_4 \cdot nH_2O$ при дегидратации вызывает перестройку решетки монокристалла в поликристаллическую решетку кристаллогидрата меньшей водности, что сопровождается разрыхлением, а при окон-

чательной дегидратации — разрушением кристалла, и приводит к снижению электрической и механической прочности кристаллогидратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А., Воробьев Г. А., Кучин В. Д. Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 193, 1956.
 2. Воробьев Г. А. Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 89, 1956.
 3. Аншелес О. М., Буракова Т. Н., Микрoхимический анализ на основе кристаллооптики. Лениздат, 1948.
 4. Мантров М. И. и Баев В. Вестник электропромышленности № 11, 24, 1934.
 5. Austen A. E., Hackett W, Nature 143, 37, 1939.
 6. Standring W. G. J. I. E. E. 88, № 4, 360, 1941.
 7. W. Hackett and A. M. Thotas Jour. Inst. E. E. 88, № 8, 295, 1941.
 8. Заславский И. И. Известия Сектора Платины, вып. 21, 1948.
 9. Ферсман А. Е. Геохимия, т. III, 1936.
 10. Хрущев М. М. Микротвердость. Изд. АН СССР. Москва, 1951.
 11. Винчелла А. Н. Оптика и микроскопия искусственных минералов. Госхимиздат, 1933.
 12. Воробьев А. А., Трубицын А. М. Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 113, 1956.
 13. Савинцев П. А. Изв. Томского политехн. ин-та, 91, 199, 1956.
 14. Уэллс А. Ф. Структура неорганических веществ. Москва, 1948.
 15. Wojarski Z. Prace, Inst. Min-wa, hutn; 6, № 2, 57—64, 1954.
 16. Августиник А. И., Вигдергауз В. С. Труды Ленинградского технологического института им. Ленсовета, вып. 20, 63, 1951.
 17. Воробьев А. А. ДАН СССР, 27, 934, 1940.
 18. Воробьев А. А. Изв. Томского политехн. ин-та, 83, 27, 1956.
 19. Лашев Е. К. Слюда. Москва, 1948.
-

| Стр. | Строка | Напечатано | Следует читать |
|------|----------------|--|---|
| 3 | 11 стр. | 10^{16} | 10^{-6} |
| 9 | 9 стр. | $5 \cdot 10^{-9}$ сек | $5 \cdot 10^{-9}$ сек |
| 11 | 1 стр. | $2 \div 3 \cdot 10_8$ — сек | $2 \div 3 \cdot 10^{-8}$ сек |
| 29 | 6 стр. | 10^{-6} см/сек | 10^6 см/сек |
| 29 | 2 стр. | большой | большин |
| 30 | 3 стр. | 10^{-6} сек | 10^{-6} сек |
| 32 | 6 стр. | спаянности | спайности |
| 33 | 17 стр. | 10^{-8} сек | 10^{-8} сек |
| 34 | 3 стр. | 10^{-6} сек | 10^{-6} сек |
| 34 | 4,5 стр. | $10^{-4} - 10^{-1}$ сек | $10^{-4} - 10^{-1}$ сек |
| 34 | 19 стр. | 10^{-8} и 10^{-6} см/сек | 10^{-8} сек и 10^6 см/сек |
| 56 | форм. 9 | В конце фигурной скобки следует — 1. | |
| 65 | 3 стр. | формулу | форму |
| 91 | 5 стр. | 1350 ом и $R_T = 30 \text{ ком}$ | $R_T = 1350 \text{ ом}$ $R_T = 30 \text{ ком}$ |
| 107 | 6 стр. | $\tau = 10^{-6}$ сек | $\tau = 10^{-6}$ сек |
| 109 | 16 стр. | образцов | микротвердости образцов |
| 111 | 4 стр. | E | E_{pr} |
| 112 | рис. 9, 5 стр. | поле однородное | поле неоднородное |
| 116 | 12 стр. | Винчелла | Винчелл |
| 123 | 7 стр. | спаянность | спайность |
| 128 | 32 стр. | 40 мол % | 90 мол % |
| 170 | 1 стр. | ангенса | тангенса |
| 217 | 15 стр. | При введении примесей типа внедрения | При введении примесей в твердые растворы типа внедрения |
| 218 | 24 стр. | Измерялась зависимость | Определялась зависимость |
| 219 | 8 стр. | хлористый рубидий | бромистый калий |
| 219 | 22 стр. | хранения из монокристаллов | хранения монокристаллов |
| 220 | фиг. 2 | В точке начала координат слева по оси $\lg z$ следует поставить — 12 | |
| 228 | 1 стр. | выражение | выражение |
| 228 | 5 стр. | огла | тогда |
| 228 | 6 стр. | арфора | фарфора |
| 228 | 7 стр. | каркасном | в каркасном |
| 228 | 8 стр. | етальной | детальной |
| 228 | 16 стр. | гатушек | катушек |
| 228 | форм. 3 | C_g | C_g |
| 242 | 2 стр. | Из фиг. 1 | Из диаграммы плавкости |
| 244 | 11—12 стр. | рентгенограммы смещены | рентгенограммы сплава смещены |
| 251 | 24 стр. | с ионизованном | с ионизированным |
| 301 | 7 стр. | монизирующих | ионизирующих |
| 302 | 18 стр. | -процентного | 50-процентного |
| 306 | 9 стр. | 95% монокристалла | 95% плотности монокристалла |
| 325 | 24 стр. | группы | II группы |
| 332 | 6 стр. | $10^7 - 10^8$ ом/сек | $10^7 - 10^8$ см/сек |
| 343 | 1 стр. | „438—1“ | „ИЗВ—1“ |
| 394 | 8 стр. | Co | Co |