

УДК 548.736

**ОБРАЗОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Re—Rh
ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ**

© 2011 С.А. Громилов^{1,2*}, Ю.В. Шубин^{1,2}, Е.Ю. Филатов^{1,2}, Т.В. Дьячкова³,
А.П. Тютюнник³, Ю.Г. Зайнулин³

¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский государственный университет

³Учреждение Российской академии наук Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

Статья поступила 6 апреля 2010 г.

Исследовано образование твердых растворов в системе Re—Rh при термобарической обработке ($P = 4$ ГПа, $T = 1600$ °С) нанокристаллических композитных смесей, содержащих родий и рений. Обозначены границы области распада твердых растворов в системе Re—Rh при высоком давлении. Показано их совпадение с границами, установленными при нормальном давлении.

Ключевые слова: родий, рений, нанокристаллические порошки, камера высокого давления, рентгенофазовый анализ, твердофазная растворимость.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные химические и механические свойства рения, проявляемые при высоких температурах, обуславливают широкое использование его сплавов при создании различных функциональных материалов. Данные по свойствам сплавов Re, в том числе и с Rh, приведены в [1]. Родий и рений имеют элементарные ячейки с плотнейшей упаковкой атомов — гранцентрированную кубическую (ГЦК) и гексагональную плотноупакованную (ГПУ) соответственно. Фазовая диаграмма системы Re—Rh [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 [3] при температуре 1000 °С растворимость Re в Rh не превышает 12 ат.%, а Rh в Re — 20 ат.%. Однако в [4–9] была показана возможность образования твердых растворов состава Re_xRh_{1-x} ($x = 0,33, 0,50, 0,67$) на основе ГПУ решетки Re, что противоречит общепринятой фазовой диаграмме Re—Rh [2, 10, 11]. Кристаллографические характеристики полученных фаз Re_xRh_{1-x} приведены в табл. 1.

В [12, 13] путем отжига в течение 400 ч смесей нанокристаллических порошков Re и Rh — размер областей когерентного рассеяния (ОКР) 5–10 нм — при температуре 1100 °С получена серия твердых растворов в широкой области составов и обозначены границы двухфазной области $Re_{0,15}Rh_{0,85}$ — $Re_{0,25}Rh_{0,75}$. В [14, 15] было показано, что термобарическая обработка (4 ГПа, 2000 °С) нанокристаллических фаз $Re_{0,50}Rh_{0,50}$ и $Re_{0,67}Rh_{0,33}$ не приводит к их расслоению, вместе с тем размер ОКР заметно увеличивается. В настоящей работе термобарическую обработку использовали для получения твердых растворов. Обработке подвергали смеси нанокристаллических порошков Re и Rh, взятых в атомных соотношениях, соответствующих двухфазной области.

* E-mail: grom@niic.nsc.ru

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные фаз системы Re—Rh

Состав	Условия получения	$a, \text{Å}$ $c, \text{Å}$ c/a	Пр. группа $V/Z, \text{Å}^3$
Re [20, № 5-702]	$T_{\text{пл}} = 3180 \text{ }^\circ\text{C}$	2,760 4,458 1,615	$P6_3/mmc$ 14,705
Re _{0,80} Rh _{0,20} [Наст. работа]	Термобарическая обработка смеси порошков Re и Rh (1600 °C, 10 мин., 4 ГПа)	2,757(2) 4,405(3) 1,598	$P6_3/mmc$ 14,50(4)
Re _{0,75} Rh _{0,25} [9]	Термолиз $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1200 °C, He)	2,749(2) 4,395(3) 1,599	$P6_3/mmc$ 14,38(4)
Re _{0,67} Rh _{0,33} [8]	Термолиз $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$ (400 °C, H ₂) + отжиг (950 °C, 400 ч, вакуум)	2,746(2) 4,387(3) 1,598	$P6_3/mmc$ 14,32(4)
Re _{0,50} Rh _{0,50} [12, 13]	Отжиг продукта термолиза смеси $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и NH_4ReO_4 (1100 °C, 200 ч, вакуум)	2,730(2) 4,354(3) 1,595	$P6_3/mmc$ 14,05(4)
Re _{0,50} Rh _{0,50} [6]	Термолиз $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ (600 °C, H ₂)	2,733(5) 4,364(6) 1,597	$P6_3/mmc$ 14,11(8)
Re _{0,50} Rh _{0,50} [4]	Термолиз $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]\text{ReO}_4$ (470 °C, H ₂)	2,730(5) 4,355(6) 1,595	$P6_3/mmc$ 14,05(8)
Re _{0,33} Rh _{0,67} [5]	Термолиз $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$ (700 °C, H ₂)	2,722(5) 4,350(6) 1,598	$P6_3/mmc$ 13,96(8)
Re _{0,30} Rh _{0,70} [12, 13]	Отжиг продукта термолиза смеси $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и NH_4ReO_4 (1100 °C, 200 ч, вакуум)	2,719(2) 4,348(3) 1,599	$P6_3/mmc$ 13,92(4)
Re _{0,10} Rh _{0,90} [12, 13]	Отжиг продукта термолиза смеси $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и NH_4ReO_4 (1100 °C, 200 ч, вакуум)	3,810(2)	$Fm\bar{3}m$ 13,83(3)
Rh [20, № 5-685]	$T_{\text{пл}} = 1960 \text{ }^\circ\text{C}$	3,8031	$Fm\bar{3}m$ 13,752

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные двухфазные смеси нанокристаллических порошков, содержащих Re и Rh, готовили с использованием двух методик. В первой (серия образцов **A**) точные навески солей $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ХЧ и NH_4ReO_4 ХЧ смешивали и растирали в агатовой ступке до механически гомогенного состояния. Полученные смеси солей восстанавливали в токе водорода в реакторе из плавленного кварца. При этом образцы нагревали в течение 1 ч до 300 °C и выдерживали при этой температуре еще 1 ч. По истечении времени отжига, реактор продували током гелия в течение 10 мин и быстро охлаждали в той же атмосфере. Анализ на сумму металлов (Re+Rh) в остатках:

для смеси **15/85 (A)** найдено/вычислено — (39,8±0,2)/39,93 мас.%;

для смеси **20/80 (A)** найдено/вычислено — (41,7±0,2)/41,66 мас.%;

для смеси **25/75 (A)** найдено/вычислено — (47,6±0,2)/47,59 мас.%.

Во второй методике (серия образцов **B**) исходные соли $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и NH_4ReO_4 восстанавливали отдельно в условиях, аналогичных первой методике. Далее полученные высокодисперсные порошки чистых металлов смешивали в заданных пропорциях.

Условия проведения опытов в КВД и кристаллографические характеристики обнаруженных фаз

Исходные смеси		Обнаруженные фазы		
Re/Rh, ат. %	Фазовый состав	ОКР, Å	$a_{\text{ГПУ}}, \text{Å}$ $c_{\text{ГПУ}}, \text{Å}$ $V/Z, \text{Å}^3$	$a_{\text{ГЦК}}, \text{Å}$ $V/Z, \text{Å}^3$
15/85 (A)	Re _{0,6} Rh _{0,4}	25—30	—	3,8158(4)*
	Rh	100—145		13,89(1)
20/80 (A)	Re _{0,6} Rh _{0,4}	35—40	2,718(2)	3,818(2)
	Rh	85—135	4,346(3)	
20/80 (B)			13,90(4)	13,91(4)
	Re	40—45	2,717(2)	3,817(2)
	Rh	150—200	4,345(3)	
25/75 (A)	Re _{0,6} Rh _{0,4}	35—45	2,7171(4)*	—
	Rh	90—140	4,3454(5)*	
80/20 (B)			13,89(1)	
	Re	40—45	2,757(2)	—
	Rh	150—200	4,405(4)	
			14,50(4)	

* Данные получены на дифрактометре STOE STADI-P.

Термобарическую обработку полученных смесей серий **A** и **B** проводили на гидравлическом прессе ДО-137А со стандартной камерой высокого давления (КВД) типа "тороид" (аналог наковален Бриджмена [16]). Порошки плотно набивали в графитовый стаканчик, служащий одновременно нагревателем, и помещали в контейнер из литографского камня — природного минерала, состоящего в основном из кальцита (CaCO₃). В [14] было обнаружено взаимодействие нанокристаллического порошка Re_{0,67}Rh_{0,33} с графитом при 2000 °С (давление 4 ГПа). Данные измерений микротвердости и результаты локального энергодисперсионного анализа (EDX) позволили сделать вывод, что на поверхности образовавшегося королька в результате взаимодействия с материалом нагревателя образовался нестехиометрический карбид Re(Rh)C_x структурного типа NiAs. Для предотвращения этой побочной реакции внутреннюю поверхность графитового нагревателя изолировали слоем BN. Кроме этого была значительно снижена температура обработки — с 2000 до 1600 °С. Образцы подвергали сжатию между наковальнями пресса до давления 4 ГПа, а затем начинали повышать температуру (~100 град./мин). После выдержки при заданной температуре (1600 °С) в течение 10 мин образец, находящийся под давлением, закачивали путем резкого снижения температуры. Затем снимали давление и извлекали контейнер с образцом. Результаты рентгенографического исследования продуктов термобарической обработки приведены в табл. 2.

Рентгенографическое исследование исходных смесей и продуктов термобарической обработки проводили на дифрактометрах STOE STADI-P и ДРОН-УМ1 (CuK_α-излучение) при комнатной температуре. Пример дифрактограмм продуктов термолитизации серии образцов **A** приведен на рис. 1. Параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) уточняли методом полнопрофильного анализа по программе PowderCell 2.4 [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Рентгенофазовый анализ показал, что в серии образцов **A** образовались смеси, содержащие ультрадисперсный Rh и твердый раствор Re_xRh_{1-x} на основе ГПУ решетки Re. Для определения

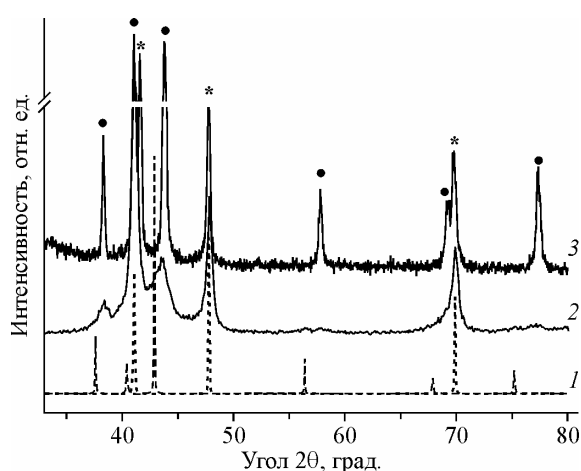


Рис. 1. Дифрактограммы эталонных образцов Rh (пунктирная линия) и Re (штриховая линия) (1), исходного образца **20/80 (А)** (2) и этого же образца после термобарической обработки (3) (● — твердый раствор на основе Re, * — твердый раствор на основе Rh)

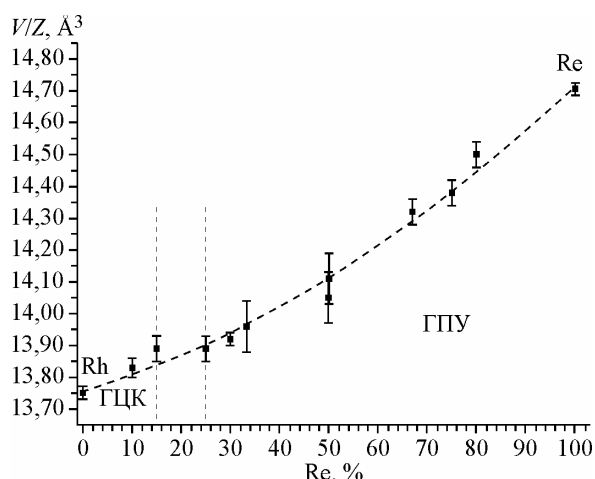


Рис. 2. Зависимость Петгерса построена по экспериментальным данным, приведенным в табл. 1. Вертикальными штриховыми линиями показаны границы двухфазной области

составов твердых растворов в смесях использовали градуировочную кривую зависимости удельного атомного объема от состава (рис. 2). При построении кривой были использованы данные табл. 1, а также результаты, полученные на образце **80/20 (В)**. Эта зависимость имеет выраженное отрицательное отклонение (1 % для состава $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$) от аддитивного закона, описываемого правилом Петгерса ($V/Z = x_{\text{Re}}V_{\text{Re}}/Z_{\text{Re}} + x_{\text{Rh}}V_{\text{Rh}}/Z_{\text{Rh}}$, где x — атомная доля) [18]. Следовательно, бинарной системе Re—Rh свойственна сжимаемость удельных атомных объемов при образовании твердых растворов. Во всех случаях оценки показали, что твердые растворы на основе ГПУ решетки Re в серии образцов **А** имеют примерный состав $\text{Re}_{0,60}\text{Rh}_{0,40}$. Количество этой фазы зависело от состава исходных смесей. Таким образом, показано, что уже на стадии разложения смеси индивидуальных соединений-предшественников происходит образование твердых растворов высокой концентрации. Эти данные полностью согласуются с данными работы [19], где изучался *in situ* механизм формирования наносплава $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ при термоллизе соединения-предшественника $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$. В упомянутой работе было показано, что процесс формирования наночастиц идет посредством образования твердого раствора $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$ на основе ГПУ решетки рения с последующим вхождением атомов рения в кристаллическую структуру вплоть до соотношения металлов $\text{Rh}/\text{Re} = 1/2$, задаваемого стехиометрией соединения-предшественника.

Продуктами термобарической обработки смесей **15/85 (А)** и **25/75 (А)** являются однофазные твердые растворы на основе ГЦК решетки Rh в первом случае и ГПУ решетки Re — во втором (см. табл. 2), которые представляют собой частицы неправильной формы с размерами порядка 10 мкм (по рентгенографическим данным ОКР $> 1000 \text{ \AA}$). Данные EDX анализа подтверждают заданные исходные составы.

В результате термобарической обработки смесей **20/80 (А)** и **20/80 (В)** образовались двухфазные продукты, содержащие фазы на основе Re и Rh. В пределах погрешности рентгенографического эксперимента ПЭЯ обнаруженных фаз совпадают. Можно отметить, что ПЭЯ ГЦК фаз совпадают с ПЭЯ описанной фазы $\text{Re}_{0,15}\text{Rh}_{0,85}$, аналогично, ПЭЯ ГПУ фаз совпадают с ПЭЯ фазы $\text{Re}_{0,25}\text{Rh}_{0,75}$ (см. табл. 2). При этом данные EDX анализа в разных точках образца **20/80 (А)** дают значения атомного содержания Re/Rh 16(2)/84(2) и 26(2)/74(2) (рис. 3).

Использование в качестве исходных образцов смесей наноразмерных металлических частиц, обладающих избыточной свободной энергией и высокой диффузионной активностью атомов, позволило преодолеть кинетический барьер при установлении фазового равновесия даже

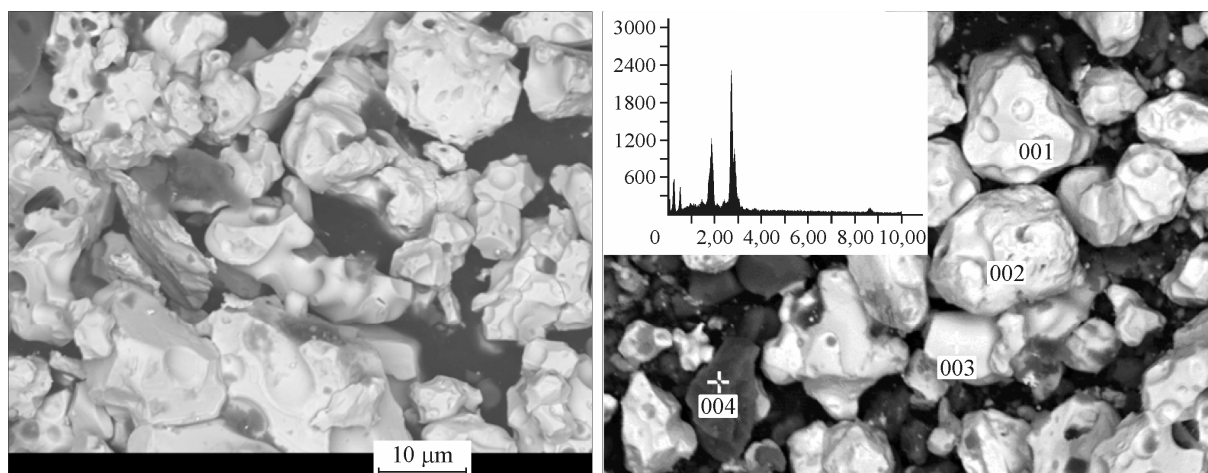


Рис. 3. Данные сканирующей микроскопии и EDX анализа (JEOL JSM 6700F, анализатор EX-23000BU) образца **20/80 (А)**.

Отмеченным точкам соответствуют следующие соотношения Re/Rh: 001 — 24/76, 002 — 15/85, 003 — 26/74 и 004 — 16/84

в системе таких тугоплавких металлов, как рений и родий. Найденные в работе результаты хорошо согласуются с данными, полученными при нормальном давлении в [12, 13], где обозначена область распада твердых растворов в пределах $\text{Re}_{0,15}\text{Rh}_{0,85}$ — $\text{Re}_{0,25}\text{Rh}_{0,75}$. Таким образом, можно сделать заключение, что использование высокого давления (4 ГПа), не оказало существенного влияния на характер диаграммы состояния системы Re—Rh.

Авторы благодарят к.х.н. В.С. Даниловича за исследование продуктов термобарической обработки на электронном микроскопе.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного проекта Президиума СО РАН № 112, Интеграционного проекта УрО РАН—СО РАН № 09-С-3-1004 и гранта Российского фонда фундаментальных исследований 08-03-00603-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сплавы рения* / Е.М. Савицкий, М.А. Тылкина, К.Б. Поварова. — М.: Наука, 1965.
2. *Binary Alloys Phase Diagrams* / Т.В. Massalski, Н. Okamoto, Р.Р. Subramanian, L. Kacprzak. — 2d ed. — ASM International, The Materials Information Society, 1990.
3. Тылкина М.А., Цыганова И.А., Савицкий Е.М. // Журн. неорган. химии. — 1962. — 7, № 8. — С. 1917 — 1927.
4. Пат. 1410378 РФ, МКИ4 В 22 F 9/16. Способ получения сплава рения с родием / А.В. Беляев, С.В. Коренев, В.И. Лисойван, С.А. Громилов, № 4144926; Заяв. 10.10.86; Опубл. 30.03.88, Бюл. № 17. — 1 с.
5. Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др. // Журн. неорган. химии. — 2004. — 49, № 4. — С. 568 — 573.
6. Громилов С.А., Коренев С.В., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2002. — 43, № 3. — С. 527 — 533.
7. Юсенко К.В., Громилов С.А., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — 46, № 1. — С. 111 — 117.
8. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Байдина И.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2006. — 47, № 6. — С. 1114 — 1122.
9. Громилов С.А., Юсенко К.В., Шушиарина Е.А. // Журн. структур. химии. — 2007. — 48, № 1. — С. 957 — 962.
10. 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.
11. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*. Т. 3 / Под. общ. ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 2001.

12. Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В. // Труды 9-го Международного симпозиума "Упорядочения в металлах и сплавах". Ч. 2. – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006. – С. 237 – 240.
13. Filatov E.Yu., Shubin Yu.V., Korenev S.V. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – **26**. – S. 283 – 288.
14. Громилов С.А., Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю. и др. // Журн. структур. химии. – 2008. – **49**, № 1. – С. 52 – 57.
15. Громилов С.А., Дьячкова Т.В., Юсенко К.В. и др. // Журн. структур. химии. – 2009. – **50**, № 2. – С. 320 – 324.
16. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. – М.: Мир, 1972.
17. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 301.
18. Goldschmidt V.M. Kristallchemie. – Jena: Verlag von Gustav Fischer, 1934.
19. Filatov E., Shubin Yu., Sharafutdinov M. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2008. – **27**. – S. 185 – 192.
20. Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases. / JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, USA, 1983.