

УДК 548.736

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ © 2008 С.А. Громилов^{1*}, Ю.В. Шубин¹, Е.Ю. Филатов¹, Т.В. Дьячкова², И.Б. Киреенко¹, А.П. Тютюнник², Ю.Г. Зайнулин²¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт химии твердого тела, УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 22 мая 2007 г.

Изучены продукты термобарической обработки ($P = 1\text{—}4$ ГПа, $T = 2000$ °С) высокодисперсного (размер кристаллитов 50 \AA) порошка состава $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$. Микротвердость (по Виккерсу) одного из продуктов достигает 1200 кг/мм^2 , что заметно выше известных литературных значений для сплавов в системе Re—Rh. Этот эффект связывается с образованием двойного карбида со структурным типом анти-NiAs.

Ключевые слова: родий, рений, карбид, твердый раствор замещения, камера высокого давления, рентгенофазовый анализ, термолиз, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные химические и механические свойства рения при высоких температурах обуславливают его широкое использование при создании различных функциональных материалов. Данные по свойствам сплавов рения, в том числе и с родием, приведены в [1]. Родий и рений имеют элементарные ячейки с плотнейшей упаковкой атомов — гранцентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную плотноупакованную (ГПУ) соответственно. Фазовая диаграмма системы Rh—Re [2] относится к перитектическому типу и имеет две широкие области твердых растворов, причем предельная взаимная растворимость компонентов данной системы мало зависит от температуры. По данным работы [2] при температуре 1000 °С растворимость рения в родии не превышает 12 ат.%, а родия в рении — 24 ат.%. Несмотря на такие ограничения, в [3—7] была показана возможность образования твердых растворов состава $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$ ($x = 0,33, 0,50, 0,66$). Для этого был использован низкотемпературный (до 400 °С) термолиз соединений-предшественников: $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]\text{ReO}_4$ (где Py — пиридин), $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$. В работах [8, 9] за счет использования предшественника $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, содержащего термически устойчивый кластерный анион, температура образования твердого раствора была значительно повышена. В итоге твердый раствор $\text{Re}_{0,75}\text{Rh}_{0,25}$ на основе рения был получен в атмосфере гелия при 1200 °С. Таким образом, возникает вопрос о правильности построения широко используемой фазовой диаграммы Rh—Re [10—12]. Конечно, необходимо учитывать, что при термолизе предшественников могут быть получены и метастабильные фазы (быстрое извлечение лодочки с продуктом из печи можно рассматривать как закаливание на воздухе). Подтверждением этому служат данные, полученные нами ранее для системы Re—Ir. Так, при термолизе $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]_{0,4}[\text{ReCl}_6]_{0,6}$ [13] был получен твердый раствор $\text{Re}_{0,3}\text{Ir}_{0,7}$ с ГПУ-ячейкой, тогда как, согласно фазовой диаграмме, он должен был быть построен на основе ГЦК-ячейки иридия.

* E-mail: grom@che.nsk.su

Выдерживание образца в течение 5 мин при температуре $T = 1900$ °С и давлении $P = 1$ ГПа привело к фазовому переходу в равновесное состояние.

Прямым доказательством ошибочности определения границ твердофазной растворимости в системе Rh—Re можно считать данные работ [14, 15]. В них путем отжига в течение 400 ч смесей высокодисперсных порошков родия и рения — размер областей когерентного рассеяния (ОКР) 50—100 Å — при температуре 1100 °С получена серия твердых растворов. На основе ГПУ-ячейки рения получены: $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$, $\text{Re}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}$, $\text{Re}_{0,3}\text{Rh}_{0,7}$, а на основе ГЦК-ячейки родия — $\text{Re}_{0,1}\text{Rh}_{0,9}$. Кристаллографические характеристики полученных фаз в пределах погрешности измерений совпадают со значениями, полученными для продуктов термолиза двойных комплексных солей с тем же соотношением металлов [3—7].

Целью настоящей работы являлось получение и исследование продуктов термобарической обработки твердого раствора $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$, по составу попадающего в двухфазную область фазовой диаграммы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокодисперсный порошок $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ получали следующим способом. Навеску $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ (синтез описан в [7]) восстанавливали в токе водорода в лодочке из плавящего кварца с использованием разъемной печи. Образец нагревали в течение часа до 300 °С и выдерживали при этой температуре еще час. Затем реактор продували током гелия в течение 10 мин и быстро охлаждали в той же атмосфере. Анализ на сумму металлов в остатке: найдено/вычислено — $(65,9 \pm 0,2)/65,66$ мас.%. Дифрактограмма конечного образца (дифрактометр STOE STADI-P, CuK_{α_1} -излучение, шаг $0,02^\circ 2\theta$, время накопления 1020 с) приведена на рис. 1, а. Рентгенофазовый анализ показал, что продуктом термолиза является твердый раствор на основе ячейки рения. Кристаллографические характеристики приведены в сноске таблицы. Согласно оценкам, размер ОКР составляет 50 Å.

Термобарическую обработку полученного порошка $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ проводили на гидравлическом прессе ДО-137А со стандартной камерой высокого давления (КВД) типа "тороид" (аналог наковален Бриджмена [16]). Порошок $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ плотно набивали в графитовый стаканчик, служащий одновременно нагревателем, и помещали в контейнер из литографского камня — природного минерала, состоящего в основном из CaCO_3 (кальцит). Образец подвергали сжатию между наковальнями прессы до необходимого давления, а затем начинали повышать температуру (~100 град./мин). После выдержки при заданной температуре образец, находящийся под давлением, закалывали путем резкого понижения температуры. Затем давление снимали и извлекали контейнер с образцом. Условия проведения экспериментов даны в таблице. Образец, полученный в опыте № 3, дополнительно отжигали для выяснения стабильности образовавшихся фаз (условия отжига приведены в таблице). Контрольные опыты № 4 и № 5 были проведены с высокодисперсным порошком рения (ОКР 30 Å), который получали путем разложения NH_4ReO_4 . В опыте № 5 к такому порошку рения подмешивали техническую сажу в весовом соотношении 1/1. Условия проведения опыта № 6 со смесью порошков рения и родия полностью идентичны условиям опыта № 1.

Образец, полученный в опыте № 1, представлял собой механически прочный королек — таблетка темно-серого цвета, диаметр ~3 мм и толщина ~1 мм. Для проведения рентгенографического исследования одна сторона таблетки была отшлифована, полученная дифрактограмма приведена на рис. 1, б. Поликристаллические продукты опытов № 2—№ 6 слегка истирали в присутствии гексана, суспензию наносили на полированную сторону кюветы. После высыхания образцы представляли собой слои толщиной ~100 мкм. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния, приготовленный аналогично. Исследование образцов проведено на дифрактометре ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_{α} -излучение) при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки (ПЭЯ) уточняли методом Ритвельда по программе Powder Cell 2.4 [17], полученные кристаллографические характеристики приведены в таблице.

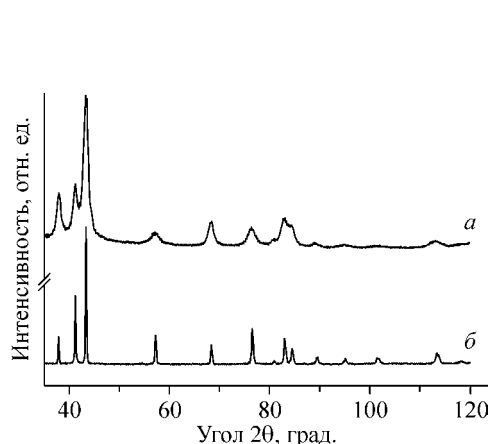


Рис. 1. Дифрактограммы: *a* — исходной высокодисперсной фазы $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$; *б* — королька, полученного после обработки исходной фазы $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ в камере высокого давления (опыт № 1)

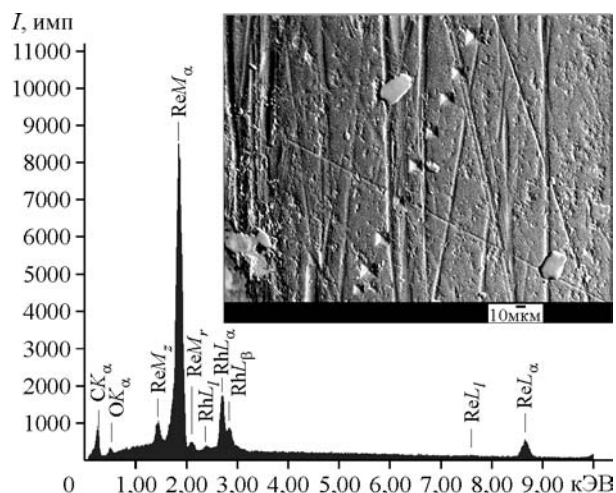


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр образца № 1. На вставке показана микрофотография поверхности с ямками, нанесенными в ходе измерения микротвердости. Снимок получен на растровом электронном микроскопе JSM-6700F

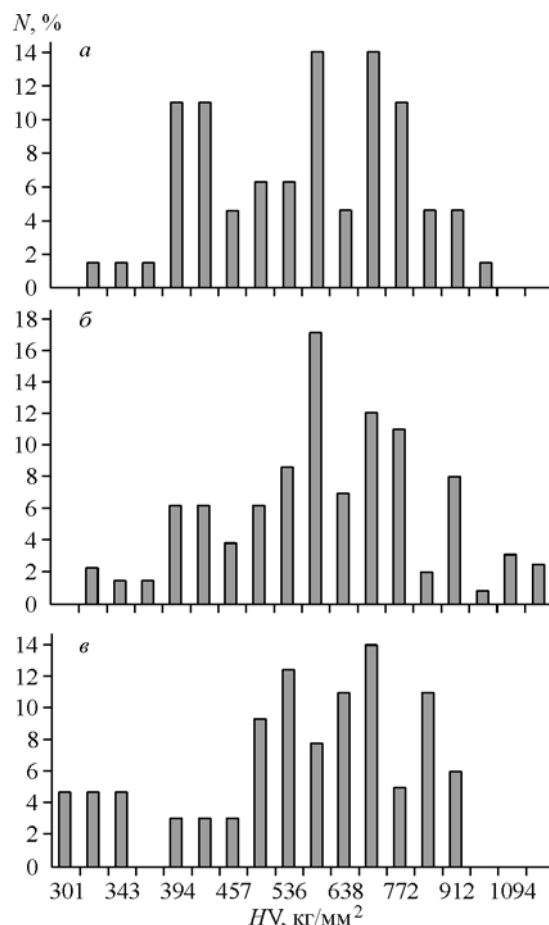
Условия проведения опытов в КВД и кристаллографические характеристики обнаруженных фаз

№	Исходный образец	Давление, ГПа; температура, °С; время, мин	$a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$ $V/Z, \text{Å}^3$	№	Исходный образец	Давление, ГПа; температура, °С; время, мин	$a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$ $V/Z, \text{Å}^3$
1*	$\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$	4 2000 3	2,748(2) 4,384(4) 14,34(2)	4	Re**	1,5 2000 3	2,760 4,458 14,71
2*	$\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$	1,5 2000 3	2,741 4,367 14,20 2,782 4,456 14,95	5	Смесь Re + сажа 1:1 (вес)	4 2000 3	2,770 4,460 14,82 2,803 4,467 15,20
3*	$\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$	1,5 2000 5	2,736 4,361 14,25 2,763 4,442 14,85	6	Смесь Re + Rh 1:1 (вес)	4 2000 3	2,728 4,350 14,02 2,714 4,298 13,71
		1,5 2000 5 затем отжиг при 900, 520 ч	2,744 4,378 14,29 2,770 4,460 14,81				3,810(3) — 13,83

* Кристаллографические данные исходного порошка $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$: $a = 2,7482(1)$, $c = 4,3950(1) \text{ Å}$, $V/Z = 14,37 \text{ Å}^3$, пр. гр. $P6_3/mmc$.

** Кристаллографические данные для Re [20, № 5-702]: $a = 2,760$, $c = 4,458 \text{ Å}$, $V/Z = 14,71 \text{ Å}^3$, пр. гр. $P6_3/mmc$; для Rh [20, № 5-685]: $a = 3,8031 \text{ Å}$, $V/Z = 13,75 \text{ Å}^3$, пр. гр. $Fm\bar{3}m$; для $\text{ReC}_{0,5}$ [22]: $a = 3,02$, $c = 4,76 \text{ Å}$, $V/Z = 18,80 \text{ Å}^3$, пр. гр. $P6_3/mmc$ (структурный тип анти-NiAs).

Рис. 3. Гистограммы, построенные по результатам измерения микротвердости (по Виккерсу): *a* и *б* — значения микротвердости на двух сторонах таблетки после первого шлифования; *в* — после дополнительного шлифования на глубину ~20 мкм. По вертикальной оси отложено количество измерений (*N*)



Перед исследованием микротвердости (по Виккерсу) образца № 1 обе поверхности таблетки были отполированы до зеркального блеска. Измерения проводили на микротвердомере ПМТ-3 методом вдавливания алмазной пирамиды по методике [18, 19] (нагрузка 100 г, выдержка 5 с). Диагональ каждого отпечатка измеряли не менее трех раз. Цена деления микротвердомера 0,31 определена с помощью объект-микрометра и откорректирована по увеличенному изображению отдельного, наиболее четкого отпечатка алмазной пирамиды, полученному на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F. На рис. 2 показано изображение нескольких отпечатков алмазной пирамиды. Результаты измерений микротвердости на обеих сторонах таблетки приведены на рис. 3 (гистограммы *a* и *б*), они примерно одинаковы. Максимальные полученные значения ~1200 кг/мм² заметно выше микротвердости для чистых металлов рения и родия, а также их сплавов [2]. Микротвердость образца № 1 уменьшается по глубине — после снятия слоя толщиной 20 мкм полученные значения не превышают 900 кг/мм² (см. рис. 3, гистограмма *в*).

Состав образца № 1 был определен энергодисперсионным методом (JEOL JSM-6700F с приставкой EX-23000BU) по всей поверхности, представленной на рис. 2. Полученный спектр демонстрирует, что кроме рения и родия в образце присутствуют углерод и кислород. Соотношение Re/Rh (ат.%) равно 62/38.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Обсуждение результатов начнем с опытов № 4 и № 5, проведенных с порошком высокодисперсного рения. В условиях проведения опыта № 4 (см. таблицу) произошло лишь увеличение ОКР: ПЭЯ рения не изменились, а других кристаллических фаз не обнаружено. Подмешивание сажи и увеличение давления до 4 ГПа в опыте № 5 привело к образованию двух карбидов рения разного состава. Характеристики известной в литературе фазы $\text{ReC}_{0,5}$ приведены в сноске таблицы. Заселение октаэдрических пустот в ГПУ-ячейке рения атомами углерода (рис. 4) приводит к значительному увеличению величины *V/Z*.

Конечный продукт опыта № 2 представлен двумя ГПУ-фазами (см. таблицу). У первой фазы величина *V/Z* попадает в интервал возможных значений для твердых растворов $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$ ($x = 0 \div 1$) 13,75—14,71 Å³, и ее состав можно оценить, основываясь на зависимости *V/Z* для твердых растворов $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$, построенной в [9] по экспериментальным данным [3—9, 13—15]. У второй фазы *V/Z* заметно превышает верхнюю границу, соответствующую чистому рению. Учитывая результаты опытов № 4 и № 5, можно полагать, что эта фаза представляет собой карбид ReC_x или $\text{Re}(\text{Rh})\text{C}_x$, образовавшийся в результате взаимодействия исходного порошка $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ с графитовым нагревателем. На возможность образования карбидов $\text{Re}(\text{Rh})\text{C}_x$ указано в монографии [21].

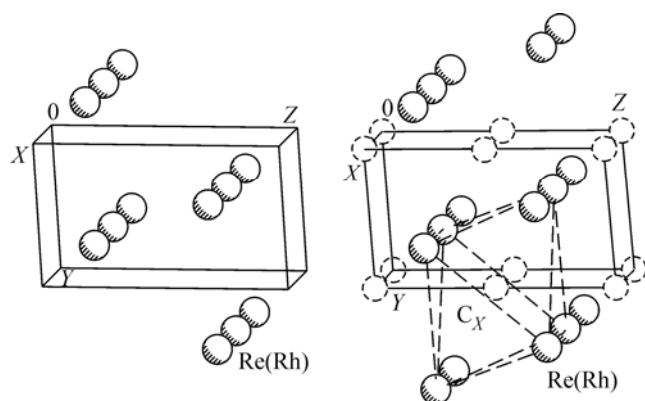


Рис. 4. Вид ГПУ-структур в направлении оси X: а — неупорядоченный твердый раствор на основе ячейки рения; б — твердый раствор на основе ячейки со структурным типом анти-NiAs

В результате проведения опыта № 1 образовался однофазный королек, в котором размер ОКР 300 Å. Это в 6 раз больше, чем в исходном порошке. Уточнение ПЭА показало, что параметр a не изменился, тогда как c уменьшился на 0,012 Å. Такое изменение параметров можно связать с изменением исходного соотношения $\text{Re/Rh} = 0,67/0,33$ в сторону уменьшения содержания рения, что подтверждается данными энергодисперсионного анализа ($\text{Re/Rh} = 0,62/0,38$). Учитывая также аномально высокие значения микротвердости на поверхности образца, можно предполагать, что в условиях опыта произошли понижение содержания рения за счет его частичного окисления и одновременный захват небольшого количества атомов углерода. Для подтверждения такого предположения был проведен опыт № 6 со смесью высокодисперсных порошков рения и родия. Кроме фаз, указанных в таблице, полученный продукт содержит диоксид рения.

Таким образом, в работе проведено рентгенографическое исследование продуктов, полученных в результате термобарической обработки высокодисперсных порошков системы Re—Rh. Показано, что в результате нагревания высокодисперсного порошка $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ до 2000 °C размер ОКР увеличился в 6 раз и образовался королек. Ожидаемого расслоения неравновесной фазы не произошло. Такие результаты могут свидетельствовать, что известная в литературе область твердых растворов $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$ ($x = 0,76 \div 1$) на основе рения на самом деле существенно шире. Кристаллохимический анализ, данные измерения микротвердости и результаты энергодисперсионного анализа позволяют сделать вывод, что на поверхности королька в результате взаимодействия с материалом нагревателя образовался твердый раствор $\text{Re(Rh)}C_x$ со структурным типом анти-NiAs.

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.С. Даниловичу за проведение исследований на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН "Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов" (руководитель проекта проф., д.х.н. С.В. Корнев), Интеграционного проекта УрО РАН — СО РАН и гранта Российского фонда фундаментальных исследований 07-03-01038-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. Сплавы рения. — М.: Наука, 1965.
2. Тылкина М.А., Цыганова И.А., Савицкий Е.М. // Журн. неорганической химии. — 1962. — 7, № 8. — С. 1917 — 1927.
3. Беляев А.В., Корнев С.В., Лисойван В.И., Громилов С.А. Патент 1410378 РФ, МКИ4 В 22 F 9/16. Способ получения сплава рения с родием (РФ). № 4144926; Заяв. 10.10.86; Оpubл. 30.03.88, Бюл. № 17.
4. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др. // Журн. неорганической химии. — 2004. — 49, № 4. — С. 568 — 573.
5. Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структурной химии. — 2002. — 43, № 3. — С. 527 — 533.
6. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Там же. — 2005. — 46, № 1. — С. 111 — 117.
7. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А. и др. // Там же. — 2006. — 47, № 6. — С. 1114 — 1121.
8. Громилов С.А., Юсенко К.В., Шушарина Е.А. // Труды 9-го Международ. симп. "Упорядочения в металлах и сплавах". — Ч. 1. — Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006.

9. Громилов С.А., Юсенко К.В., Шушарина Е.А. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 5. – С. 957 – 962.
10. *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2-nd Edition / Ed. Т.В. Massalski. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1990.
11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: в 2 т. / Пер. с англ. П.К. Новик, М.Б. Гутерман, Л.Б. Вульф, Г.В. Рогельберг. – М.: Металлургиздат, 1962.
12. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Т. 3 / Под. общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2001.
13. Громилов С.А., Корольков И.В., Юсенко К.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 487 – 491.
14. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В. // Труды 9-го Междунар. симп. "Упорядочения в металлах и сплавах". – Ч. 2. – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006.
15. *Filatov E.Yu., Shubin Yu.V., Korenev S.V. // Book of Abstracts. 10th Europ. Powder Diffraction Conf. "EP-DIC 10". – Geneva, Switzerland, 2006.*
16. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. – М.: Мир, 1972.
17. Kraus W., Nolze G. // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – **29**. – P. 301.
18. ГОСТ 299-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. Введ. 01.07.76.
19. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. Введ. с 01.01.77.
20. *Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases / JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.*
21. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – Киев: Наукова думка, 1974.
22. Бабад-Захрятин А.А., Лысенко Л.Т., Герт Л.М. и др. // Неорган. материалы. – 1969. – **5**. – С. 962 – 964.