

В. Ю. ТРАСКИН, Н. В. ПЕРЦОВ, З. Н. СКВОРЦОВА, Е. Д. ЩУКИН,  
академик П. А. РЕБИНДЕР

### АДСОРБЦИОННОЕ ПониЖЕНИЕ Прочности Кристаллов ЩЕЛОЧНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

Было показано (<sup>1-3</sup>), что для твердых тел со всеми типами связи в результате обратимого физико-химического влияния среды, выражающегося в понижении свободной поверхностной энергии тела на границе со средой в соответствующих условиях могут наблюдаться значительные эффекты облегчения деформации и разрушения (адсорбционное понижение прочности). По отношению к ионным кристаллам адсорбционно-активными могут быть разнообразные по своей природе жидкие среды, в первую очередь солевые расплавы, как среды, наиболее близкие ионным кристаллам по характеру межатомных взаимодействий (<sup>4</sup>), а также вода и водные растворы электролитов (<sup>5, 6</sup>), органические жидкости (<sup>7</sup>), жидкие металлы (<sup>8</sup>). Специфика адсорбционного понижения прочности ионных кристаллов должна отражать особенности их свойств: резкую зависимость характера разрушения от состояния поверхности (в частности, типичную для кристаллов щелочных галогенидов); наличие дефектов, несущих электрический заряд (вакансии, примесные атомы, заряженные дислокации); существование электростатического поля значительной протяженности в приповерхностном слое кристалла и возможность заметных изменений его интенсивности и структуры при адсорбции ионов (особенно многозарядных) (<sup>9</sup>) и т. д. Соответственно, изменения механических свойств ионных кристаллов под действием среды могут проявляться в ряде случаев в таких формах, которые присущи только им (например, в отличие от металлов, где нет дальних электростатических взаимодействий). Вместе с тем, в целом картина адсорбционного понижения прочности ионных кристаллов подчиняется основным закономерностям этого эффекта, справедливым для любых твердых тел.

Всесторонние исследования закономерностей и механизма изучаемого эффекта на ионных соединениях представляют значительный практический интерес, например в связи с анализом ряда геологических процессов, интенсификацией процессов измельчения горных пород и минералов, повышением долговечности катализаторов и сорбентов в условиях эксплуатации и др.

В данной работе изложены результаты экспериментального исследования разрушения монокристаллов и поликристаллов NaCl и KCl в присутствии расплавленных солей, воды и некоторых органических жидкостей.

Механические свойства щелочных галогенидов изучены наиболее полно на монокристаллах при комнатной температуре. Однако эти условия очень далеки от оптимальных с точки зрения проявления адсорбционного понижения прочности как на стадии зарождения трещин разрушения, так и на стадии их распространения. Действительно, NaCl и KCl (иногда называемые «полухрупкими» материалами) могут претерпевать значительную пластическую деформацию, но в то же время крайне чувствительны к концентраторам напряжений (микротрещинам на поверхности и др.) и обычно без специальной обработки ведут себя как весьма хрупкие тела. Удаление этих концентраторов при растворении поверхностного слоя (эффект Иоффе) и их возникновение в результате избирательного растравливания или

в процессе осаждения определяют дальнейшее пластичное или хрупкое поведение кристаллов, маскируя адсорбционные эффекты. При хрупком разрушении трещина имеет острую вершину и распространяется обычно с большой скоростью, что создает стерические и кинетические препятствия проникновения среды к вершине трещины. Соответственно, в ряде случаев не удавалось наблюдать влияния среды на прочность кристаллов щелочных галогенидов в хрупкой области (11, 12).

Поскольку наиболее яркое проявление эффекта адсорбционного понижения прочности состоит в смещении области перехода от пластичности к хрупкости под действием среды, нами были проведены механические испытания монокристаллов NaCl в условиях, когда они становятся пластичными, т. е. при повышенной температуре и достаточно малой скорости деформирования. При этом оказалось, что некоторые солевые расплавы, не оказывающие влияния на разрушение хлористого натрия в хрупкой области, заметно снижают пластичность и прочность в условиях, когда чистый хлористый натрий деформируется пластично.

Монокристаллы NaCl размерами  $2 \times 2 \times 20$  мм при длине рабочей части 10—12 мм растягивались с постоянной скоростью 1 мм/мин. В качестве среды были взяты расплавы CuCl, ZnCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub>, насыщенные хлористым натрием при температуре опыта. Эти соли образуют с NaCl простые эвтектические системы с относительно невысокой температурой плавления (13). При растяжении образцов на воздухе переход от хрупкого разрушения к пластичному происходил около 300—350°; при этом наблюдалось значительное деформационное упрочнение. В присутствии расплавов ZnCl<sub>2</sub> и AlCl<sub>3</sub> температуры перехода смещались в сторону более высоких температур (рис. 1), т. е. в определенном температурном интервале пластичность и прочность NaCl оказывались сильно пониженными. Для AlCl<sub>3</sub> эффект проявляется в большей степени, чем для ZnCl<sub>2</sub>, а в случае CuCl — отсутствует. Это, возможно, связано с повышением адсорбционной активности катиона при увеличении его заряда.

Другим путем, позволившим наблюдать разрушение кристаллов щелочных галогенидов в условиях адсорбционного понижения прочности, было использование поликристаллических образцов. Наличие границ зерен может снижать чувствительность хрупких материалов к концентраторам напряжений. Вместе с тем на поликристаллах влияние адсорбционно-активной среды на прочность проявляется обычно в гораздо большей степени, чем на монокристаллах (14). Известны случаи (например, при воздействии жидкого висмута на медь), когда одна и та же среда вызывает резкое снижение прочности межзеренных границ, но практически не действует на монокристаллы (15).

Поликристаллические щелочные галогениды, полученные обычным путем (спеканием), чаще всего бывают недостаточно однородными, содержат поры и примеси по границам зерен. Мы получали поликристаллические образцы NaCl, KCl, KBr и LiF другим способом: пластическим деформированием монокристаллов при повышенной температуре с последующей рекристаллизацией; ниже изложены результаты опытов с хлористым калием.

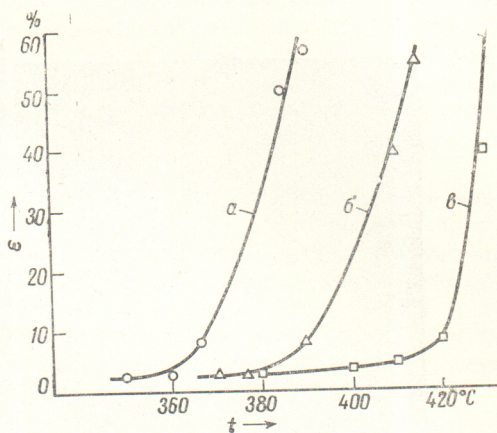


Рис. 1. Зависимость деформации монокристаллов NaCl от температуры на воздухе (а), в присутствии ZnCl<sub>2</sub> (б) и AlCl<sub>3</sub> (в)

Монокристаллы KCl при достаточно высокой температуре могут быть подвергнуты значительной пластической деформации. Осаживая их на прессе (в 4—5 раз по толщине) при нагревании до 400° и выше, мы получали «лепешки», из которых затем при помощи тонких абразивных дисков вырезали плоскопараллельные пластинки размерами 20 × 5 × 1 мм.

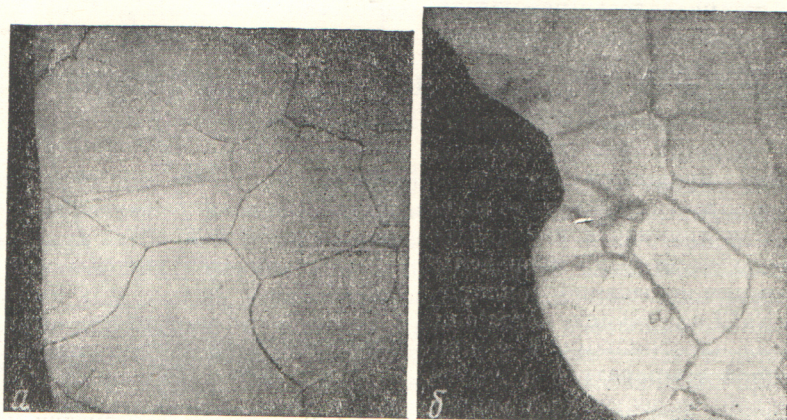


Рис. 2. Фотографии поликристаллических образцов KCl, разрушившихся на воздухе (а) и в присутствии воды (б)

Такие образцы состояли из однородных по размеру зерен диаметром 200—400 м, свободных от внутренних напряжений, были лишены пор и сохраняли прозрачность независимо от условий хранения. Однако для количественных измерений

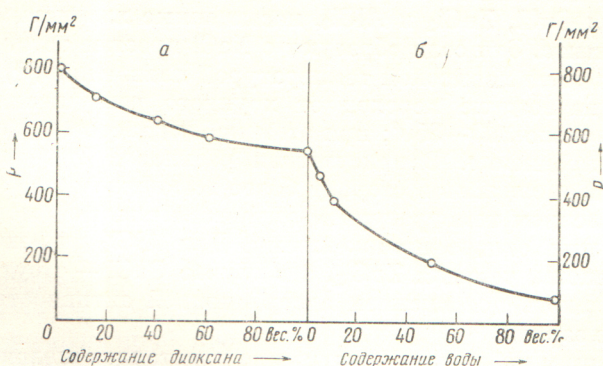


Рис. 3. Прочность поликристаллов KCl в зависимости от концентрации поверхностноактивного компонента в присутствии растворов диоксана в гептане (а) и воды в диоксане (б)

составлял после этого 50—100 м. Исчезновение напряжений при рекристаллизации контролировалось рентгенографически.

Полученные образцы испытывались на изгиб по трехточечной схеме при комнатной температуре. Прочность на воздухе составляла 1200 Г/мм<sup>2</sup>, причем разрушение было преимущественно транскристаллитным. В качестве среды был взят насыщенный водный раствор KCl; при этом прочность образцов понижалась до ~ 200 Г/мм<sup>2</sup>, а разрушение становилось межкристаллитным (рис. 2).

Другая серия испытаний поликристаллического хлористого калия проводилась по методу растяжения с постоянной скоростью нагружения 10 Г/сек. Образцы для испытаний («проволока») приготавливались продав-

ственных измерений прочности желательно было иметь более мелкозернистый материал. Для этого после осаживания монокристалла при высокой температуре полученную лепешку подвергали дополнительному сжатию на прессе при температуре ниже начала рекристаллизации (350—380° для KCl), после чего производился рекристаллизационный отжиг в течение 10 мин. при 450°. Средний размер зерна

ливанием монокристаллов KCl через фильеру диаметром 1,5 мм под давлением 3500 кГ/см<sup>2</sup> при 400°. Проволока затем отжигалась в том же режиме, что и плоские образцы, размер зерна получался 50—70 м. Как и в предыдущих опытах, использованные среды целиком покрывали рабочую часть образцов и заранее насыщались хлористым калием. Вода вызывала столь же резкое снижение прочности, как и при испытаниях на изгиб: с 840 Г/мм<sup>2</sup> (на воздухе) до ~ 100 Г/мм<sup>2</sup>. Такое ослабление сил сцепления в присутствии воды можно рассматривать как уменьшение электростатического притяжения между ионами при проникновении диэлектрика. Наблюдаемая величина падения прочности согласуется с реальным значением диэлектрической проницаемости воды в адсорбционных слоях (на порядок более низким, чем обычное значение, относящееся к толстым слоям воды).

Далее была изучена зависимость прочности от концентрации воды в ее смесях с диоксаном. Поскольку оказалось, что сам диоксан также вызывает снижение прочности (хотя и в значительно меньшей степени, чем вода), были проведены опыты с растворами диоксана в *n*-гептане различных концентраций; чистый гептан не оказывал влияния на прочность KCl (рис. 3). При повышении концентрации поверхностноактивного компонента прочность падала в соответствии с адсорбционной природой эффекта сначала резко, затем более плавно.

Были также проведены измерения прочности поликристаллического хлорида калия при растяжении в присутствии различных спиртов. Эффективность действия спиртов убывает в той же последовательности, что и их полярность (для сравнения приведены значения диэлектрической проницаемости):

Спирт	Метилловый	Этиловый	Пропиловый	Бутиловый	Гексиловый	Гептиловый
Понижение прочности, %	58	52	25	23	20	15
Диэлектрическая проницаемость	32,6	25,2	19,7	17,7	12,5	11,1

Таким образом, изменение механических характеристик ионных кристаллов под действием адсорбционно-активных сред может быть столь же ярко выраженным, как и для металлов и других классов твердых тел. При этом, как и в других случаях, эффективность действия среды определяется сродством к данному твердому материалу. Для предельно полярных твердых тел — кристаллов щелочных галогенидов — активность среды тем выше, чем больше ее полярность.

В дальнейших исследованиях целесообразно охватить более широкий по составу и строению круг ионных соединений — твердых тел и жидких сред, с детальным учетом особенностей физико-химических взаимодействий и с привлечением количественных оценок адсорбции и понижения поверхностной энергии.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
24 X 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. А. Ребиндер, Докл. на VI съезде физиков, М., 1928; Zs. Phys., 72, 191 (1931). <sup>2</sup> В. И. Лихтман, Е. Д. Щукин, П. А. Ребиндер, Физико-химическая механика металлов, Изд. АН СССР, 1962. <sup>3</sup> Н. В. Перцов, Е. А. Синевич, Е. Д. Щукин, ДАН, 179, 633 (1968). <sup>4</sup> В. Ю. Траскин, З. Н. Скворцова, В кн. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах, Тез. докл. VI Всесоюз. конф., Казань, 1968, стр. 127. <sup>5</sup> Е. К. Венстрем, Колл. журн., 14, 5, 297 (1952). <sup>6</sup> Дж. Вестбрук, В сборн. Чувствительность механических свойств к действию среды, М., 1969. <sup>7</sup> М. В. Дукаревич, С. И. Конторович и др., Колл. журн., 29, 513 (1967). <sup>8</sup> В. Г. Бравинский, Е. Д. Щукин, Физико-химическая механика материалов, 3, 295 (1968). <sup>9</sup> А. Вествуд, Д. Голдхейм, Э. Пью, В сборн. Чувствительность механических свойств к действию среды, М., 1969. <sup>10</sup> Дж. Гилман, УФН, 80, 455 (1963). <sup>11</sup> P. L. Gutshall, E. G. Gross, J. Appl. Phys., 36, 8, 2459 (1965). <sup>12</sup> А. Вествуд, В сборн. Разрушение твердых тел, М., 1967, стр. 400. <sup>13</sup> Справочник по плавкости солевых систем, Изд. АН СССР, 1961. <sup>14</sup> З. М. Занозина, Е. Д. Щукин, Инж.-физич. журн., 5, 86 (1962). <sup>15</sup> У. Ростокер, Дж. Мак-Коги, Г. Маркус, Хрупкость под действием жидких металлов, ИЛ, 1962.