Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 2

ХИМИЯ

И. А. ЛЕСКОВИЧ

ДАВЛЕНИЕ ИСТЕЧЕНИЯ, СЖИМАЕМОСТЬ И РЕЛАКСАЦИЯ НАПРЯЖЕНИЙ СИСТЕМЫ NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 9 IV 1955)

Систему солей нитрата и сульфата аммония в водном растворе изучал В. А. Соколов (1). Он подтвердил возможность получения по Енеке двойной соли состава $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ и выявил условия образования соли состава $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$, получение которой в литературе отрицалось. При низкой температуре им обнаружено также соединение $(NH_4)_2SO_4 \cdot NH_4NO_3$. И. Н. Никонова и А. Г. Бергман (2) изучили эту систему политермическим методом и подтвердили образование солей $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ и $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ в расплаве.

По данным Пермана и Ховелса, Енеке, Никоновой и Бергмана (2) в системе образуются области твердых растворов, однако результаты исследований различных авторов по структурно-фазовым превращениям разноречивы. Это обстоятельство, повидимому, обусловлено недостаточной изученностью условий становления равновесия в системе во времени после сплавления данных компонентов. Структурно-фазовые превращения NH_4NO_3 изучаются различными методами С. И. Вольфковичем с сотр. (3).

В своей работе мы попытались изучить влияние добавок $(NH_4)_2SO_4$ на пластичность NH_4NO_3, а также на изменение в системе равновесия твердых фаз в зависимости от состава, температуры и давления. Для этой цели нами были использованы методы измерения давления истечения (д. и.) по Н. С. Курнакову (4), сжимаемости и релаксации напряжений (5). При изучении данной системы нами обращалось внимание преимущественно на изменения свойств фазовых структур β- и γ-модификаций (IV и III). Измерения д. и. проводились при помощи пресса ИМ-4А со скоростью 1 мм/мин, в контейнере с диаметром поршня 6 мм и выходным отверстием матрицы 2,4 мм.

Образцы для опытов предварительно расплавлялись, быстро охлаждались, растирались и выдерживались в эксикаторе над $CaCl_2$ около 30 час. Затем перед опытом каждый образец спрессовывался, термостатировался в течение 1 часа при заданной температуре, и производилась автоматическая запись кривой д. и. Максимальные значения давлений, при которых происходило течение вещества, были использованы для построения изотермических кривых пластичности сплавов при 30, 40, 50 и 60° в зависимости от изменения состава.

Изотермы д. и., приведенные на рис. 1, показывают, что, в соответствии с правилом Н. С. Курнакова, эти соли в данной системе до 12 мол. % $(NH_4)_2SO_4$ образуют устойчивые твердые растворы. Температура и давление не вызывают их распада. Следует указать, что с изменением условий охлаждения затвердевшего расплава и при последующей термообработке его фазовые превращения в твердой системе протекают по-разному. Этот процесс характеризуется политермическими кривыми д. и. по изменению пластичности различных фазовых структур.

Для изучения влияния структурно-фазового превращения индивидуального компонента NH_4NO_3 и сплавов на их пластические свойства мы исследовали образцы, прошедшие различную предварительную термообработку. Сначала образцы нитрата аммония и смесей с добавками 4, 8, 10 и 12 мол. % $(NH_4)_2SO_4$ приготовлялись так, как было указано выше. Затем каждый образец спрессовывался, прогревался в течение 1 часа при заданной температуре и производилось измерение д. и. (см. рис. 2, кривые *1—5*). В другом случае образцы с содержанием 4 и 8 мол. %

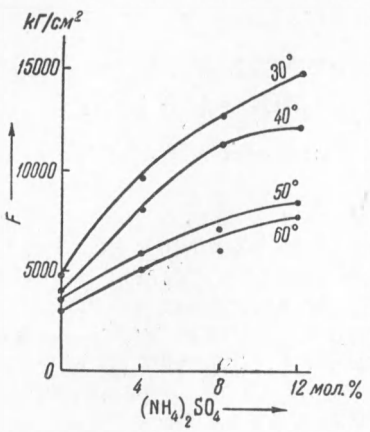


Рис. 1. Изотермы давления истечения системы NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$

$(NH_4)_2SO_4$ термостатировались при 50° в течение 5 час., а затем медленно охлаждались до 20°; после такой предварительной термообработки измерялось д. и. при разных температурах (см. рис. 2, кривые *6* и *7*).

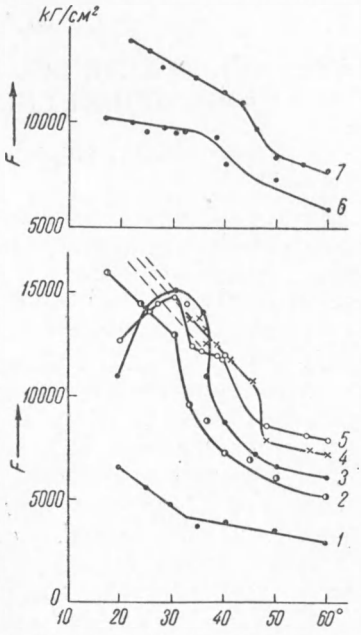


Рис. 2. Политермы давления истечения NH_4NO_3 и сплавов с $(NH_4)_2SO_4$. *1* — чистый NH_4NO_3; *2* — *5* сплавы с добавками $(NH_4)_2SO_4$ без предварительной термообработки: *2* — с 4 мол. % $(NH_4)_2SO_4$; *3* — с 8 мол. %; *4* — с 10 мол. %; *5* — с 12 мол. %; *6* и *7* — сплавы с добавкой $(NH_4)_2SO_4$ с предварительной термообработкой: *6* — с 4 мол. % $(NH_4)_2SO_4$; *7* — с 8 мол. %

На рис. 2 излом кривой *1* фиксирует изменение фазовой структуры нитрата аммония. Кроме того, общий ход ее показывает, что нитрат аммония после его плавления и затвердевания находился при 20° в неравновесном метастабильном состоянии. Кривая д. и. стабильных фаз NH_4NO_3, описанная в нашей работе ([6]), имеет излом другого вида. Для сопоставления следует указать, что политерма д. и. неполиморфного NaCl, в отличие от NH_4NO_3, выражается прямой линией ([7]).

Значительно сложнее ход кривых *2, 3, 4* и *5* рис. 2 для сплавов. Аномалия этих кривых в интервале до 50° указывает, повидимому, на то, что сплавы находились в различной степени метастабильности. По этим кривым нельзя точно количественно характеризовать изменения фазовых структур, все же сравнение кривых д. и. для образцов с различной предварительной термообработкой позволяет выявить влияние температуры и времени на процесс становления равновесия в системе (ср. кривые *2* и *3* рис. 2 для образцов без предварительной термообработки с кривыми *6* и *7* для образцов того же состава с предварительной термообработкой). Из рассмотрения кривых видно, что процесс становления равновесия к системе NH_4NO_3 — $(NH_4)_2SO_4$, между сосуществующими полиморфными фазами, протекает во времени и ускоряется предварительной термообработкой. Следовательно, переход полиморфных фаз

из метастабильного состояния в стабильное резко отражается на ходе кривых зависимости пластичности сплавов от температуры. Это обстоятельство, повидимому, обусловливает тот факт, что на политермической диаграмме данных солей не могут быть получены воспроизводимые результаты по структурно-фазовым превращениям, если не будут строго соблюдены условия охлаждения или нагревания сплавов. Кроме того, сопоставление кривых *1* — *7* рис. 2 указывает на два существенных эффекта: а) прибавление к нитрату аммония $(NH_4)_2SO_4$ увеличивает д. и. или понижает пластичность и б) эти добавки смещают фазовые превращения $\beta \rightleftarrows \gamma$ сплавов в область повышенных температур.

Представляло также интерес изучение влияния добавок $(NH_4)_2SO_4$ на смещение фазовых превращений NH_4NO_3 под давлением. Эти исследования нами проводились методами измерения сжимаемости и релаксации напряжения ([5]) при 50° в условиях скорости перемещения поршня 15 мм/мин и продолжительности релаксации напряжений 10 мин.

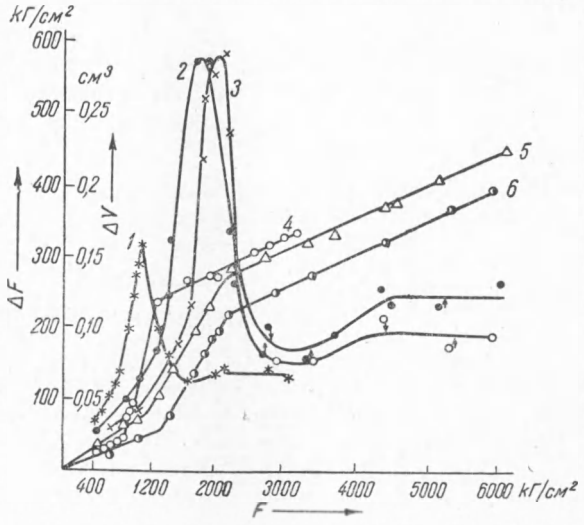


Рис. 3. Кривые сжимаемости и релаксации напряжений нитрата аммония и сплавов при 50°: *1* — релаксация NH_4NO_3; *2* и *3* — релаксация сплавов: *2* — с 4 мол. % $(NH_5)_2SO_4$, *3* — с 8 мол. %; *4* — сжимаемость чистого NH_4NO_3; *5* и *6* — сжимаемость сплавов с предварительной термообработкой: *5* — с 4 мол. % $(NH_4)_2SO_4$, *6* — с 8 мол. %

В работе ([5]) отмечалось, что изломы на кривых сжимаемости и максимумы на кривых релаксации упругих напряжений отвечают таким областям давлений, при которых происходят фазовые превращения в твердых веществах. Здесь укажем лишь кратко, что кривые сжимаемости построены по разностям объемов ΔV, полученным при заданных давлениях с 10-минутной выдержкой на релаксацию. Кривые релаксации напряжений построены по разностям давлений $\Delta F = F - F_1$, где F — заданное напряжение, F_1 — напряжение, установившееся после релаксации.

Из кривых *2* и *3* рис. 3 видно, что добавки к нитрату аммония 4 и 8 мол. % $(NH_4)_2SO_4$ резко повышают максимум релаксации напряжений по сравнению с кривой *1* для чистого продукта. Наблюдается также заметное смещение этих максимумов в область повышенных давлений. Такая же картина, естественно, выявляется и на кривых сжимаемости. Изломы на кривых сжимаемости рис. 3 наглядно фиксируют фазовый переход NH_4NO_3 под давлением и его смещение с прибавлением $(NH_4)_2SO_4$. Фазовый переход нитрата аммония при 50° протекает под давлением около 800 кГ/см² (кривая *4*); для сплавов с содержанием 4 и 8 мол. % $(NH_4)_2SO_4$ начало фазовых переходов смещается при 50° до 1100 кГ/см² (кривая *5*) и 1300 кГ/см² (кривая *6*).

Если построить ряд изотермических кривых сжимаемости при заданных температурах для каждого сплава, то можно по этим изломам построить линии фазовых равновесий и определить на диаграмме состояния $p - T$ смещение указанных линий в зависимости от изменения состава прибавляемого компонента.

Возрастание и смещение максимумов на кривых релаксации напряже-

ний *1*, *2* и *3* рис. 3, а также изменение наклона кривых сжимаемости *4*, *5* и *6* показывают, что добавки $(NH_4)_2SO_4$ замедляют структурно-фазовый переход $\gamma \rightleftarrows \beta$ нитрата аммония, протекающий под давлением.

В результате нашего исследования давления истечения, сжимаемости и релаксации напряжений системы $NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4$ с добавками до 12 мол. % $(NH_4)_2SO_4$ показано:

1) При сплавлении солей нитрата и сульфата аммония образуются устойчивые твердые растворы, не распадающиеся под действием температуры и давления.

2) Увеличение содержания $(NH_4)_2SO_4$ вызывает смещение фазового превращения $\beta \rightleftarrows \gamma$ сплавов в область повышенных температур и давлений. Эти добавки резко снижают пластичность сплавов.

3) Добавки $(NH_4)_2SO_4$ замедляют структурно-фазовый переход $\gamma \rightarrow \beta$ нитрата аммония под давлением.

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

Поступило
6 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. А. Соколов, Изв. АН СССР, сер.хим., 1, 123 (1938). [2] И. Н. Никонова, А. Г. Бергман, ЖПХ, **15**. 6, 437 (1942). [3] С. И. Вольфкович, С. М. Рубинчик, В. М. Кожин, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 209 (1954). [4] Н. С. Курнаков, Собр. избр. раб., 1, Л., 1938, стр 324. [5] И. А Лескович, ДАН. **91**, № 2, 295 (1953). [6] И. А. Лескович, ДАН, **79**, № 2, 257 (1951). [7] И. А. Лескович. Изв. СФХА, **25**, 137 (1954).