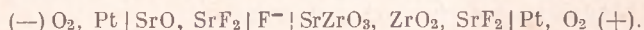


В. А. ЛЕВИЦКИЙ, Н. Н. ШЕВЧЕНКО, Ю. ХЕКИМОВ,
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

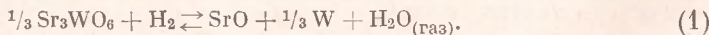
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСИ СТРОНЦИЯ И ВОЛЬФРАМАТА СТРОНЦИЯ С ЦИРКОНИЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ВОДОРОДЕ И В ВАКУУМЕ

В работе приводятся результаты исследования процессов взаимодействия окиси стронция и трехстронциевого вольфрамата (Sr_3WO_6) с цирконием как активатором тремоэмиссии некоторых типов катодов на основе окислов и вольфраматов щелочноземельных металлов.

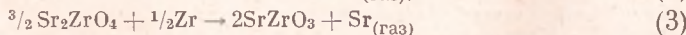
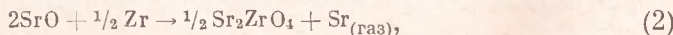
Окись стронция получалась разложением в вакууме ($1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) SrCO_3 (х. ч.) при температуре 1100°C в течение 150 час. Исходный вольфрамат стронция готовился аналогично (1). Образцы спрессованных окиси стронция и циркония прокаливались при непрерывной откачке в вакууме ($5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). Таблетки смесей $\text{Sr}_3\text{WO}_6 + \text{Zr}$ выдерживались в токе H_2 (точка росы от -20 до -40°) при $1100-1600^\circ$ или в вакууме ($1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.) при температуре $1000-1800^\circ$. Для исследования промежуточных продуктов взаимодействия в системе $\text{Sr}_3\text{WO}_6 + \text{Zr}$ проводилось длительное (до 300 час.) прокаливание образцов в кварцевых ампулах в вакууме ($1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). Все операции с образцами до и после опытов осуществлялись в сухой камере. Рентгенофазовый анализ исходных фаз и продуктов взаимодействия проводился в фокусирующей камере-монокроматоре (2). Необходимые для термодинамического анализа процессов восстановления термодинамические свойства SrZrO_3 были определены нами методом э.д.с. (3) в элементе



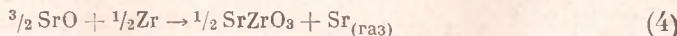
Проведенные нами рентгенографические исследования продуктов восстановления Sr_3WO_6 водородом (табл. 1) и термодинамический анализ устойчивости соединений в системе $\text{SrO}-\text{WO}_3$ с использованием данных (4) свидетельствуют о том, что в интервале $1400-1900^\circ\text{K}$ и давлениях насыщенного пара H_2O при температурах $\leq (-30-0^\circ\text{C})$ Sr_3WO_6 восстанавливается водородом по реакции



Из табл. 1 и 2 видно, что в этих условиях окись стронция легко вступает во взаимодействие с цирконием по реакциям типа



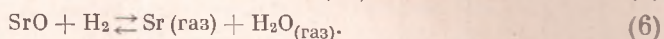
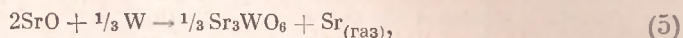
с образованием в качестве твердого конечного продукта преимущественно SrZrO_3 *. Из табл. 2 следует, что при восстановлении окиси стронция цирконием по реакции



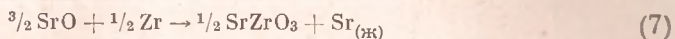
в системе будет образовываться значительно большее количество газообраз-

* Согласно (5), в системе $\text{SrO}-\text{ZrO}_2$ существует по крайней мере два соединения SrZrO_3 и Sr_2ZrO_4 . Из-за отсутствия в литературе термодинамических свойств Sr_2ZrO_4 термодинамические параметры реакций с участием этого соединения не рассчитывались.

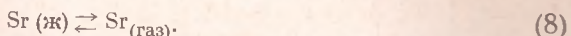
ного стронция по сравнению с количеством $Sr_{(газ)}$, выделяющимся согласно реакциям



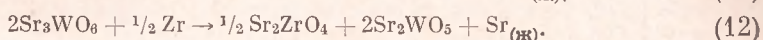
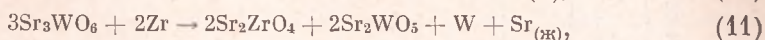
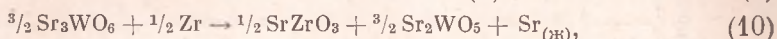
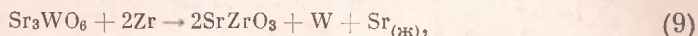
При этом скорость образования $Sr_{(газ)}$ будет лимитироваться процессом образования жидкого стронция



и его испарением по реакции



В процессе спекания образцов Sr_3WO_6 с различным содержанием циркония необходимо учитывать возможность прямого восстановления Sr_3WO_6 в вакууме по реакциям типа



Термодинамический анализ и результаты рентгенофазового исследования прокаленных образцов с различным содержанием Zr показывают, что в процессе нагрева вольфрамат Sr_3WO_6 восстанавливается цирконием преимущественно по реакциям типа (9), (11) с образованием Sr_2ZrO_4 и $SrZrO_3$ и выделением металлического вольфрама. Действительно, как видно из табл. 2, отрицательные во всем интервале температур величины $\Delta G^0 = f(T)$ свидетельствуют о самопроизвольном протекании реакции (9). Следует, однако, отметить, что восстановление Sr_3WO_6 цирконием до $SrZrO_3$ и W протекает медленнее по сравнению с восстановлением свободной окиси стронция и при низких температурах сопровождается образованием рентгенографически заметных количеств различных промежуточных продуктов (табл. 1). Так, на рентгенограммах образцов $Sr_3WO_6 + Zr$,

Таблица 1

Фазовый состав продуктов взаимодействия Sr и Sr_3WO_6 с цирконием

Состав исходной смеси	Условия термообработки			Обнаруженные фазы *
	t, °C	продолж., час.	среда	
Sr_3WO_6	1100	3,0	H_2	Sr_3WO_6 **, W (следы)
Sr_3WO_6	1400	2,0	H_2	Sr_3WO_6 , W
Sr_3WO_6	1600	2,0	H_2	W, Sr_3WO_6
$4SrO + Zr$	1100	50	Вакуум	$SrZrO_3$, Sr_2ZrO_4
$4SrO + Zr$	1100	130	»	$SrZrO_3$
$3Sr_3WO_6 + 2Zr$	1000	300	»	Sr_2WO_5 , $SrZrO_3$, Sr_3WO_6
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1100	50	»	W, $SrZrO_3$, Sr_2ZrO_4 , ZrO_2
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1100	132	»	W, $SrZrO_3$, Sr_2ZrO_4 , ZrO_2 (следы)
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1500	2,0	»	W, $SrZrO_3$, Sr_3WO_6
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1600	2,0	»	$SrZrO_3$, W
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1750	2,0	»	$SrZrO_3$, W
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1100	3,0	H_2	Sr_3WO_6 , $SrZrO_3$, W
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1400	2,0	H_2	$SrZrO_3$, W, Sr_3WO_6 (следы)
$Sr_3WO_6 + 2Zr$	1600	2,0	H_2	$SrZrO_3$, W

* Относительное количество присутствующих в прокаленных образцах фаз соответствует порядку их записи в таблице и определялось путем сравнения интенсивностей наиболее ярких линий обнаруженных фаз.

** Вольфрамат Sr_2WO_6 ниже 1075° C кристаллизуется в триклинной сингонии, выше 1075° — в кубической.

Термодинамические параметры некоторых реакций восстановления с участием SrO и Sr₃WO₆*

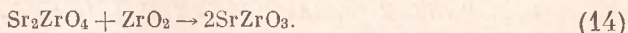
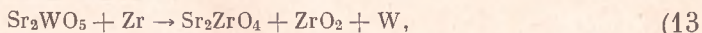
Реакция	$\Delta G_T^0 = f(T)$, кал или $\lg P_{Sr} = f(1/T)$, мм рт. ст.	ΔG^0 , ккал/моль	P_{Sr} , мм рт. ст.	ΔG^0 , ккал/моль	P_{Sr} , мм рт. ст.	ΔG^0 , ккал/моль	P_{Sr} мм рт. ст.
		1300° К		1500° К		1700° К	
$1/3 Sr_3WO_6 + H_2 = SrO + W + H_2O_{(газ)}$	$\Delta G^0 = 29760 - 6,27T$	21,6	—	20,4	—	19,1	—
$3/2 SrO + 1/2 Zr = 1/2 SrZrO_3 + Sr_{(газ)}$	$\Delta G^0 = 35980 - 23,55T$	5,4	84,4	0,7	609,5	-4,0	2523
$2SrO + 1/3 W = 1/3 Sr_3WO_6 + Sr_{(газ)}$	$\lg P_{Sr} = -\frac{18970}{T} + 8,44$	—	$6,9 \cdot 10^{-7}$	—	$6,1 \cdot 10^{-5}$	—	$1,9 \cdot 10^{-3}$
$SrO + H_2 = Sr_{(газ)} + H_2O_{(газ)}$ **	$\Delta G^0 = 116560 - 31,69T$	75,4	$1,6 \cdot 10^{-7}$ $1,3 \cdot 10^{-6}$ $1,7 \cdot 10^{-5}$	69,0	$6,5 \cdot 10^{-5}$ $5,4 \cdot 10^{-4}$ $7,2 \cdot 10^{-3}$	62,7	$6,4 \cdot 10^{-3}$ (-20°) $5,4 \cdot 10^{-2}$ (-40°) $7,1 \cdot 10^{-1}$ (-60°)
$3/2 SrO + 1/2 Zr = 1/2 SrZrO_3 + Sr_{(ж)}$	$\Delta G^0 = 1860 - 2,91T$	-1,9	—	-2,5	—	-3,1	—
$Sr_{(ж)} = Sr_{(газ)}$	$\lg P_{Sr} = -\frac{7460}{T} + 7,39$ ***	—	42,6	—	263,0	—	1012
$Sr_3WO_6 + 2Zr = 2SrZrO_3 + W + Sr_{(ж)}$	$\Delta G^0 = -150600 + 2,66T$	-147,1	—	-146,6	—	-146,1	—
$3/2 Sr_3WO_6 + 1/2 Zr = 1/2 SrZrO_3 +$ $+ 3/2 Sr_2WO_6 + Sr_{(ж)}$	$\Delta G^0 = 13660 - 4,17T$	8,2	—	7,4	—	6,6	—
$Sr_2WO_6 + H_2 = 2/3 Sr_3WO_6 + 1/3 W +$ $+ H_2O_{(газ)}$	$\Delta G^0 = 21880 - 5,44T$	14,8	—	13,7	—	12,6	—

* Необходимые для расчетов значения термодинамических свойств участников реакций заимствованы из (3, 4, 6, 7).

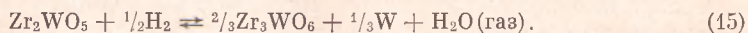
** При расчете предполагалось, что $\Sigma p_i = 760$ мм рт. ст., а давление H₂O_(газ) задано температурой сатуратора.

*** Среднее из данных (8, 9).

прокаленных в течение 50, 130 и 300 час. при 1000 и 1100°С, отчетливо обнаруживаются линии Sr_2WO_5 , Sr_2ZrO_4 и ZrO_2 *. С увеличением времени и температуры прокаливания интенсивность основных линий, принадлежащих этим соединениям, постепенно уменьшается, а интенсивность линий $SrZrO_3$ и W увеличивается, что свидетельствует об уменьшении концентрации промежуточных фаз в результате реакций (11), (3) и реакций (13), (14):



В токе осушенного водорода (точка росы $-20 \div -40^\circ C$) процессы взаимодействия в системе $Sr_3WO_6 + Zr$ значительно ускорятся за счет частичного восстановления водородом образующихся вольфраматов. Так, выделяющийся в небольших количествах согласно реакции (11) вольфрамат Sr_2WO_5 при высоких температурах легко восстанавливается водородом по реакции



Появляющийся трехстронциевый вольфрамат снова взаимодействует с водородом по реакции (1). Образующаяся в конечном счете свободная окись стронция восстанавливается избытком циркония по реакции (7). Таким образом, в результате комплекса реакций восстановления (1) — (4), (7), (9), (11), (13) — (15) в зависимости от количества циркония в исходной смеси $Sr_3WO_6 + Zr$ в качестве конечных продуктов будут накапливаться различные количества $SrZrO_3$ и вольфрама. Этот вывод полностью подтверждается результатами рентгенфазового анализа образцов, прокаленных в водороде при различных температурах (табл. 1).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. М. Ковба, Л. Н. Лыкова, Н. Н. Шевченко, ЖНХ, 16, в. 8, 2154 (1971).
² Ю. П. Симанов, В. К. Трунов и др., Сборн. Новые машины и приборы для испытания металлов, М., 1963, стр. 124. ³ Ю. Хекимов, В. А. Левицкий и др., ДАН, 211, № 2 (1973). ⁴ Ю. Я. Школич, Автореф. кандидатской диссертации, МГУ, 1972. ⁵ J. P. Travers, M. Foex, High Temperatures — High Pressures, 1 (1), 409 (1969). ⁶ Справочник: Термические константы индивидуальных веществ, Под ред. Б. П. Глушко, Л. В. Гурвича и др., Изд. АН СССР, 1962. ⁷ D. R. Stull, H. Prophet, JANAF Thermochemical Tables, Second Edition, U. S. Department of Commers. N.B.S., U.S.A., 1971. ⁸ А. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд. АН СССР, 1963. ⁹ J. Bohdanský, H. E. J. Schins, J. Phys. Chem., 71, 215 (1967).

* Прокаливание в этих же условиях таблеток порошкообразного циркония не привело к образованию рентгенографически заметных количеств ZrO_2 .