

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.12.012

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ НИКЕЛЬ–ПЛАТИНА

© 2022 г. П. П. Федоров^а, *, А. А. Попов^б, Ю. В. Шубин^б, Е. В. Чернова^а

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^бИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 08.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Построена фазовая диаграмма системы никель–платина с экстраполяцией фазовых равновесий до абсолютного нуля температуры с учетом требований третьего закона термодинамики. Кристаллизующийся из расплава непрерывный твердый раствор ГЦК-структуры претерпевает упорядочение с выделением трех интерметаллических фаз (фазы Курнакова), области гомогенности которых при понижении температуры стремятся к стехиометрическим составам: Ni₃Pt, NiPt и NiPt₃. При повышении температуры платина и никель частично занимают места второго компонента в кристаллографических позициях интерметаллических фаз. В твердом состоянии в системе реализуются два эвтектоида с координатами 500°C, 36 ат. % Pt, 480°C, 64 ат. % Pt и три дистектоида с координатами 515°C, 31 ат. % Pt; 645°C, 50 ат. % Pt; 510°C, 72 ат. % Pt.

Ключевые слова: твердый раствор, упорядочение, третий закон термодинамики, интерметаллиды, фазы Курнакова, катализаторы

DOI: 10.31857/S0044457X22600748

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые равновесия в системе никель–платина тщательно исследовались в течение длительного времени [1–17]. Практический интерес к этой системе связан с тем, что соответствующие сплавы являются эффективными катализаторами [18, 19]. Анизотропные магнитные свойства и высокая коэрцитивная сила, характерные для упорядоченного сплава NiPt, делают систему Ni–Pt перспективной для создания магнитных материалов [20].

В системе Ni–Pt при кристаллизации расплава между компонентами формируется непрерывный твердый раствор, кристаллизующийся в кубической гранецентрированной (ГЦК) решетке. Как параметры решетки, так и молярные объемы меняются с концентрацией практически линейно. При понижении температуры сплавы претерпевают упорядочение с выделением фаз Курнакова [21–23] идеального состава: Ni₃Pt, NiPt и NiPt₃.

Экспериментальные данные, полученные разными исследователями в интервале температур 400–650°C, значительно отличаются, так же как и результаты теоретических расчетов фазовой диаграммы Ni–Pt [11, 12, 14]. Существенной причиной этого является трудность исследований при таких низких температурах, поскольку время, не-

обходимое для достижения равновесия, при понижении температуры возрастает экспоненциально [24–26].

Все фазы переменного состава в квазиравновесных процессах при понижении температуры должны распадаться на компоненты или другие фазы постоянного состава или переходить в строго упорядоченное состояние [25, 28, 29] в соответствии с третьим законом термодинамики (энтропия системы, находящейся в равновесии, стремится к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю [27]). Исходя из этого можно проводить экстраполяцию фазовых диаграмм до абсолютного нуля температуры. Получение надежных результатов возможно только при использовании достоверных экспериментальных данных, отвечающих равновесному состоянию системы при исследованных температурах. Данный подход дает хорошие результаты, продемонстрированные на примере систем медь–золото [22] и медь–палладий [30]. Цель данной работы – применить этот подход к системе никель–платина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первой стадией приготовления сплавов было совместное осаждение хлорамминных комплексов никеля [Ni(NH₃)₆]Cl₂ и платины [Pt(NH₃)₄]Cl₂ · H₂O

из водных аммиачных растворов путем высаливания охлажденным ацетоном. Затем осадок подвергали термообработке в токе водорода (нагрев до 600°C со скоростью 10 град/мин и выдержкой в течение 1 ч). Гомогенизацию сплавов с получением неупорядоченных твердых растворов проводили при 800°C на протяжении 1 ч в атмосфере водорода. Для исследования процессов упорядочения сплавов и построения фазовых областей проводили отжиги образцов в вакуумированных ампулах на протяжении 13–25 недель при температурах 400–525°C. Образцы исследовали методами рентгенофазового анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектрометрии и термогравиметрии. Подробно методика эксперимента описана в [16, 17].

Экстраполяцию областей гомогенности фаз переменного состава на температуру абсолютно нулю проводили с учетом того обстоятельства, что границы областей гомогенности должны иметь вертикальную касательную при $T \rightarrow 0$ К. При отсутствии ассоциации точечных дефектов справедливы предельные экспоненциальные зависимости типа $x \sim \exp(-E/kT)$, где x – ширина области гомогенности, E – теплота растворения [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предлагаемая фазовая диаграмма системы никель–платина представлена на рис. 1. В системе Ni–Pt кристаллизующийся из расплава непрерывный твердый раствор $Ni_{1-x}Pt_x$ обладает ГЦК-структурой (пр. гр. симметрии $Fm\bar{3}m$). При понижении температуры твердый раствор претерпевает упорядочение с выделением трех интерметаллических фаз. В соответствии с картинками рентгеновской дифракции, они относятся к структурным типам Cu_3Au (кубическая сингония, пр. гр. $Pm\bar{3}m$) и $Au-Cu$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $P4/mmm$). Идеальные составы, отвечающие полной дифференциации атомов металлов по кристаллографическим позициям, соответствуют формулам Ni_3Pt , $NiPt$ и $NiPt_3$. Именно к этим составам стягиваются границы областей гомогенности трех фаз переменного состава при стремлении температуры к абсолютному нулю. Повышение температуры приводит к уменьшению степени порядка и появлению областей гомогенности этих фаз. Выявленные области гомогенности этих фаз при 400–475°C (синтезированные однофазные образцы) соответствуют содержанию 23–37, 40–54, 65–75 ат. % Pt.

Полученные данные [16, 17] качественно согласуются с экспериментальными результатами предшествующих работ, хотя есть и существенные расхождения в ширине областей гомогенности интерметаллидов и температурной устойчи-

вости фазы Ni_3Pt . Хорошее соответствие имеется с данными Шонфельда, Энгелке и Сологубенко [15], эти данные использованы при построении нашего варианта фазовой диаграммы. Температура разупорядочения $NiPt$ принята нами в соответствии с данными Эша и Шнайдера [5].

Экспериментальные данные, полученные в [16, 17], естественным образом экстраполируются на температуру абсолютного нуля (рис. 1). Несомнненность экстраполяции эксперименту проявляется в наличии двухфазных областей $Ni_{1-x}Pt_x + Ni_3Pt$ и $Ni_{1-x}Pt_x + NiPt_3$ при 400°C, обозначенных на рис. 1, в то время как в результате отжигов были получены однофазные неупорядоченные образцы. По-видимому, переход от неупорядоченного твердого раствора к двухфазным областям требует распада твердого раствора по механизму зародышеобразования, что связано с преодолением потенциального барьера и требует больших времен отжига при этой низкой температуре. Заметим, что использованная продолжительность отжига близка к максимально возможной для лабораторного эксперимента.

Предложенный нами вариант фазовой диаграммы со стягиванием областей гомогенности интерметаллидов в низкотемпературной области к стехиометрическим составам соединений хорошо согласуется с термодинамическим моделированием, которое провели авторы [14]. Существенные различия касаются температуры перехода порядок–беспорядок для интерметаллида Ni_3Pt , а также характера разупорядочения интерметаллида $NiPt_3$ (в работе [14] рассчитан вариант трехфазного равновесия типа перитектоида). Следует отметить, что рассчитанная в работе [11] на основе теории среднего поля причудливая модель фазовой диаграммы этой системы грубо противоречит третьему закону термодинамики и, соответственно, недостоверна.

Второй возможный вариант экстраполяции экспериментальных данных на нулевую температуру представлен на рис. 2. Он отвечает предположению, что синтезированный при 400°C однофазный твердый раствор $Ni_{1-x}Pt_x$ является равновесным, а двухфазные области $Ni_{1-x}Pt_x + Ni_3Pt$ и $Ni_{1-x}Pt_x + NiPt_3$, представленные на рис. 1, вырождаются в отрезки кривых. Это означает, что процессы упорядочения с образованием фаз Ni_3Pt и $NiPt_3$ происходят по механизму фазового перехода второго рода, что однако противоречит термодинамической теории упорядочения сплавов [23, 32]. При этом на фазовой диаграмме появляются так называемые трикритические точки, отвечающие превращению фазовых переходов второго рода в фазовые переходы первого рода с рождением двухфазных областей [33–35]. Такая точка имеет место на фазовой диаграмме изотопов гелия 3He – 4He [36, 37]. В твердом состоянии

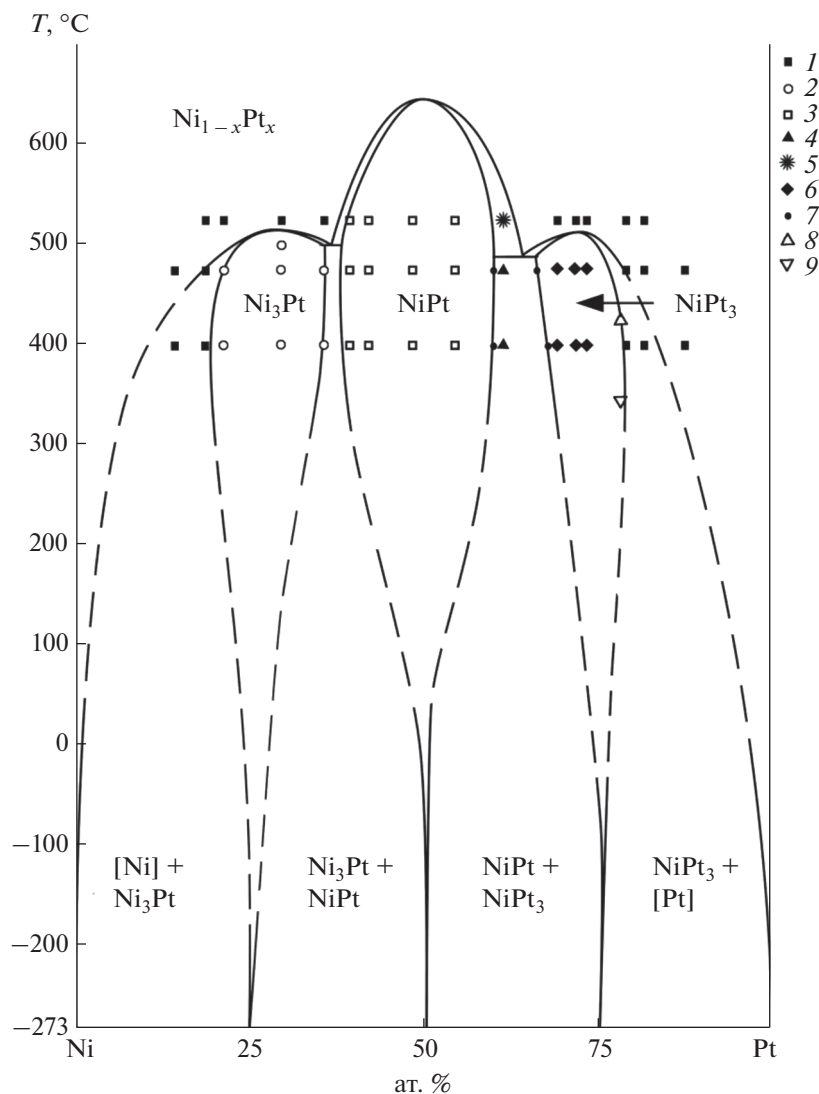


Рис. 1. Предлагаемая низкотемпературная часть фазовой диаграммы системы никель–платина. 1 – неупорядоченный твердый раствор $Ni_{1-x}Pt_x$, 2 – интерметаллид Ni_3Pt , 3 – интерметаллид $NiPt$, 4 – двухфазная область $NiPt + NiPt_3$; 5 – двухфазная область $NiPt + Ni_{1-x}Pt_x$, 6 – интерметаллид $NiPt_3$, 7 – границы однофазных областей по данным РФА; 8 – температура разупорядочения $NiPt_3$ по данным [15], 9 – однофазный образец $NiPt_3$ по данным [15]. $[Ni]$ – твердый раствор $Ni_{1-x}Pt_x$, обогащенный никелем, $[Pt]$ – твердый раствор $Ni_{1-x}Pt_x$, обогащенный платиной.

трикритические точки отмечены, например, в бинарных системах $CaCO_3-MgCO_3$ [38] и KNO_3-NaNO_3 [39]. Существование такой точки предполагается в системе $Li_2SO_4-Na_2SO_4$ [40]. Среди металлических бинарных систем трикритическая точка имеет место на фазовой диаграмме системы Fe–Al (взаимоотношения фаз $\alpha-Fe$ и $FeAl$) [41].

два эвтектоида с координатами $500^\circ C, 36 \text{ ат. \% Pt}$; $480^\circ C, 64 \text{ ат. \% Pt}$ и три дистектоида с координатами $515^\circ C, 31 \text{ ат. \% Pt}$; $645^\circ C, 50 \text{ ат. \% Pt}$ и $510^\circ C, 72 \text{ ат. \% Pt}$. Существенное значение имеет тот факт, что популярный при описании процессов упорядочения твердых растворов подход теории среднего поля [42, 43] не дает для этой системы разумных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные, полученные при исследовании низкотемпературных фазовых равновесий в системе Ni–Pt, могут быть экстраполированы до температуры абсолютного нуля. В твердом состоянии в этой системе реализуются

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда счет (грант № 22-13-00167), <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>, а также в рамках государственного задания ИНХ СО РАН в области

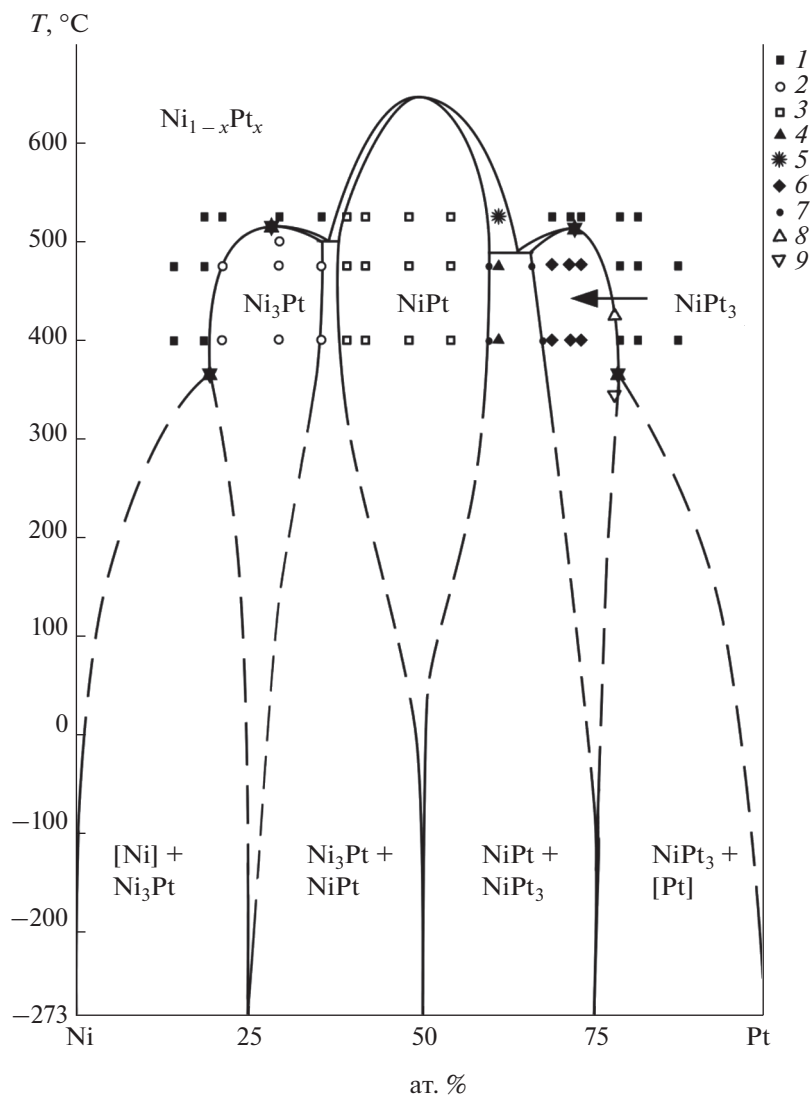


Рис. 2. Низкотемпературная часть фазовой диаграммы системы никель–платина в предположении упорядочения интерметаллидов Ni_3Pt и NiPt_3 по механизму фазовых переходов второго рода. Обозначения см. на рис. 1. Звездочками обозначены трикритические точки.

фундаментальных научных исследований (проект № 121031700315-2).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kurnakow N.S., Nemilov W.A. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1933. V. 210. P. 1.
2. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1962. 608 с.
3. Kusmann A., Nitka H. // *Phys. Z.* 1938. V. 39. P. 373.
4. Kusmann A., Steinwehr H.E. // *Z. Met.* 1949. V. 40. P. 263.
5. Esch U., Schneider A. // *Z. Electrochem.* 1944. V. 50. P. 268.
6. Oriani R.S., Jones T.S. // *Acta Metall.* 1953. V. 1. P. 243.
7. Woolley G.C., Bates B. // *J. Less-Common Metals.* 1960. V. 2. P. 11.
8. Greenholz M., Kidron A., Shimony U. // *J. Mater. Sci.* 1972. V. 7. P. 1285.
9. Miedema A.R. // *J. Less-Common Metals.* 1976. V. 46. P. 67.
10. Stevens G.T., Hatherly M., Bowles J.S. // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. P. 499.
11. Dahmani C.E., Cadeville M.C., Sanchez J.M., Moran-Lopez J.L. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. V. 55. P. 1208.
12. Cadeville M.C., Dahmani C.E., Kern F. // *J. Magn. Mater.* 1986. V. 54–57. P. 1055.

13. *Nash P., Singleton M.F.* // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1989. V.10. P. 258.
14. *Lu X.-G., Sundman B., Agren J.* // Calphad. 2009. V. 33. P. 450.
15. *Schonfeld B., Engelke M., Sologubenko A.S.* // Philos. Mag. 2015. V. 95. № 10. P. 1080.
16. *Popov A.A., Varygin A.D., Plyushin P.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2021. V. 891. P. 161974. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161974>
17. *Понов А.А.* Пористые наносплавы Co–Pt, Cu–Pd, Ni–Pt: синтез, исследование структурно-фазовых превращений, каталитические испытания. Дис. канд. хим. наук. Новосибирск, 2021. 150 с.
18. *Tran Q.C., An H., Ha H. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. P. 8259.
19. *Ali S., Khan I., Khan S.A. et al.* // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 795. P. 17.
20. *Razee S.S.A., Staunton J.B., Pinski F.J. et al.* // J. Appl. Phys. 1998. V. 83. № 11. P. 7097.
21. *Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф., Заседателев М.М.* // Журн. Русского физ.-хим. общества. 1915. Т. 47. С. 871. [*Kurnakov N.S., Zetczuzny S.F., Zasedatelev M.* // J. Inst. Met. London 1916. V. 15. P. 305].
22. *Федоров П.П., Волков С.Н.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 6. С. 809. [*Fedorov P.P., Volkov S.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 6. P. 772. <https://doi.org/10.1134/S0036023616060061>]
23. *Смирнов А.А.* Молекулярно-кинетическая теория металлов. М.: Наука, 1966. 488 с.
24. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 8. С. 1891. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1992. V. 37. № 8. P. 973.]
25. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 11. С. 1825. [*Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 11. P. 1722. <http://doi.org/10.1134/S0036023610110100>]
26. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 6. P. 2836. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
27. *Nernst W.* The new heat theorem. London: Methuen and Co., 1917. 313 p.
28. *Abriata J.P., Laughlin D.E.* // Prog. Mat. Sci. 2004. V. 49. P. 367.
29. *Laughlin D.E., Soffa W.A.* // Acta Mater. 2018. V. 145. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037>
30. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М.: Мир, 1969. 655 с.
31. *Федоров П.П., Шубин Ю.В., Чернова Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 794. [*Fedorov P.P., Shubin Yu.V., Chernova E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2021.V. 66. № 5. P.891. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050053>]
32. *Irani R.S.* // Contemporary Physics. 1972. V. 13. № 6. P. 559. <https://doi.org/10.1080/00107517208228017>
33. *Aharony A.* // Critical Phenomena / Ed. Hahne F.J.W. Lecture Notes in Physics. Berlin: Springer, 1983. V. 186. P. 209. https://doi.org/10.1007/3-540-12675-9_13
34. *Pfeuty P., Toulouse G.* Introduction to the Renormalization Group and to Critical Phenomns. London: John Wiley and Sons, 1977. 190 p. ISBN 0 471 99440 5.
35. *Anisimov M.A., Gorodetskii E.E., Zaprudskii V.M.* // Sov. Phys. Usp. 1981. V. 24. P. 57. <https://doi.org/10.1070/PU1981v024n01ABEH004612>
36. *Phillips N.E.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1968. V. 19. P. 559.
37. *Есельсон Б.Н., Григорьев В.И., Иванцов В.Г. и др.* Растворы квантовых жидкостей He³–He⁴. М.: Наука, 1973. 424 с.
38. *Goldsmith J.R., Heard H.C.* // J. Geol. 1961. V. 69. P. 45.
39. *Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V.* // J. Chem. Therm. 2020. V. 149. P. 106178. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106178>
40. *Fedorov P.P., Proydakova V.Yu., Kuznetsov S.V. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2020. V. 103. № 5. P. 3390. <https://doi.org/10.1111/jace.16996>
41. *Kattner U.R., Burton B.P.* Phase Diagrams of Binary Iron Alloys. ASM International, Materials Park, OH, 1992. 12 p.
42. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
43. *Гусев А.И.* Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 689 с.