

И. А. ЛЕСКОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ НИТРАТА АММОНИЯ

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 5 V 1951)

Систематическое исследование пластичности твердых фаз в гетерогенных системах было впервые предпринято Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужинным⁽¹⁾.

Применяя один из методов физико-химического анализа — метод давления истечения (обозначаемого нами в дальнейшем сокращенно ДИ), они установили характерные типы кривых ДИ для индивидуальных веществ и их сплавов.

Исследование этим методом двойных систем позволило выявить закономерности изменения ДИ для случаев образования химических соединений непрерывных и ограниченных твердых растворов и механических смесей. Удалось также наглядно показать, что изменение механических свойств в зависимости от состава и влияния различных факторов может служить чувствительным показателем для характеристики самых тонких изменений структуры твердых тел при их физико-химических превращениях.

Влияние условий термической и механической обработки вещества, а также условий образования полиморфных модификаций на его пластичность наблюдали Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный и И. Ю. Вржесневский⁽²⁾. В опытах с чистыми AgCl и KCl ими было показано, что быстро охлажденные расплавленные вещества обладают большей пластичностью, чем медленно охлажденные или неплавленные сухие вещества. За последние годы систематические исследования пластичности различных модификаций металлов проводится Е. М. Савицким⁽³⁾ и сотр.

Целью нашего исследования являлось установление закономерности в изменении пластичности различных модификаций NH_4NO_3 и их смесей в зависимости от температуры.

В опытах ДИ нитрата аммония, проведенных С. И. Вольфовичем и С. М. Рубинчик, было показано, что медленно охлажденный при комнатной температуре образец расплавленного NH_4NO_3 обладал ДИ 5390 кг/см², в то время как быстро охлажденный образец при -25° показал ДИ 1773 кг/см². Опыты в обоих случаях проводились при 15° . Эти наблюдения согласуются с указанием Н. С. Курнакова на то, что различные по равновесности состояния и, соответственно, различная фазовая структура твердого вещества сильно влияют на его пластичность. Нами произведено исследование нитрата аммония для случаев образования равновесных и неравновесных фаз при температурах от 15 до 50° . Известно, что этот интеграл темпера-

тур охватывает две самостоятельно существующие стабильные фазы NH_4NO_3 : β -форму от -18 до $+32,1^\circ$ и γ -форму от $32,1$ до $84,2^\circ$. Обе модификации характерны тем, что их переход совершается довольно медленно. В предварительных опытах нами было также установлено, что β -фаза при комнатной температуре оказалась достаточно удобной для измерения ДИ. Таким образом, медленность процесса полиморфного превращения позволила изучить пластичность не только отдельных твердых фаз в стабильном состоянии, но и их смеси в метастабильном состоянии.

Опыты производились нами на прессе типа ИМ-4а ЦНИТМАШ мощностью 4000 кг со скоростью перемещения поршня 1 мм/мин и автоматической записью давлений.

Контейнер имел входное отверстие для образца 9 мм и выходное 4 мм. В опытах образцы предварительно спрессовывались под давлением 1200 кг/см^2 , затем термостатировались 1 час при за-

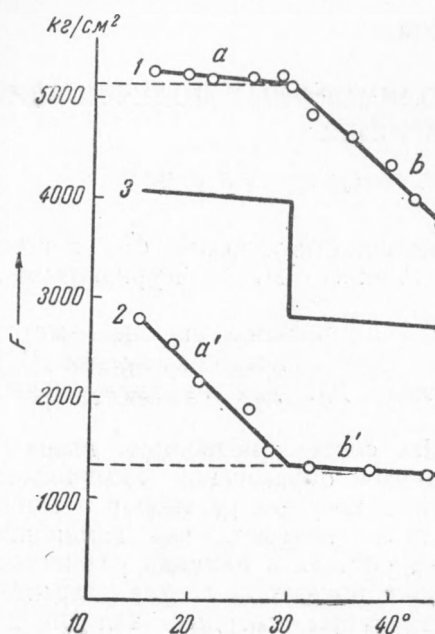


Рис. 1. Политерма давления истечения для порошкообразного (1) и плавленного (2) нитрата аммония

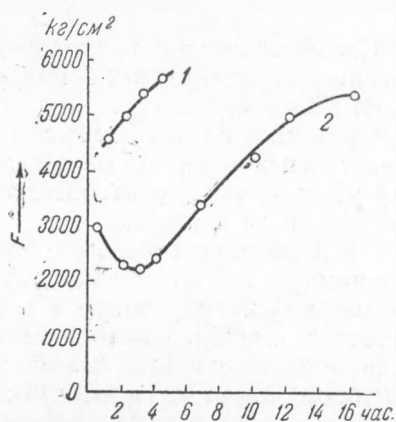


Рис. 2. Кривые давления истечения во времени для охлажденного из расплава до 15° (1) и охлажденного из расплава до -25° (2) нитрата аммония

данной температуре с точностью $\pm 0,1^\circ$ в ультратермостате со специальным обогревающим приспособлением. Для опыта использовались два образца NH_4NO_3 , приготовленные различными способами: а) порошкообразный высушенный над CaCl_2 и б) быстро охлажденный из расплава. Было показано, что кривые ДИ NH_4NO_3 во всех случаях не обнаруживали максимума релаксирующих напряжений и относятся к первому типу классификации Курнакова — Жемчужного.

Зависимость ДИ NH_4NO_3 в системе температура — давление для разных случаев показана на рис. 1.

Политерма 1 рис. 1 отвечает ДИ для обычного нитрата аммония, а политерма 2 — для плавленного и быстро охлажденного при температуре -15° . Температура охлаждения блока замерялась с помощью термопары и гальванометра. Как видно из чертежа, обе политермы ДИ имеют вблизи точки фазового перехода при $32,1^\circ$ характерные изломы, но расположение их различно и представляет собою как бы зеркальное отображение. Интерпретация этих кривых может быть следующей: на кривой 1 участок *a* отвечает стабильному состоянию β -формы, а участок *b* отвечает смеси метастабильной β -формы и стабильной γ -формы. Это явление объясняется тем, что переход β -формы

в γ -форму совершается во времени и, как показано на рис. 2, достигает завершеного перехода очень медленно. Наши условия термостатирования в продолжение 1 часа были недостаточны для полного завершения перехода β -модификаций в стабильную γ -форму. Политерма 2, отвечающая ДИ для плавленного NH_4NO_3 , указывает на то, что в этом случае изменяются температурные области для стабильной и метастабильной фаз. Участок a' политермы 2 характеризует область двухфазной смеси, состоящей из стабильной β -формы и метастабильной γ -формы, а участок b' характеризует область стабильной формы.

Такое смещение неравновесного состояния γ -формы в область температур ниже точки превращения объясняется тем, что при быстром охлаждении стабильная β -форма успевает образовываться в небольшом количестве, в то время как γ -форма остается в большой массе в метастабильном (заторможенном) состоянии и медленно переходит в стабильную β -форму. С повышением температуры до точки превращения небольшое количество β -формы, находящееся в смеси с γ -формой, успевает в течение часа полностью перейти (выше $32,1^\circ$) в стабильную γ -форму.

Таким образом, ход политерм ДИ, характеризующих пластичность нитрата аммония для разных случаев термической обработки его, указывает на то, что угловые коэффициенты в координатах температура — давление для однофазных областей близки между собой и резко отличаются от угловых коэффициентов ДИ для близко стоящих между собой двухфазных областей. При расчете температурного коэффициента с отрицательным знаком в системе $F-t$ (давление — температура), представляющего собою отношение $\Delta F/\Delta t = \alpha$, имеем: для политермы 1 участка a $\alpha = -14$ кг/см²град. и участка b $\alpha_1 = -93$ кг/см²град., а для политермы 2 участка a' $\alpha' = -98$ кг/см²град. и участка b' $\alpha'_1 = -12$ кг/см²град. Отсюда видно, что отношения $\Delta F/\Delta t$ для однофазных и двухфазных участков политерм приблизительно близки между собой. Однако может быть получен иной ход политермы ДИ, приближающийся к идеальному случаю, показанному схематической кривой 3, когда путем длительного термостатирования обе фазы будут приведены в равновесное стабильное состояние.

При сопоставлении величин ДИ для β - и γ -стабильных форм вблизи точки превращения видно, что γ -форма пластичнее β -формы в $\cong 3,6$ раза. Такое резкое изменение величин ДИ для разных кристаллических форм NH_4NO_3 , имеющих значительное различие в молекулярных объемах, показывает, что пластическая деформация зависит не только от прочности кристаллов и их конгломератов, способности их к двойникованию и межкристаллическим скольжениям, но она также в большой степени зависит и от эластичности кристаллов; различных модификаций; последнее связано с изменением структуры различных кристаллических фаз.

На рис. 2 показаны две изотермы ДИ при 15° , отвечающие двум образцам NH_4NO_3 , по-разному термически обработанным, для которых ДИ было измерено в разные промежутки времени. Первая кривая ДИ отвечает образцу, медленно охлажденному до 15° ; она характеризует возрастанием ДИ переход во времени γ -формы в β -форму. Вторая кривая с минимумом отвечает образцу, быстро охлажденному с помощью твердой углекислоты до -25° .

В первом случае при медленном охлаждении основная масса вещества перешла в стабильную β -форму, и лишь небольшая ее часть осталась в метастабильной γ -форме. В этом случае, как видно из хода кривой, переход в стабильную β -форму во времени сравнительно быстро завершается в продолжение 3—4 час. Во втором случае процесс превращения протекает значительно сложнее, кривая показывает

минимум ДИ во времени. Это обусловлено тем, что при быстром охлаждении до -25° , наряду с наличием основной массы метастабильной γ -формы, образовавшаяся часть β -формы тут же переходит в α -форму, стабильную ниже -18° . При нагревании до комнатной температуры в течение 15—20 мин. α -форма снова переходит в β -форму, но, повидимому, неполностью, и в этом случае система состоит из смеси трех фаз: метастабильных α - и γ -форм и стабильной β -формы. Спустя 3—4 часа образец успел при комнатной температуре полностью перейти из α -формы и частично из γ -формы.

Таким образом, двухфазная система, состоящая из β - и γ -форм, показала минимум ДИ. В продолжение 16 час. γ -форма при 15° в основном успела перейти в стабильную форму, и кривая ДИ при этом показывает склонность к выпрямлению, т. е. приближаться к ДИ чистой стабильной β -формы.

Полученные нами кривые зависимости ДИ во времени, характеризующие кинетику превращения метастабильной γ -формы в стабильную β -форму, отвечают, естественно, лишь данным условиям обработки вещества. Изменения условий термической и механической обработки и состава вещества могут оказывать резкое влияние на кинетику превращения метастабильной фазы в стабильную.

Поступило
3 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, ЖРФХО 45, 1005 (1943).
² И. Ю. Вржесневский, ЖРФХО, 43, 1383 (1911). ³ Е. М. Савицкий, ДАН, 73, № 5 (1950)