

УДК 548.736

ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ © 2009 С.А. Громилов^{1*}, Т.В. Дьячкова², К.В. Юсенко¹, 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 30 апреля 2008 г.

Изучены продукты термобарической обработки метастабильной нанокристаллической фазы $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ ($a = 2,733(2)$, $c = 4,364(4)$ Å, пр. гр. $P6_3/mmc$, ОКР ~ 5 нм) в камере высокого давления. Выдерживание фазы при температуре 2000 °С и давлении 1,5 ГПа в течение 3 мин привело к образованию оплавленной частицы диаметром ~ 1 мкм. Изменения исходного состава не произошло, однако область когерентного рассеяния (ОКР) возросла до 52 нм. Увеличение давления до 4 ГПа также не привело к распаду метастабильной фазы $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$, параметры элементарной ячейки остались прежними, а размер ОКР увеличился в 4 раза.

Ключевые слова: родий, рений, твердый раствор замещения, высокое давление, высокая температура, рентгенофазовый анализ, термолиз, микротвердость.

ВВЕДЕНИЕ

Химическая стойкость и хорошие механические свойства рения при высоких температурах позволяют применять его при создании различных кислотоупорных и жаропрочных конструкционных материалов. Данные по свойствам и кристаллическому строению сплавов рения с большинством элементов, в том числе и с родием, приведены в [1, 2]. В ряде работ [3—9] при низкотемпературном термолизе биметаллических соединений-предшественников — $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]\text{ReO}_4$ (где Py — пиридин), $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{ReCl}_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReBr}_6]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}](\text{ReO}_4)_2$, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — были получены однофазные твердые растворы составов $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$ ($x = 0,33, 0,50, 0,66, 0,75$) и высказано предположение о необходимости уточнения фазовой диаграммы Rh—Re (см. например [10—12]). Прямым доказательством более широких границ твердофазной растворимости в системе Rh—Re можно считать данные работ [13, 14]. В них путем отжига смесей нанокристаллических порошков родия и рения — размер областей когерентного рассеяния (ОКР) 5—10 нм — при температуре 1100 °С в течение 400 ч получена серия однофазных твердых растворов ($\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$, $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$, $\text{Re}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}$) на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки рения и $\text{Re}_{0,10}\text{Rh}_{0,90}$ на основе кубической гранецентрированной (ГЦК) решетки родия. Кристаллографические характеристики полученных фаз в пределах погрешности измерений совпадают со значениями, полученными в [3—7].

В [15] было проведено исследование устойчивости метастабильной фазы $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ при термобарической обработке. При давлении 4 ГПа и температуре 2000 °С (выдерживание 3 мин) образовался королек. Рентгенографическое исследование показало, что, несмотря на увеличение ОКР в 6 раз, ожидаемого расслоения фазы не произошло. Понижение давления до 1,5 ГПа привело к расслоению $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ на две ГПУ-фазы, одна из которых предположительно явля-

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

лась двойным карбидом. В настоящей работе исследованы продукты термобарической обработки другой метастабильной фазы — $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение нанокристаллического порошка твердого раствора $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ (ОКР ~ 5 нм) путем термолитиза $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{ReCl}_6]$ в атмосфере водорода описано в [5]. По данным рентгенографического исследования образец однофазен, параметры элементарной ячейки приведены в сноске таблицы.

Эксперименты проводили на гидравлическом прессе ДО-137А со стандартной камерой высокого давления типа "тороид" (аналог наковален Бриджмена [16]). Порошок $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ плотно набивали в графитовый стаканчик, служащий одновременно нагревателем, и помещали в контейнер из литографского камня — природного минерала, состоящего в основном из кальцита. Образец подвергали сжатию между наковальнями пресса до требуемого давления, а затем повышали температуру до 2000 °С. После выдержки при этой температуре в течение 3 мин образец, находящийся под давлением, закачивали путем резкого понижения температуры. Затем давление снимали и извлекали контейнер с образцом. Условия проведения двух опытов даны в таблице. В опыте А (давление 1,5 ГПа) описанная термобарическая обработка привела к оплавлению исходного порошка и образованию прочной металлической шаровидной частицы диаметром ~ 1 мм — королька. Под корольком понимают небольшой слиток благородного металла, величиной с горошину, обычно получаемый при лабораторной обработке руды [17]. В опыте Б этого не наблюдалось, порошок остался рыхлым.

Рентгенографическое исследование полученных продуктов провели на дифрактометре STOE STADI-P (CuK_α -излучение, шаг $0,03^\circ 2\theta$, время накопления 4 с, область углов 2θ 10—90°). Дифрактограмма полученная с поверхности королька из опыта А (без какой-либо обработки) показана на рис. 1. Далее будем называть этот образец А1. Образец Б был приготовлен по стандартной процедуре нанесением порошка на полированную сторону кварцевой кюветы. Параметры элементарных ячеек обнаруженных металлических фаз (см. таблицу) были уточнены

Условия проведения термобарической обработки $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ и кристаллографические характеристики обнаруженных фаз*

| Опыт | Давление, ГПа Температура, °С Время, мин | $a, \text{Å}$ | $V/Z, \text{Å}^3$ | Примерный состав Количество, % |
|------------------------------|--|---------------------------------------|-------------------|--|
| | | $c, \text{Å}$ Пр. группа | ОКР, нм | |
| А1 (поверхность королька) | 1,5 2000 3 | 2,732(2) | 14,08 | $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ |
| | | 4,356(4) <i>P6₃/mmc</i> | 30 | 46,5 |
| | | 3,810(2) — <i>Fm-3m</i> | 13,83 34 | $\text{Re}_{0,10}\text{Rh}_{0,90}$ - $\text{Re}_{0,17}\text{Rh}_{0,83}$ 53,5 |
| АР (разлом королька) | 1,5 2000 3 | 2,736(2) | 14,12 | $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ |
| | | 4,359(4) <i>P6₃/mmc</i> | 52 | 100 |
| | | Б (порошок) | 4 2000 3 | 2,735(2) 4,361(4) <i>P6₃/mmc</i> |

* Кристаллографические данные для исходного $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$: $a = 2,733(2)$, $c = 4,364(4) \text{ Å}$, $V/Z = 14,11 \text{ Å}^3$, пр. гр. *P6₃/mmc*, ОКР ~ 5 нм; для Re [19, № 5-702]: $a = 2,760$, $c = 4,458 \text{ Å}$, $V/Z = 14,71 \text{ Å}^3$, пр. гр. *P6₃/mmc*; для Rh [19, № 5-685]: $a = 3,8031 \text{ Å}$, $V/Z = 13,75 \text{ Å}^3$, пр. гр. *Fm-3m*.

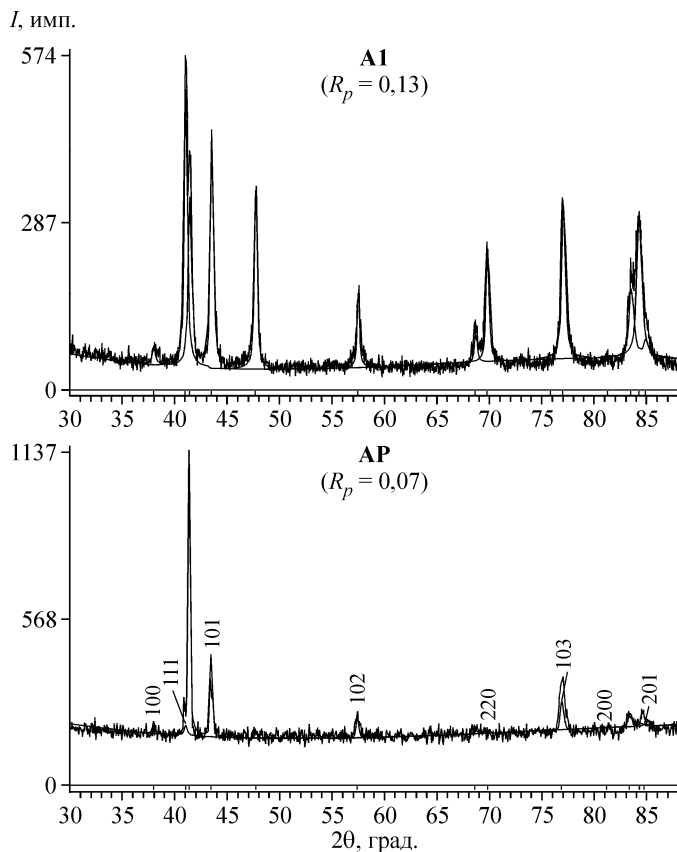
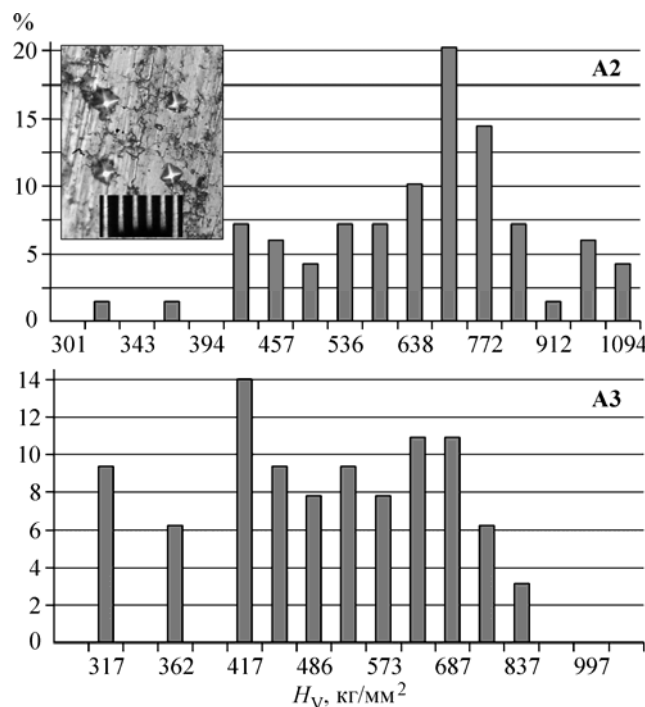


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные с поверхности королька (A1) и от его разлома (AP). Положения линий обнаруженных фаз показаны штрихами около горизонтальной оси

с помощью программы полнопрофильного анализа Powder Cell [18]. На обеих дифрактограммах присутствовали линии графита (материал нагревателя).

Измерения микротвердости по Виккерсу (ПМТ-3, метод вдавливания алмазной пирамиды, ГОСТ 9450-76, нагрузка 100 г, выдержка 5 с, диагональ каждого отпечатка измеряли не менее трех раз) проводили послойно. Образец A1 зажали в струбцине и сначала сошлифовали слой ~10 мкм (далее будем называть это состояние образца A2). Чтобы исключить возможность загрязнения исследуемой поверхности материалом шлифовального порошка, полировку проводили на алюминиевой пластине, упрочненной микроплазменным покрытием с $H_V \geq 2500$ кг/мм² [19]. Цена деления микротвердомера была оп-

ределена с помощью объект-микрометра и откорректирована по снимку отпечатка алмазной пирамиды, полученному на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F. Даже после полировки на поверхности образца наблюдались микротрещины, участки серой рыхлой массы и пустоты размером ~35÷50 мкм. Измерения проводили на наиболее ровных участках. Результаты измерения H_V показаны в виде гистограммы на рис. 2, а, значения лежат в интервале 317—1094 кг/мм², на



вставке приведена область с четырьмя отпечатками алмазной пирамиды. В ходе измерений было замечено, что значения H_V выше около края образца (т.е. ближе к зоне оплавления) и вокруг пустот. После того, как был сошлифован слой ~70÷90 мкм (образец A3), верхняя граница H_V уменьшилась до 837 кг/мм² (см. рис. 2, б). Повторение процедуры не привело к существенным изменениям гистограммы.

Королек (опыт А) удалось разломить на две части. Оказалось, что внутри он дос-

Рис. 2. Гистограммы измерения микротвердости: A2 — после шлифовки исходного королька на глубину ~10 мкм; A3 — после дополнительной шлифовки на глубину ~70÷90 мкм. На вставке дана микрофотография участка поверхности A2 с отпечатками алмазной пирамидки, полученными при измерениях микротвердости по Виккерсу на ПМТ-3 (увеличение ×450). Цена деления 10 мкм

Рис. 3. Энергодисперсионный спектр, полученный на образце **A2**. Соотношение Re:Rh в точках: **001** — 45:55, **002** — 38:62, **003** — 41:59, **004** (контрольная точка) — 52:48.

На вставке видны отпечатки алмазной пирамидки, полученные в результате измерения микротвердости образца **A2**

таточно рыхлый и состоит из частиц размером около 1 мкм. Такое строение объясняет широкий диапазон значений микротвердости и ее уменьшение по глубине. Результаты рентгенографического исследования разлома (дифрактометр ДРОН-УМ1, CuK_α -излучение, Ni-фильтр) приведены в таблице (см. образец **AP**), а дифрактограмма — на рис. 1.

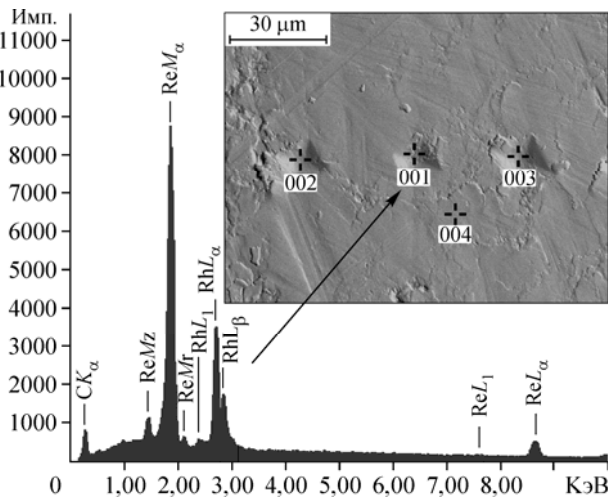
Для определения соотношения Re:Rh (ат.%) в образце **A2** был применен метод энергодисперсионной спектроскопии (электронный микроскоп JEOL JSM-6700F, приставка EX-23000BU). Все полученные спектры демонстрируют, что, кроме Re и Rh, в корольке присутствует небольшое количество углерода. Характерный спектр приведен на рис. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

В опыте **A** использовалось минимально возможное для контроля давление — 1,5 ГПа. Несмотря на большие температуры плавления Re и Rh (3186 и 1963 °C соответственно) при заданной температуре 2000 °C прошло оплавление исходного нанокристаллического порошка $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$. Согласно данным РФА, полученным с поверхности королька (образец **A1**), из исходной ГПУ фазы выделилась ГЦК фаза. Внутри королька (образец **AP**) состав исходной фазы практически не изменился, можно отметить лишь увеличение размера ОКР до 52 нм, т.е. примерно в 10 раз. В опыте **B** (4 ГПа, 2000 °C, 3 мин) картина схожая, размеры ОКР увеличились до 21 нм. В обоих случаях увеличение ОКР достаточно необычно для фазы, которая, согласно фазовой диаграмме, является метастабильной.

Особый интерес представляет оценка состава ГЦК фазы, выделившейся на поверхности королька (образец **A1**). В [9] для фаз системы $\text{Re}_x\text{Rh}_{1-x}$ построена зависимость характеристики $V/Z(x)$ (так называемая зависимость Ретгерса), что позволяет оценивать состав любой фазы этой системы. В таблице приведены величины V/Z для зафиксированных фаз. Согласно оценке, состав ГЦК фазы — $\text{Re}_{0,17}\text{Rh}_{0,83}$. Такое содержание Re коррелирует с литературными данными [1, 2] — при температуре 1000 °C предельная растворимость Re в ГЦК решетке родия не превышает 12 ат.%. Здесь следует особо отметить, что авторы [1, 2] наблюдали в области фаз на основе Rh понижение параметра a элементарной ГЦК ячейки от 3,8031 (для чистого Rh) до 3,64 Å (для $\text{Re}_{0,12}\text{Rh}_{0,88}$). Однако $V/Z_{\text{Re}} = 14,71 \text{ \AA}^3$ больше чем $V/Z_{\text{Rh}} = 13,75$, и замещение атомов Rh атомами Re должно приводить, наоборот, к увеличению параметров ГЦК решетки. Именно такое поведение наблюдали авторы [14, 15] у сплава $\text{Re}_{0,10}\text{Rh}_{0,90}$ — параметр a увеличился до 3,810(1) Å. Это значение практически совпадает с полученным нами (см. таблицу). Таким образом, с большой долей уверенности можно утверждать, что состав выделившейся ГЦК фазы находится в интервале $\text{Re}_{0,10}\text{Rh}_{0,90}$ — $\text{Re}_{0,17}\text{Rh}_{0,83}$. Результаты количественного РФА показывают, что если не учитывать наличие графита в образце, то соотношение (мас., %) ГПУ и ГЦК фаз составляет 46,5 и 53,5 соответственно. Этот результат вместе с данными ЭДС свидетельствует о большой потере рения на поверхности королька.

Другой интересный момент связан с повышенной микротвердостью поверхности королька. В [15] при термобарической обработке нанокристаллической фазы $\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$ также образовался корольк, для которого лучшие значения $H_V \approx 1200 \text{ кг/мм}^2$. Однако фазовый состав его поверхности был принципиально иным. Там были зафиксированы две ГПУ фазы, причем у одной



из них $V/Z = 14,95 \text{ \AA}^3$, что заметно превышает даже характеристику $V/Z_{\text{Re}} = 14,71 \text{ \AA}^3$. Учитывая результаты контрольных опытов с порошком рения, было сделано предположение, что эта фаза, скорее всего, 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 атомами углерода из материала нагревателя. В описываемом здесь опыте с $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ значения V/Z обнаруженных фаз на поверхности королька (образец А1) не выходят за границы $13,75\text{--}14,71 \text{ \AA}^3$, и трудно что-то сказать относительно возможного внедрения атомов углерода. Полностью отвергать такую возможность не следует, так как полученные значения H_V все-таки заметно выше, чем у сплавов рений—родий [2].

Таким образом, в настоящей работе установлено, что выдерживание нанокристаллической ГПУ фазы $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$ при температуре $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ (давление $1,5\text{--}4 \text{ ГПа}$) привело, вместо ожидаемого расслоения на две стабильные фазы, лишь к увеличению ОКР. Это увеличение закономерно оказалось больше при использовании меньшего давления. Полученные результаты подтверждают соображения о расширении границ твердых растворов при воздействии высоких давлений и температур, высказанные в [20].

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. *Сплавы рения* / Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. – М.: Наука, 1965.
2. Тылкина М.А., Цыганова И.А., Савицкий Е.М. // Журн. неорганической химии. – 1962. – 7, вып. 8. – С. 1917 – 1927.
3. Патент 1410378 РФ, МКИ4 В 22 F 9/16. Способ получения сплава рения с родием / А.В. Беляев, С.В. Корнев, В.И. Лисойван, С.А. Громилов (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 Междунар. симп. "Упорядочения в металлах и сплавах". Ч. 1. – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006. – С. 145 – 147.
9. Громилов С.А., Юсенко К.В., Шушарина Е.А. // Журн. структурной химии. – 2007. – 48, № 5. – С. 957 – 962.
10. *Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition* / Ed. Т.В. Massalski. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1990.
11. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. В 2 т. – М.: Металлургиздат, 1962.
12. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3* / Под общ. ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 2001.
13. 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. – С. 237 – 240.
14. Filatov E.Yu., Shubin Yu.V., Korenev S.V. // Z. Kristallogr. Suppl. – 2007. – 26. – S. 283 – 288.
15. Громилов С.А., Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю. и др. // Журн. структурной химии. – 2008. – 49, № 1. – С. 52 – 57.
16. Брэдди К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. – М.: Мир, 1972.
17. Толковый словарь русского языка. В 4 т. / Под ред. Д.Н. Ушакова. – М.: Гос. ин-т "Сов. энцикл."; ОГИЗ; Гос. изд-во иностр. и нац. слов., 1935—1940.
18. Kraus W., Nolze G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – 29. – P. 301.
19. Kireenko I.B., Kirillov V.I., Nadolnny V.A. "Microplasma protective coatings" // Proc. 3-d Japan—Russia Science and Technology exchange promotion forum. 30 May, 2003, Keidanren Kaikan, Tokyo, Japan. – P. 121 – 136.
20. Зайнулин Ю.Г., Алямовский С.И., Швейкин Г.П. // Успехи химии. – 1979. – 18, № 12. – С. 2262 – 2279.