

УДК 536.422.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. А. АНДРИЕВСКИЙ, В. В. ХРОМОНОЖКИН, Ю. Ф. ХРОМОВ,
И. С. АЛЕКСЕЕВА, В. А. МИТРОХИН

ПАРЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 V 1972)

Испарению тугоплавких карбидов с открытой поверхности посвящено довольно много работ (например, ⁽¹⁻³⁾). Исследования по методу Кнудсена в связи с методическими трудностями проведены пока в ограниченном объеме. Из последних работ отметим исследования Э. Стормса с сотрудниками, посвященные масс-спектрометрическому измерению давления пара ниобия и циркония соответственно над NbC_x и ZrC_x (^{4, 5}). Представляло интерес определить парциальные давления пара углерода в области гомогенности ZrC . Образцы были получены горячим прессованием гидрида циркония и ламповой сажи, которая метилась изотопом C^{14} (удельная активность 2 мС/г). Были синтезированы следующие препараты (в скобках указан период решетки, Å): $ZrC_{0,63}$ (4,694), $ZrC_{0,67}$ (4,696), $ZrC_{0,84}$ (4,702), $ZrC_{0,89}$ (4,701), $ZrC_{0,92}$ (4,700), $ZrC_{0,95}$ (4,699). Все композиции были однофазными и содержали менее чем по 0,05 вес. % свободного углерода, кислорода и азота. Опыты по определению p_c проводились интегральным вариантом метода Кнудсена на установке и по методике, описанной ранее (⁶). Разница состояла лишь в том, что внутренняя поверхность кнудсеновской камеры изготавливалась из материала исследуемого состава, а обойма — из Ta_2C , который не реагирует с ZrC и обладает очень малым давлением паров. Все это способствовало созданию внутри камеры условий, максимально приближающихся к равновесным, и позволяло исключить влияние реакций взаимодействия. Площадь эффузионного отверстия составляла $7,8 \cdot 10^{-3}$ см² при толщине стенки $1 \cdot 10^{-2}$ см. Поправки Клаузинга и Ярвуда — Россмана учитывались обычным способом. Эффудирующие пары конденсировались на охлаждаемых молибденовых мишенях. Количество сконденсированного углерода определялось радиометрически. Рабочий вакуум составлял $2,5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Измерение давлений пара проводилось в режиме нагрева и охлаждения. Точность измерения температуры $\pm 15-20^\circ C$; ошибка в определении давления пара $\pm 30\%$.

Таблица 1
Парциальные давления паров, активности и теплоты сублимации

Состав	$\lg p_C \text{ (атм.)} =$ $= A - \frac{B}{T} 10^4$		$\lg a_C = A' -$ $-\frac{B'}{T} 10^4$		$\Delta \bar{H}_C$, ккал/г-ат.	$\lg p_{Zr} \text{ (атм.)} =$ $= A - \frac{B}{T} 10^4$		$\lg a_{Zr} = A' -$ $-\frac{B'}{T} 10^4$		$\Delta \bar{H}_{Zr}^s$, ккал/г-ат.
	A		A'	B'		A	B	A'	B'	
ZrC _{0,63}	10,34	5,183	2,29	1,481	237,2	6,44	3,00	0,07	0,05	137,4
ZrC _{0,67}	10,17	5,097	2,12	1,395	233,1	6,54	3,06	0,17	0,11	140,0
ZrC _{0,84}	9,93	4,843	1,91	1,141	221,5	6,78	3,30	0,41	0,35	151,1
ZrC _{0,89}	9,32	4,516	1,27	0,814	206,5	7,52	3,61	1,15	0,66	165,2
ZrC _{0,92}	7,49	3,879	-0,56	0,177	177,4	8,29	3,94	1,92	0,99	180,5
ZrC _{0,95}	7,72	3,858	-0,26	0,156	176,6	8,36	4,10	1,99	1,15	187,7

Аналитические уравнения температурной зависимости p_i и a_i для различных составов ZrC , полученные обработкой экспериментальных результатов по методу наименьших квадратов, представлены в табл. 1 (информация по давлению пара чистого циркония и углерода взята из справочника (⁷); данные для p_{Zr} были получены из соотношения Гиббса — Дюгема графическим интегрированием). На рис. 1 показано концентрационное изменение p_i , здесь же приведены результаты (⁴, ¹⁶), которые неплохо согласуются с нашими данными. Свидетельством надежности полученных величин является и то, что расчет ΔH_{298}^0 по третьему закону привел для $ZrC_{0,95}$ к значению $-47,5 \pm 1,5$ ккал/г-форм, которое хорошо совпадает с независимыми калориметрическими данными (⁴, ⁸).

Результаты табл. 1 позволили оценить конгруэнтно испаряющийся состав, который, как оказалось, почти не зависит от температуры $ZrC_{0,91-0,92}$.

Обращает на себя внимание сильная концентрационная зависимость парциальных теплот сублимации, что отмечалось также в (⁴, ⁵). Монотонное изменение p_C в области гомогенности свидетельствует о том, что упорядочения углерода в неметаллической подрешетке, т. е. образования фаз типа Zr_3C_2 , Zr_4C_3 , Zr_6C_5 , Zr_8C_7 и др. (⁹, ¹⁰), в исследованном интервале температур не обнаруживается, ибо появление порядка в связи с изменением конфигурационной энтропии должно было сказаться на появлении аномалий на кривой $p_C = f(C/Zr)$. Обработка опытных

результатов с привлечением статистико-термодинамических расчетов (см., например, (¹¹, ¹²)) показала, что энергии парного взаимодействия углеродных атомов (структурных вакансий) ϵ_{CC} положительны по абсолютной величине и уменьшаются с ростом температуры. Существенно также то, что в области гомогенности карбиды циркония, как и для NbC (⁵), значение ϵ_{CC} не постоянно: эта величина для составов $ZrC_{0,85-0,95}$ больше, чем у составов $ZrC_{0,63-0,85}$.

Представляло интерес проверить возможности оценок парциальных термодинамических функций по методу, предложенному в работе (¹³). Одно из существенных предположений этого метода заключается в том, что теплота образования вакансий в карбидах принимается равной теплоте образования стехиометрического карбида. Однако с учетом данных по изменению ΔH_{298}^0 в области гомогенности (например, (⁸)) кажется целесообразным теплоту образования углеродных вакансий в карбидах представить в виде производной от зависимости ΔH_{298}^0 по составу.

Таким образом, выражение для p_C будет иметь вид:

$$RT \ln p_C = RT \ln p_C^0 - F_{C^+} + RT \ln x/(1-x),$$

где p_C^0 — давление пара чистого углерода, x — атомное отношение C/Zr , F_{C^+} — свободная энергия образования углеродных вакансий, равная $RT \ln 2\alpha$, α — концентрация тепловых вакансий по (¹⁴) $RT \ln \alpha \approx \Delta H_{298}^0$ в

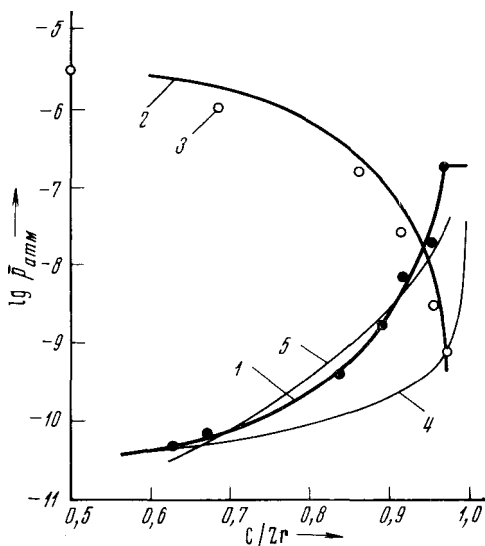


Рис. 1. Концентрационная зависимость p_C и p_{Zr} при 2500° K. 1 — наши данные по p_C ; 2 — расчет p_{Zr} по Гиббсу — Дюгема; 3 — результаты (⁴, ¹⁶); 4 — расчет по (¹³); 5 — расчет с учетом $RT \ln \alpha \approx \partial(\Delta H_{298}^0) / \partial x$

нашем случае $RT \ln \alpha \simeq \partial(\Delta H_{298}^0) / \partial x$. Для карбида циркония, с учетом данных ⁽⁸⁾, $RT \ln \alpha \simeq 84,1-54,4 x$.

На рис. 1 приведены расчетные данные для рассматриваемых составов по парциальному давлению паров углерода, выполненные по методу ⁽¹³⁾ и с учетом предлагаемого уточнения. Как видно, сходимость опытных и расчетных результатов в последнем случае значительно улучшилась. Отметим, однако, что для карбида ниобия предлагаемый метод не дал ощутимых результатов; это может быть связано как с недостаточной точностью в определении концентрационной зависимости ΔH_{298}^0 , так и с отличиями в электронном строении и свойствах карбидов переходных металлов IV и V групп (например, ^(14, 15)).

Поступило
5 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. А. Никольская, Р. Г. Аварбэ, Теплофиз. высоких температур, **6**, 187 (1968); **8**, 77 (1970). ² В. В. Фесенко, А. С. Болгар, там же, **7**, 244 (1969). ³ В. К. Власов, И. В. Голубцов, Ан. Н. Несмеянов, ЖФХ, **42**, 802 (1968). ⁴ Э. Стормс, Тугоплавкие карбиды, 1970. ⁵ E. Storms, B. Calkin, A. Yencha, High Temperature, Science, **1**, 430 (1969). ⁶ Р. А. Андриевский, В. В. Хромоножкин и др., Атомная энергия, **26**, 494 (1969). ⁷ H. L. Schick, Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, **2**, N. Y., 1966. ⁸ F. Baker, E. Storms, C. Holey, J. Chem. Eng. Data, **14**, 244 (1969). ⁹ Р. А. Андриевский, В. Н. Загряжкин, Р. А. Лютиков, Thermodynamics in Nuclear Materials, Vienna, IAEA, 1968, p. 449. ¹⁰ E. Parthe, K. Yvon, Acta crystallogr., **B26**, 153 (1970). ¹¹ M. Hoch, Trans. Met. Soc. AIME, **230**, 138 (1964). ¹² J. Lightstone, G. Libowitz, J. Phys. Chem. Sol., **30**, 1025 (1969). ¹³ L. Kaufman, E. Clougherty, Metallurgy at High Pressures and Temperatures, AIME, N. Y., 1964, p. 322. ¹⁴ L. Ramqvist, Jernkont. ann., **153**, 159 (1969). ¹⁵ Р. А. Андриевский, Ю. Ф. Хромов, И. С. Алексеева, Физ. мет. и металловед., **32**, 699 (1971). ¹⁶ M. Bowman, Proc. Conf. Nuclear Application of Nonfissionable Ceramics, 1966, p. 293.