

В. Б. ФЕДОРОВ, П. И. КАЛИНИН

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПАРАМЕТРЫ ИСПАРЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Рыкалыным 18 VIII 1975)

Данная работа посвящена изучению и анализу процессов испарения переходных металлов IV группы на примере циркония. Имеющиеся сообщения об измерении давления пара циркония говорят о том, что работы эти, выполненные, как правило, в невысоком масляном вакууме, дают очень сильный разброс экспериментальных точек. При этом величины теплот сублимации циркония изменяются от 40 до 145 ккал/г-ат в разных работах.

Решающим при этом является влияние экспрессности метода и остаточной среды на параметры испарения циркония. Чем более экспрессный метод применяли авторы, чем чище был исходный материал, ниже окислительный потенциал остаточной среды, выше температуры опытов, тем больше рассчитанные величины теплот сублимации циркония ^(1, 2) (см. рис. 1).

Изменения скоростей испарения и величин давления пара циркония имеют немонотонный, экстремальный характер и изменяются в среднем на три порядка. Еще больший разброс величин давления пара наблюдается в работах по изучению испарения двуокиси циркония, сплавов цирконий — кислород неизвестного состава и нитрида циркония (см. рис. 1). Сравнение этих данных между собой показывает, что изменение условий проведения опытов (состав образцов, остаточный вакуум, состав остаточной атмосферы, характер реакций, протекающих на поверхности образца) приводит к различию в величинах давления пара в среднем на четыре порядка ^(1, 2).

В работе был применен, как наиболее чувствительный, интегральный вариант метода Кнудсена с использованием радиоактивных индикаторов. Для этого была сконструирована и изготовлена специальная высоковакуумная установка с полностью безмасляной системой откачки. Использование в работе радиочастотного масс-спектрометра типа «Омегатрон» давало возможность определения кинетики изменения спектра масс остаточных газов в рабочей камере при проведении опытов.

В работе использовались плавленные радиоактивные циркониевые образцы с изотопом циркония-95 и образцы иодидного и подиодного, подвергнутого электронно-лучевой переплавке, циркония, облученного в центральном канале исследовательского реактора ИРТ-2000 водо-водяного типа.

Основной газовой примесью, содержание которой контролировалось методами активационного, химического, рентгеноспектрального анализов и методом измерения микротвердости, был кислород. Его содержание в образцах и изменение этого содержания при проведении опытов находилось в пределах от 0,007% (0,04 ат.%) до 2% (10 ат.%). При этом температуры (1000—1824° С) опытов были таковы, что состав образцов соответствовал области существования β -фазы системы (Zr—O) и (α + β)-фазы.

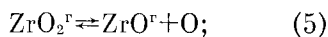
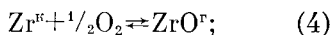
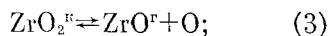
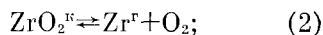
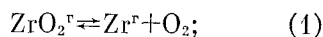
Окислительный потенциал остаточной среды изменялся при проведении работы в пределах от 10^{-10} до 10^{-5} атм. Измеренные в работе величины давления пара циркония имеют экстремальный, немонотонный характер и изменяются в среднем на четыре порядка. При этом теплоты субли-

мации составляют величины порядка 47 ккал/г-ат в области низких температур и увеличиваются до 155 ккал/г-ат при высоких температурах ⁽³⁾.

Такое поведение параметров испарения должно быть связано с протеканием различных реакций циркония с остаточными газами в рабочей камере ^(4, 5). Анализ данных по растворимости газов в переходных металлах четвертой группы говорит о возрастании растворимости в ряду

H—C—N—O, причем растворимость кислорода более чем на порядок превышает растворимость ближайшего к нему в этом ряду азота ⁽⁶⁾. Поэтому в дальнейшем рассмотрим реакции, проходящие при взаимодействии циркония с окислительным потенциалом остаточной среды в твердой и газовой фазах.

Рассмотрение констант равновесия возможных реакций



показало, что весь диапазон изученных температур и значений окислительного потенциала распадается на четыре области (рис. 2).

В I области идет диссоциация ZrO_2^k и ZrO_2^r на поверхности по реакциям (1), (2) и (3) с образованием пара атомарного циркония и монооксида циркония. Естественно, что для протекания этих реакций необходимо наличие на поверхности циркония хотя бы несплошной окисной пленки. В этой же области идет реакция (4) взаимодействия остаточного кислорода в рабочей камере с кристаллическим цирконием с образованием газообразной монооксида ZrO^r .

Во II области идут те же реакции диссоциации, что и в I области, только затрудняется реакция образования монооксида циркония ZrO^r по реакции (4), а образовавшаяся моноокись разлагается по реакции (5) на газообразный цирконий и кислород.

В III области на поверхности образца идет взаимодействие циркония с кислородом с образованием на его поверхности двуокиси ZrO_2 и газообразных ZrO и ZrO_2 .

В IV области идут те же реакции окисления (1) и (2), что и в III области, с образованием кристаллической и газообразной двуокиси ZrO_2 . При этом твердая двуокись разлагается на газообразную моноокись и кислород по реакции (3). Реакция (4) будет затормаживаться.

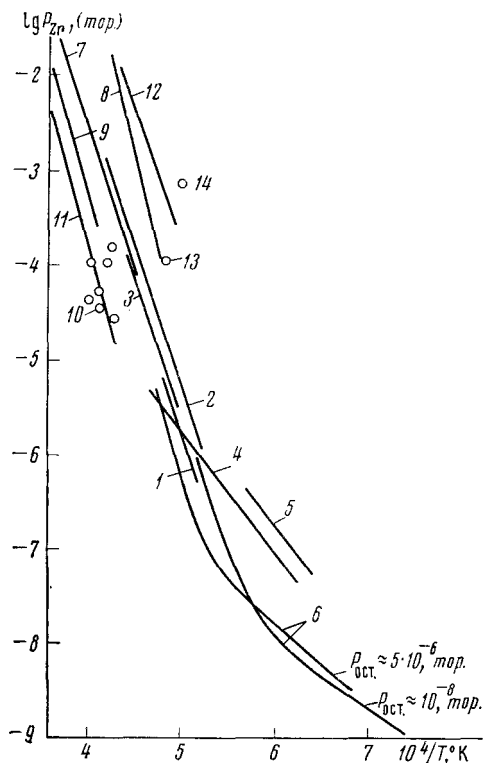


Рис. 1. Зависимость давления пара от температуры по различным данным для Zr (1-6), для ZrO (7, 8), для ZrO_2 (9-13), для ZrN — равновесные (14): 1 — Скиннер и др., 2 — Тралсон, Гольдштейн, 3 — Аккерман, Раух, 4 — Цвиккер, 5 — Г. Б. Федоров и др., 6 — И. В. Голубцов, Г. Ю. Миккульская, 7 — Чапка, Берковиц, Ингрэм, 8 — Г. А. Семенов, 9 — Чапка, Берковиц, Ингрэм, 10 — Г. А. Семенов, 11 — Хох, Наката, Джонстон, 12 — Сёзи, 13 — Бруэр, 14 — Киблер, Лион и др.

В работе можно было определить лишь суммарное давление пара циркония

$$\Sigma P_{Zr} = P_{Zr} + P_{ZrO} + P_{ZrO_2}^0 \quad (7)$$

Причем в I области суммарное давление пара циркония будет определяться в основном давлением пара циркония и его монооксида; во II области — давлением пара циркония; в III и IV областях — давлением пара монооксида и двуоксида.

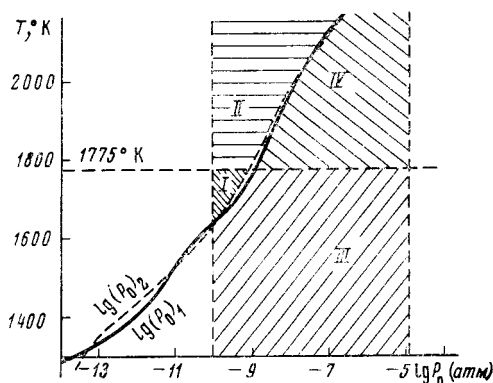


Рис. 2

Рис. 2. Схема, показывающая области протекания реакций взаимодействия циркония со средой в зависимости от температуры и окислительного потенциала

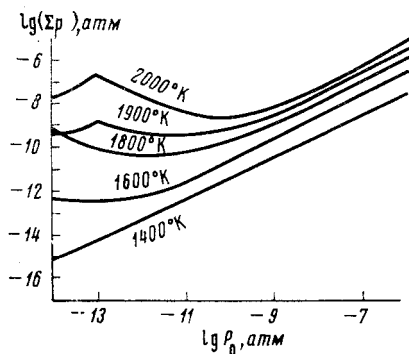


Рис. 3

Рис. 3. Влияние окислительного потенциала среды на суммарное давление пара циркония

Были проведены оценки активности циркония в приближении регулярных растворов внедрения ⁽⁷⁾, которые показали, что активность циркония незначительно отличается от единицы. Например, в исследованном диапазоне температур при содержании кислорода соответствующего границе существования β-фазы циркония, его активность составляет 0,92—0,94. Поэтому при расчете суммарного давления пара циркония можно использовать P_{Zr}^0 — равновесное давление пара чистого циркония, в качестве которых приписались данные Скиннера ⁽⁸⁾, полученные наиболее экспрессным методом на самых чистых образцах. Остальные термодинамические константы брались из справочника ⁽⁹⁾.

На рис. 3 результаты расчета суммарного давления пара циркония в функции от окислительного потенциала представлены графически в виде изотерм. В рассматриваемой области эти зависимости имеют сложный характер. Так, если при низких температурах давление пара монотонно возрастает при увеличении окислительного потенциала, то в области средних температур (~1800° K) наблюдается минимум при $P_O \sim 10^{-12} - 10^{-11}$ атм, а при высоких температурах (~2000° K) кривая имеет максимум при $P_O \sim 10^{-13}$ атм и минимум при $P_O \sim 10^{-10}$ атм.

Из рассмотрения реакций (1) — (6) можно оценить эффективные теплоты сублимации (ккал/моль), соответствующие суммарному давлению пара циркония, используя закон Клапейрона — Клаузиуса:

$$\Delta H_{субл} \approx \frac{RT_1 T_2 \ln [(\Sigma P_{Zr})_{T_1} / (\Sigma P_{Zr})_{T_2}]}{T_1 - T_2},$$

значения которых представлены в табл. 1.

Проведенный анализ показал, что эффективные теплоты сублимации циркония тем больше, чем выше температура и меньше окислительный по-

тенциал. При высоких температурах порядка (1900—2000° К) и $P_0 \sim 10^{-13}$ атм эффективные теплоты сублимации имеют максимум и достигают значений ~ 377 ккал/моль.

При низких температурах и больших значениях окислительного потенциала эффективные теплоты сублимации, соответствующие суммарному давлению пара циркония, асимптотически снижаются до величин порядка (40—48) ккал/моль.

Таблица 1

Т, °К	P_0 , атм								
	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³	10 ⁻¹²	10 ⁻¹¹	10 ⁻¹⁰	10 ⁻⁹	10 ⁻⁸	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶
1300—1400	87	81,3	79,7	78,3	45,8	45,8	45,8	45,8	45,8
1500—1600	135,8	122,7	81	53,3	50,1	48,9	48,9	48,9	48,9
1700—1800	298,4	192,5	141,6	105,6	61,6	48,7	47,0	47,0	47,0
1900—2000	298	377	295	181	115,7	61,6	43,1	40,8	40,4

При экспериментальном изучении давления пара циркония было обнаружено возрастание суммарного давления пара циркония до некоторой критической величины и последующий спад. Возрастание суммарного давления пара циркония, как показал анализ, может быть объяснено взаимодействием остаточного кислорода в рабочей камере с поверхностью образца с образованием газообразной монооксида циркония. При этом образец насыщается кислородом вследствие того, что скорость диффузии превышает скорость растворения кислорода в цирконии.

Снижение величин суммарного давления пара циркония можно объяснить с точки зрения проведенного анализа появлением на поверхности образца ZrO_2 . Появление ZrO_2 может быть связано с уменьшением скорости диффузии кислорода в образце по сравнению со скоростью его растворения, что вызывает появление пленки. Либо с появлением α -фазы раствора, которая может рассматриваться, как раствор ZrO_2 в α -цирконии. В последнем случае появление двуокиси циркония должно быть связано с переходом в область ($\alpha+\beta$)- или α -фазы системы ($Zr-O$), а именно это и наблюдалось в эксперименте.

Итак, проведенный теоретический анализ и экспериментальные исследования показали, что при изучении упругости пара переходных металлов чрезвычайно важным фактором является взаимодействие образцов с остаточными газами в рабочей камере установки, что и следует учитывать при обработке экспериментальных данных. Этот факт следует учитывать также и при составлении справочных данных и при использовании конструкционных материалов в атомной, космической и других областях техники.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials, Thermodynamical Properties Research Center, Purdue Univ., Y. S. Touloukian, N. Y.—London, 1967.
- ² Я. И. Герасимов, А. Н. Крестовников, А. С. Сахов, Химическая термодинамика в цветной металлургии, М., Металлургиздат, т. 1, 1960; т. 3, 1963.
- ³ Г. Б. Федоров, П. И. Калинин и др., РЖХим., № 10Б, ч. 1, 760, Деп. ВИНТИ, № 5228—72, 1973.
- ⁴ И. С. Куликов, Термическая диссоциация соединений, М., Металлургия, 1969.
- ⁵ И. С. Куликов, Неорганические материалы, т. 7, № 9, 1561 (1971).
- ⁶ Л. Н. Рябчиков, П. Н. Вьюгов, Физика и химия обработки метал., № 1, 85 (1971).
- ⁷ В. Б. Федоров, Н. Н. Шипков, А. Я. Шиняев, ЖФХ, т. 48, № 6, 1374 (1974).
- ⁸ G. B. Skinner, I. W. Edvard, H. L. Johnston, J. Am. Chem. Soc., v. 73, 174 (1951).
- ⁹ H. Z. Schick, Thermodynamics of Certain Refractory Compounds, Acad. Press, N. Y.—London, 1966.