

Cinética de reacción entre Zr y Cl_4Zr monitoreada por Correlaciones Angulares Perturbadas.

A. F. Pasquevich¹⁻³, A. G. Bibiloni¹⁻⁴, A. Bohe⁴, D. M. Pasquevich²⁻⁴
1 Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
2 Centro Atómico Bariloche - Comisión Nacional de Energía Atómica
3 Investigador CICPBA.
4 Investigador CONICET

e-mail: pasquevi@fisica.unlp.edu.ar

Se presenta una descripción de la utilización de la técnica de Correlaciones Angulares Perturbadas Diferenciales en el Tiempo (TDPAC) para monitorear el progreso de la reacción química entre Zr metálico y tetracloruro de circonio. Los reactantes, dopados con ^{181}Hf , fueron encerrados en vacío en un reactor de cuarzo. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente después de mantener durante varias horas el reactor con su extremo inferior, donde se alojaba el Zr metálico, a 800 °C y el resto del reactor a una temperatura superior a 400 °C, para asegurar la existencia del tetracloruro en forma gaseosa. Se utilizó la espectroscopia gamma simple como forma de estimar la cantidad de cada reactante que existía en las etapas de la reacción, tomando ventaja de la posibilidad de evaporar el tetracloruro remanente y condensarlo en un extremo del reactor, mientras el Zr y productos de reacción quedaban en el otro extremo.

An application of the Time Differential Perturbed Angular Correlation (TDPAC) technique for monitoring the progress of the chemical reaction between metallic Zr and ZrCl_4 is presented. Reactants (doped with ^{181}Hf) were enclosed in vacuum in a quartz reactor. After keeping the reactor during several hours in a temperature gradient measurements were carried out at room temperature. The temperature gradient was established in the following way: the lower end of the reactor, where the metallic Zr stood, was kept at 800 °C and the rest of the reactor was kept at a temperature higher than 400 °C, to maintain the Cl_4Zr in gaseous state. Simple gamma spectroscopy was used to check the amount of reactants existing at each process step, taking advantage of the possibility of condensing the remnant tetrachloride in the upper end of the reactor.

Introducción

Se presentan primeros resultados de una investigación de la reacción de Zr con Cl y con ZrCl_4 utilizando varias técnicas experimentales. La motivación de este estudio es caracterizar las interacciones hiperfinas de impurezas ^{181}Hf en ClZr . Estos experimentos están enmarcados en un proyecto de investigación que consiste en el estudio del mecanismo de la síntesis de los haluros de Zr y Hf de estado de oxidación inferiores al estado estable IV, con particular interés en sus reacciones con H y en la distribución dinámica del H en los sitios intersticiales de los haluros, problemática que involucra varios aspectos interesantes [1].

La reacción Zr - ZrCl_4 es una técnica bien establecida para la preparación de cloruros de Zr menores [2-4]. La reacción es compleja y ocurre por un mecanismo en el cual a la formación simultánea de ZrCl , ZrCl_2 y ZrCl_3 se le adiciona la formación de una solución sólida en la fase alfa del Zr metálico.

Hemos estudiado la reacción a 800 °C en tubos de cuarzo sellados. Las técnicas experimentales utilizadas fueron las de Correlaciones Angulares Perturbadas (TDPAC), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de dispersión en energía de rayos X (EDXS). Se utilizaron dos métodos: (a) por un lado se llevó a cabo la reacción química por un período de varios días y después de caracterizar los productos de la reacción con las técnicas de microscopía y de rayos X, se irradiaron los productos de reacción con neutrones

térmicos para proceder a la investigación con TDPAC. (b) Por otra parte, en experimentos que involucraban solamente a la técnica TDPAC, se siguió la reacción "in situ" utilizando como reactantes materiales dopados con ^{181}Hf .

Detalles y resultados experimentales

(a) **Primer método:** se encerraron virutas de Zr en un tubo de cuarzo en una atmósfera de Cl_2 (presión = 430 mm de Hg). El tubo fue calentado sobre los 250 °C, temperatura a la que el cloro reacciona con el Zr para formar "in situ" Cl_4Zr gaseoso, durante una hora.

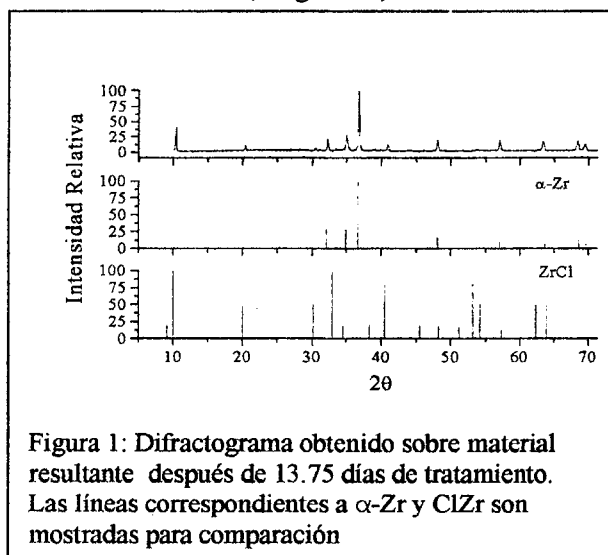


Figura 1: Difractograma obtenido sobre material resultante después de 13.75 días de tratamiento. Las líneas correspondientes a $\alpha\text{-Zr}$ y Cl_4Zr son mostradas para comparación

Luego, el tubo de cuarzo fue mantenido durante un periodo de varios días a 800 °C.

En la Figura 1 se muestra un difractograma obtenido con el material resultante después de 13.75 días. Para comparación se destacan las difracciones esperadas para α -Zr y ClZr.

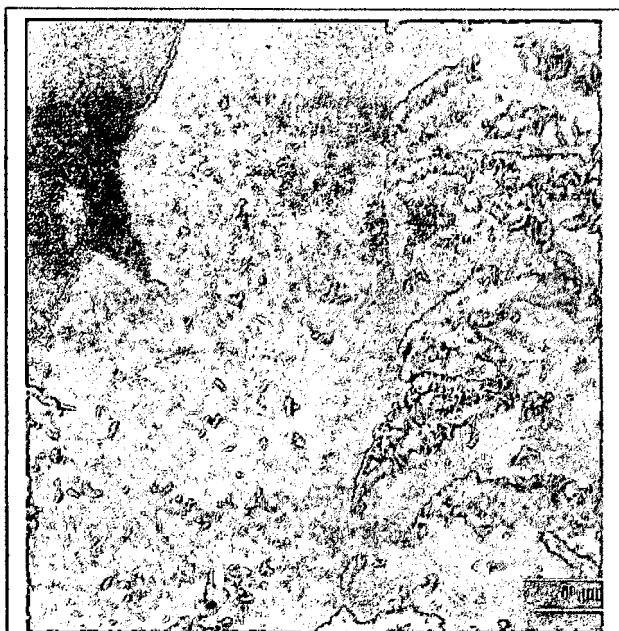


Figura 2: micro fotografía obtenida sobre una muestra tratada durante 5 días. Se observa Zr parcialmente atacado y cristales hexagonales de ClZr

En las Figuras 2 y 3 se muestran microfotografías donde aparecen los productos mayoritarios del proceso después de un tratamiento de 5 días: Zr no cristalino y monocristales de ClZr. En la Figura 4 se puede apreciar un monocristal de ClZr obtenido después de un tratamiento de 20 días.

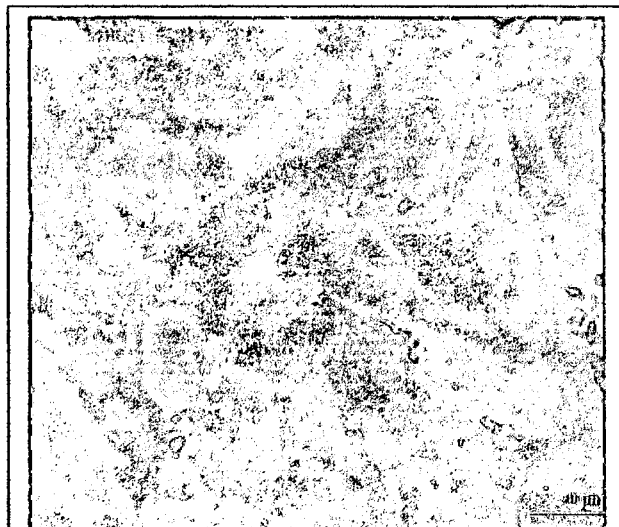


Figura 3: Se observan cristales hexagonales de ClZr crecidos sobre el metal

Material resultante del tratamiento de 13.75

días se tamizó para separar muestras con distinto tamaño de cristales para someterlas a las mediciones de Correlaciones Angulares Perturbadas.

Muestra I: con partículas pasantes del tamiz de una malla de 125 micrones. El análisis DRX es consistente con contenidos de 50% de Zr y 50% de

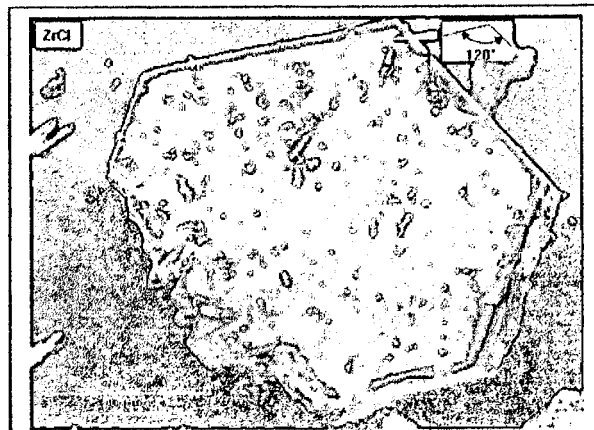
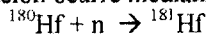


Figura 4 : monocristales de ClZr mostrando típico hábito cristallino con simetría hexagonal

ClZr.

Muestra II: Material retenido en la malla. Según mediciones DRX el contenido es 80 % Zr y 20% de ClZr.

Ambas muestras, encerradas en vacío en tubos de cuarzo, fueron irradiadas con neutrones térmicos en la CNEA. Esta irradiación permite obtener isótopos radiactivos ^{181}Hf adecuados para estudios TDPAC. La activación ocurre mediante la reacción



Los isótopos ^{180}Hf están presentes en las muestras como impurezas del Zr natural.

Los resultados TDPAC obtenidos con ambas muestras son mostrados en las Figuras 5 y 6. Son consistentes con distribuciones de interacciones cuadrupolares que corresponden a una diversidad de entornos de las impurezas radiactivas. Cada entorno es caracterizado por las componentes del tensor gradiente de campo eléctrico, proporcionales a las cantidades ω

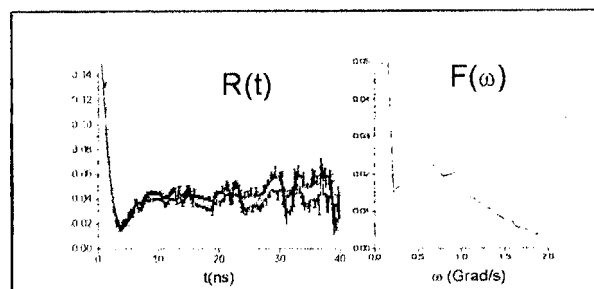


Figura 5: Espectro TDPAC y su transformada de Fourier obtenidos con la muestra I.

y η mostradas en las Tablas I y II. Los espectros pueden interpretarse asumiendo la existencia de tres componentes, con parámetros hiperfinos similares para las dos muestras, difiriendo en las amplitudes f . El

parámetro δ da cuenta del ancho de la distribución de ω .

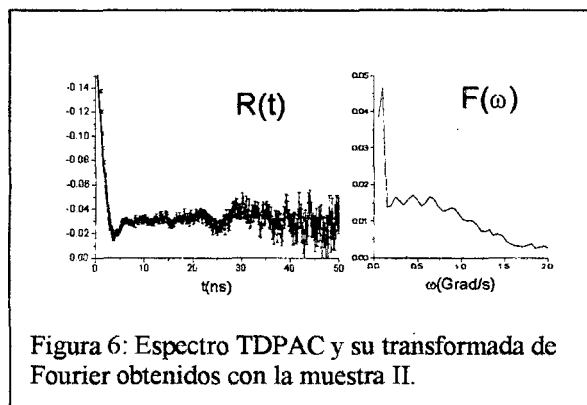


Figura 6: Espectro TDPAC y su transformada de Fourier obtenidos con la muestra II.

Tabla I: Parámetros hiperfinos correspondientes a la Muestra I

| | f(%) | ω (Mrad/s) | η | δ (%) |
|----------------|--------|-------------------|---------|--------------|
| I ₁ | 70(17) | 70(2) | 0.55(3) | 27(2) |
| I ₂ | 16(2) | 31(1) | 0.24(7) | 18(4) |
| I ₃ | 14(2) | 103(1) | 0.69(2) | 5(2) |

Teniendo en cuenta las fracciones estimadas con DRX y TDPAC en ambas muestras, se puede asociar la componente I₁ con ClZr e I₂, I₃ con fases con otra estequiometría. I₂ corresponde probablemente al Zr amorfizado. La ausencia de interacciones hiperfinas monocromáticas indica que los monocristales de ClZr poseen una alta concentración de defectos o impurezas.

Tabla II: Parámetros hiperfinos correspondientes a la Muestra II

| | f(%) | ω (Mrad/s) | η | δ (%) |
|----------------|--------|-------------------|---------|--------------|
| I ₁ | 20(8) | 70(1) | 0.69(3) | 9(3) |
| I ₂ | 66(17) | 36(5) | 0.52(7) | 70(8) |
| I ₃ | 14(5) | 101(1) | 0.78(2) | 5(3) |

(b) Segundo Método: Se investigó la reacción
 $Zr + Cl_4Zr \rightarrow ClZr$

utilizando un reactor de cuarzo como el mostrado en la figura 7. Las dimensiones son similares a las reales.

En las figuras 8 y 9 se muestran espectros TDPAC obtenidos con los reactantes Cl₄Zr (93mg) y virutas de Zr metálico (150 mg), ambos dopados con ¹⁸¹Hf, antes de mezclarlos. La mezcla se encerró en vacío en el reactor y éste se mantuvo en un gradiente de temperatura tal que las virutas en el extremo inferior estaban a 800 °C mientras el resto del reactor se mantenía a una temperatura superior a la de condensación del Cl₄Zr. Después de ciertos intervalos, el tratamiento se interrumpía para permitir la medida TDPAC de las sustancias remanentes en la parte inferior del reactor.

Al interrumpir el tratamiento se enfriaba primero la parte superior del reactor y después de una hora la inferior. De esa forma se separaba el tetracloruro que aun no había reaccionado del Zr

remanente y de los productos de reacción.

Durante la medición TDPAC de la parte inferior del reactor se blindaban con plomo las radiaciones gamma provenientes de la parte superior.

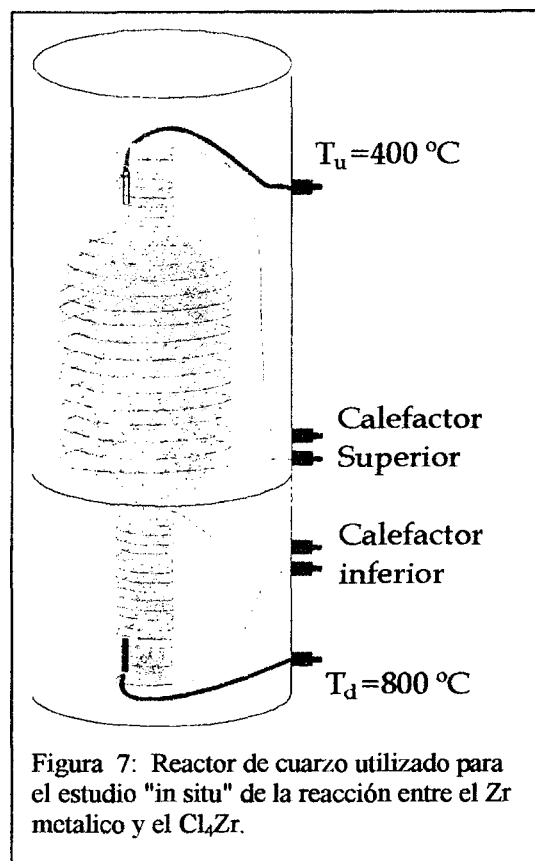


Figura 7: Reactor de cuarzo utilizado para el estudio "in situ" de la reacción entre el Zr metálico y el Cl₄Zr.

En la Figura 10 se muestra el resultado después de un tratamiento de 20 hs. Blindando la parte inferior se podía corroborar que el depósito superior consistía de tetracloruro de Zr (Figura 11) a la vez que una medición de espectroscopia gamma simple permitía conocer la cantidad de este material remanente.

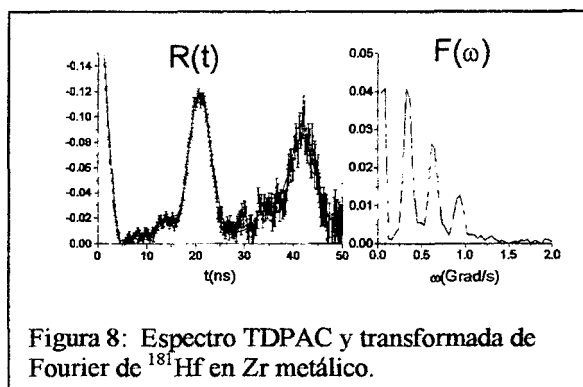


Figura 8: Espectro TDPAC y transformada de Fourier de ¹⁸¹Hf en Zr metálico.

Después de 169 hs, se hizo evidente la aparición de óxido de circonio en su fase monoclinica (Figura 12).

A los 11 días se interrumpió el tratamiento y se observó que sólo se incrementó la cantidad de óxido de circonio. Se separó del fondo del reactor el material que podía desprenderse solo, se lo aisló en el

medio del reactor y se obtuvo un resultado TDPAC similar a los obtenidos en la parte (a) del presente trabajo. Se observaron dos componentes cuyos parámetros están dados en la Tabla III.

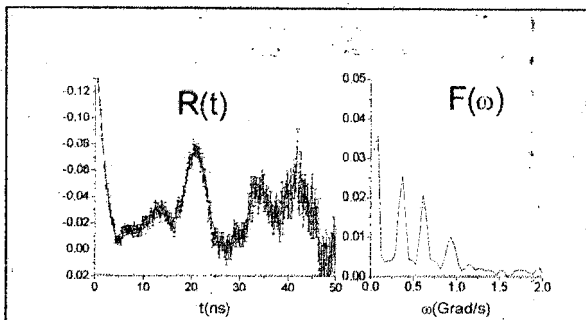


Figura 8: Espectro TDPAC y transformada de Fourier de ^{181}Hf en Cl_4Zr .

Tabla III: Parámetros hiperfinos del material no adherido a las paredes del reactor después de 7 días de tratamiento

| | $f(\%)$ | ω (Mrad/s) | η | $\delta(\%)$ |
|-------|---------|-------------------|---------|--------------|
| I_1 | 63(10) | 69(15) | 0.63(7) | 49(6) |
| I_3 | 37(17) | 119(8) | 0.82(7) | 17(8) |

Se puede identificar la componente I_1 como la asociada anteriormente al ClZr . No está la componente I_2 asociable al Zr amorfizado. El resto del metal se ha oxidado y quedó unido a las paredes del reactor. El oxígeno fue provisto por el cuarzo. Probablemente es

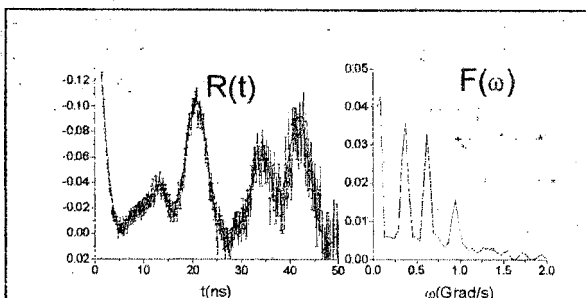


Figura 9: Espectro TDPAC y transformada de Fourier de Cl_4Zr condensado en la parte superior del reactor

silicio lo que contamina al ClZr produciendo la gran distribución de las interacciones hiperfinas.

Conclusiones

Se logró preparar e identificar el monocloruro de Zr caracterizando las interacciones hiperfinas de ^{181}Hf en dicho compuesto. Aún se debe mejorar el método para evitar la contaminación con oxígeno y silicio. Es deseable poder separar el compuesto para progresar con la investigación de las propiedades de hidrogenación de este material.

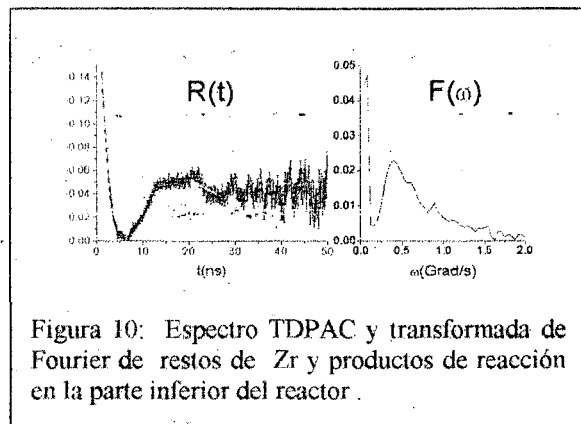


Figura 10: Espectro TDPAC y transformada de Fourier de restos de Zr y productos de reacción en la parte inferior del reactor.

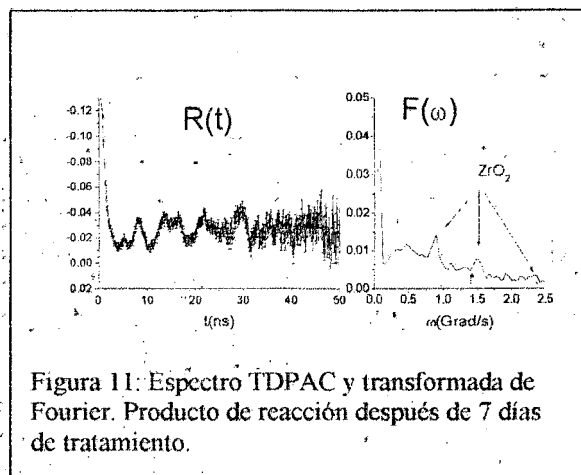


Figura 11: Espectro TDPAC y transformada de Fourier. Producto de reacción después de 7 días de tratamiento.

Agradecimientos

Este trabajo fue parcialmente financiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CICPBA), la Universidad Nacional de La Plata y por Fundación Antorchas (Proyecto 13740/I -96).

Referencias

- [1] M. Stoll, U. Kaess, G. Majer y R.G. Barnes, *J. Alloys and Compounds* 253, 435 (1997).
- [2] R. L. Daake y J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16, 2029 (1977).
- [3] A. W. Struss y J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 16, 360 (1977).
- [4] D. G. Adolphson y J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* 15, 1820 (1976).