

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
МЕТАЛЛОВ – СПУТНИКОВ ПЛАТИНЫ (Ir, Ru, Rh) С Ga ДЛЯ ПЕРЕВОДА Ir, Ru, Rh
В РАСТВОРИМЫЕ ФОРМЫ**

**Григорьева Т.Ф.¹, Ляхов Н.З.¹, Витязь П.А.², Павлов Е.А.³, Удалова Т.А.¹,
Восмериков С.В.¹, Девяткина Е.Т.¹**

¹*Институт химии твердого тела и механохимии СОРАН, Новосибирск, Россия
grig@solid.nsc.ru*

²*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

³*ОАО Красноярский завод цветных металлов имени В.Н. Гулидова, Красноярск,
Россия*

Металлы – спутники платины (Ir, Ru, Rh), благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, чрезвычайно востребованы практически во всех отраслях промышленности. Высокая термостойкость делает их незаменимыми при изготовлении термодвигателей, эксплуатируемых при температурах выше 2300 К, топливных элементов космических аппаратов, жаропрочных лопастей турбинных двигателей, жаростойких тиглей для агрессивных сред и мундштуков для выдувания стекла, фильер для производства стекловолокна и пр. Небольшие добавки металлов – спутников платины (МСП) увеличивают твердость, механическую прочность и износостойкость металлов и сплавов, эксплуатирующихся при больших нагрузках в авиации, космосе, в океанских глубинах, а также в микроэлектронике, радио- и электротехнике. Инертность к химическому воздействию позволяет использовать МСП и их сплавы в антикоррозионных покрытиях, работающих в агрессивных средах при повышенных температурах.

При получении ультрадисперсных высокочистых МСП самой длительной и трудоемкой является стадия перевода их в растворимую форму. Иридий, рутений и родий обладают высоким значением потенциала ионизации, при обычной температуре характеризуются высокой устойчивостью по отношению к химическому воздействию кислот и щелочей, но в определенных условиях взаимодействуют с кислородом, хлором, смесями кислот [1].

Интерметаллические соединения (ИМС) растворяются быстрее, чем входящие в их состав инертные металлы, особенно при наличии большой межфазной или межзеренной поверхности [2]. Переход инертного металла в растворимую форму становится возможным в случае, когда один из компонентов ИМС хорошо растворяется.

Во взаимодействующих системах твердый – жидкий металлы проявляются адсорбционно–активные свойства жидкого металла по отношению к твердому. Проникновение жидкого металла по границам зерен поликристаллов резко снижает прочностные характеристики последних [3, 4]. Работа разрушения поликристаллического металла, находящегося в контакте с расплавом, снижается в сотни раз [5]. Можно ожидать, что инертные металлы будут химически взаимодействовать с активным жидким галлием. Поскольку Ga хорошо растворим в кислых растворах [6], то существует возможность удалить его из интерметаллических соединений Ga_xMe_y ($Me = Ir, Ru, Rh$), полученных механохимическим методом, увеличивая, таким образом, способность МСП к растворению в кислотах.

Целью работы было изучение возможности механохимического синтеза интерметаллических соединений Ga_xMe_y ($Me = Ir, Ru, Rh$) в системах Ga–Ir, Ga–Ru, Ga–Rh, а также кислотного отделения галлия из синтезированных ИМС для перевода Ir, Ru и Rh в растворимые формы.

В работе использовали металлы: галлий (марка ГЛ-0), порошки иридия (марка Brand ИА-1) с размерами частиц ~1.5 мкм, рутения (марка Brand РуА-0) с размерами частиц ~2.35 мкм, родия (марка Brand РдА-0) с размерами частиц ~2.45 мкм.

Механическую активацию смесей галлия с МСП проводили в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице с водяным охлаждением, в атмосфере Ar. Скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин. Массовое отношение шаров и навески обрабатываемого материала – 20:1.

Для определения степени растворения МСП исходные металлы и продукты механической активации систем Ga – Ir (Ru, Rh) обрабатывали смесью концентрированных кислот («царской водкой») в течение 3 часов, при температуре 348 К.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили на дифрактометре XPERT-PRO с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$).

Морфологические характеристики и элементный состав как исходных порошков МСП, так и механохимически синтезированных продуктов в системах Ga – Ir (Ru, Rh) до и после кислотного отделения галлия изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL 6601 LV с энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором (ЭДРМ).

Изучение растворения исходных Ga, Ir, Ru, Rh в «царской водке», при температуре 348 К, показало, что при данных условиях Ga растворяется почти полностью в течение 40 мин, Ir в течение 180 мин практически не растворяется, и лишь 7.3 % Ru и 11.2 % Rh переходят в раствор в течение 180 мин.

Электронно-микроскопическое исследование порошков металлов до и после кислотной обработки показало, что морфология и размеры частиц практически не изменяются.

По данным рентгенографического исследования, в результате механической активации в смесях порошков иридия (рутения, родия) с галлием уже на начальных стадиях формируются интерметаллические соединения: GaIr при 2 мин активации, Ga_2Ru и GaRh при 14 мин активации, в соответствующих смесях (Рис. 1, а-в). С увеличением времени активации в смесях Ir и Ru с Ga содержание интерметаллидов растет, причем в смеси с Ru появляется соединение GaRu, в формировании которого участвует, кроме Ga и Ru, ранее образующееся соединение Ga_2Ru . Во всех исследованных системах взаимодействие протекает не полностью, о чем свидетельствует присутствие рефлексов исходных металлов на дифрактограммах.

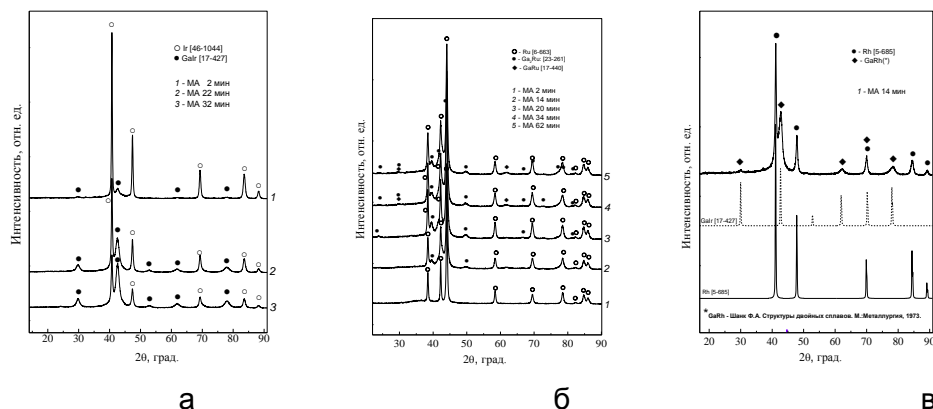


Рисунок 1 - Дифрактограммы продуктов механической активации смесей Ga + Ir (а), Ga + Ru (б) и Ga + Rh (в)

В результате обработки активированных смесей Ga + Ir, Ga + Ru и Ga + Rh «царской водкой» происходит частичное растворение сформировавшихся интерметаллидов. Степень перехода МСП из интерметаллидов в раствор растет с увеличением времени механической активации, достигая ~40 % для иридия (время активации 32 мин), ~37 % для рутения (34 мин) и ~35 % для родия (14 мин). Размеры частиц нерастворимых осадков меньше в 3-10 раз по сравнению с размерами частиц исходных металлов. В качестве примера на рис. 2 представлены растровые электронные микрофотографии (РЭМ) для системы Ga – Ir.

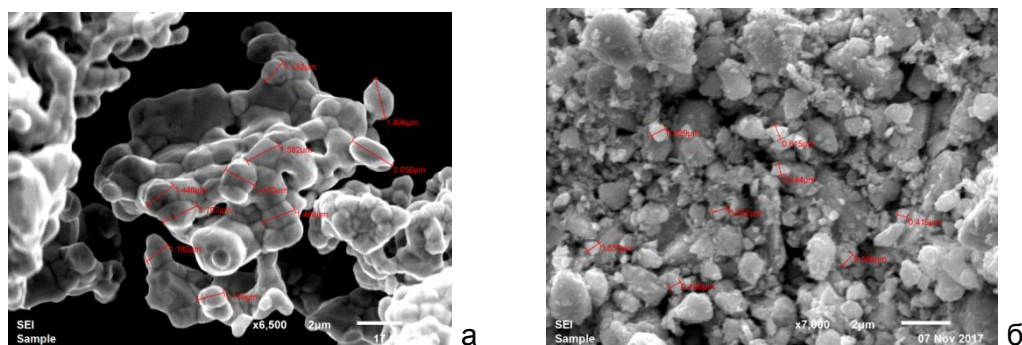


Рисунок 2 - РЭМ изображения частиц исходного иридия (а) и активированной смеси Ga + Ir (б) после кислотной обработки

Исследования показали, что задача перевода химически инертных металлов-спутников платины в растворимую форму может быть решена за счет механохимического синтеза ИМС GaIr, Ga₂Ru, GaRu и GaRh.

Галлий переходит из интерметаллидов в раствор при обработке смесью концентрированных кислот, при этом реакционная способность МСП возрастает, и более 35-40 % МСП переходят в растворимые формы в виде комплексов типа H_xMCl_y (H₂M⁴⁺Cl₆) (M = Ir, Ru, Rh). Размеры частиц ультрадисперсных осадков чистых металлов Ir, Ru, Rh после растворения ИМС и высушивания меньше размеров частиц исходных Ir, Ru, Rh в 3-10 раз.

Возвращение ультрадисперсных осадков чистых металлов Ir, Ru, Rh на стадию механохимического синтеза ИМС позволяет достичь практически полного перевода Ir, Ru, Rh в растворимые формы. Растворенный Ga может быть восстановлен и также возвращен на стадию механохимического синтеза ИМС.

Использование механохимически синтезированных интерметаллических соединений иридия, рутения и родия с галлием позволяет сократить длительность процесса перевода Ir, Ru, Rh в растворимые формы приблизительно в 10 раз.

Список литературы

1. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов / Под ред. акад. Алимарина И.П. М.: Наука, 1972. - 616 с.
2. Каковский И.К., Поташников Ю.М. Кинетика процессов растворения. М.: Metallurgy, 1975. - С. 126-138.
3. Hugo R.C., Hoagland R. In situ TEM observation of aluminum embrittlement by liquid gallium // Scripta Mater. - 1998. - V. 38, No. 3. - P. 523-529.
4. Hugo R.C., Hoagland R. Penetration of aluminum: in situ TEM observation at the penetration front // Scripta Mater. - 1999. - V. 41, No. 12. - P. 1341-1346.
5. Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ляхов Н.З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. - 311 с.
6. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. М.: Metallurgy, 1973. - 392 с.