

УДК 548.736+546.92+546.719+543.226+539.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТА ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ $Pt_{0,25}Os_{0,75}$ © 2008 С.А. Громилов^{1*}, Т.В. Дьячкова², А.П. Тютюнник², Ю.Г. Зайнулин²,
А.И. Губанов¹, С.В. Черепанова³¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 10 сентября 2007 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии поликристаллов изучены продукты термобарической обработки (1,5—2 ГПа, 2000 °С, 3 мин) неравновесного твердого раствора $Pt_{0,25}Os_{0,75}$. Оценка составов обнаруженных фаз проведена на основе данных количественного рентгенофазового анализа, энергодисперсионной спектроскопии и кристаллохимического анализа известных фаз Pt_xOs_{1-x} .

Ключевые слова: платина, осмий, твердый раствор, поликристалл, высокие давления и температуры, рентгенографическое исследование, кристаллохимический анализ.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1—3] был изучен ряд высокодисперсных фаз Pt_xOs_{1-x} , полученных путем термолиза двойных комплексных солей. Среди них были и неравновесные твердые растворы с x в интервале от 0,2 до 0,8, которые согласно фазовой диаграмме Pt—Os [4] попадают в двухфазную область. Максимальная растворимость Os в Pt составляет 25 % (ат.), растворимость Pt в Os не превышает 9,3 % (ат.). Представлялось интересным проследить за возможными изменениями структуры неравновесных твердых растворов при повышении температуры и выяснить, действительно ли они являются неравновесными. В работе [5] с этой целью была проведена термобарическая обработка (давление 1 ГПа) неравновесной фазы $Re_{0,3}Ir_{0,7}$, построенной на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структуры рения. В результате эксперимента она перешла в равновесную гранцентрированную кубическую (ГЦК) фазу на основе иридия. Несмотря на высокие температуры плавления рения и иридия (> 2500 °С), указанное превращение прошло при температуре всего 1900 °С. В используемой схеме проведения эксперимента давление является необходимым условием, без которого невозможен нагрев образца (предельная температура 2000 °С).

Цель настоящей работы — получение неравновесных твердых растворов Pt_xOs_{1-x} ($x = 0,25, 0,4$) и исследование их стабильности при термобарической обработке. По составу оба попадают в двухфазную область фазовой диаграммы [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве предшественников для получения $Pt_{0,25}Os_{0,75}$ и $Pt_{0,40}Os_{0,60}$ использованы соли $(NH_4)_2[PtCl_6]_{0,25}[OsCl_6]_{0,75}$ и $(NH_4)_2[PtCl_6]_{0,40}[OsCl_6]_{0,60}$. Способ их синтеза подробно описан в [3].

Продукт термолиза $(NH_4)_2[PtCl_6]_{0,25}[OsCl_6]_{0,75}$ был исследован на дифрактометре STOE с использованием малого позиционно-чувствительного детектора (CuK_{α_1} -излучение, шаг $0,02^\circ$

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

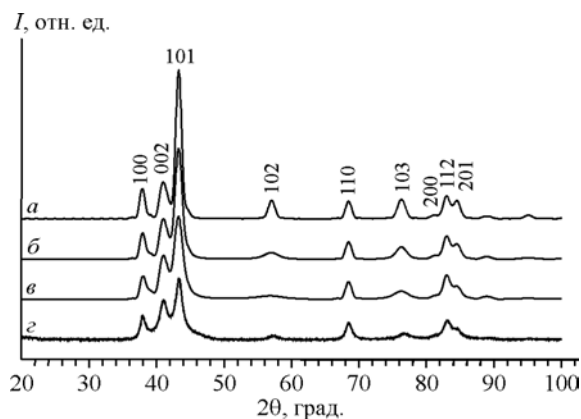


Рис. 1. Дифрактограммы $Pt_{0,25}Os_{0,75}$ рассчитанные для идеальной ГПУ структуры — *a*, ГПУ структуры, содержащей ДУ с $\alpha = 0,1$ — *б*, ГПУ структуры, содержащей ДУ с $\alpha = 0,2$ — *в*, экспериментальная дифрактограмма — *г*

грамма имеет заметные особенности, а именно, пики 102 и 103 шире остальных (рис. 1, *г*). Это свидетельствует о наличии дефектов упаковки (ДУ), т.е. о разупорядочении последовательности слоев $ABAB\dots$, характерной для ГПУ структуры. Последовательность слоев $ABAB\dots$ может быть получена смещением одного слоя на вектор $T_1 = (2/3, 1/3)$, а затем на $T_2 = (1/3, 2/3)$. Наличие ДУ приводит к тому, что после способа наложения T_1 идет способ наложения T_1 или после T_2 идет T_2 . Таким образом, в упаковке появляется фрагмент ГЦК структуры $ABABCBCB\dots$. Моделирование дифракционных картин для ГПУ структуры без ДУ (см. рис. 1, *a*), а также с концентрацией ДУ $\alpha = 0,1$ (см. рис. 1, *б*) и $\alpha = 0,2$ (см. рис. 1, *в*) было проведено по программе [6]. Наличие ДУ заметно не влияет на ширину некоторых пиков (002, 110, 200, 004, 210). По этим пикам были определены размеры ОКР: 70 \AA в направлении $[001]$ и 100 \AA в направлении $[hk0]$. В то же время остальные пики уширяются в разной степени, особенно пики 102 и 103. Лучшее соответствие экспериментальной и расчетной дифрактограмм получено при концентрации ДУ $\alpha \sim 0,2$.

Термобарическую обработку $Pt_{0,25}Os_{0,75}$ проводили на гидравлическом прессе ДО-137А со стандартной камерой высокого давления типа "тороид" (аналог наковален Бриджмена [7]). Исходный порошок плотно набивали в графитовый стаканчик, служащий одновременно нагревателем, и помещали в контейнер, изготовленный из литографского камня (известняк). В основу экспериментов был положен метод закалки под давлением. Подробно эта методика описана в [5]. Условия проведения эксперимента: давление 1,5—2 ГПа, температура 2000°C , время выдержки 3 мин. В результате образовались прочные крупные частицы размером 2—3 мм, которые удалось разрушить и истереть в ступке до мелкодисперсного состояния. Далее будем называть этот образец *A*. Его рентгенографическое исследование проведено на дифрактометре ДРОН-РМ4 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, шаг $0,05^\circ 2\theta$, время накопления 20 с), дифрактограмма показана на рис. 2. В образце обнаружены две металлические фазы — ГЦК и ГПУ. Количественный РФА и уточнение параметров элементарных ячеек проведены с использованием программы полнопрофильного уточнения PowderCell-2,4 [8]: $R_p = 6,79$, $R_{wp} = 9,17$, $R_{\text{эксп}} = 4,05\%$. Кристаллографические характеристики ГПУ фазы: $a = 2,737(2)$, $c = 4,340(4) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,08(4) \text{ \AA}^3$; ГЦК фазы: $a = 3,888(2) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,69(5) \text{ \AA}^3$. Массовое соотношение ГЦК/ГПУ = 59/41 %.

Соотношение металлов в *A* было определено методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F, оснащенный приставкой EX-23000BU. Среднее для пяти измерений в разных областях образца молярное соотношение Pt/Os = 31/69. Отличие от исходного соотношения Pt/Os = 25/75 может быть связано с частичной потерей осмия, так как термобарический эксперимент проводили на воздухе.

Продукт термолитиза $(NH_4)_2[PtCl_6]_{0,40} [OsCl_6]_{0,60}$ (далее образец *B*) был исследован на дифрактометре ДРОН-РМ4 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр, шаг $0,05^\circ 2\theta$, время накопления 25 с, область углов θ $30\text{—}130^\circ$). По данным РФА он содержит две высокодисперсные фазы. Результаты полнопрофильного уточнения: $R_p = 4,30$, $R_{wp} = 5,56$, $R_{\text{эксп}} = 4,34\%$. Кристаллографические характеристики ГПУ фазы: $a = 2,741(4)$, $c = 4,374(8) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,23(8) \text{ \AA}^3$, ОКР 110 \AA ; ГЦК фазы:

2θ , время накопления 1020 с на точку). Рентгенофазовый анализ показал, что продукт представлен однофазным твердым раствором $Pt_{0,25}Os_{0,75}$ на основе ГПУ ячейки осмия, кристаллографические характеристики: $a = 2,7359(1)$, $c = 4,3905(2) \text{ \AA}$, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$, $Z = 2$, $V/Z = 14,231(2) \text{ \AA}^3$. Дифракто-

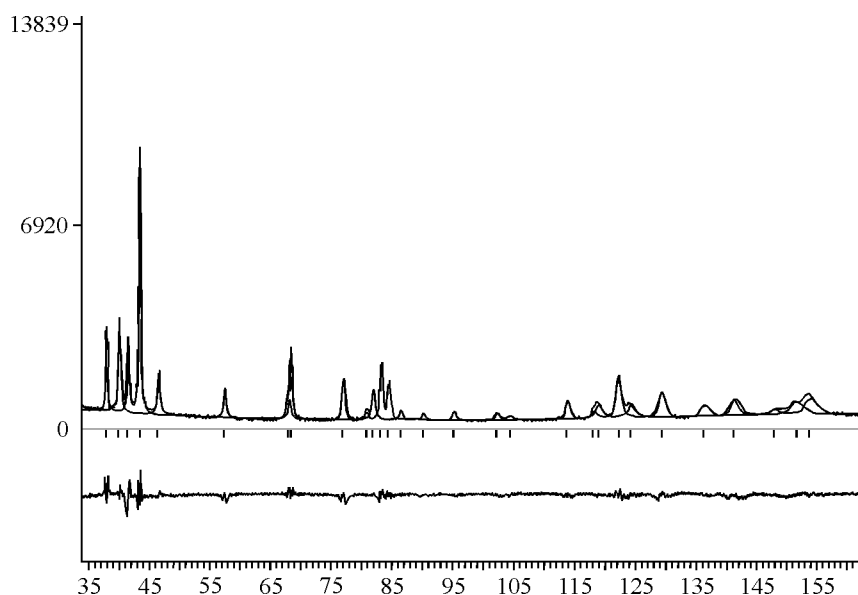


Рис. 2. Дифрактограмма продукта термобарической обработки Pt_{0,25}Os_{0,75} (образец *A*). Штрихи показывают положения линий обнаруженных ГПУ и ГЦК фаз. Разница между экспериментальной и теоретической дифрактограммой показана внизу

$a = 3,897(3) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,80(8) \text{ \AA}^3$, ОКР 270 \AA . Массовое соотношение ГЦК/ГПУ = 77/23. Так как образец *B* оказался не однофазным, его термобарическую обработку не проводили.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Таким образом, ГПУ фаза Pt_{0,25}Os_{0,75}, полученная в результате термолитиза (NH₄)₂[PtCl₆]_{0,25}[OsCl₆]_{0,75}, является неравновесной и дефектной. В результате термобарической обработки она распалась на две металлические фазы (ГЦК и ГПУ). Для оценки их составов проанализируем величины V/Z . В [3] была построена зависимость этой характеристики от состава для всех известных твердых растворов Pt_{*x*}Os_{1-*x*} (рис. 3). В области ГПУ фаз ($x \leq 0,2$) экспериментальные точки хорошо следуют прямой, соединяющей значения для Pt и Os (правило Ретгерса). Значение V/Z , полученное для исходной ГПУ фазы Pt_{0,25}Os_{0,75}, расширяет этот линейный участок до $x \leq 0,25$. В образце *A*, полученном в условиях высокого давления и температуры, согласно характеристике $V/Z = 14,08(4) \text{ \AA}^3$, ГПУ фазе можно приписать состав Pt_{0,11}Os_{0,89}. По кристаллографическим характеристикам эта фаза действительно близка к сплаву Pt_{0,10}Os_{0,90} [9] ($a = 2,7361(7) \text{ \AA}$, $c = 4,3247(12) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,02 \text{ \AA}^3$) и к твердому раствору, образовавшемуся при термолитизе (NH₄)₂[PtCl₆]_{0,10}[OsCl₆]_{0,90} [3] ($a = 2,738(2) \text{ \AA}$, $c = 4,346(3) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,11 \text{ \AA}^3$). Параметр a обнаруженной ГЦК фазы в образце *A* аномально мал, ранее таких значений не наблюдалось. Согласно V/Z , такой твердый раствор должен попадать в двухфазную область фазовой диаграммы. Оценка состава этой фазы затруднена, так как характеристики известных

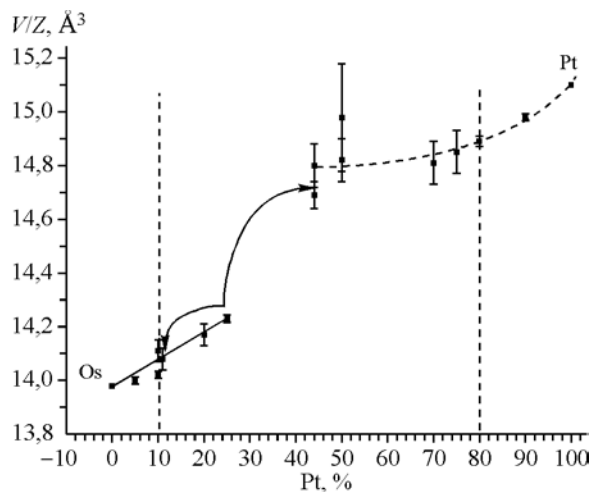


Рис. 3. Зависимость V/Z от состава твердого раствора Pt_{*x*}Os_{1-*x*}.

Вертикальные пунктирные линии показывают границы фазовой диаграммы. Стрелки ведут к значениям V/Z фаз, обнаруженных в продуктах термобарической обработки образца *A*

ГЦК фаз с $x > 0,5$ практически совпадают в пределах погрешности измерений. Если ориентироваться на результаты количественного РФА и данные ЭДС, то примерный состав этой фазы $Pt_{0,45}Os_{0,55}$.

ГПУ фаза, обнаруженная в продукте **B**, имеет $V/Z = 14,23(4) \text{ \AA}^3$, что совпадает с характеристикой $Pt_{0,25}Os_{0,75}$. С учетом результата количественного РФА, состав ГЦК фазы можно оценить как $Pt_{0,44}Os_{0,56}$.

Согласно фазовой диаграмме максимальная растворимость Os в Pt составляет всего 25 %, однако составы ГЦК фаз, обнаруженных в образцах **A** и **B**, близки к $Pt_{0,45}Os_{0,55}$. Вместе с данными [1—3], где из трех разных предшественников были получены ГЦК фазы $Pt_{0,5}Os_{0,5}$, это еще раз указывает на то, что область твердых растворов Pt_xOs_{1-x} на основе платины значительно шире, чем принято считать. Работа по уточнению границ фазовой диаграммы Pt—Os будет продолжена.

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.А. Емельянову за помощь при получении исходных солей, а также ст. инженеру-технологу А.В. Алексееву и к.х.н. Е.А. Максимовскому за подготовку образцов и 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. Губанов А.И., Корнев С.В., Громилов С.А. и др. // Журн. структур. химии. — 2000. — **41**, № 2. — С. 417 — 421.
2. Губанов А.И. Двойные комплексы с тетраминными катионами — предшественники металлических порошков: Автореф. дисс. ... к.х.н. — Новосибирск, 2003.
3. Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2007. — **48**, № 3. — С. 530 — 536.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Книга 1. / Под ред. Н.П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 2001.
5. Громилов С.А., Корольков И.В., Юсенко К.В. и др. // Журн. структур. химии. — 2005. — **46**, № 3. — С. 487 — 491.
6. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. // J. Molec. Catalysis. — 2000. — **158**. — P. 263 — 266.
7. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. — М.: Мир, 1972.
8. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. — 1996. — **9**. — P. 301 — 303.
9. Rudman P.S. // J. Less-Common Metals. — 1967. — **12**. — P. 79 — 81.