

мание состояние и характер распределения бора в сплаве. Тройная диаграмма состояния Ni — Fe — В неизвестна. Согласно работе [17] максимальная растворимость бора в δ -, γ - и α -железе лежит в интервале 0,5—0,8 ат. % В, при этом бор образуется с железом твердый раствор замещения. В никеле бор не растворяется вообще, давая эвтектику при 18 ат. % В. Кроме того, известен ряд интерметаллических соединений железа и никеля с бором. Поэтому можно предположить, что при содержании 0,02 ат. % весь бор входит в состав твердого раствора, и этим определяются свойства сплава как до, так и после облучения. Сплав с 0,6 ат. % В представляет собой твердый раствор бора в сплаве Ni_3Fe и содержит интерметаллические фазы, которые, как правило, имеют отличную от сплава Ni_3F кристаллическую решетку и различные магнитные свойства. Выпадение интерметаллических фаз ведет к искажению решетки и возникновению значительных внутренних напряжений. По-видимому, в связи с этим изменяются магнитные свойства сплава в исходном состоянии по сравнению с нелегированным сплавом. Под действием нейтронного облучения, несомненно, происходит какое-то изменение структуры сплава и образуются радиационные дефекты, но магнитные свойства оказываются нечувствительными к этим изменениям.

Приведенные объяснения результатов, касающихся сплавов с 0,6 ат. % В, можно, вероятно, распространить на сплав, легированный 1 ат. % U, поскольку растворимость урана и бора в железе и никеле также исчезающе мала и на диаграммах состояния этих элементов имеется большое число интерметаллических соединений с отличной от сплава Ni_3Fe решеткой и различными магнитными свойствами.

Таким образом, в работе установлено влияние внутреннего облучения α -частицами и атомами отдачи на ускорение процессов упорядочения сплава Ni_3Fe . Показано, что влияние внутреннего облучения проявляется только в случае малого содержания бора в сплаве.

Поступила в Редакцию 15/XI 1966 г.
В окончательной редакции 16/VIII 1967 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Goldman. J. Appl. Phys., 20, 12 (1949).
2. G. Kinchin, P. Pease. Repts Progr. Phys., 18, 1 (1955).
3. G. Biorci et al. Nuovo cimento, 20, 4 (1961).
4. P. Moser, D. Dautreppe. Rad. Damage Solids. Vol. I. Vienna, IAEA, 1962.
5. E. Balthesen et al. Phys. stat. sol., 8, 593 (1965); 8, 603 (1965).
6. A. Schindler et al. J. Appl. Phys., 35, 9 (1964).
7. И. Холл. В сб. «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах». М., Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 285.
8. В. В. Ключин. «Докл. АН СССР», 132, 1 (1960).
9. J. Paulevé, D. Dautreppe. Compt. rend. Acad. sci., 250, 23 (1960); 254, 6 (1962).
10. W. Cambron et al. Compt. rend., 255, 2037 (1962).
11. A. Schindler, E. Salkovitz. J. Appl. Phys., 31, 5 (1960).
12. Т. Мурто, Ю. Такаги. Теория явления упорядочения в сплавах. М., Изд-во иностр. лит., 1959.
13. В. Ломер. В сб. «Вакансии и другие точечные дефекты в металлах и сплавах». М., Изд-во иностр. лит., 1961, стр. 99.
14. F. Seitz, J. Koehler. Solid State Phys., 2, 307 (1956).
15. С. Т. Конобеевский. «Атомная энергия», 1, вып. 2, 63 (1956).
16. Н. Jäger. Z. Metallkunde, 55, 17 (1964).
17. М. Хансен, К. Андерко. Структура двойных сплавов. М., Металлургияздат, 1962.

О взаимодействии тетрахлорида циркония с металлическим цирконием

С. И. ТРОЯНОВ, В. И. ЦИРЕЛЬНИКОВ, Л. Н. КОМИССАРОВА,
ВИКТ. И. СПИЦЫН

УДК 546.831+546.131

Взаимодействие циркония с его тетрахлоридом изучалось в работе [1]. Было показано, что при давлении тетрахлорида циркония ниже 100 мм рт. ст. и температуре 350—400° С в продуктах восстановления присутствовал только дихлорид циркония. Трихлорид образовывался при большем давлении тетрахлори-

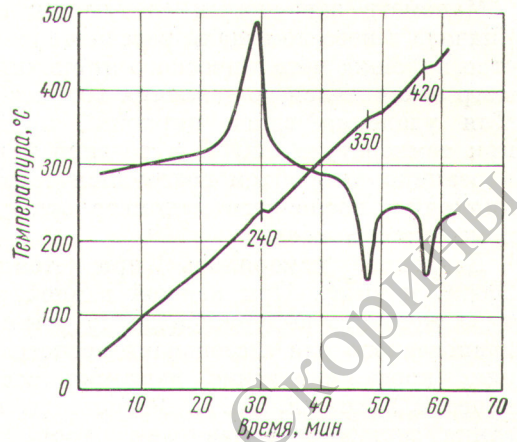
да, причем с повышением давления его доля в смеси увеличивалась. При давлении 1765 мм рт. ст. трихлорид был устойчив до 450° С, в интервале 450—550° С образовывалась смесь три- и дихлоридов, а выше 550° С существовал только дихлорид. Однако эти исследования проводились в условиях, дале-

ких от равновесных, так как при заданных температуре и давлении в равновесии с парами тетрахлорида должна находиться лишь одна фаза. Следовательно, полученные данные весьма приближенные.

В настоящей работе представлены результаты исследования взаимодействия $ZrCl_4$ и металлического циркония термографическим и тензиметрическим методами. Тетрахлорид циркония очищался возгонкой в токе водорода и вакууме. В результате химического анализа полученного препарата было установлено, что в нем содержится 39,31% циркония и 60,63% хлора; для $ZrCl_4$ вычислено соответственно 39,12 и 60,88%. По данным спектрального анализа, препарат содержал следующие примеси, вес. % (в пересчете на сумму окислов): SiO_2 0,16; $Al_2O_3 < 0,005$; MgO 0,05; Mn_2O_3 0,008; Fe_2O_3 0,1; TiO_2 0,01; Ni_2O_3 0,0016; Cr_2O_3 0,01; CuO 0,005. Порошкообразный металлический цирконий (размер частиц менее 50 мк) предварительно высушивался в вакууме 10^{-3} мм рт. ст. В металле содержались следующие примеси, вес. %: Hf 0,5; Fe 0,04; Ca 0,04; Cl 0,02.

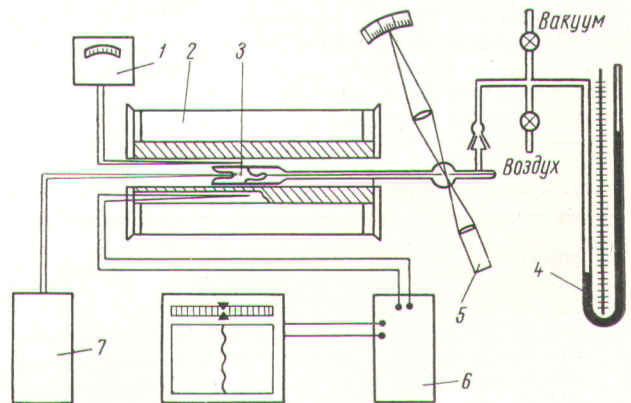
Термографическое исследование проводилось на пирометре Курнакова ПК-59. Тетрахлорид циркония перемешивался с порошком металлического циркония (молярное отношение $Zr:ZrCl_4 = 5:1$) в сухой камере. Полученная смесь помещалась в сосуд Степанова, затем сосуд откачивался до давления 10^{-2} мм рт. ст. и отпаивался. Скорость нагревания составляла $\sim 10^\circ C/мин.$ На термограммах (рис. 1) четко воспроизводились большой экзотермический эффект взаимодействия тетрагидрида циркония и металла с образованием трихлорида (240—250°С) и два эндотермических при 350 и 420—430°С. Последние, по-видимому, связаны с испарением избыточного тетрагидрида в более холодные части сосуда и с разложением трихлорида циркония. При дальнейшем нагревании образцов происходил взрыв.

Схема установки для тензиметрического изучения взаимодействия в системе $Zr - ZrCl_4$ показана на рис. 2. Установка состояла из кварцевого манометра ложечного типа, ртутного манометра, печи и систем измерения и регулирования температуры. Стальной блок и дополнительная нагревательная обмотка на краях печи служили для выравнивания температуры вдоль печи. Равномерность температуры контролировалась при помощи дифференциальной термопары, один из спаев которой помещался в центре печи, а другой — у одного из краев реакционного объема манометра. Для точной



Р и с. 1. Термограмма смеси $Zr + ZrCl_4$ (молярное отношение 5 : 1).

регулировки температуры применялся электронный автоматический потенциометр ЭПП-09 со шкалой на 1 мв, включенный как нуль-прибор на клеммы «гальванометр» потенциометра ППТН-1, которым задавалась требуемая температура. При достижении заданной температуры включалось дополнительное сопротивление и в дальнейшем регулирование проводилось по схеме нагрев — подогрев, что позволяло поддерживать постоянную температуру с точностью $\pm 0,4^\circ C$. Температура измерялась хромель — алюмелевой термопарой и потенциометром ППТВ-1 с точностью $\pm 0,3^\circ C$. Давление в системе измерялось кварцевым манометром, работавшим как нуль-прибор. Точность измерения давления составляла $\pm 0,5$ мм рт. ст.



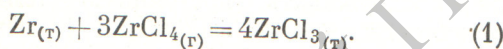
Р и с. 2. Схема установки для тензиметрического изучения взаимодействия в системе $Zr - ZrCl_4$:

1 — милливольтметр; 2 — печь; 3 — кварцевый манометр; 4 — ртутный манометр; 5 — осветитель; 6 — потенциометр ППТВ-1; 7 — потенциометр ППТН-1.

Манометр загружался следующим образом. Сначала в него помещали рассчитанное количество порошка металлического циркония. Манометр откачивался до давления 10^{-4} мм рт. ст. Для удаления влаги цирконий прогревался при температуре $250^\circ C$ в течение 1 ч, затем в реакционный объем возгонялся тетрахлорид циркония, после чего манометр отпаивался и помещался в печь.

Давление измерялось при температуре $200^\circ C$ и выше. При каждой данной температуре манометр выдерживался до установления равновесного или «псевдоравновесного» состояния, когда изменение давления составляло менее $0,2$ мм рт. ст./ч. Результаты исследования зависимости давления паров $ZrCl$ над порошком металлического циркония при молярном отношении $Zr : ZrCl_4 = 10 : 3$ от температуры представлены в таблице и на рис. 3. Значительный избыток металла необходим в связи с тем, что реакция взаимодействия между твердой и газовой фазами протекает медленно.

В интервале $200-314^\circ C$ (см. кривую AB на рис. 3) происходит процесс сублимации тетрахлорида циркония. Понижение давления на участке BB' ($314^\circ C$) соответствует взаимодействию тетрахлорида циркония с металлом по реакции



Однако некоторая часть тетрахлорида уже вступила в реакцию при температуре $314^\circ C$, так как точка B находится ниже продолжения прямой GH .

Несмотря на десятикратный избыток металлического циркония, тетрахлорид не прореагировал полностью (скорость понижения давле-

Давление паров $ZrCl_4$ над порошком металлического циркония

Температура, $^\circ C$	Давление, мм рт. ст.	Температура, $^\circ C$	Давление, мм рт. ст.
209,0	2,0	449,0	239,5
248,5	16,0	484—545	0,0
288,5	119,5	550,0	3,5
314,0	359,5	554,9	13,0
314,0	124,0	563,0	61,0
353,4	132,5	575,1	128,0
388,0	140,0	587,4	104,0
398,2	144,0	596,3	450,0
409,6	163,0	672,0	675,0
416,5	202,5	753,0	731,5
436,4	266,5	791,5	762,5

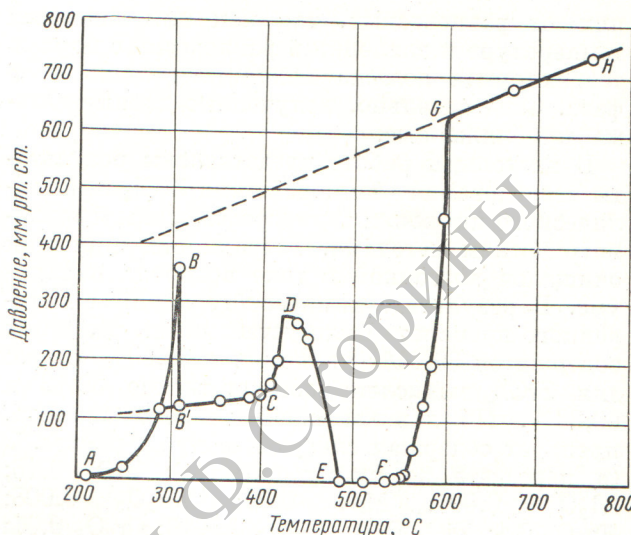
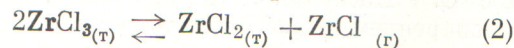


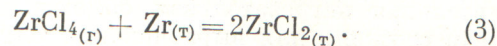
Рис. 3. Давление паров $ZrCl_4$ над порошком металлического циркония (молярное отношение $Zr : ZrCl_4 = 10 : 3$.)

ния составляла менее $0,2$ мм рт. ст./ч). Этот факт нельзя объяснить обратимым характером реакции (1), так как по данным работы [2] и нашим наблюдениям равновесное давление $ZrCl_4$ над $ZrCl_3$ при $314^\circ C$ равно $10-20$ мм рт. ст., тогда как в настоящем эксперименте давление непрореагировавшего $ZrCl_4$ было равно 124 мм рт. ст. Следовательно, прекращение взаимодействия обусловлено кинетическими факторами — образованием плотного слоя трихлорида циркония на поверхности частичек циркония. В области температур $314-398^\circ C$ происходит термическое расширение насыщенных паров тетрахлорида.

При $398^\circ C$ (см. точку C на рис. 3) давление диспропорционирования по реакции



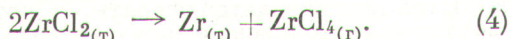
становится равным давлению тетрахлорида в системе, и в интервале $398-436^\circ C$ (отрезок CD) происходит разложение образовавшегося трихлорида циркония. Плотный слой трихлорида, покрывавший частички циркония, разрушается, и вновь начинается взаимодействие между цирконием и его тетрахлоридом, но уже с образованием дихлорида циркония по реакции



Понижение давления в системе (см. участок DE на рис. 3) наблюдается после разложения всего трихлорида при температуре $436^\circ C$ и приводит к полному взаимодействию тетрахлорида с избытком металла.

В результате изучения кинетики реакции (3) при температуре $484^\circ C$ было обнаружено, что скорость взаимодействия почти не уменьшается со временем (рис. 4) и, по-видимому, не зависит от давления тетрахлорида. Можно предположить, что она определяется, как и в случае аналогичной реакции в системе $Zr - ZrJ_4$ (3), скоростью диффузии атомов или ионов циркония через слой дихлорида к поверхности. Небольшое уменьшение скорости реакции можно объяснить увеличением толщины пленки дихлорида. В связи с этим следует отметить, что в опыте с молярным отношением $Zr : ZrCl_4 = 1 : 1$ не происходило полного взаимодействия тетрахлорида с порошком циркония. Скорость взаимодействия становилась равной менее $0,2 \text{ мм рт. ст./ч}$ вследствие образования достаточно толстого слоя дихлорида на поверхности металла при значительно меньшем количестве металла.

Выше $550^\circ C$ (см. отрезок FG на рис. 3) происходит разложение дихлорида циркония, по-видимому, по схеме



Исследование кинетики реакции (4) при температуре $596^\circ C$ (рис. 5) показало, что диспропорционирование протекает очень медленно ($0,76 \text{ мм рт. ст./ч}$) и скорость этого процесса мало зависит, а в интервале $222 - 372 \text{ мм рт. ст.}$ совсем не зависит от давления тетрахлорида циркония. По-видимому, она также определяется диффузией атомов (ионов) циркония или молекул дихлорида в твердой фазе. Зависимость давления диспропорционирования ди-

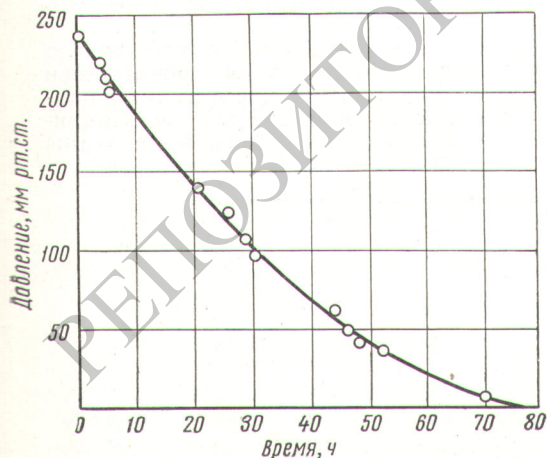


Рис. 4. Зависимость давления паров тетрахлорида циркония от времени для реакции $Zr + ZrCl_4 = 2ZrCl_2$ при температуре $484^\circ C$.

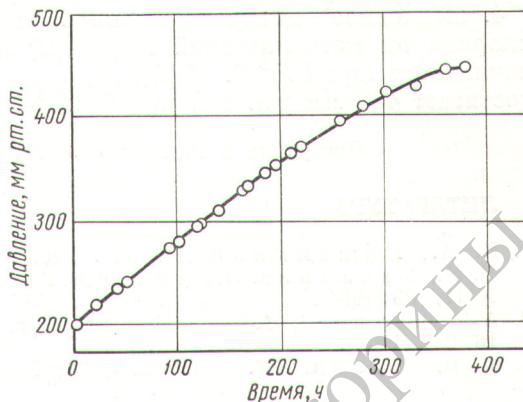


Рис. 5. Зависимость давления паров тетрахлорида циркония от времени для реакции $2ZrCl_2 = Zr + ZrCl_4$ при температуре $596^\circ C$.

хлорида циркония от температуры в координатах $\lg P - \frac{1}{T}$ имеет нелинейный характер. На участке GH ($608 - 790^\circ C$) происходит термическое расширение тетрахлорида циркония по законам идеальных газов.

После разложения всего дихлорида было проведено изучение взаимодействия $ZrCl_4$, полученного при диспропорционировании $ZrCl_2$, с металлом по реакции (3) при температуре ниже $550^\circ C$. Однако реакция протекала очень медленно. При температуре $530^\circ C$ за 150 ч давление уменьшилось лишь на 70 мм рт. ст. , или примерно на $1/8$ часть. Нам не удалось удовлетворительно объяснить резкое различие в скорости реакции (3) при первоначальном нагревании до $484^\circ C$ (см. рис. 4) и после охлаждения смеси циркония с $ZrCl_4$ до $530^\circ C$.

В результате проведенных исследований взаимодействия тетрахлорида циркония с металлическим цирконием термографическим и тензиметрическим методами было установлено следующее.

1. Взаимодействие $ZrCl_4$ и металла начинается при $240 - 250^\circ C$ и протекает с образованием $ZrCl_3$. При $315^\circ C$ реакция практически прекращается в результате образования пленки трихлорида на поверхности металлического циркония.

2. При давлении тетрахлорида циркония $144 - 266,5 \text{ мм рт. ст.}$ диспропорционирование трихлорида на дихлорид циркония и $ZrCl_4$ происходит при температуре $398 - 436^\circ C$.

3. Взаимодействие тетрахлорида и металлического циркония с образованием дихлорида циркония наблюдается при $436 - 484^\circ C$ после разрушения защитной пленки трихлорида.

4. Медленное диспропорционирование дихлорида на металлический цирконий и $ZrCl_4$ начинается при $550^\circ C$. Давление разложения достигает 450 мм рт. ст. при $596,3^\circ C$.

Поступила в Редакцию 18/VII 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кожемякин, Н. А. Филатова, Т. Н. Хазанова. «Научные труды ГИРедмета», XIII, 103 (1964).
2. A. Turnbull, J. Watts. Austr. J. Chem., 16, 947 (1963).
3. Ф. И. Бусол, «Ж. физ. хим.», 33, 799 (1959).

Вниманию авторов

Рукописи для журнала должны удовлетворять перечисленным ниже требованиям. Материалы, не отвечающие этим требованиям, не принимаются. Отклоненные статьи не возвращаются.

1. Тексты и иллюстративные материалы представляются в трех экземплярах в окончательно отработанном для печати виде и должны быть подписаны всеми авторами.

После подписей авторов должны быть указаны: фамилия, имя и отчество полностью, домашний адрес и номер телефона.

2. Объем обзорных статей, как правило, не должен превышать 20–22 стр., оригинальных статей 10–12 стр., аннотаций депонированных статей 2 стр., писем в редакцию 5 стр. машинописного текста (включая рисунки и список литературы).

3. Текст рукописи должен быть напечатан на машинке через два интервала на одной стороне листа, поля с левой стороны не уже 4 см ; рукописные вставки не допускаются.

4. К статьям и письмам в редакцию прилагаются краткие авторефераты, в которых следует коротко и ясно сформулировать цель, результаты и область практического применения работы, а также перевод названия на английский язык.

5. Оформление текста (написание формул, выделение греческих и латинских, строчных и прописных букв, сокращение слов, оформление цитируемой литературы и т. д.) производится в соответствии с общими правилами, принятыми для научно-технических журналов. Трудно различимые в рукописном обозначении буквы и знаки поясняются на полях.

Размерность всех приведенных величин должна соответствовать Международной системе единиц измерений. В отдельных случаях могут быть приведены пересчетные формулы.

6. Рисунки выполняются черной тушью на бумаге размером $15 \times 20 \text{ см}$; фотографии должны иметь контрастное изображение; размер фотографий не менее $9 \times 12 \text{ см}$. Подписные подписи должны быть напечатаны на отдельном листе.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ