

И. А. ЛЕСКОВИЧ

НОВЫЙ ВИД КРИВЫХ ДАВЛЕНИЯ ИСТЕЧЕНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 XII 1952)

Основные типы кривых истечения твердых тел в зависимости от степени их пластичности были впервые установлены и описаны в ряде работ Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного (1). Такая классификация типичных кривых давления истечения твердых тел имела особенно большое значение в начале развития и применения этого метода для физико-химического анализа веществ в твердом состоянии; во многих отношениях она не утратила своего значения и по настоящее время.

Более широкое применение метода давления истечения к исследованию фазовых превращений веществ в твердом состоянии требует значительного усовершенствования его, что неоднократно отмечал Н. С. Курнаков. Прошло уже около 40 лет со времени опубликования Курнаковым и Жемчужным работ по давлению истечения, однако этот метод не получил существенного изменения, хотя он довольно широко применяется в практике лабораторных исследований и заводских испытаний. При этом следует подчеркнуть, что в данном случае имеется в виду не только конструктивное улучшение приспособлений и давящих аппаратов, стандартизация условий опыта, но, самое главное, изучение ряда явлений, возникающих в процессе истечения, в зависимости от влияния таких факторов, как изменение температуры, удельного давления, скорости деформации, физического состояния вещества (равновесного или неравновесного) и др. Такого рода изучение процесса истечения позволит придать ему более точный физический смысл, чем это удастся в настоящее время. Успех этих исследований может быть достигнут лишь при одновременном сопоставлении данных по истечению твердого вещества с такими его свойствами, как сжимаемость, изменения давления в зависимости от температуры при постоянном объеме, релаксация упругих напряжений, коэффициент термического расширения под давлением и др.

В настоящей работе описывается новый вид кривых давления истечения, обнаруженный при наших исследованиях методом истечения фазовых превращений некоторых полиморфных веществ. Этот вид кривых получен нами из сопоставления ряда изучаемых физико-механических свойств NH_4NO_3 , KCl и $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

В нашей работе (2) по исследованию влияния давления на фазовые превращения нитрата аммония было показано, что давление, развиваемое веществом в результате фазового перехода из низкотемпературной модификации в более высокотемпературную, резко возрастает до определенной величины, после чего при некоторых температурных условиях наступает релаксация упругих напряжений — падение давлений во времени вследствие обратного фазового перехода под действием давления вновь образовавшейся модификации в исходную стабильную при более низкой температуре. Графическое изображение зависимости температуры от давления сопоставлялось с данными по сжимаемости двух различных

β - и γ -модификаций, в результате чего оказалось, что переход при 50° $\gamma \rightarrow \beta$ протекает под давлением 875 кг/см^2 .

Полученные нами таким образом данные по изучению объемных свойств NH_4NO_3 сопоставлялись с данными по давлению истечения этого вещества. Полученные кривые давления истечения нитрата аммония при

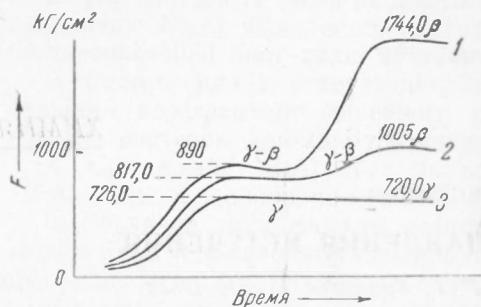


Рис. 1. Кривые давления истечения NH_4NO_3 при разных величинах отверстия: 1— 5 мм^2 , 2— 7 мм^2 , 3— $12,5 \text{ мм}^2$; $t = 50^\circ$

выходного отверстия матриц разные. Мы полагаем, что в наших опытах основная масса нитрата аммония при 50° полностью переходила в β -модификацию, которая продавливалась через матрицы с разными выходными отверстиями, соответственно чему истечение происходило при разных удельных давлениях F . При этом оказалось, что при выходном отверстии матрицы в $12,5 \text{ мм}^2$ давление истечения достигает значения 726 кг/см^2 , при котором нитрат аммония начинает вытекать из отверстия, а затем переходит в прямую, почти параллельную оси абсцисс. Ход этой кривой вполне соответствует первому типу классификации Курнакова — Жемчужного.

В опытах с отверстием матрицы в 7 мм^2 кривая давления истечения приобретает совершенно иной вид — при давлении 817 кг/см^2 она резко изгибается, хотя течение вещества отсутствует, затем снова повышается до величины 1005 кг/см^2 , при которой появляется заметное течение вещества; далее в процессе истечения кривая становится параллельной оси абсцисс. Такой же вид имеет кривая давления истечения при отверстии матрицы в 5 мм^2 . Ход этих двух кривых своими первыми изгибами в сущности характеризует физико-химический процесс фазового перехода, сопровождающийся уменьшением удельного объема испытуемого вещества, и этим отличается от классических типов кривых Курнакова — Жемчужного, характеризующих лишь процессы истечения веществ, находящихся в различных пластических состояниях. Своеобразие кривых, показанных на рис. 1 для NH_4NO_3 , состоит в том, что первый изгиб фиксирует фазовый переход $\gamma \rightarrow \beta$, после которого при дальнейшем повышении давления происходит течение образовавшейся под влиянием давления метастабильной низкотемпературной β -модификации.

Таким образом, обе кривые давления истечения нитрата аммония фиксируют фазовый переход при соответствующих давлениях 817 и 890 кг/см^2 . Как видно, кривая давления истечения при выходном отверстии 5 мм^2 показывает фазовый переход под давлением 890 кг/см^2 , что вполне удовлетворительно совпадает с давлением фазового перехода NH_4NO_3 при 875 кг/см^2 , зафиксированным методами измерения сжимаемости и релаксации напряжений.

На рис. 2 приводятся кривые давления истечения хлористого калия, полученные при температуре 5° . Опыты с этим веществом производились в контейнере с сечением поршня $28,3 \text{ мм}^2$ и с матрицами, имеющими размеры $3, 5$ и 7 мм^2 .

В литературе имеются указания многих авторов (1-5) о наличии у хлористого калия полиморфного превращения, однако эти исследования не привели к окончательным результатам, и хлористый калий в этом отношении пока что остается еще не полностью изученным, так как он обладает сложными фазовыми переходами.

При рассмотрении кривых рис. 2 прежде всего обращает на себя внимание, что все они по своему виду отличаются от классических кривых Курнакова — Жемчужного. На всех этих кривых имеются характерные изгибы при давлениях 3700 и 6460 кг/см^2 , отвечающие фазовым превращениям. Кроме того, средняя кривая образует характерную волнообразную линию.

Первый изгиб указывает на первый фазовый переход. Этот переход подтвержден нами измерением коэффициента сжимаемости при 20°.

Оказалось, что в интервале давлений от 1 до 3700 кг/см^2 коэффициент сжимаемости KCl_I равен $5,34 \cdot 10^{-6}$, а в интервале давлений от 3700 до 6000 кг/см^2 коэффициент сжимаемости KCl_{II} равен $7,55 \cdot 10^{-6}$.

Другой переход при 6460 кг/см^2 подтверждается релаксационным методом, описанным в нашей работе (6). Волнообразный ход средней кривой, повидимому, объясняется тем, что в процессе истечения в этой области давлений резко меняется фазовое равновесие между различными полиморфными модификациями хлористого калия.

Таким образом, кривые давления истечения качественно фиксируют фазовые переходы полиморфных веществ. Все же следует указать, что такая фиксация будет всегда иметь место только в том случае, если данный процесс соответствует принципу Ле-Шателье, т. е. если подвергается давлению истечения такая модификация вещества, которая обладает при данной температуре испытания большим молекулярным объемом, чем его модификация, находящаяся в стабильном состоянии в другой области температур.

Кроме того, величина удельного давления истечения должна быть больше той величины удельного давления, которая способна вызвать фазовый переход.

Наряду с этим нами были произведены опыты по давлению истечения *n*-дихлорбензола. Это вещество обладает минимум двумя фазовыми переходами

В работе Бека и Эбингауза (7) имеется недостаточно точное указание, что *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ обладает превращением при 39,5°. Нами установлено dilatометрически и термографически, что это вещество обладает еще одним обратимым фазовым переходом при температуре 5°, и менее определенно выявлен другой фазовый переход, совершающийся в интервале температур приблизительно от 20 до 40°. Первый переход совершается с большим увеличением объема (около 3%), а второй — со значительно меньшим.

Испытание давления истечения *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ производилось в контейнере с сечением поршня в 78 мм^2 и выходным отверстием в 3 мм^2 при разных температурах. На рис. 3 показаны кривые, полученные при 5, 10, 15 и 20°. Как видно, три кривые при 5, 10 и 15° четко фиксируют

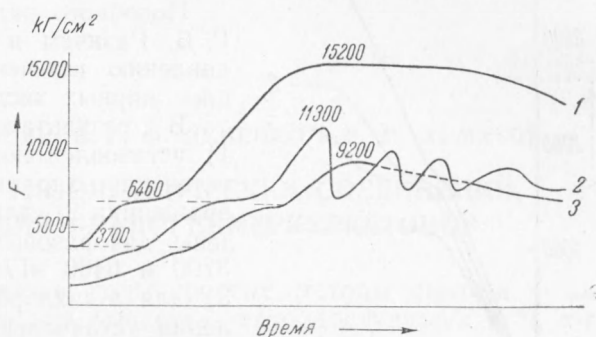


Рис. 2. Кривые давления истечения KCl при разных величинах отверстия: 1—3 мм^2 , 2—5 мм^2 , 3—7 мм^2 ; $t = 5^\circ$

фазовый переход этого вещества около 1600 кг/см^2 , что также подтверждено нами измерением сжимаемости и релаксации напряжений. При 20° пластичность вещества увеличивается почти в 4 раза, и течение его происходит значительно ниже давления фазового перехода; кривая, таким образом, соответствует первому типу Курнакова — Жемчужного.

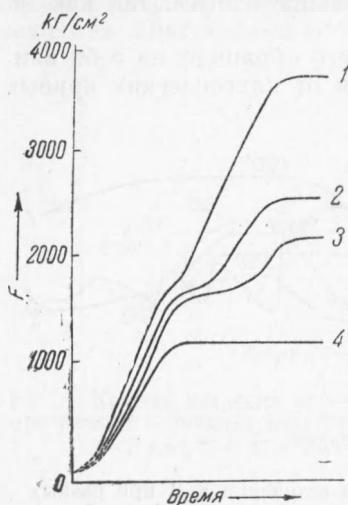


Рис. 3. Кривые давления истечения $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ при разных температурах: 1— 5° , 2— 10° , 3— 15° , 4— 20° ; $S = 3 \text{ мм}^2$

Подобного вида кривые были получены Г. Б. Равичем и Н. А. Нечитайло⁽⁸⁾ по давлению истечения калиевых солей высших жирных кислот.

В результате нашего исследования: 1) установлен новый вид кривых давления истечения, характеризующий фазовые превращения; 2) для хлористого калия выявлены два фазовых перехода при давлениях 3700 и 6460 кг/мм^2 при температуре 20° ; 3) для n -дихлорбензола при обычном давлении установлен фазовый переход около 5° ; выявлен фазовый переход $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ при 20° под давлением 1600 кг/см^2 .

Полученные таким образом экспериментальные данные подтверждают ранее описанное нами положение о том, что в процессе давления истечения могут иметь место обратимые фазовые переходы, которые отчетливо фиксируются характерным изгибом, минимумом или волнообразной линией на кривых истечения. Изучение явлений, обусловленных фазовыми переходами, протекающими в результате действия давления, имеет не только научный интерес, но и существенное практическое значение, особенно при таких производственных процессах, в которых имеет место истечение полиморфных твердых веществ в условиях резко меняющихся температур и давлений.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
9 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Собр. избр. работ, 1, 1938, стр. 324. ² И. А. Лескович, ДАН, 85, № 3, 595 (1952). ³ Spring, Bull. de l'Acad. de Belg., (3), 6, 11 (1883), ⁴ М. М. Попов и др., ЖОХ, 2017 (1946). ⁵ А. Г. Бергман, ДАН, 35, № 9, 307 (1942). ⁶ И. А. Лескович, Изв. СФХА, 20, 29 (1950). ⁷ К. Векк, К. Ebbinghaus, Ber., 3872 (1906). ⁸ Г. Б. Равич, Н. А. Нечитайло, ДАН, 87, № 1 (1952).