

И. А. ЛЕСКОВИЧ

**РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЯХ НИТРАТА АММОНИЯ И ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 24 IV 1953)

Давление истечения твердых тел во многих случаях связано с неравномерным распределением внутренних напряжений. Эти напряжения при истечении вещества выравниваются во времени, и кривые показывают характерный максимум, соответствующий явлению релаксации. Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный в работе (1) высказали положение, что «теория релаксации представляет нам необходимую путеводную нить в изучении сложного процесса истечения твердых веществ». С. И. Губкин (2), изучая механизм релаксации напряжений при давлении истечения металлов и сплавов, указал, что убывание напряжений во времени в ряде случаев обусловлено явлением рекристаллизации деформированной кристаллической структуры вещества.

Ранее нами (3-5) уже отмечалось, что релаксация напряжений может протекать также в силу фазовых превращений вещества, вызванных влиянием давления.

В настоящей работе излагаются экспериментальные исследования, наглядно иллюстрирующие явление релаксации напряжений при полиморфных превращениях нитрата аммония и *n*-дихлорбензола. Опытные данные по релаксации напряжений измерялись по нашему методу (3) в цилиндре с замкнутым объемом.

Порошкообразный NH_4NO_3 предварительно спрессовывался давлением 8000—9000 кг/см², а порошкообразный *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ — давлением 4000—5000 кг/см². Образцы обоих веществ при указанных давлениях приобретали максимальную плотность, почти равную плотности монокристаллов данных соединений.

Максимально уплотненные образцы NH_4NO_3 и *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ подвергались двустороннему сжатию в цилиндрическом сосуде. С изменением величины заданных давлений в интервале от 100 до 6000 кг/см² объем вещества изменялся за счет упругой деформации и полиморфной модификации кристаллической решетки. Деформация образцов на сжатие производилась при постоянной скорости перемещения поршня 15 мм/мин. При каждой заданной величине давления измерялось падение напряжения во времени в продолжение 10 мин. Этого времени было вполне достаточно для того, чтобы установилось равновесие между приложенным давлением и сопротивляемостью вещества. В тех случаях, когда изменение объема сжимаемого вещества происходило только за счет упругой деформации кристаллической решетки, релаксация неравномерных внутренних напряжений протекала мгновенно. Падение давления во времени совершалось, таким образом, за счет упругого последействия. В том случае, когда давление оказывало влияние на полиморфное превращение вещества, релаксирующие напряжения протекали во времени значительно медленнее. В данном случае понижение давлений происходило

не только за счет выравнивания неравномерных напряжений, но, главным образом, за счет фазового превращения вещества, протекавшего вследствие образования новой кристаллической модификации с меньшим молекулярным объемом.

Ранее нами было показано (3), что разность релаксирующих напряжений $\Delta F = F - F_1$ при каждом заданном давлении остается прибли-

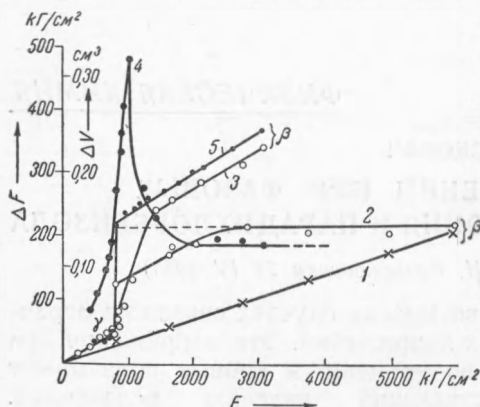


Рис. 1. Диаграмма сжимаемости и релаксации напряжений β - и γ -форм NH_4NO_3

тельно постоянной, если вещество сжимается при максимальной плотности, а давление не вызывает фазового превращения. В случае, если вещество по правилу Лешателье под влиянием давления переходит из одной модификации в другую, на линии сжимаемости имеет место характерный излом, а на линии разностей релаксирующих напряжений образуется сильно выраженный максимум.

Оба свойства — сжимаемость и релаксация напряжений — весьма наглядно фиксируют область давлений, в которой деформируемое вещество переходит при данной температуре из одной модификации в другую. Этот случай представлен на рис. 1 для NH_4NO_3 , а на рис. 2 — для $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$; на оси абсцисс отложены заданные величины давлений, а на оси ординат — разности релаксирующих напряжений ΔF и разности объемов ΔV .

Для проведения опытов были взяты навески 5,30 г NH_4NO_3 и 4,13 г $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$. После спрессования максимальная плотность нитрата аммония оказалась 1,728, а n -дихлорбензола 1,52. Размеры первого образца были: диаметр 12,07 мм и высота 27,8 мм, а размеры второго: диаметр 12,07 мм и высота 22,0 мм. Цилиндр, в котором производилось прессование вещества, а также последующие измерения релаксации напряжений и изменения объема, смазывался тонким слоем масла. Это позволило уменьшить внешнее трение. Опыты производились с помощью нашего прибора (4) и механического преса с рычажным противогрузом. Прибор с испытуемым веществом ставился под пресс, задавалась определенная нагрузка, а затем записывалось визуально через 15 сек. падение напряжения. После того как проходила релаксация и устанавливалось равновесие, производилась также запись изменения объема. По экспоненциальным кривым релаксации определялась разность напряжений ΔF между приложенным напряжением F и установившимся напряжением F_1 . Значения этих разностей представлены графически на рис. 1 и 2 в функции от заданных давлений.

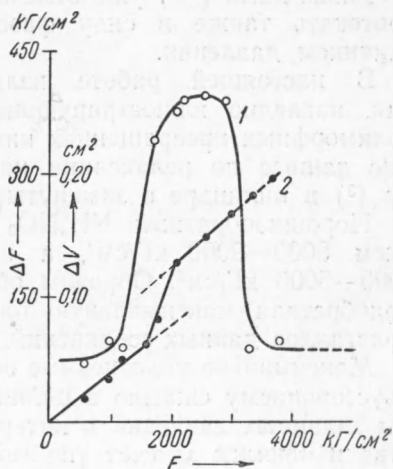


Рис. 2. Диаграмма сжимаемости и релаксации напряжений $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$

На рис. 1 изображены кривые зависимости релаксирующих напряжений ΔF от заданной нагрузки F и кривые сжимаемости двух различных полиморфных модификаций нитрата аммония. Кривая 1 представляет сжимаемость при 20° β -модификации (стабильной от -18 до $+32,1^\circ$),

а кривая 2 — релаксирующие напряжения. Ход обеих линий указывает на отсутствие у нитрата аммония при этой температуре какого-либо превращения. Это вполне согласуется с теорией, так как данная модификация NH_4NO_3 обладает наименьшим молекулярным объемом, следовательно, она не должна подвергаться давлением фазовому превращению. Совершенно по-иному выглядят кривые 3 и 4, полученные при таких же условиях испытания γ -модификации NH_4NO_3 , но при другой температуре — при 50° . Как известно, γ -модификация, стабильная от $32,1$ до $84,2^\circ$, занимает самый большой молекулярный объем из всех известных кристаллических модификаций этого вещества, следовательно, она давлением легко переводится при повышенной температуре в исходную β -модификацию. Этот переход нитрата аммония не только хорошо фиксируется изломом на линии сжимаемости, что нами уже ранее отмечалось (4), но также характерно выражен максимумом на кривой 4 релаксирующих напряжений. Следует при этом указать, что подобного рода релаксирующие напряжения могут проявляться лишь в том случае, если испытания вещества производятся при соответствующих повышенных скоростях деформации. Если же опыты проводятся при очень медленных скоростях сжатия, то внутренние напряжения успевают в процессе деформации выравниваться, и релаксация напряжений не может наблюдаться; в таком случае фазовый переход фиксируется лишь изломом на линии сжимаемости.

Опыты при очень малой скорости сжатия проводились с нитратом аммония при 50° и показали отсутствие релаксации напряжений. Скорость сжатия была настолько мала, что один опыт продолжался 6 час. В результате были получены данные только по изменению объема. Изменения объема $\Delta V = V_1 - V_2$ (где V_1 — объем при нормальном давлении, а V_2 — объем при заданном давлении) представлены кривой 5 на рис. 1. Вертикальный отрезок на кривой 5 указывает, что фазовый переход NH_4NO_3 в данной области температуры и давления совершается при строго постоянном давлении. Следовательно, таким способом можно устанавливать величины давлений, вызывающих фазовые переходы. Точно так же представляется возможность определять характер фазовых переходов, т. е. определять, обладают ли вещества фазовыми переходами первого или второго рода. Кривые сжимаемости 3 и 5 на рис. 1 эффективно фиксируют фазовые превращения NH_4NO_3 и в то же время подтверждают, что максимум релаксирующих напряжений на кривой 4 действительно отвечает фазовому превращению.

Переменные и повышенные скорости деформации очень часто имеют место в практике при продавливании твердого вещества через отверстие матрицы или при прессовании в замкнутом объеме. В этих случаях весьма важно знать, как ведет себя вещество, склонное к обратимым фазовым переходам под влиянием давления. Это может быть установлено изучением релаксации и сжимаемости.

На рис. 2 графически изображены результаты исследования релаксации напряжений *n*-дихлорбензола (кривая 1) и сжимаемости (кривая 2).

Как нами уже установлено (5), *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ обладает обратимым фазовым превращением около 5° . Этот переход довольно четко фиксируется на термограммах и наблюдается по dilatометрическим измерениям. Превращение при переходе в высокотемпературную модификацию сопровождается значительным увеличением молекулярного объема. Изучение релаксации напряжений и сжимаемости *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ проводилось нами при 20° .

Кривая 1 рис. 2 зависимости релаксирующих напряжений от заданных давлений для *n*-дихлорбензола несколько отличается характером максимума от подобной кривой для нитрата аммония на рис. 1. Различие вида этих кривых, повидимому, объясняется тем, что начало превращения *n*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ смещается в область значительно большего давления

(около 1600 кг/см²), чем для NH₄NO₃. Наряду с этим сопоставление экспоненциальных кривых релаксации напряжений в областях превращения показало, что скорость фазового перехода у *n*-дихлорбензола значительно меньше, чем у нитрата аммония. Дальнейшее исследование выявит значительно большее разнообразие видов кривых этого свойства в зависимости от характера фазовых переходов и условий опыта.

На рис. 2 кривой 2 изображена сжимаемость *n*-дихлорбензола, на которой имеется характерный излом, соответствующий началу фазового превращения под давлением. Излом на линии сжимаемости также подтверждает тот факт, что максимум релаксирующих напряжений отвечает фазовому переходу *n*-дихлорбензола.

В результате исследования фазовых превращений нитрата аммония и *n*-дихлорбензола под влиянием давления нами установлены характерные кривые релаксирующих напряжений, максимум которых отчетливо фиксирует наличие фазовых переходов. Эти данные уточняют сложный механизм релаксации напряжений и в то же время показывают, что изучение явления релаксации позволяет значительно глубже познавать процессы физико-химических превращений веществ в твердом состоянии, протекающие под влиянием температуры и давления.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность акад. Г. Г. Уразову за ценные указания и помощь в работе. Выражаю также глубокую благодарность проф. С. А. Погдину за дискуссию ряда работ в этом направлении и существенные замечания.

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

Поступило
24 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. С. Курнаков, Собр. избр. раб., 1, Л., 1938, стр. 324. ² С. И. Губкин, В. И. Кутайцев, Изв. СФХА, 13, 257 (1940). ³ И. А. Лескович, Изв. СФХА, 20, 29 (1950). ⁴ И. А. Лескович, ДАН, 85, № 3, 595 (1952). ⁵ И. Лескович, ДАН, 88, № 5, 833 (1953).