

Les systèmes binaires Pd–Sb et Pt–Sb

Ph. Durussel et P. Feschotte

Institut de Chimie Minérale et Analytique, Université de Lausanne, 3 Place du Château, CH-1005 Lausanne (Switzerland)

(Reçu le 3 mai 1991)

Résumé

Les deux systèmes binaires Pd–Sb et Pt–Sb, mal connus jusqu'à présent dans les zones riches en Pd et Pt, ont été complètement revus par l'analyse thermique différentielle, diffraction des rayons X et microsonde électronique, sur des intervalles serrés de composition, avec une centaine d'alliages longuement recuits aux températures nécessaires pour assurer un bon équilibre des phases.

Le système binaire Pd–Sb présente quatre phases structurellement voisines au voisinage de Pd₃Sb, toutes formées à haute température (entre 1206 et 948 °C), deux phases non stoechiométriques Pd₂Sb et PdSb, enfin une phase étroite PdSb₂; en gros ces phases fondent d'autant plus bas qu'elles sont plus riches en antimoine.

Par contre, dans le système binaire Pt–Sb, le composé PtSb₂ étroit se maintient jusqu'à 1225 °C, PtSb jusqu'à 1046 °C, alors que les quatre autres phases riches en Pt sont au contraire détruites à basse température: Pt₇Sb à 625 °C, Pt₅Sb à 748 °C, Pt₃Sb à 675 °C et Pt₃Sb₂ à 739 °C, toutes par décomposition péritectique. Les phases Pt₇Sb et Pt₅Sb sont des structures ordonnées cubiques c.f.c. nouvelles.

D'une manière générale, les phases riches en Pd ou Pt ne se correspondent pas du tout, ni thermodynamiquement, ni structurellement: seules PdSb et PtSb ont des structures identiques (B8, type NiAs), ainsi que PdSb₂ et PtSb₂ (type C18, pyrite). En gros, le platine dissout moins (maximum 10 at.% Sb) l'antimoine que le palladium (jusqu'à 16 at.% Sb) selon la température.

Abstract

The systems Pd–Sb and Pt–Sb, which have not been accurately determined in the palladium-rich and platinum-rich regions, were completely reviewed over narrow intervals of composition (0.2 at.%) using more than a hundred carefully annealed alloys.

The binary system Pd–Sb has four very narrow and structurally similar phases around Pd₃Sb which are all formed at very high temperatures (between 1206 and 948 °C); there are two non-stoichiometric phases Pd₂Sb and PdSb. Only PdSb₂ was found to be strictly stoichiometric. The thermal stability of all these compounds decreases with increasing antimony content.

Quite the reverse was found for the Pt–Sb binary system. The highest melting phase is PtSb₂ (1225 °C), then PtSb (1046 °C), whereas the four phases poorest in antimony are unstable and show peritectic decomposition at 739 °C (Pt₃Sb₂), 675 °C (Pt₃Sb), 748 °C (Pt₅Sb) and (625 °C) Pt₇Sb. Only Pt₅Sb shows a noticeable range of existence (15.5–18.9 at.% Sb). Both Pt₅Sb and Pt₇Sb are new cubic f.c.c. superlattices.

The intermediate phases formed by palladium or platinum with antimony have different thermal stabilities, ranges of existence and structures in the parts of the diagrams richest in transition metal. Platinum dissolves antimony (maximum 10 at.% Sb) less than palladium does (approximately 16 at.% Sb), in contradiction to the more favourable geometrical factor for platinum.

1. Introduction et travaux antérieurs

Dans le cadre d'une étude comparative systématique de l'action sur l'antimoine des métaux Ni, Pd, Pt, nous avons entrepris l'exploration détaillée des diagrammes de phase Pd-Sb et Pt-Sb quelque peu délaissée depuis les premières publications datant du début de notre siècle [1]. Une précédente étude sur le binaire Ni-Sb [2] a montré en effet l'existence de certaines phases analogues: NiSb, PdSb, PtSb (type NiAs) ou encore NiSb₂, PdSb₂ et PtSb₂ étroits (type FeS₂). On est par contre frappé par la diversité des phases trouvées ou mal établies du côté riche en élément de transition, surtout étudiées par diffraction X [3-5]. Les Figs. 1 et 2 résument l'état des connaissances au début de notre étude (1989).

2. Méthode de travail

Les alliages (1,0-4,0 g) sont préparés par fusion au four HF dans des tubes de silice, sous protection d'argon. Après fragmentation en plaquettes,

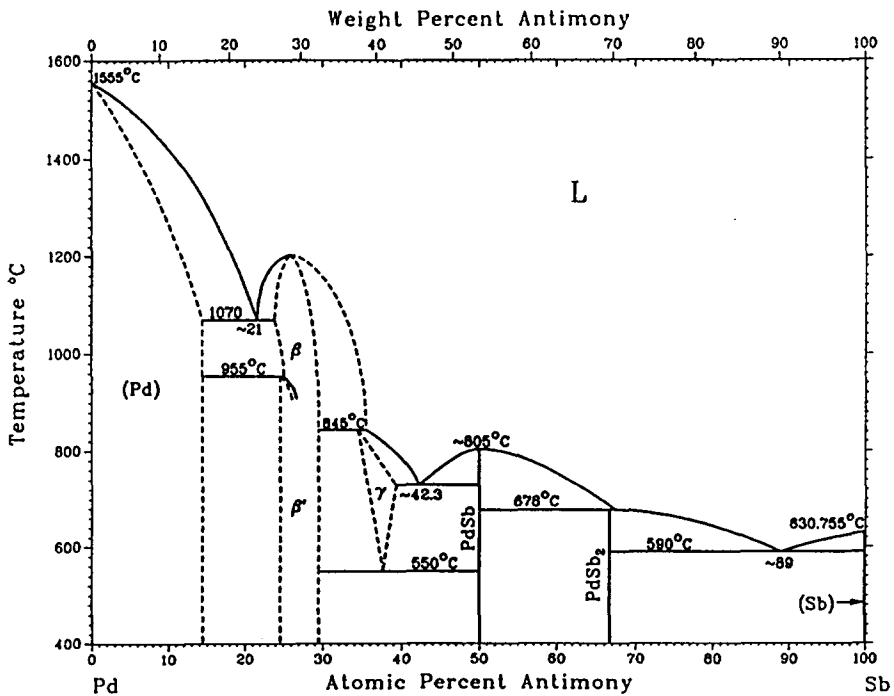


Fig. 1. Diagramme Pd-Sb selon études et compilations antérieures.

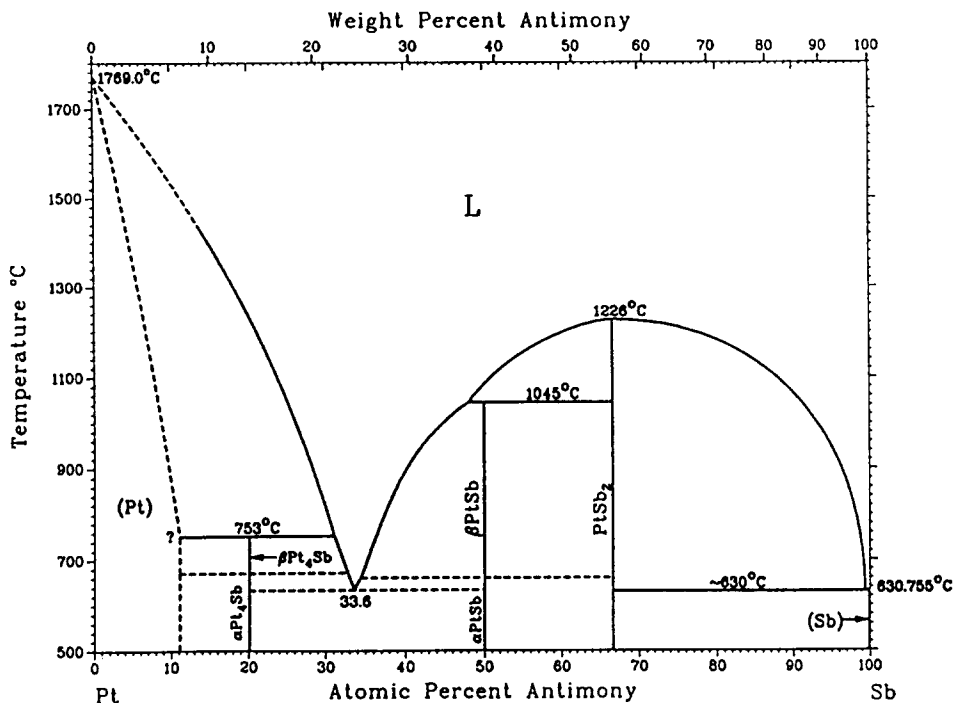


Fig. 2. Diagramme Pt-Sb selon études et compilations antérieures.

en petits morceaux ou en poudre fine, ils sont soumis à des recuits prolongés en ampoules de silice scellées, sous pression d'une atmosphère d'argon, pour mise en équilibre: 300 °C, 17 mois; 500 °C, 3,5 mois; 700 °C, 3 mois; 800 °C, 2,5 mois; 900 °C, 1,4 mois; 1000 °C, 0,5 mois.

L'analyse thermique différentielle (ATD) s'effectue toujours, pour le premier chauffage, sur de tels alliages préalablement équilibrés; les effets thermiques sont décelés au cours de la montée linéaire en température, à raison de 5 °C min⁻¹ (Adamel ATD 67, type 2) sur 0,3–0,5 g de matière, en rapportant les pics thermiques à une référence constante pour leur comparaison (méthode de Tammann).

L'utilisation systématique de cette méthode a été d'un grand secours, notamment pour la zone riche en platine du binaire Pt-Sb: les paliers de Tammann sont reportés sur la Fig. 4 en traits discontinus, car ils ont permis de préciser les limites des transformations et par leur maximum net, de localiser les phases intermédiaires mal connues ou carrément nouvelles (Pt, Sb, Pt₅Sb, Pt₃Sb₂), avant leur étude par diffraction X et microanalyses à sonde électronique.

Ce dernier instrument (ARL-SEM-Q) donne d'excellents résultats, grâce au programme de corrections MAGIC IV, et à l'utilisation d'étalons internes bien définis:

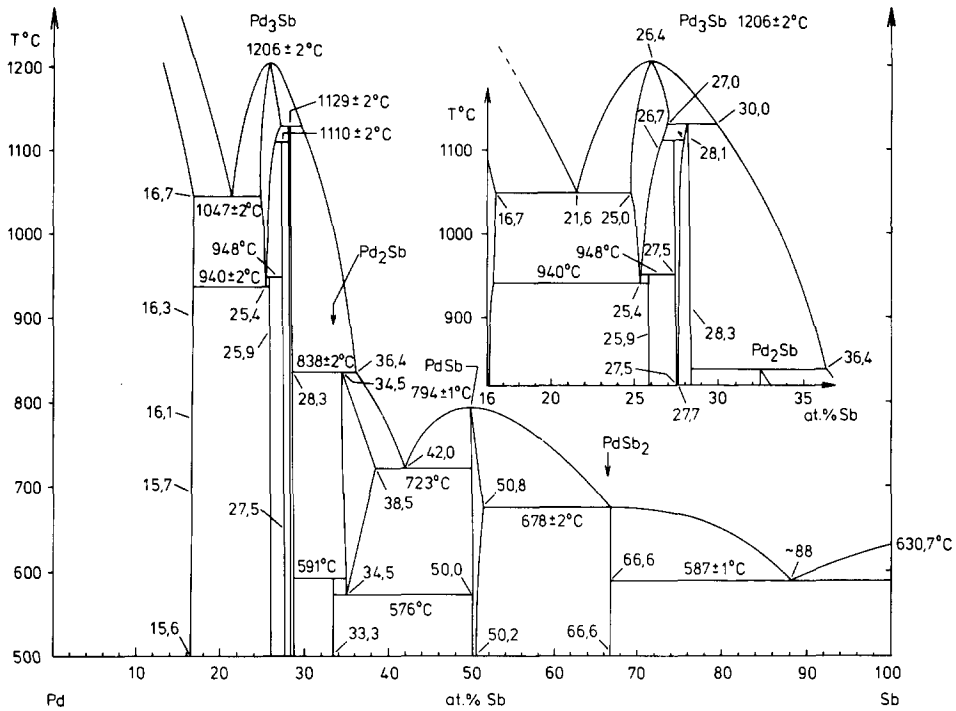


Fig. 3. Diagramme Pd-Sb selon le présent travail.

PdSb, côté diphasé avec alliages à 45 at.% Sb, composition rigoureusement à 50 at.% Sb, établie par approximations successives et vérifiée par l'étude paramétrique aux rayons X;

PtSb, phase stoechiométrique très étroite, en tout cas jusqu'à 800 °C (Fig. 4).

Enfin l'étude détaillée des phases intermédiaires par la mesure et la comparaison de leurs paramètres cristallins (alliages à diverses températures de recuits prolongés, puis trempés à l'eau) a rendu les meilleurs services, notamment dans le domaine très difficile compris entre 25 et 40 at.% Sb du binaire Pd-Sb (diffractomètre automatique Philips avec programme PC-APD, version 2,0).

3. Résultats

L'ensemble des résultats obtenus par l'établissement détaillé des systèmes binaires Pd-Sb et Pt-Sb est reporté de deux façons complémentaires sur les Figs. 3 et 4.

Diagramme Pd-Sb

Il est trop compliqué pour qu'on puisse y faire figurer tous les points expérimentaux: par contre, la notation des points importants (paliers ther-

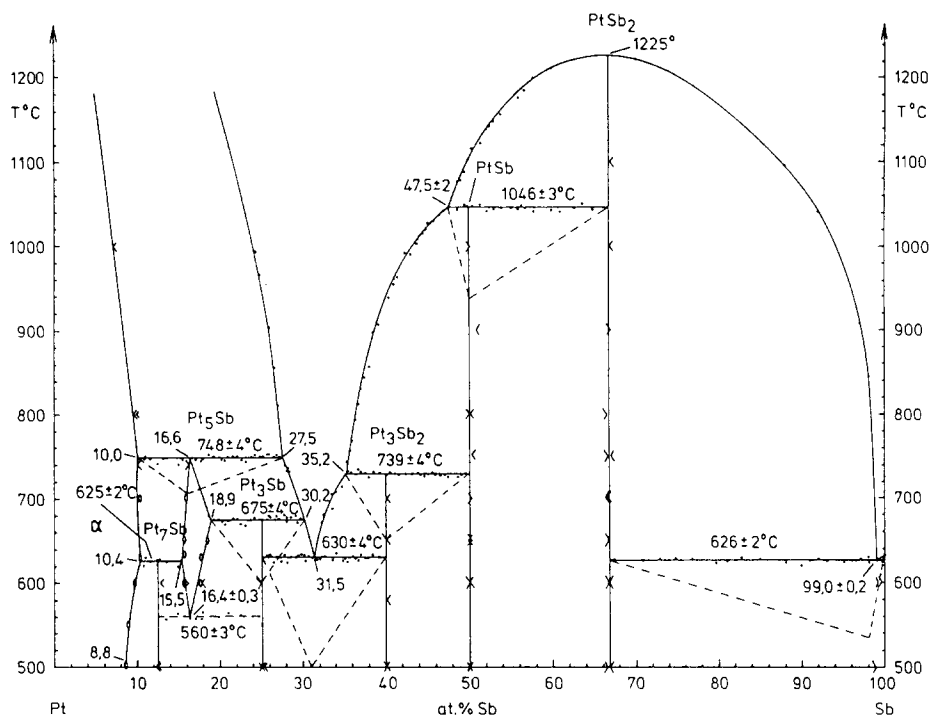


Fig. 4. Diagramme Pt-Sb selon le présent travail.

miques avec indication de la marge de dispersion des températures, composition en at.% Sb des points significatifs) doit en permettre une lecture complète.

Diagramme Pt-Sb

Nous avons conservé les points donnés par l'ATD, y compris l'indication fournie par les paliers de Tammann.

On peut ainsi relever que certaines régions du diagramme (entre 10 et 50 at.% Sb) ont été explorées à mieux que 0.2 at.% près.

Les flèches latérales indiquent les données de la microsonde sur des alliages recuits, puis trempés aux températures correspondantes. Enfin les discontinuités de paramètres ont permis de situer dans le détail, le domaine compliqué d'existence de Pt_5Sb , comme d'ailleurs celui de Pd_2Sb (forme de haute température, entre 576 et 838 °C).

4. Discussion

La comparaison des diagrammes établis grâce à l'étude critique de Hansen (Figs. 1 et 2) et des données expérimentales de cette étude (Figs. 3 et 4) démontre, si besoin était, la nécessité de mesures serrées en composition, l'utilité de temps prolongés de recuit et surtout, pour Pd_2Sb notamment, la comparaison minutieuse des spectres de diffraction. Enfin, les meilleurs

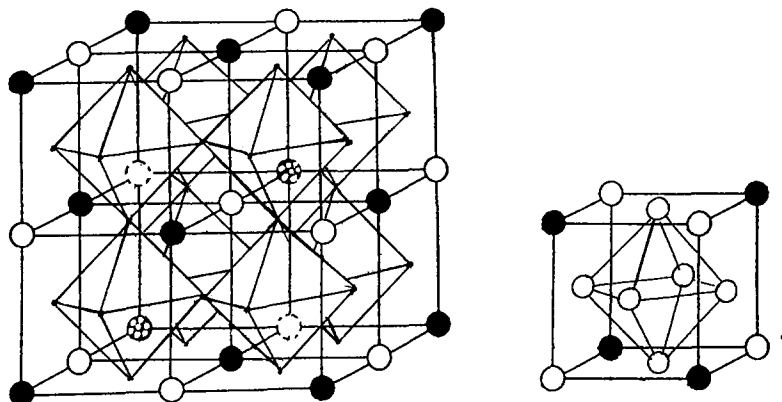


Fig. 5. Structure cristalline de la phase Pt₇Sb (surstructure).

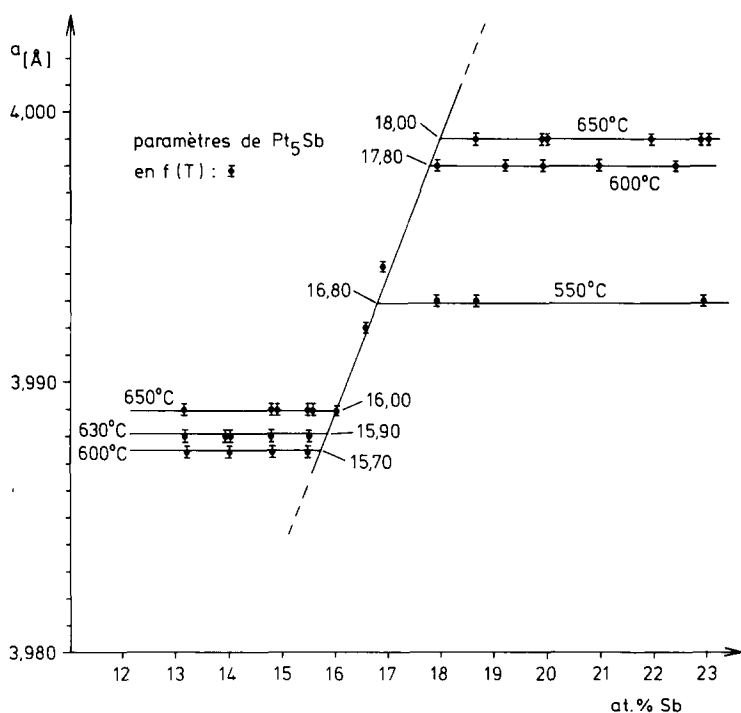
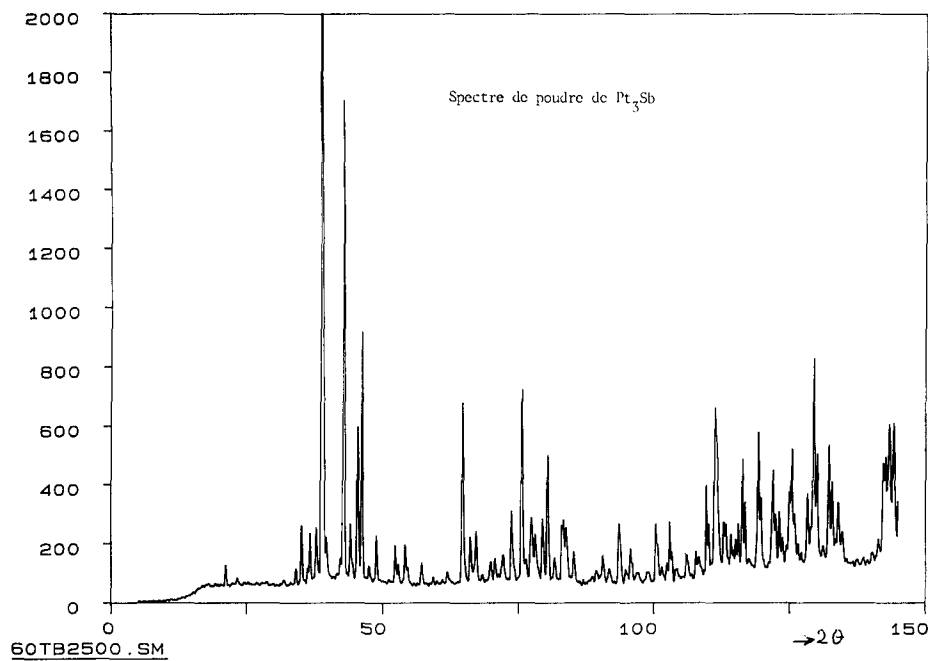
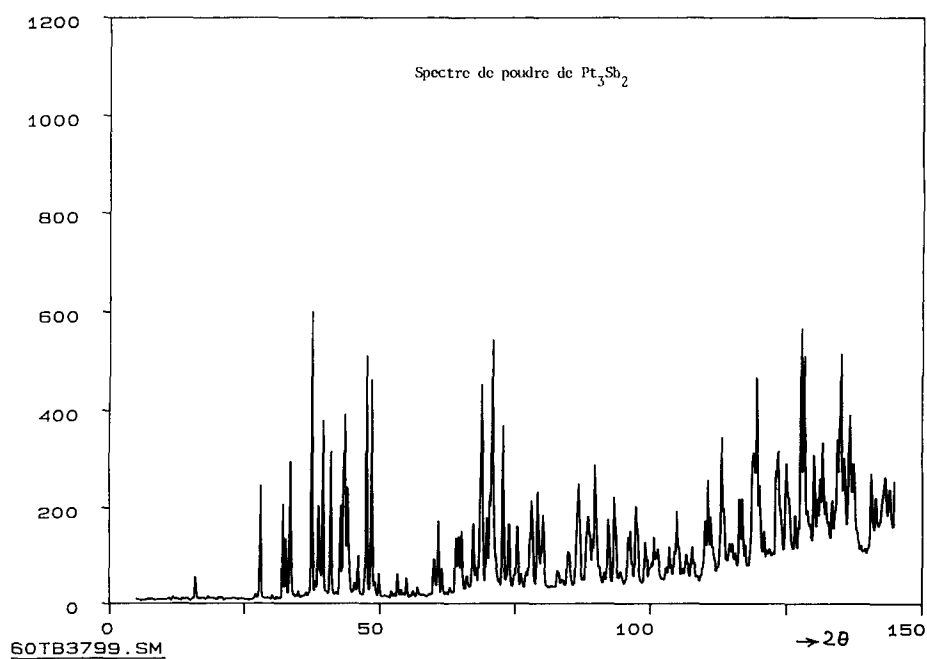


Fig. 6. Paramètres a de la phase non stoechiométrique Pt₅Sb rapportés à Pt.

programmes de corrections à la microsonde ne dispensent jamais de l'usage d'étalons bien définis, aussi proches que possible des compositions à étudier: dans ce cas, la reproductibilité des mesures peut atteindre $\pm 0,1$ at.%. Relevons à ce propos qu'un léger écart à la stoechiométrie de PtSb (51 at.% Sb) à 900 °C avait déjà été détecté aux rayons X par Kjekshus et Walseth [3].

Toutes les mesures par ATD ont été étroitement contrôlées par l'usage systématique d'étalons bien définis purs placés comme référence interne

Fig. 7. Diagramme de poudre de Pt_3Sb .Fig. 8. Diagramme de poudre de Pt_3Sb_2 .

dans le creuset témoin (Al_2O_3). Les métaux utilisés à cette fin ont été fréquemment renouvelés pour éviter tout risque de contamination par la vapeur de Sb, assez agressive vis-à-vis du thermocouple Pt-Rh10% aux températures supérieures à 1000 °C. Les métaux utilisés comme étalon thermique étaient Al et Au. La seule zone peu étudiée de ce point de vue est, pour le système Pt-Sb, située au-delà de la phase PtSb_2 , plus accessible par microsonde. Aucune solubilité du platine ou du palladium dans l'antimoine solide n'a pu être décelée, ni par microsonde, ni par diffraction des rayons X.

Les phases intermédiaires Pt_7Sb , Pt_5Sb , Pt_3Sb et Pt_3Sb_2 sont nouvelles. Leur étude cristallographique détaillée est en cours.

Pt_7Sb est un exemple de surstructure du platine très bien ordonnée (Fig. 5); son groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ est du type Ca_7Ge [6]. On ne connaissait jusqu'à présent que deux composés de ce type: Ca_7Ge et Mg_7Pt [7]. Le super-réseau cubique à faces centrées en antimoine se manifeste par des raies de structure peu intenses, mais caractéristiques. Il semblerait que la phase Pt_5Sb , bien distincte de Pt_7Sb sur le diagramme de phase, possède la même structure, mais certains atomes de platine y sont remplacés par l'antimoine:

$$\text{Pt}_7\text{Sb}, a = 7,948 \text{ \AA}$$

$$\text{Pt}_5\text{Sb}, a = 7,984 \text{ \AA}$$

où a représente la maille de surstructure.

La Fig. 6 montre l'évolution du paramètre a surstructure rapporté à la maille du platine (étalon).

Enfin, les Figs. 7 et 8 donnent une idée de la complexité structurale des phases Pt_3Sb et Pt_3Sb_2 à l'étude.

5. Conclusion

L'affinité Sb pour les métaux Pd et Pt donne naissance, en gros, aux mêmes types de composés intermédiaires; dominés par certaines phases comparables.

Pd		Pd_3Sb	PdSb	PdSb_2
		et variantes		
Pt	{	Pt_7Sb	PtSb	PtSb_2
		Pt_5Sb		

On notera cependant que PdSb_2 est beaucoup moins stable thermiquement que son homologue PtSb_2 , qui domine nettement le diagramme correspondant.

Remerciements

La reconnaissance profonde des auteurs s'adresse à MM. G. Burri et G. Troillet de l'Institut de Physique expérimentale de l'Université de Lausanne,

pour leurs mesures à l'aide de la microsonde. D'autre part, le calcul du spectre théorique de diffraction X de la phase nouvelle Pt₇Sb a été fait par M. Yoshida et K. Yvon du Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X de l'Université de Genève, à qui nous sommes redevable du contrôle de la structure proposée.

Références

- 1 Th. Massalski (ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Metal Park, OH, 1986.
- 2 P. Feschotte et D. Lorin, *J. Less-Common Met.*, 155 (1989) 255.
- 3 A. Kjekshus et K. P. Walseth, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 2621.
- 4 M. El-Boragy, S. Bhan et K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, 22 (1970) 445.
- 5 U. Bälz et K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, 19 (1969) 300.
- 6 O. Helleis, H. Kandler, E. Leicht, W. Quiring and E. Woelfel, *Z. Anorg. Chem.*, 320 (1963) 86–100.
- 7 W. B. Pearson, *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*, Wiley, New York, 1972.