Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. КУЦЕВ, Б. Ф. ОРМОНТ и В. А. ЭПЕЛЬБАУМ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2 — C ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 IV 1955)

Равновесие в системе ZrO_2 — C впервые исследовалось Прескоттом [1] в интервале температур 1800—2015° абс и давлений 0,522—2,32 атм. Лоренц и Волькок [2] определяли затем давление CO над системой при 1743° абс. Основным недостатком этих исследований, а также работы [3], является произвольное отнесение полученных равновесных давлений CO к реакциям, в которых участвующие в равновесии фазы и их состав экспериментально не доказаны. Прескотт приписал свои данные уравнению: $ZrO_2 + 3C \rightleftarrows ZrC + 2CO$. Рентгеновский фазовый анализ проводился им неполно и без прецизионного определения периодов решеток в зависимости от температуры и давления. Химический анализ твердых фаз, образующихся при равновесии, был затруднителен, так как навески исследуемой исходной смеси $ZrO_2 : 3C$ были всего 90 мг. Анализ производился сжиганием 9—20 мг препарата на кусочке платиновой фольги и вычислением содержания Zr по весу ZrO_2. Анализы на непрореагировавшие ZrO_2, графит и общее содержание углерода не делались. Таким образом, химический и фазовый состав ZrC обоснован не был.

Г. А. Меерсон и Г. В. Самсонов [4] исследовали механизм восстановления ZrO_2 углеродом в вакуумной области $5 \cdot 10^{-4}$ — 0,4 мм Hg и температурах 800—1950°. Без экспериментального доказательства состава и строения фаз, присутствующих в системе, они принимали механизм восстановления ZrO_2 углеродом по уравнениям: $ZrO_2 + C = Zr_2O_3 + CO$; $Zr_2O_3 + C = 2ZrO + CO$; $ZrO + C = ZrC$.

Экспериментальная часть

В реакциях восстановления окислов углеродом с образованием карбидов равновесие в простейшем случае определяется равновесным давлением окиси углерода при данной температуре. Наиболее целесообразным при этом является манометрический метод исследования равновесия. Метод для температур 2000—2500° абс в применении к карбидным системам применялся только в работах [1-3, 12, 13, 15]. Однако описанные в этих работах методики имели ряд недостатков: применение небольших навесок исследуемого вещества ($\sim$ 100 мг) при сравнительно большом объеме печи [1], что снижает точность в определении изменения давления с ходом реакции; несовершенство вакуумной нагревательной аппаратуры — применение всякого рода прокладок, замазок, отсутствие устройств для предварительной десорбции газов из графитового нагревателя. Эти недостатки приводили к значительному снижению точности определения равновесных давлений окиси углерода. Кроме того, что очень важно, количество полученного препарата было мало для его дальнейшего химического и рентгенографического исследования и изучения свойств.

Нами была сконструирована аппаратура, позволяющая производить измерения со значительно лучшей точностью [5] и позже использованная

в нашей лаборатории для исследования и других систем. См. напр. [18]. При этом навеска исследуемого вещества была увеличена до 5 г при объеме газовой фазы вакуумной печи всего 500 см³. Это потребовало создания конструкции вакуумной печи, которая при малых габаритах выдерживала температуры 2000—2500° абс, при силах тока 500—700 а и напряжении 10—12 в. Оболочка печи была изготовлена из кварцевого стекла.

Была разработана конструкция надежных уплотнений (шлифов металл — кварц на вакуумной смазке) с хорошим охлаждением. Чтобы избежать ошибок за счет выделения сорбированных газов из графитового нагревателя при проведении исследования при температуре 1800—2000° абс, печь имела устройство «вакуумный блок», позволяющее произвести десорбцию газов из нагревателя в вакууме при 2100° абс, а затем сбросить ампулу со смесью ZrO_2: 3C в горячую зону нагревателя. Печь была соединена с ртутным манометром и термостатировалась при 25° в резервуаре с водой емкостью 120 л. Схема печи приводится на рис. 1.

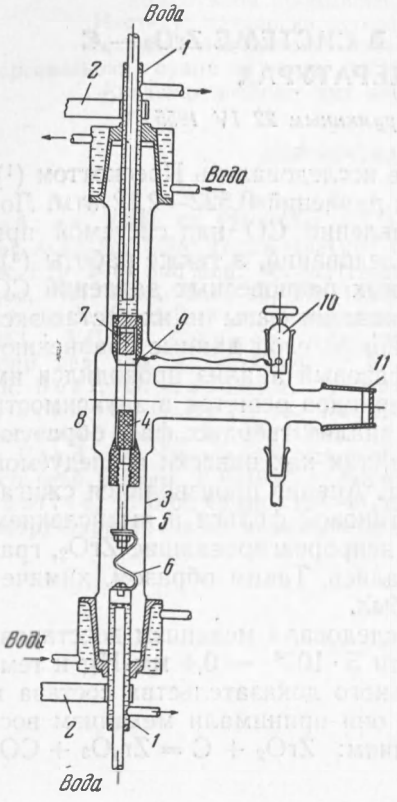


Рис. 1. *1* — стальные электроды, *2* — медные шины, *3* — кварцевая трубка, *4* — графитовая трубка, *5* — молибденовый стержень, *6* — гибкие медные шины, *7* — графитовая ампула с исходной шихтой, *8* — графитовая подставка, *9* — штифт, *10* — вакуумный блок, *11* — плоское стекло для измерения температуры

Температура в печи измерялась оптическим пирометром Рибо с поглощающим клином *. К показаниям пирометра делались поправки на абсолютно черное тело, на разность температур во внутренней и внешней части графитового нагревателя и коэффициент поглощения излучения средой (слой воды в термостате, толщину окошка печи, толщину стекла стенки термостата). Поправки были определены экспериментально, при дополнительной калибровке прибора.

Состояние равновесия определялось в основном динамическим методом [1]: при $T = \text{const}$ и данном P устанавливалось, падает или понижается давление. Искомое равновесное давление находилось интерполяцией между крайними, найденными экспериментально, значениями P_1, при котором давление растет (прямая реакция), и P_2, при котором давление уменьшается (обратная реакция). Чем ближе к состоянию равновесия, тем меньше скорость изменения давления со временем. Метод тем точнее, чем ближе к равновесному давлению будут находиться P_1 и P_2, при которых можно еще наблюдать изменение P со временем. В работе [1] разрыв $P_2 - P_1 = \Delta P$ достигал величин до 400 мм рт. ст., что являлось недопустимым при нахождении равновесных давлений такого же порядка. В наших измерениях ΔP 40 — 50 мм рт. ст. (см. [5]).

---

* Пирометр был откалиброван нами (две серии измерений) в Московском государственном институте мер и измерительных приборов. Независимо от этого контрольная серия измерений была выполнена заведующей лабораторией тов. К. А. Колпаковой, которой приносим здесь искреннюю благодарность. Расхождения всех серий измерений с паспортом фирмы не превышали 5°.

Для некоторых точек равновесное давление удалось найти статическим методом (по достигнутому при определенной температуре постоянному давлению окиси углерода). Величина равновесного давления совпадала с данными динамического метода.

Рентгеновский фазовый анализ производился на K_α-излучении меди на камере с $D = 57{,}4$ мм. Определение периодов решеток производилось методом обратной съемки на камере типа Закса при расстоянии 100 мм от образца пленки. Расстояние устанавливалось по чистому алюминию ($\theta_{hkl} = 81°18'$).

Химическим анализом определялись: углерод общий и свободный, цирконий общий и отдельно в непрореагировавшей двуокиси циркония. Определения $C_{общ}$ и $Zr_{общ}$ были сделаны весовым методом (сжиганием препаратов в токе кислорода с улавливанием CO_2 сухой щелочью и по весу ZrO_2 после сжигания). $C_{своб}$ отделялся растворением карбида в смеси HF и HNO_3 ([14]) фильтрованием через асбест в платиновом фильтре Гуча и затем сжигался (с улавливанием CO_2 сухой щелочью).

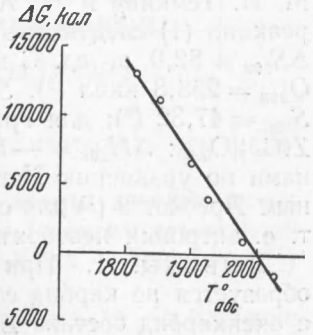


Рис. 2

Определение непрореагировавшей двуокиси производилось обработкой препаратов смесью 100 см³ серной (1 : 1) и 10 см³ хромовой кислот (540 г Cr_2O_3 в 300 мл H_2O) в течение часа при t 140—155°. Карбид и $C_{своб}$ растворялись. Смесь на 75% нейтрализовалась едким натром, разбавлялась водой и фильтровалась через бумажный фильтр. Фильтр с осадком ZrO_2 сжигался в платиновом тигле и ZrO_2 взвешивался. Кислород $O_{общ}$ вычислялся по разности 100 — $C_{общ}$ (%) — $Zr_{общ}$ (%). Цирконий, связанный с карбидом, вычислялся по разности $Zr_{общ}$ (%) — Zr в двуокиси (%). Кислород, связанный с карбидом, вычислялся по разности $O_{общ}$ (%) — O в двуокиси (%).

Рентгеновский фазовый анализ показал, что при данных P и T в равновесии участвуют фазы: ZrO_2, карбидная (тип NaCl), графит и CO. На основании химического анализа было выяснено, что карбидная фаза представляет на самом деле оксикарбид состава $ZrC_{0,71}O_{0,08}$, а не карбид стехиометрического состава ZrC, как писал Прескотт. Таким образом, уравнение реакции, которому отвечает равновесие, должно быть написано:

$$ZrO_2 + 2{,}63\,C \rightleftarrows ZrC_{0,71}O_{0,08} + 1{,}92CO. \qquad (1)$$

В табл. 1 приводятся данные по равновесным давлениям окиси углерода и изменению свободных энергий системы (при $P = \text{const}$) при взаимодействии по уравнению (1), а также данные о периодах решеток оксикарбидов. ΔG подсчитывалось по уравнению с дробным показателем степени при $P_{CO}\Delta G = -RT \ln P^{1.92}$.

Таблица 1

T, абс	P, мм рт. ст.	ΔG, кал	a, кХ	T, абс	P, мм рт. ст.	ΔG, кал	a, кХ
1814	115	13100	4,676	1926	437	4020	4,674
1850	154	11230	4,676	1980	669	960	4,676
1900	302	6660	4,676	2020	935	—1610	4,675

На рис. 2 построен график зависимости изменения свободной энергии реакции по уравнению (1) в зависимости от температуры.

Линейная зависимость $\Delta G = f(T)$ и постоянство периодов решеток для равновесных составов оксикарбидов, полученных при разных темпе-

ратурах, свидетельствуют о том, что система в изученных границах моновариантна и равновесное давление зависит только от температуры. Состав оксикарбидов в пределах точности анализа остается постоянным.

Из графика $\Delta G = f(T)$ найдено: зависимость ΔG от t, изменение энтальпии реакции ΔH и изменение энтропии ΔS при 1800—2000° абс.: $\Delta G = 138\,000 - 69{,}0\,T$, ΔH (1800—2000°) = 138 000 кал; ΔS (1800—2000°) = = 69,0 э. ед.

С использованием литературных данных по теплоемкостям ([6-8], [17]) была проведена экстраполяция к 298° абс (при этом для c_p $ZrC_{0,71}O_{0,08}$, для которого данных в литературе нет, принята величина 8 кал/г-моль по аналогии с c_p для TiC ([10])). Вычисление производилось по методу М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана ([6]). Были получены для уравнения реакции (1) следующие значения: $\Delta G_{298} = 129\,600$ кал; $\Delta H_{298} = 154\,000$ кал; $\Delta S_{298} = 82{,}0$ э. ед. С использованием литературных данных для ZrO_2: $Q_{298} = 258{,}8$ ккал ([9]), $S_{298} = 12{,}12$ э. ед. ([7]); для CO: $Q_{298} = 26{,}6$ ккал ([8]), $S_{298} = 47{,}32$ ([6]); для графита: $S_{298} = 1{,}36$ ([6]); вычислено для оксикарбида $ZrC_{0.71}O_{0,08}$: $\Delta H_{298} = -53{,}8$ ккал и $S_{298} = 7{,}0$ э. ед. (S_{298}, вычисленная нами по уравнению Истмена ([11]) для ZrC, равна $5{,}0 \pm 2$ э. ед.). По данным Прескотта ([1]) для состава ZrC $\Delta H_{298} = -35{,}5$ ккал, $S_{298} = 20{,}8$ э. ед., т. е. энтропия невероятно высока, что отмечено и Келли ([8]).

Выводы. 1. При восстановлении двуокиси циркония углеродом образуется не карбид состава ZrC, как обычно указывается в литературе, а оксикарбид состава ZrC_xO_y.

2. В условиях равновесия в диапазоне температур 1800—2000° абс. и давлений 150—1000 мм рт. ст. образуется оксикарбид состава $ZrC_{0,71}O_{0,08}$.

3. Действительному составу оксикарбида, образующемуся по установленному нами уравнению реакции, отвечают, соответственно, иные значения термодинамических величин, чем это приписывалось фиктивному составу ZrC. Приводимые в справочниках данные Прескотта для теплоты и свободной энергии образования карбида (а в действительности оксикарбида) циркония являются принципиально неправильными. Этот факт следует учитывать при исследовании карбидных систем такого типа и при использовании термодинамических величин, отнесенных в справочниках к стехиометрическому составу.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
22 IV 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. H. Prescott, J. Am. Chem. Soc., **48**, 2534 (1926). [2] K. Lorenz, J. Woolcock, Z. f. anorg. u. allg. Chem., **176**, 289 (1928). [3] L. R. Brantley, A. O. Beckman, J. Am. Chem. Soc., **52**, 3956 (1930). [4] Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, ЖПХ, **25**, 744 (1952). [5] В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, В. А. Эпельбаум, ЖФХ, **29**, № 4, 629 (1955). [6] Р. Р. Веннер, Термохимические расчеты, 1950. [7] K. K. Kelley, U. S. Bur. of mines, 476 (1949). [8] K. K. Kelley, U. S. Bur. of mines, 407 (1935). [9] W. A. Roth, Bärger, Simonsen, Z. f. anorg. u. allg. Chem., **239**, 321 (1938). [10] B. F. Naylor, J. Am. Chem. Soc., **68**, 370 (1946). [11] Г. Улих, Химическая термодинамика, 1933. [12] O. Hensler, Z. f. anorg. u. allg. Chem., **154**, 353 (1926). [13] C. H. Prescott, W. B. Hincke, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2744, 2758 (1927). [14] E. Wedekind, Chem. Zeitung, **31**, 654 (1907). [15] R. Brunner, Z. Elektrochem., **38**, 55 (1932). [16] М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, Усп. хим., **17**, 259 (1948). [17] М. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, 1953. [18] В. С. Куцев, Б. Ф. Ормонт, ЖФХ, **29**, № 4, 597 (1955).