

В. А. НЕМИЛОВ

СПЛАВЫ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Сплавы платины и палладия с другими металлами в настоящее время изучены еще далеко не полно. В то время как для сплавов других металлов, более распространенных в природе, главным образом производится лишь уточнение отдельных вопросов,— для палладия и платины можно указать целый ряд примеров двойных сплавов, совершенно не исследованных. К изучению тройных сплавов, образованных платиной и палладием, почти не приступлено, между тем, эти сплавы представляют наибольший интерес для практического применения.

В настоящем обзоре будут рассмотрены лишь те из изученных бинарных систем, которые представляют наибольший практический интерес. Это преимущественно системы, образующие полностью или хотя бы частично твердые растворы, которые обычно сравнительно легко поддаются механической обработке и обладают значительно большей твердостью и сопротивлением разрыву по сравнению с чистыми металлами.

БИНАРНЫЕ СПЛАВЫ ПЛАТИНЫ

Система платина — родий

На рис. 1 представлена кривая плавкости, полученная Л. Мюллером [1] при помощи фотоэлектрического пирометра. Температура начала затвердевания сплавов, резко возрастающая при прибавлении родия к платине,

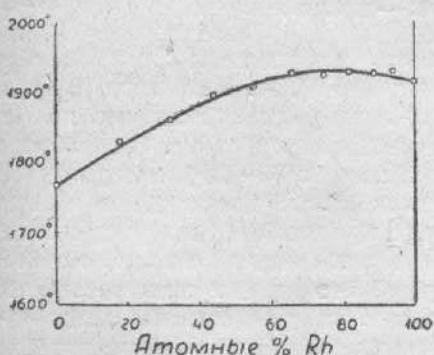


Рис. 1. Кривая плавкости системы платина — родий — по Л. Мюллеру

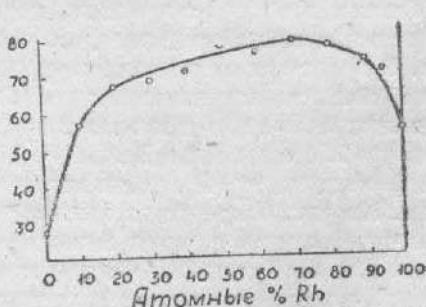


Рис. 2. Твердость по Бринелю системы платина — родий — по В. А. Немилову и Н. М. Воронову

уже при 60 ат. % (44 вес. %) достигает почти температуры плавления родия. На рис. 2 представлена кривая твердости платино-родиевых сплавов по Бринелю, по данным В. А. Немилова и Н. М. Воронова [2]. Дугообразная форма кривой твердости с пологим максимумом с несомненностью указывает на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. При прибавлении уже небольших количеств родия к платине, твердость быстро возрастает, достигая максимума в 78 кг на 1 мм² при 70 ат. (55 вес.) % родия. Электросопротивление, электропроводность и температурный коэффициент электросопротивления приведены на рис. 3; на рис. 4 представлены

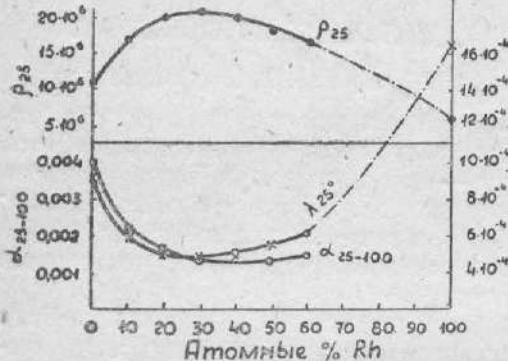


Рис. 3. Электросопротивление (ρ), электропроводность (λ) и температурный коэффициент электросопротивления (α) системы платина — родий — по В. А. Немилову и Н. М. Воронову

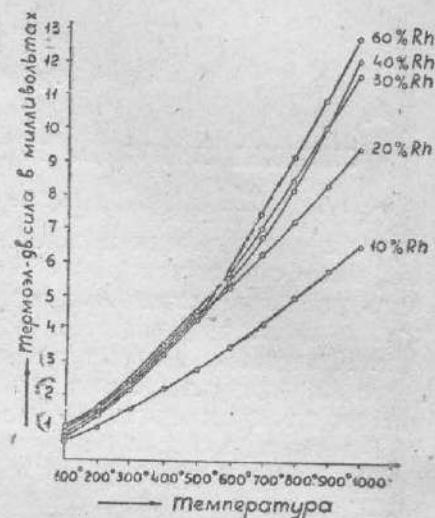


Рис. 4. Термоэлектродвижущая сила сплавов платина — родий в зависимости от температуры горячего спая — по В. А. Немилову и Н. М. Воронову

термоэлектродвижущие силы сплавов в паре с платиной в функции температуры (по В. А. Немилову и Н. М. Воронову). Термоэлектродвижущая сила платино-родиевых сплавов представляет особый интерес вследствие широкого распространения термопары Ле-Шателье (платина — сплав платины с 10% родия).

Система платина — иридий

Сплавы платины с иридием, подобно сплавам платины с родием, образуют непрерывный ряд твердых растворов (по В. А. Немилову [3]). На рис. 5 представлена кривая твердости платино-родиевых сплавов по Бринелю, являющаяся плавной кривой с пологим максимумом. Следует отметить исключительно высокую твердость сплавов с 30—50% иридия, достигающую 250 единиц по Бринелю. На том же рис. 5 представлено и сопротивление разрыву (R), резко возрастающее при прибавлении иридия к платине. На рис. 6 представлены электросопротивление для сплавов с небольшим содержанием иридия и температурный коэффициент электросопротивления для всей системы. Формы кривых свойств для системы платина — иридий, а также изучение микроструктуры указывают на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Значительная твердость платино-иридевых сплавов вызывает их широкое применение в технике, в особенностях в тех случаях, когда необходимо иметь некорродирующие сплавы.

значительной твердости, которые в условиях работы не подвергаются очень сильному нагреванию. При очень высоких температурах начинается испарение ирида.

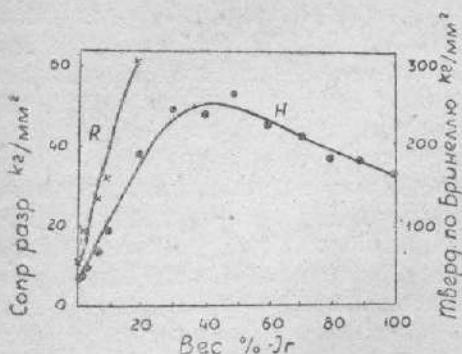


Рис. 5. Твердость по Бринелю (H) и сопротивление разрыву (R) системы платина — иридий — по В. А. Немилову

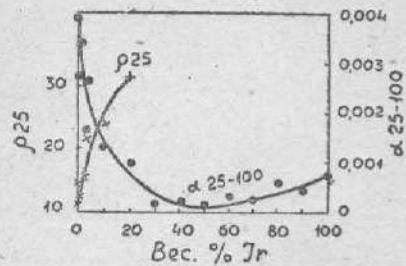


Рис. 6. Электросопротивление (ρ) и его температурный коэффициент (α) системы платина — иридий — по В. А. Немилову

Система платина — медь

Весьма тщательно различными авторами исследованная система платина — медь при высоких температурах представляет собою непрерывный ряд твердых растворов. Диаграмма плавкости, исследованная Деринкелем [4] и дополненная Н. С. Куриаковым и В. А. Немиловым [5], представлена на рис. 7. При понижении температуры, из твердого раствора образуются химические соединения PtCu и PtCu_3 . Образованию соеди-

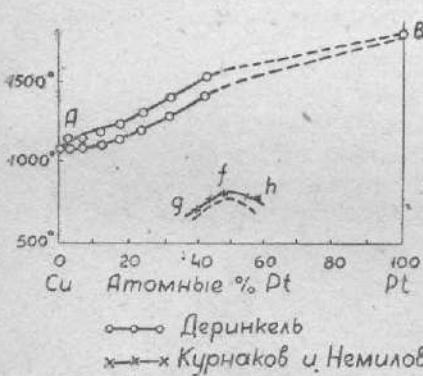


Рис. 7. Диаграмма состояний системы платина — медь — по Ф. Деринкелю, Н. С. Куриакову и В. А. Немилову



Рис. 8. Твердость по Бринелю отожженных и закаленных сплавов системы платина — медь — по Н. С. Куриакову и В. А. Немилову

нения PtCu соответствует на термической диаграмме линия g/h , образование же соединения PtCu_3 сопровождается столь малым термическим эффектом, что его не удается обнаружить методом записи кривых охлаждения. Зато кривые твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента (рис. 8 и 9), приводимые по данным Н. С. Куриакова и В. А. Немилова, наличием сингулярных точек на кривых отожженных сплавов резко отмечают существование обоих химических соединений. Кри-

вые свойства сплавов, закаленных выше температур образования химических соединений, указывают на существование при высоких температурах непрерывного ряда твердых растворов. Существование определенных химических соединений в системе платина —

медь подтверждено также методом рентгеновского анализа К. Иогансон и И. Линде [6], установившими у отожженных сплавов, отвечающих по составу химическим соединениям, упорядоченное расположение атомов и сверхструктурные линии. Перевод химических соединений путем закалки в состояние твердого раствора делает сплавы пластичными и облегчает их механическую обработку. Упорядоченная структура отожженных сплавов, наоборот, делает сплавы хрупкими и неспособными к обработке. Прибавление меди к платине заметно повышает ее твердость, эти сплавы находят себе применение в ювелирном деле.

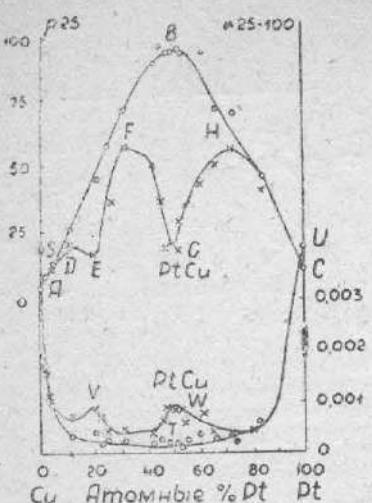


Рис. 9. Электросопротивление и его температурный коэффициент отожженных и закаленных сплавов системы платина — медь — по Н. С. Куриакову и В. А. Немилову.

На рис. 12 представлены электросопротивление и его температурный коэффициент для сплавов, богатых платиной, по В. А. Немилову [8]. Исключительно резкое увеличение электросопротивления при прибавлении небольших количеств хрома к платине и падение температурного коэффициента электросопротивления,

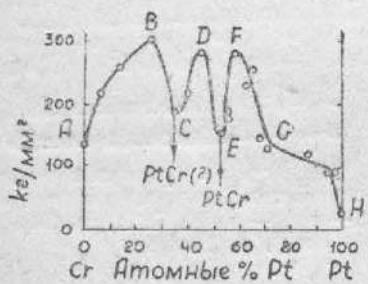


Рис. 10. Кривая плавкости системы платина — хром — по Л. Мюллеру.

Рис. 11. Твердость по Бринелю системы платины — хром — по В. А. Немилову

высокая температура плавления и нечувствительность к высоким температурам заставляют предполагать целесообразность применения этих сплавов для изготовления электрических печей сопротивления.



Рис. 12. Электросопротивление и его температурный коэффициент сплавов платины с хромом — по В. А. Немилову

Система платина — никель

Кривая плавкости системы приведена на рис. 13, по данным Н. С. Курнакова и В. А. Немилова [9]. Кривая плавкости имеет форму, характерную для непрерывного ряда твердых растворов. На рис. 14 и 15 представ-

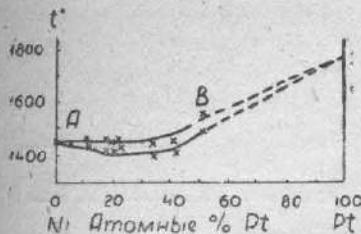


Рис. 13. Диаграмма плавкости системы платина — никель — по Н. С. Курнакову и В. А. Немилову

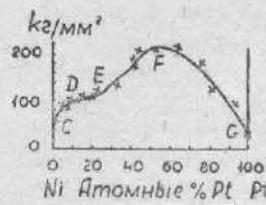


Рис. 14. Твердость по Бринелю системы платина — никель — по Н. С. Курнакову и В. А. Немилову

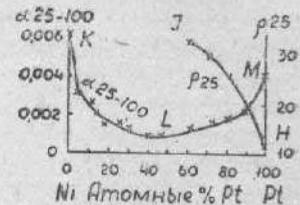


Рис. 15. Электросопротивление и его температурный коэффициент системы платина — никель — по Н. С. Курнакову и В. А. Немилову

лены кривые твердости по Бринелю, электросопротивления и его температурного коэффициента, по данным тех же авторов. Общий характер свойств заставляет склониться к предположению существования непрерывного ряда твердых растворов. Лишь на кривой твердости, в области 20—25 ат. % платины, имеется изгиб, не нашедший себе разъяснения.

В 1938 г. А. Кусман и Г. Нитка [10] методом рентгеновского исследования системы установили наличие упорядоченной структуры в области 25 ат. % платины, появляющейся при отжиге, при 450° из твердого раствора, и предположили существование химического соединения Ni_2Pt , образующегося при охлаждении твердого раствора.

Применение двойных сплавов платины с никелем довольно ограничено, хотя никель часто входит в качестве составляющей в более сложные сплавы.

Система платина — кобальт

Диаграмма плавкости системы, полученная В. А. Немиловым [11], представлена на рис. 16 и является диаграммой, характерной для непрерывного ряда твердых растворов. Кривая твердости системы, по данным того же автора, приведена на рис. 17, а электросопротивление богатых

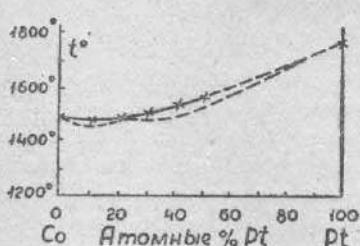


Рис. 16. Диаграмма плавкости системы платина — кобальт — по В. А. Немилову



Рис. 17. Твердость по Бринелю отожженных и закаленных сплавов системы платина — кобальт — по В. А. Немилову

платиной сплавов — на рис. 18. Кривая твердости закаленных сплавов (рис. 17) указывает на наличие при высоких температурах непрерывного ряда твердых растворов. На кривой твердости отожженных сплавов, в обла-

сти, прилегающей к кобальту, наблюдается волнообразное повышение и затем падение твердости к 20 ат. % платины. Это усложнение кривой объясняется влиянием превращения, испытываемого кобальтом в твердом состоянии, которое было установлено другими исследователями значительно позднее, и заключается в переходе γ -модификации в ϵ -модификацию при температуре немного ниже 400° . Работами Э. Гебгардта [12] и Э. Гебгардта и Костера [13], применявшими рентгеновский метод исследования, установлено распадение твердого раствора в области 50 ат. % кобальта, сопровождаемое переходом из кубической в упорядоченную тетрагональную решетку. Превращение происходит при 825° и вызывается образованием химического соединения PtCo. Область распространения химического соединения видна из рис. 19, приводимого по исследованию Гебгардта и Костера [13]. Сплавы с 50 ат. (77 вес.) % платины в отожженном состоянии, как показало исследование

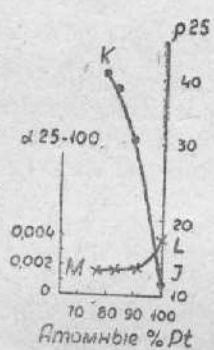


Рис. 18. Электросопротивление и его температурный коэффициент сплавов платины с кобальтом — по В. А. Немилову

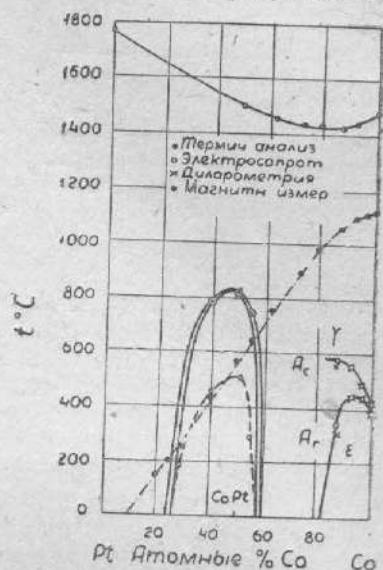


Рис. 19. Диаграмма состояний системы платина — кобальт — по Э. Гебгардт и Костер

В. Еллингхауза [14], обладают исключительно высокой коэрцитивной силой в 4000 эрстед, которая по сравнению с коэрцитивной силой в 250 эрстед, свойственной кобальтовой магнитной стали, является исключительно высокой.

Система платина — серебро

Термическая диаграмма системы, по данным К. Иогансон и И. Линде [15], приведена на рис. 20. Диаграмма относится к перитектическому типу, с твердыми растворами по краям диаграммы — раствором платины в серебре, с границей при комнатной температуре около 10 ат. % платины и серебра в платине с границей около 95 ат. % платины. В средней части диаграммы находится область смеси обоих твердых растворов. Отсутствие широкой области твердых растворов в системе ограничивает применение платиносеребряных сплавов в технике, так как обработка физически неоднородных сплавов представляет значительные затруднения по сравнению с твердыми растворами. На рис. 21 представлены кривые твердости для сплавов, отожженных при 650 и 950 — 1050° , а также кривая временного сопротивления разрыву, по данным Н. С. Курнакова и В. А. Немилова [16], а на рис. 22 — кривые электросопротивления, электропроводности и температурного коэффициента электросопротивления, по данным тех же авторов.

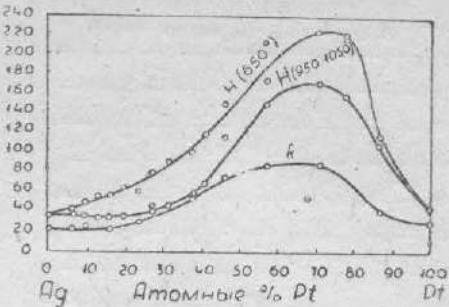


Рис. 21. Твердость по Бринелю (H) и сопротивление разрыву (R) системы серебро — платина — по Н. С. Курнакову и В. А. Немилову

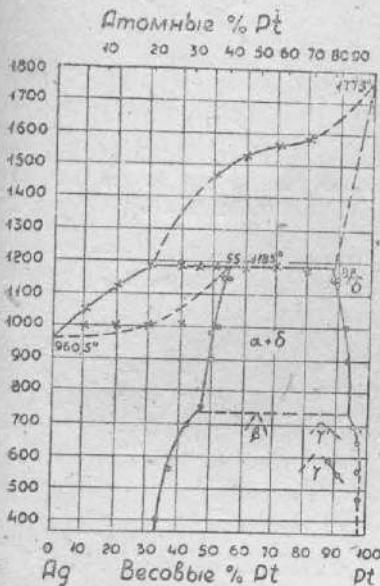


Рис. 20. Диаграмма состояний системы серебро — платина — по К. Иогансон и И. Линде

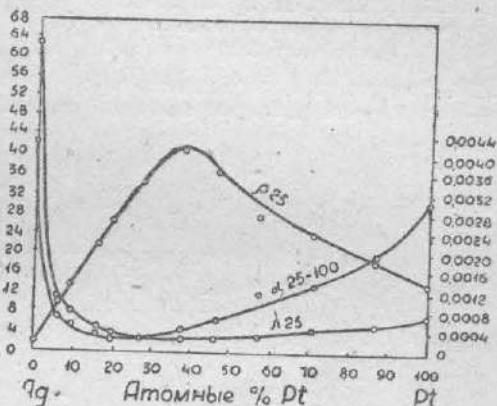


Рис. 22. Электросопротивление, его температурный коэффициент и электропроводность системы серебро — платина — по Н. С. Курнакову и В. А. Немилову

Система платина — золото

Высокие антикоррозионные свойства обоих компонентов, платины и золота, естественно вызывают применение золото-платиновых сплавов в практике. Исследованием А. Т. Григорьева [17] был установлен перитектический характер диаграммы состояний системы. Более позднее исследование системы К. Иогансон и И. Линде [18] приходит к заключению о наличии в системе непрерывного ряда твердых растворов при высоких температурах и распадении этого твердого раствора при понижении температуры на смесь двух твердых растворов ограниченной концентрации. По последним неопубликованным пока данным В. А. Немилова и Т. А. Видусовой, подтверждается перитектический характер диаграммы, установленный А. Т. Григорьевым [17], хотя изменение границ твердых растворов при температурах ниже 1000°, в общем, совпадает с данными К. Иогансон и И. Линде [18]. Вследствие того, что наибольший практический интерес представляют в данном случае границы твердых растворов, на рис. 23 представлена диаграмма состояний по К. Иогансон и И. Линде. Диаграмма твердости, по данным А. Т. Григорьева, представлена на рис. 24. Незначительное, при прибавлении платины к золоту, увеличение твердости достигает при 80 вес. % платины заметной величины в 128 кг на 1 мм².

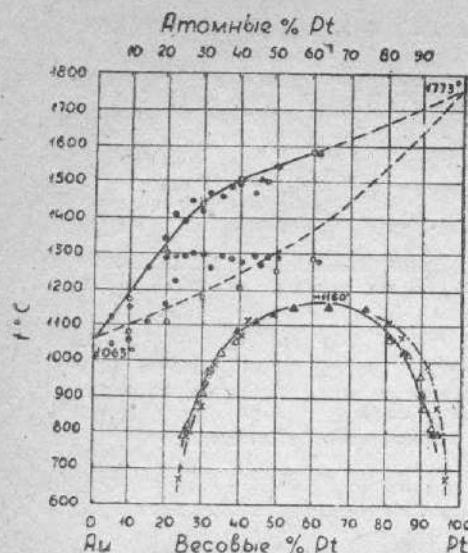


Рис. 23. Диаграмма состояний системы золото—платина — по К. Игансон и И. Линде

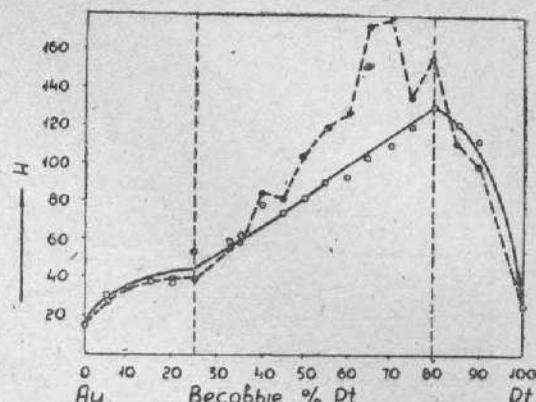


Рис. 24. Твердость по Бринелю литых и отожженных сплавов — по А. Т. Григорьеву

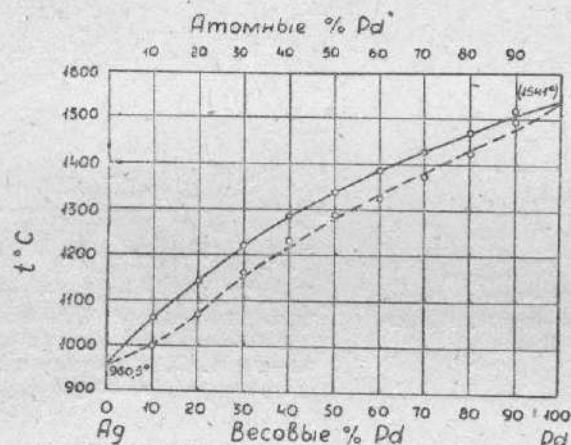


Рис. 25. Диаграмма плавкости системы серебро — палладий — по Руэр

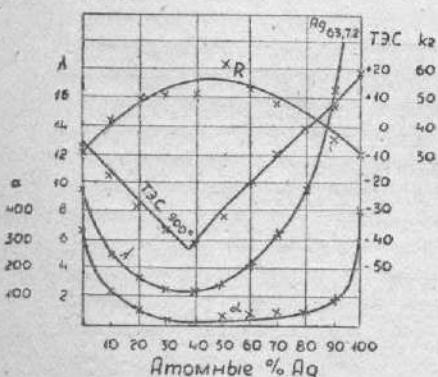


Рис. 26. Сопротивление разрыву, термоэлектродвижущая сила, электропроводность и температурный коэффициент электросопротивления системы серебро — палладий — по В. Гейбелю

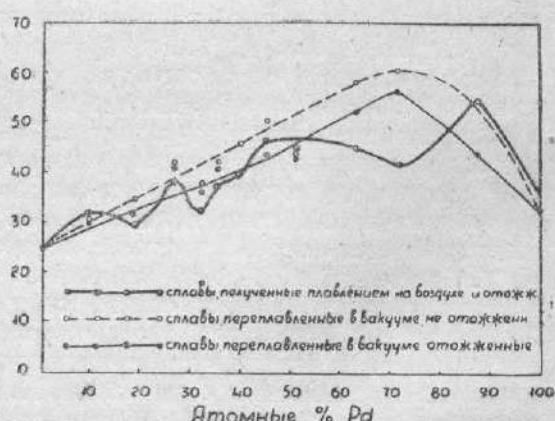


Рис. 27. Твердость по Бринелю системы серебро — палладий — по Е. Я. Роде

БИНАРНЫЕ СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЯ

Система палладий — серебро

Диаграмма плавкости системы, исследованная Руэр [19], приведена на рис. 25. В. Гейбель [20] исследовал электропроводность, температурный коэффициент электросопротивления, сопротивление разрыву и термоэлектродвижущую силу в паре с платиной при 900° . На рис. 26 приведены кривые электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления, сопротивления разрыву и термоэлектродвижущей силы по Гейбелю. На рис. 27 приведена кривая твердости по Бринелю по данным Е. Я. Роде [21]. Все данные указывают на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Сильное поглощение сплавами газов из воздуха заметно сказывается на физических свойствах сплавов. Твердость сплавов сильно колеблется в зависимости от способа плавки, и кривая твердости становится плавной только после переплавки сплавов в вакууме и отжига. Сплавы палладия с серебром, вследствие своей высокой пластичности, значительной неокисляемости и сравнительно невысокой стоимости, несомненно, найдут себе широкое применение в различных областях.

Система палладий — медь

Изученная целым рядом исследователей диаграмма состояний представлена на рис. 28 по Руэр [22], Борелиус, Иогансон и Линде [23]. Образующийся при кристаллизации непрерывный ряд твердых растворов испытывает в твердом состоянии превращения, с образованием химических соединений Cu_3Pd и CuPd . При этом происходит переход кубической решетки в тетрагональную. Исследование твердости, произведенное П. С. Белоноговым [24], наличием сингулярных точек-минимум подтвердило

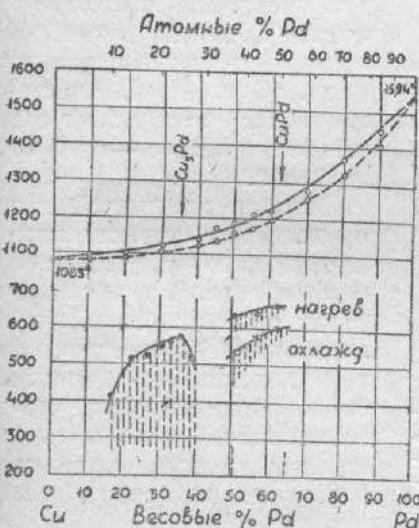


Рис. 28. Диаграмма состояний системы медь — палладий — по Руэр и Борелиус, Иогансон и Линде

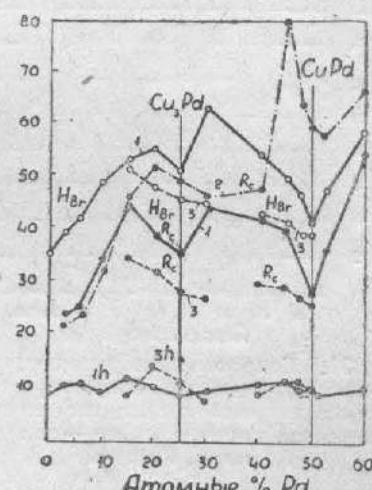


Рис. 29. Твердость по Бринелю, Роквеллу и Шору — по П. С. Белоногову

существование в отожженном состоянии химических соединений Cu_3Pd и CuPd (рис. 29). Прибавление меди к палладию повышает его твердость, поэтому палладиево-медные сплавы могут найти применение в качестве ювелирных сплавов, а может быть, и в других областях промышленности.

Система палладий — золото

На рис. 30 представлена диаграмма плавкости системы по данным Ф. Деринкель [25]. Характер кривой плавкости указывает на образование в системе непрерывного ряда твердых растворов. Кривые

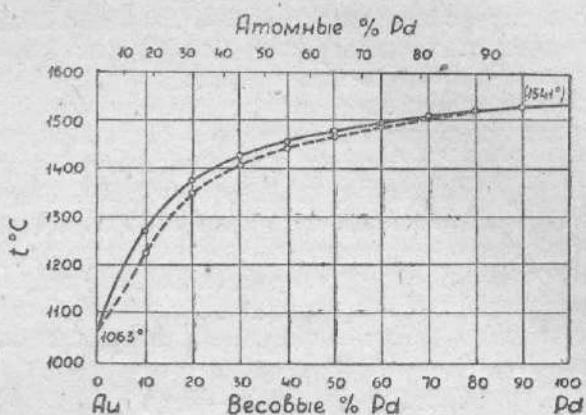


Рис. 30. Диаграмма состояний золото — палладий — по Ф. Деринкель

электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления и временного сопротивления разрыву, исследованные В. Гейбель [26], приведены на рис. 31. Изучение твердости, по неопубликованным

данным В. А. Немилова и А. А. Рудницкого, показало, что кривая твердости системы представляет собой дугообразную кривую с максимумом около 85 ат. % палладия. Однако максимум твердости лежит сравнительно невысоко — при 60 кг на 1 мм².

Исключительный интерес представляет термоэлектродвигущая сила золото-палладиевых сплавов. В паре с платиной сплав с 50 ат. (35 вес.)% палладия при 900° обладает большой термоэлектродвигущей силой — около 38 милливольт, что дает возможность применять этот сплав в качестве ветви термопары для измерения высоких температур.

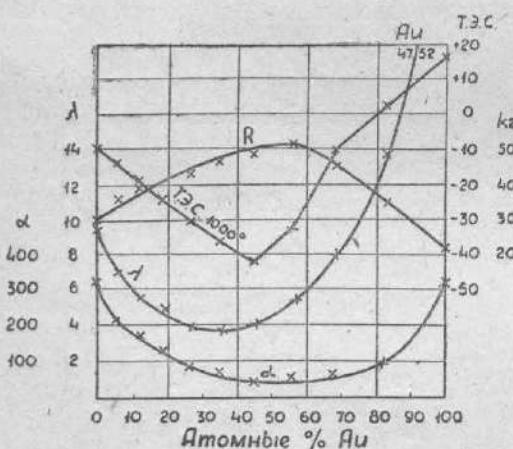


Рис. 31. Сопротивление разрыву, термоэлектродвигущая сила, электропроводность и температурный коэффициент электросопротивления системы золото — палладий — по В. Гейбель

Система палладий — платина

Диаграмма плавкости вследствие высокой температуры плавления сплавов до сих пор не исследована. Однако изучение других свойств, а также микроструктуры, с несомненностью указывает на образование компонентами непрерывного ряда твердых растворов. Кривые электропроводности,

температурного коэффициента электросопротивления, термоэлектродвигущей силы и сопротивления разрыву, по данным В. Гейбель [20], приведены на рис. 32. Исследование твердости платино-палладиевых сплавов, по данным В. А. Немилова и М. М. Пудыкиной (не опубликовано), показало, что твердость изменяется по плавной дугообразной кривой с пологим максимумом, который лежит при 60 а. (73,4 вес.) % пластины и 50 кг на 1 мм². Таким образом, повышение твердости в системе сравнительно невелико. Прибавление третьего компонента может значительно повысить механические свойства платино-палладиевых сплавов.

Система палладий — никель

Диаграмма плавкости системы представлена на рис. 33, по данным В. Френкель и А. Штерн [27]. Форма кривой плавкости указывает на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. На рис. 34 приведена кривая твердости системы по данным А. Т. Григорьева [28]. Предположенный В. Френкель и А. Штерн [27] разрыв смешиваемости компонентов при низких темпера-

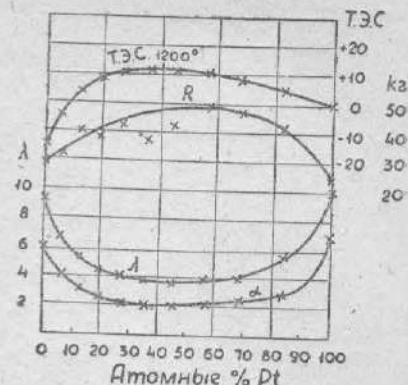


Рис. 32. Сопротивление разрыву, термоэлектродвигущая сила, электропроводность и температурный коэффициент электросопротивления системы палладий — платина — по В. Гейбель

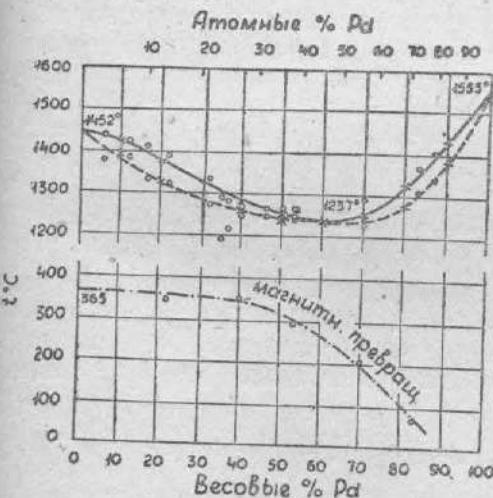


Рис. 33. Диаграмма состояний системы никель — палладий — по В. Френкель и А. Штерн



Рис. 34. Твердость по Бринеллю системы никель — палладий — по А. Т. Григорьеву

турах не подтвердился рентгеновским исследованием системы, произведенным Р. Хульдгрен и К. Цапфе [29]. Таким образом, можно считать установленным, что система палладий — никель представляет собою непрерывный ряд твердых растворов. При прибавлении никеля к палладию твердость возрастает довольно быстро, и, таким образом, никель может служить упрочнителем палладия в технических сплавах.

Система палладий — хром

Диаграмма плавкости, по данным Г. Грубе [30], приведена на рис. 35. Сплавы, богатые палладием, образуют твердые растворы, простирающиеся до 60 ат. (41.5 вес.)% хрома; образующееся при этом составе химическое соединение Pd_2Cr_3 дает с избытком хрома механическую смесь. На рис. 36.

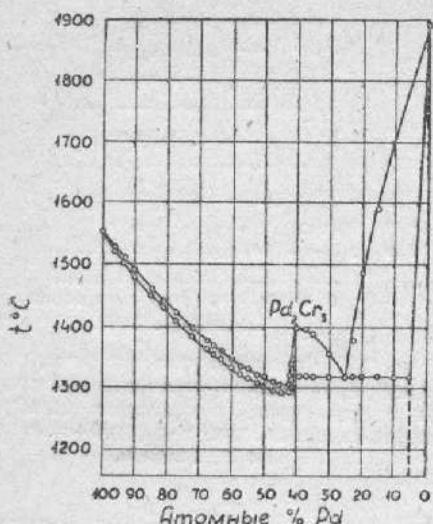


Рис. 35. Диаграмма состояний системы палладий — хром — по Г. Грубе

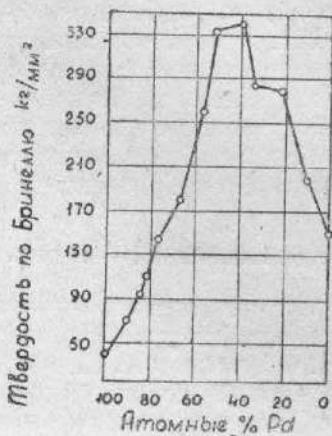


Рис. 36. Твердость по Бринелю системы палладий — хром — по Г. Грубе

представлена диаграмма твердости, по данным того же автора. Несколько странным является то, что максимум твердости соответствует определенному химическому соединению. Это ставит под сомнение самый факт существования химического соединения. Малая исследованность сплавов палладия с хромом не дает возможности сделать заключение о практической их применимости. Наличие твердых растворов со стороны палладия, однако, указывает на вероятность удовлетворительной механической обработки их.

ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

Бинарные системы сплавов палладия и платины исследованы далеко не все и далеко не исчерпывающие; исследование тройных систем находится еще только в начальной стадии. В настоящее время можно указать только четыре исследованные системы, в которые входит палладий, и три системы, содержащие платину; о которых имеются некоторые, далеко не полные данные.

Система палладий — золото — никель

Тройная система палладий — золото — никель исследована В. Френкель и А. Штерн [27] методами термического анализа и микроструктуры. Бинарные системы золото — палладий и палладий — никель представляют собой непрерывные ряды твердых растворов; система золото — никель при высоких температурах образует непрерывный ряд твердых растворов, распадающийся при понижении температуры на механическую смесь. На диаграмме рис. 37 представлена поверхность ликвидуса системы, по данным В. Френкеля и А. Штерна. Другие физические свойства пока еще не исследованы, хотя сплавы, образующие эту систему, несомненно, представляют значительный практический интерес.

Система палладий — золото — серебро

Все три бинарные системы образуют непрерывные ряды твердых растворов. Все тройные сплавы, по неопубликованным данным В.А. Немилова, А. А. Рудницкого и Т. А. Видусовой, также являются твердыми растворами. Данных о физических свойствах тройных сплавов пока в литературе нет, хотя сплавы широко применяются в качестве зубоврачебных, ювелирных и др.

Система палладий — серебро — медь

Бинарная система палладий — серебро представляет непрерывный ряд твердых растворов. В системе палладий — медь при высоких температурах компоненты также дают непрерывный ряд твердых растворов, из которых при понижении температуры путем распадения образуется два химических соединения: $PdCu$ и $PdCu_3$.

Система серебро — медь обладает ограниченными твердыми растворами, дающими в середине диаграммы механическую смесь. Гетерогенность системы серебро — медь вызывает появление большой гетерогенной об-

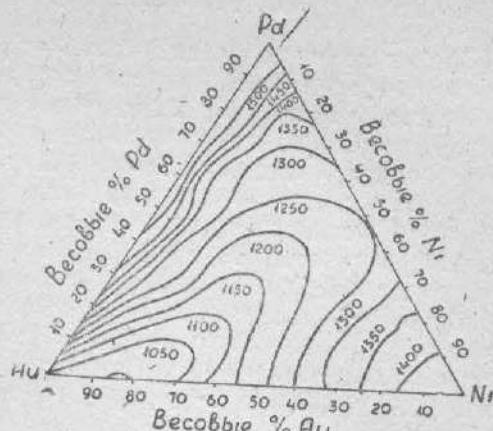


Рис. 37. Диаграмма изотерм поверхности ликвидус системы золото — палладий — никель — по В. Френкель и А. Штерн

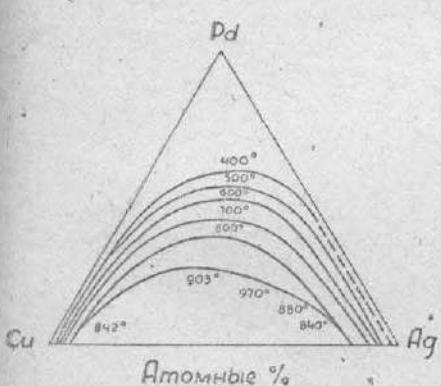


Рис. 38. Границы гетерогенной области системы палладий — серебро — медь при различных температурах — по Ф. Гландер

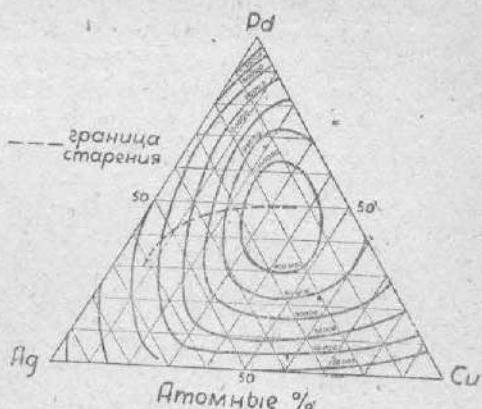


Рис. 39. Сопротивление разрыву в системе палладий — серебро — медь — по Э. Вайз и Б. Кроуэлл

ласти в тройной системе, близко подходящей к сторонам треугольника при понижении температуры. На рис. 38 представлены границы гетерогенной области, по данным Ф. Гландер [31]. На рис. 39 представлена диаграмма временного сопротивления разрыву системы, по данным Э. Вайз, Б. Кроуэлл и др. [32]. Временное сопротивление разрыву в этой диаграмме дано в фунтах на квадратный дюйм. Другие свойства этих сплавов пока не исследованы.

Сплавы палладий — серебро — медь находят себе применение в качестве зубоврачебных, и свойства их подлежат дальнейшему подробному исследованию.

Система палладий — золото — платина

Бинарные системы палладий — золото и палладий — платина являются непрерывными рядами твердых растворов, диаграмма состояний системы золото — платина имеет перитектический характер с ограниченной растворимостью в твердом состоянии. Гетерогенная область этой бинарной системы имеет распространение в тройной диаграмме от стороны золото — платина, доходя приблизительно до разреза с 35—40 ат.-% палладия (по неопубликованным данным В. А. Немилова, А. А. Рудницкого, Т. А. Видусовой и М. М. Пузыкиной). Сплавы остальной части тройной диаграммы являются твердыми растворами. Сплавы этой тройной системы находят себе широкое применение; так, например, золото-палладиевые сплавы с добавками платины применяются как термопарные, сплавы палладиево-платиновые с добавкой золота применяются в качестве фильтров для производства искусственного шелка и т. д.

Система платина — медь — никель

Бинарные системы платина — никель и медь — никель образуют непрерывные ряды твердых растворов, система платина — медь характеризуется наличием двух химических соединений, образующихся при распадении существующего при высоких температурах непрерывного ряда твердых растворов.

По данным В. А. Немилова и Т. А. Видусовой [33], все закаленные сплавы системы представляют собой твердые растворы компонентов. В отожженных сплавах оказывается влияние химических соединений CuPt и Cu_3Pt .

Наличие химических соединений, образующих в тройной системе твердые растворы, вызывает в областях, близких к этим соединениям, изменение свойств отожженных сплавов по сравнению с закаленными.

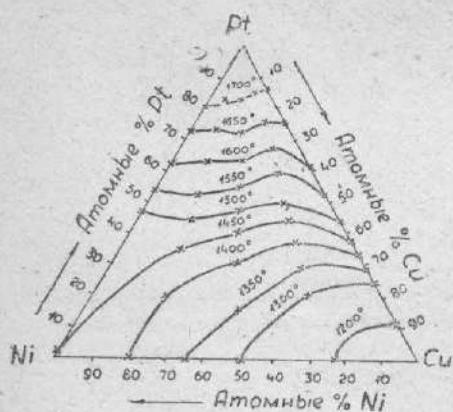


Рис. 40. Диаграмма изотерм поверхности ликвидус системы платина — медь — никель — по В. А. Немилову и Т. А. Видусовой

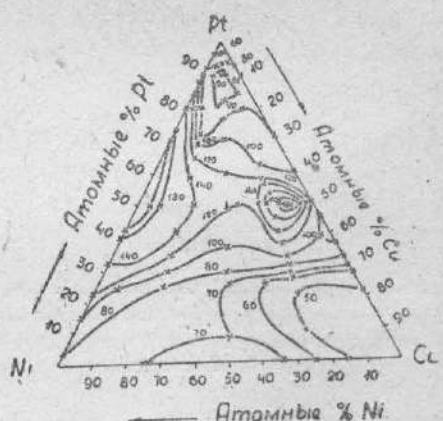


Рис. 41. Твердость по Бринелю отожженных сплавов системы платина — медь — никель — по В. А. Немилову и Т. А. Видусовой

На фиг. 40 представлена диаграмма поверхности ликвидус, по данным В. А. Немилова и Т. А. Видусовой [33], на рис. 41 и 42 — диаграммы твердости отожженных и закаленных сплавов, по данным тех же авторов. Богатые платиной платино-медно-никелевые сплавы находят применение в качестве электрических контактов.

Система платина — медь — железо

Бинарная система платина — железо, исследованная Э. Исааком и Г. Тамманн [34] и В. А. Немиловым [35], образует при высоких температурах непрерывный ряд твердых растворов, из которого при охлаждении образуется химическое соединение PtFe. Система медь — железо обладает ограниченной растворимостью, которая, правда, не сказывается в сплавах, богатых платиной.

По данным В. А. Немилова и А. А. Рудницкого [36], существующие в отожженных сплавах химические соединения PtCu и PtCu₃, при добавлении небольших количеств третьего компонента, образуют твердые растворы; при содержании 50 ат. % железа образуется тройное химическое соединение Pt₂FeCu. Практический интерес представляют сплавы, богатые платиной, применявшиеся в качестве электрических контактов.

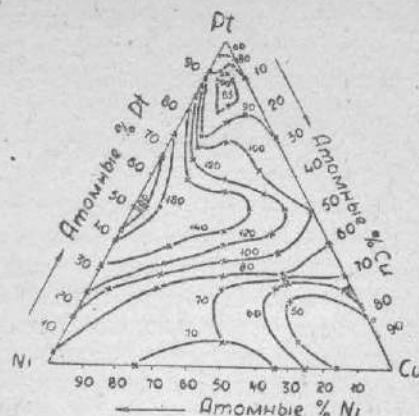


Рис. 42. Твердость по Бринелю закаленных сплавов системы платина — медь — никель — по В. А. Немилову и Т. А. Видусовой

платины, 25 ат. % меди и 25 ат. % железа образуется тройное химическое соединение Pt₂FeCu. Практический интерес представляют сплавы, богатые платиной, применявшиеся в качестве электрических контактов.

ОБЗОР ГЛАВНЕЙШИХ ВИДОВ ТЕХНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

I. СПЛАВЫ ДЛЯ ПЕЧЕЙ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Необходимость получения в лабораторных печах сопротивления высоких температур порядка 1200° и выше обуславливает необходимость применения в этих печах платины и ее сплавов. Сплавы железа — никром, фехраль, хромаль, алюмель и другие наиболее жаростойкие сплавы неблагородных металлов — могут обеспечить рабочую температуру печи не выше 1100—1150°. Поэтому, несмотря на высокую стоимость платины, печам с платиновой обмоткой до сих пор не найдено хороших заменителей. Высокая стоимость печей с платиновой обмоткой увеличивается еще и вследствие того, что при ремонте платиновых печей теряется значительное количество платины (около 12%), вызываемое заметным испарением ее при высоких температурах работы обмотки печи. Платиновые печи сопротивления, при условии достаточной толщины применяемой в качестве нагревателя проволоки (около 0,50 мм), могут работать в течение многих лет при частом употреблении, при температурах 1200—1250°. Более высокие температуры рабочего пространства обыкновенных печей сопротивления, хотя и могут быть достигнуты, приводят к довольно быстрому разрушению обмотки, так как для получения в рабочем пространстве высоких температур на самой обмотке температура должна быть еще выше на 150—200°. Более высокие температуры рабочего пространства могут быть осуществлены в так называемых каскадных печах, где нагреватель находится внутри рабочего пространства, близко к нагреваемому предмету. В качестве материала для нагревательной каскадной печи служит обычно платина, в отдельных случаях — значительно более дорогой сплав платины с 30% родия. Этот сплав имеет температуру плавления около 1900°, что позволяет поднимать рабочую температуру на длительное время до 1550°. Попытки заменить весьма дорогой платино-родиевый сплав более дешевым и наиболее подходящим по своей

температура плавления платино-иридиевым не увенчались успехом, так как иридий, при высоких температурах, довольно легко возгорается и вызывает разрушение проволоки.

II. СПЛАВЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ

Свойства сплавов, необходимые для наилучшей работы электрических контактов, до сего времени не могут считаться окончательно установленными. В общем сплавы, применяемые для электрических контактов, должны выдерживать максимальный срок службы, для чего необходима свободная от окислов поверхность контактов, малая окисляемость сплава при высоких температурах проскаивающей между контактами электрической искры, достаточная прочность сплавов, сопротивляющаяся образованию углублений — кратеров в месте проскачивания искры. Исследованиями Ф. Картер [37] установлено, что 1) постоянный ток производит более сильный эффект, чем переменный, при той же силе тока и напряжении, 2) для малой силы тока наилучшими являются платиновые металлы и их сплавы, 3) для малого напряжения наилучшими являются платиновые металлы и их сплавы, так как они не имеют на поверхности изолирующего слоя в виде окислов, сульфидов и т. д., которые могут быть на серебре и неблагородных металлах. В лаборатории Ф. Картера установлено, что разряд между контактами, происходящий при прерывании тока, может быть в виде искры или в виде дуги. При искре потери очень малы, при дуге — гораздо больше. Для установления перехода от искры к дуге был применен безиндукционный ток, напряжением в 200 вольт, на контактах диаметром 3,75 мм. Минимальная сила тока, дающая дугу, определялась при помощи установления спределенной силы тока при постоянном незначительном раздвижении контакта.

В табл. 1 приведены минимальные силы тока, при которых появилась дуга для некоторых материалов.

Таблица 1

Pt-Os-Ir	1, 5—1,8	Pd	1,1	Ag чист.	0,5
Pt	1,25	80%Pd+20%Ag	1,0		
80%Pt+20%Ir	1,3	60%Pd+40%Cu	0,95	92,5%Ag +	
90%Pt+10%Ir	1,1	60%Pd+40%Ag	0,75	7,5%Cu	0,45

Приводимая таблица, конечно, может служить только качественным материалом для определения пригодности отдельных сплавов.

Кроме широко применяемых в качестве электрических контактов сплавов платины с 10—25% иридия, в последнее время предложен ряд сплавов, значительно более дешевых. К сожалению, в литературных данных не приводятся сведения об областях применения этих сплавов, обычно приводятся только составы, и то не всегда исчерпывающие. За невозможностью привести полностью все патенты на сплавы, применяющиеся для электрических контактов, ниже приводятся только некоторые составы в процентах (табл. 2).

Таблица 2

Au	Pd	Pt	Cu	Fe	Pt	Cu	Ni	Pt
61,5	28,5	10	10—35	0,5—5	60—85	+	+	30—70
5,15	0,5—5	Ост.	20—30	1—3	70—80	10—35 20—30	0,5—3,5 1—3	60—85 70—80

Кроме того, широко применяются сплавы золото-палладий-платиновые самых различных составов, а в последнее время и сплавы палладия с серебром и золотом, выпускаемые фирмой В. Гереус в Германии, под маркой «Альба».

III. СПЛАВЫ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ

Необходимость измерения высоких температур в лабораторных и заводских установках предъявляет в настоящее время требование на огромное количество металлических термоэлементов. К сплавам для термопар предъявляются следующие требования: 1) способность к механической обработке, прокатке и протяжке; 2) высокая температура плавления; 3) неокисляемость при температуре работы горячего спая; 4) отсутствие изменения состава горячего спая вследствие явлений диффузии отдельных компонентов сплава; 5) высокая термоэлектродвигущая сила.

Существует целый ряд сплавов неблагородных металлов, удовлетворительно выполняющих вышеуказанные требования. Однако максимальные температуры, которые могут быть измерены при помощи этих термопар, невысоки; при превышении этих температур наступают явления окисления и показания становятся неверными. Так, например, медно-константановая термопара применима только до 600° , железо-коинкантановая — до 800° , никель-никромовая — до 1100° , причем длительная работа при максимальных температурах вызывает окисление проволок и искажение показаний. Поэтому для измерения более высоких температур применяются термопары из благородных металлов, обладающие и более высокой температурой плавления и гораздо более высокой химической стойкостью. Наиболее употребительной термопарой является термопара Ле-Шателье, состоящая из проволок платиновой и платино-родиевой с 10% родия. Предложенная Ле-Шателье еще в 1885 г. платино-родиевая термопара и в настоящее время является наиболее распространенной.

Увеличение содержания родия в платино-родиевой ветви очень не много увеличивает термоэлектродвигущую силу термопары, в то время как механическая обработка более богатых родием сплавов сильно затруднена. Крупным недостатком платины — платино-родиевых термопар является их сравнительно небольшая термоэлектродвигущая сила, при 1400° горячего спая только 14,34 милливольта. Малая термоэлектродвигущая сила вызывает необходимость применения очень чувствительных милливольтметров. Платина-платино-родиевые термопары допускают длительную работу при 1400° без существенных изменений свойств и кратковременную — до температуры 1550° .

Исследование свойств термопар из платины и платиновых сплавов, произведенное В. Гедеке в лаборатории фирмы Г. Зиберт в Ганау [38], показало хорошие свойства платины — платино-рениевых термопар с содержанием рения 8%, дающих значительно более высокую термоэлектродвигущую силу по сравнению с термопарой Ле-Шателье. Платина-платино-рениевая термопара дает при 1400° термоэлектродвигущую силу 36 милливольт, которая по сравнению с 14,34 милливольта термопары Ле-Шателье является весьма значительной. Однако при температурах 1300 — 1400° наблюдается сильное испарение рения, меняющее термоэлектродвигущую силу термопары, а также появление крупной кристаллизации сплава, вызывающей хрупкость.

Автор предлагает применение сплава платины с 4,5% рения и 5% родия, в котором испаряемость рения значительно меньше и не наблюдается крупной кристаллизации при высоких температурах. Термоэлектродвигущая сила этого сплава в паре с платиной при 1400° составляет 34 милливольта. Для измерения более высоких температур О. Фейнером [39] предложена термопара из иридия и сплава 60% родия с 40% иридия.

Она позволяет измерять температуры до 2 000°. Правда, термоэлектродвижущая сила этой термопары очень мала, при 2 000° всего только 10,85 милливольта. Кроме того, обработка как чистого иридия, так и иридиево-родиевого сплава исключительно трудна, и получение тонких проволок невозможно. Значительный интерес представляет золото-палладиево-платиновый сплав с содержанием 60% золота, 30% палладия и 10% платины, который в паре с платиной при 1 200° дает термоэлектродвижущую силу 45,41 милливольта и в паре с платино-родиевым сплавом (10% родия) — 57,3 милливольта при той же температуре. Применение этих термопар возможно для измерения температур до 1 200°, причем они обладают значительно большим постоянством свойств по сравнению с хромель-алюмелевыми и никель-никромовыми термопарами, допускающими измерение температур до 1 100°.

Высокая стоимость родия, применяемого в термопарах Ле-Шателье, заставляет искать новые сплавы, могущие заменить платино-родиевую ветвь термопары.

Однако исключительно малая испаряемость родия из сплава и вследствие этого исключительное постоянство свойств термопары Ле-Шателье делают ее до настоящего времени незамененной.

IV. КАТАЛИЗАТОРНЫЕ СПЛАВЫ

Применение в химии и химической технологии каталитических реакций требует в настоящее время значительных количеств драгоценных металлов. К сожалению, хотя и известны исключительно высокие каталитические свойства благородных металлов вообще, подбор наилучших катализаторов для отдельных каталитических реакций пока носит преимущественно случайный характер. Пожалуй, только катализаторам, применяемым при получении азотной кислоты из амиака, уделяется более серьезное внимание.

Работами ряда авторов установлено, что наилучшим из исследованных сплавов катализаторов для окисления амиака в азотную кислоту является сплав платины с 10% родия, применяемый в азотнокислотной промышленности в виде сетки. Весьма подробное исследование С. Гандфорта и И. Тиллей [40], изучавших каталитические свойства платино-родиевых сплавов с различным содержанием родия, а также ряда сплавов платины с кобальтом, никелем, серебром, молибденом, рением, рутением и другими, показало, что как по большому проценту конверсии, так и по малым потерям металла наилучшими катализаторами являются платино-родиевые сплавы, и именно сплав платины с 10% родия. В настоящее время этот факт считается общепризнанным, и работы отдельных исследователей направлены, главным образом, на изыскание сплавов, наиболее близко подходящих по своим свойствам. Институтом общей и неорганической химии Академии Наук СССР предложены некоторые сплавы, которые исследованы в Институте азота на их каталитические свойства и потери металла и в настоящее время передаются на испытание на заводы Главазота. Замена платиновых катализаторов в производстве азотной кислоты окислами неблагородных металлов пока не нашло широкого распространения. Гораздо успешнее замена катализаторов из губчатой платины, применяющейся в производстве серной кислоты, катализаторами из окислов металлов. Палладий в качестве катализатора при химических процессах начинает находить себе применение. Так, в производстве антималярийного препарата акрихина применяется в качестве катализатора палладий. Весьма широкое применение в качестве катализатора может получить палладий, при его удешевлении, в реакциях гидрирования сложных органических соединений, не стойких при высоких температурах. Ряд таких реакций легко протекает в при-

существии катализатора — палладия при комнатной температуре, например, процесс отвердения жиров; пока палладий применяется в этих реакциях только в лабораториях.

V. СПЛАВЫ ДЛЯ ФИЛЬЕР ВИСКОЗНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Фильтры для производства искусственного шелка имеют форму шляпки, высотой 10 мм, диаметром 12 мм, с разбортованными краями шириной 2,5—3 мм. Толщина стенки фильтра 0,3—0,4 мм. В дне делается несколько десятков отверстий диаметром 0,08—1,0 мм. При работе наружная сторона фильтра находится в кислой среде осадительной ванны, внутренняя сторона — в щелочной среде вискозы. Таким образом, материал фильтра должен быть одновременно и кислото- и щелочноупорным. В СССР в настоящее время фильтры готовятся преимущественно из сплава платины с 2,5% иридия. Этот сплав обладает твердостью по Бринелю около 45 кг на 1 мм² и сопротивлением разрыву около 20 кг на 1 мм². Применяются также и сплавы золота с 10% платины с твердостью 34 кг на 1 мм². Заграничные патенты указывают на применение палладиево-серебряных сплавов (без указания процента содержания компонентов). В германских стандартах имеются следующие сплавы для фильтров: золото с 10% платины и золото с 10% палладия. Существует французский патент на сплав для фильтров состава: 61,5% Au, 28,5% Pd и 10% Pt. Большое разнообразие составов, применявшихся заграничной техникой, указывает на возможность применения различных комбинаций элементов. Вследствие высокой стоимости платины, дефицитности иридия, нежелательности применения технических сплавов на основе золота и перспектив увеличения добычи палладия, в настоящее время должны быть поставлены опыты по применению для фильтров вискозной промышленности сплавов на основе палладия, с добавками других металлов. Подбор палладиевых сплавов с подходящими механическими свойствами не представляет затруднений, необходимо поставить исследование их стойкости против коррозии.

VI. СПЛАВЫ ДЛЯ НАКОНЕЧНИКОВ КОМПАСНЫХ ИГОЛ

Иглы, на острье которых вращается магнитная стрелка компаса, для ответственных приборов морского транспорта, снабжались обычно напайкой кусочка природного осмистого иридия. Острье иглы должно обладать высокой твердостью, для того чтобы с течением времени не происходило снашивание острья иглы. Высокая стоимость осмистого иридия, необходимость использования лишь сравнительно крупных кусочков его вызвали попытки замены этого дорогого природного сплава сплавами искусственными. Были предложены сплавы платины с иридием с добавками вольфрама, молибдена, никеля, tantalа, осмия и рутения. Возможность применения для компасных игол более дешевых сплавов на основе палладия имеет перспективы только в смысле замены платины. Осмий и рутений заменить едва ли удастся. Больших перспектив от применения палладия, вместо платины, в данном случае ожидать нельзя, так как вес применяемых для этих целей сплавов весьма невелик.

VII. СПЛАВЫ ДЛЯ ЭТАЛОНОВ МЕР И ВЕСОВ

Эталоны мер и весов, служащие для сравнения с ними образцовых мер и весов, применяющихся для проверки технических и торговых единиц мер и веса, должны обладать неизменяемым с течением времени объемом и длиной и ни в коем случае не должны иметь даже легких следов окислов на поверхности. Кроме того, эти эталоны должны обла-

дать также и достаточной механической прочностью во избежание могущих произойти деформаций. Количество металла, необходимого для изготовления эталонов, столь незначительно, что стоимость его не играет заметной роли. В настоящее время эталоны длины изготавливаются обычно из сплава платины с 10% иридия, обладающего твердостью по Бринелю в 94 кг на 1 мм² и сопротивлением разрыву 32 кг на 1 мм².

Сплавы, применяемые для эталонов, должны быть в равновесном состоянии, для чего необходимо эталоны перед калибровкой подвергать отжигу при достаточно высокой температуре. В противном случае, в течение продолжительного времени, даже при комнатной температуре, сплав может перейти в равновесное состояние и изменить размеры. Так, по данным Г. Мазинга [41], эталон длины, применявшийся в Геттингенской обсерватории в течение 50 лет, при проверке оказался неправильным и показал изменение длины по сравнению с первоначальной в 0,01%. Этот эталон при исследовании показал наличие собственных напряжений, что, повидимому, было вызвано отсутствием отжига после его механической обработки.

Разновесы для точных аналитических взвешиваний, при достаточно низкой цене на палладий, могли бы изготавливаться из палладиевых сплавов, трудно поддающихся окислению и вследствие этого долгий срок сохраняющих свой вес. Применяющееся в настоящее время золочение разновесов менее рационально, так как тонкий и мягкий поверхностный слой золота с течением времени может стираться.

VIII. СПЛАВЫ ЗУБОВРАЧЕБНЫЕ И МЕДИЦИНСКИЕ

Согласно американским литературным данным [37], потребление платиновых металлов зубоврачебной техникой составляет около 25% всей добычи. Поэтому вопросам применения драгоценных металлов в зубоврачебной технике и замене более дорогих сплавов более дешевыми, но эквивалентными по свойствам, должно быть уделено достаточно внимание.

Применение металлических сплавов в зубной технике весьма разнообразно. Они применяются в виде так называемых крампона для прикрепления фарфорового искусственного зуба к каучуковой пластинке, как материал для изготовления коронок, литых штифтовых зубов, мостов, крючков для укрепления протезов и т. д. Вполне понятно, что требования к механическим свойствам сплавов весьма разнообразны. Одни сплавы должны обладать большой твердостью, другие — пластичностью, третьи — пружинящими свойствами, и т. д.

Однако одно общее требование предъявляется ко всем сплавам, применяющимся в зубной технике, — это отсутствие коррозии в условиях пребывания во рту. Поэтому вполне понятно, что первоначально в качестве материалов для зубной техники применялись исключительно сплавы на золотой основе. Соответствующими исследованиями установлено, что в качестве зубоврачебных пригодны золотые сплавы с содержанием золота 75% (18-каратные) и выше, при меньшем содержании золота сплавы корродируют во рту. Попытки заменить золото полностью или частично металлами платиновой группы увенчались успехом, и в настоящее время эти сплавы находят широкое применение.

После появления больших количеств палладия, в Америке были произведены опыты применения двойных сплавов палладия с серебром, однако эти сплавы, не обладая высокими механическими свойствами, не могли заменить все применяющиеся ранее для зубной техники сплавы. Кроме того, большое содержание серебра является недопустимым, так как серебро легко кородирует во рту. Появились сплавы, в которых часть золота заменена платиной, палладием и серебром. В табл. 3 приведен состав ряда сплавов, по данным Э. Вайз, В. Кроуэлл и др. [32].

Таблица 3

Pd	Pt	Au	Ag	Cu	Zn
4	—	65,8	16,0	13,7	0,5
8,2	—	60,6	16,6	14,1	0,5
12,7	—	55,0	17,2	14,6	0,5
17,6	—	49,0	17,8	15,1	0,5
22,9	—	42,3	18,5	15,7	0,6
28,6	—	35,2	19,2	16,4	0,6
—	7	63,8	15,5	13,2	0,5
—	14	56,7	15,5	13,3	0,5
—	21,1	49,6	15,5	13,3	0,5
—	28,1	42,6	15,5	13,3	0,5

Сумма благородных металлов в этих сплавах составляет около 58%, зато количество золота значительно меньше. По данным авторов, эти сплавы обладают хорошими антикоррозионными и механическими свойствами. Цинк входит в состав сплавов, несомненно, не как составная часть, а только как раскислитель, оставаясь после раскисления в небольшом количестве в сплаве. В 1938 г. вышла в свет книга под названием Alba [42], выпущенная германской фирмой B. Гереус и посвященная тройным сплавам палладий — золото — серебро, где, главным образом, указаны области применения различных марок сплава, обычно без указания его состава. В одной из статей указано, что прибавка золота не должна быть большой и составляет приблизительно 5%. В книге указаны самые различные области применения сплавов.

В одной из статей этой книги приводятся электрохимические потенциалы сплавов Alba различных марок в слюне и в молочной кислоте. По полученным данным, потенциалы Alba более положительны, т. е. сплавы меньше корродируют, не только чем нержавеющая сталь, но даже чем 20-каратное золото. Несомненно, сплавы палладий — золото — серебро не должны пройти мимо нашего внимания как материал для зуботехнических сплавов. Прибавкой некоторых количеств четвертого компонента удается добиться возможности получения стареющих сплавов с повышенными механическими свойствами.

Сплавы благородных металлов находят себе применение также для изготовления отдельных частей медицинских приборов. Имеется, в частности, большая потребность в иглах для медицинских шприцев, служащих для внутривенных вливаний. Обычно для этих игол применяется сплав платины с 10% иридия, обладающий высокой твердостью и упругостью. Стремление заменить благородные металлы более дешевыми привело к применению стальных игол, часто обладающих значительной хрупкостью и не свободных от коррозии. Применение в этой области сплавов благородных металлов, могущих по своим свойствам заменить платино-иридиевые иглы, было бы весьма целесообразно.

В патентной литературе имеется ряд патентов на сплавы для игол шприцев, как, например, приведенные в табл. 4.

Таблица 4

Au.	Pd	Pt
61,5	28,5	10
7,5—10	7,5—10	80—85
5—15	0,5—5	Ост.

Несомненно, могут быть выбраны сплавы с большим содержанием палладия за счет уменьшения количества золота и платины, а также изысканы и другие сплавы на палладиевой основе, тем более, что инъекционные иглы работают в не слишком жестких коррозионных условиях.

IX. ЮВЕЛИРНЫЕ СПЛАВЫ

По данным Ф. Картер [37], применение платиновых металлов в ювелирной промышленности составляет в США около 46%. Ювелирные сплавы белого цвета (платиновые) начали получать широкое распространение с 10-х годов XX в. Появился целый ряд дорогих платиновых сплавов, например, 75% платины, 20% палладия и 5% родия (родий, повидимому, прибавлен для увеличения твердости сплава). Стремление удешевить платиновые сплавы, сохранив в сплаве значительный процент благородного металла, привело к применению так называемого белого золота, сплавов золота с никелем; не обладающих, правда, свойством хорошо обрабатываться.

Появление на рынке в Америке значительных количеств палладия привело к применению и палладиевых сплавов в качестве ювелирных [43], например, 95% палладия, 1% родия и 4% рутения. Конечно, применение родия и рутения в качестве упрочнителей совершиенно не целесообразно, того же эффекта можно достигнуть и добавкой менее дефицитных металлов. Германские сплавы Alba [42], палладиево-серебряные с добавками 5—20% золота и небольших количеств кобальта, меди и других неблагородных металлов в качестве упрочнителей находят широкое применение и в качестве ювелирных. Для придания изделиям особого блеска они покрываются, путем электролиза, тонким слоем родия, обладающего, как известно, особой светоотражающей способностью. Те же сплавы находят себе применение также и как материал для изготовления вечных перьев, так как в настоящее время в Германии применение высокопробных золотых сплавов для этих целей воспрещено [42].

X. ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

Намечаемое расширение добычи платины и палладия ставит вопрос о расширении их применения. Применение платины и ее сплавов не представляет особых затруднений, так как существующие области ее применения столь обширны, что более полное удовлетворение потребностей лабораторной и заводской техники поглотит большое количество платины. В связи с расширением применения платины возникает другой вопрос замены дефицитных металлов платиновой группы, применяющихся в сплавах с платиной, именно родия и иридия, некоторый недостаток которых ощущается уже теперь. Большое количество родия потребляется азотнокислотной промышленностью в виде сплава с платиной для катализаторных сеток. Проведенная Институтом общей и неорганической химии Академии Наук работа по замене или уменьшению потребления родия в азотнокислотных катализаторах переходит в стадию заводского испытания и в дальнейшем, возможно, потребует развития и уточнения.

Другая область значительного потребления родия в платиновых сплавах — это термопара Ле-Шателье (платина с 10% родия), находящая широкое применение, причем замена родия в данном случае представит значительные трудности. Получение значительной, даже большей термоэлектродвижущей силы, чем у платина — платино-родиевой термопары, не представляет никаких затруднений, но исключительно малая, почти нулевая испаряемость родия при высоких температурах работы термо-

пары является преимущественным его свойством, не повторяемым у других металлов. Возможно, что придется идти на частичную замену родия другими металлами, как это было сделано в платино-родиево-рениевых термопарах, предложенных в Германии [38]. Уменьшение расхода родия на платино-родиевые термопары, при одновременном расширении добычи платины, сделает эти термопары несравненно более доступными для заводских и исследовательских лабораторий.

Весьма важным вопросом, также связанным с расширением применения платиновых сплавов, является замена там, где это возможно, иридия другими металлами. Значительное увеличение твердости, которое приобретает платина при прибавлении к ней иридия, вызывает широкое его применение в ряде изделий. Так, например, фильтры для искусственного шелка, электрические контакты для прерывателей, хорошие иглы для медицинских шприцев, во многих случаях изготавливаются из сплавов платины с иридием. Исследовательские работы должны идти по двум направлениям — замены иридия в платиновых сплавах другими металлами и исследования возможности замены платиновых сплавов палладиевыми в отдельных случаях. Вопрос о расширении применения палладия является значительно более новым для СССР, так как в настоящее время палладиевые сплавы не находят у нас широкого распространения. Более низкая стоимость палладия, а также то, что его удельный вес в 1,76 раза меньше платины, повышают интерес к широкому его применению.

Использование металлического палладия в значительной мере обеспечится применением его в качестве катализатора в ряде процессов органического синтеза. В связи с этим уже в настоящее время является целесообразным постановка соответствующих исследовательских работ в институтах и лабораториях органической химии.

Вероятно, весьма емким потребителем палладия являются металлические сплавы. Начало широкому применению палладиевых сплавов было положено в Америке в 20-х годах нашего столетия. К настоящему времени имеется уже большой ассортимент палладиевых сплавов, применяемых за границей. Правда, состав этих сплавов часто замаскировывается в патентах и требует проверки.

Температура плавления палладия (1557°) значительно ниже температуры плавления платины (1774°), поэтому в изделиях, работающих при высоких температурах (например, лабораторная посуда), палладий не может заменить платины. Кроме того, антикоррозионные свойства палладия несколько ниже, чем у платины. Будучи стойким против соляной и холодной серной кислот, палладий, в отличие от платины, заметно растворим в азотной и горячей серной кислотах. Образование окислов на поверхности палладия при температурах около 700° также ограничивает область его применения. Правда, эти окислы при более высоких температурах диссоциируют и при быстром охлаждении с этих температур не появляются, а склонность к коррозии может быть значительно ослаблена при применении сплавов палладия с золотом и платиной, тем не менее не может ставиться вопрос о полной замене платины и ее сплавов палладием и его сплавами. Однако существует целый ряд областей, где палладиевые сплавы могут применяться наравне с золотыми и платиновыми. Сюда относятся изделия, которые не подвергаются высокотемпературному нагреву, работе в крепких кислотах и т. д. В настоящее время за границей палладиевые сплавы уже широко применяются для изготовления фильтров для искусственного шелка, очень широко в качестве зубоврачебных, а также для производства ювелирных изделий.

Необходимость выяснения возможности применения палладиевых сплавов в отдельных областях требует разносторонних и длительных исследований. Необходимо проведение исследований по изучению диаграмм

состояний двойных и тройных систем, в которые в качестве компонента входит палладий; необходимо параллельно и изготовление отдельных изделий из палладиевых сплавов и промышленное испытание их. Исследование диаграмм состояний систем, содержащих палладий, ведется в Институте общей и неорганической химии Академии Наук.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Müller, Ann. d. Phys., 1930, 5; Folge, 7, 399.
2. В. А. Немилов и Н. М. Воронов, Известия Платинового института, 12, 1935, стр. 17.
3. В. А. Немилов, Известия Платинового института, 7, 1929, стр. 13.
4. F. Doerincckel, Zschr. f. anorg. Chem., 54, 1907.
5. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов, Известия Платинового института, 8, 1931, стр. 5.
6. C. Johansson и J. Linde, Ann. d. Phys., 82, 1927, 449.
7. L. Müller, Ann. d. Phys., 1930, 5; Folge, 7, N. 1, S. 9.
8. В. А. Немилов, Известия Платинового института, 11, 1933, 125.
9. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов, Известия Платинового института, 8, 1931, стр. 17.
10. A. Kissmann и H. Nitka, Phys. Zschr., 39, 1938, № 9.
11. В. А. Немилов, Известия Платинового института, 9, 1932, 23.
12. E. Gebhardt, Angew. Chemie, 52, № 36, 1939, 587.
13. E. Gebhardt и W. Koster, Z. f. Metallkunde, 32, № 8, 1940, 253.
14. W. Jellinghaus, Z. f. techn. Phys., № 2, 1936, 33—64.
15. C. Johansson и J. Linde, Ann. d. Phys., 6, 1930, № 4.
16. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов, Известия Платинового института, 4, 1926, 306.
17. А. Т. Григорьев, Известия Платинового института, 6, 1928.
18. C. Johansson и J. Linde, Ann. d. Phys., 5, 1930, 762.
19. R. Ruer, Z. f. anorg. Chem., 51, 1906, 375.
20. W. Geibel, Z. f. anorg. Chem., 70, 1911, 240.
21. Е. Я. Роде, Известия Платинового института, 13, 1936, 167.
22. R. Ruer, Zschr. f. anorg. Chem., 51, 1906, 223.
23. G. Borelius, C. Johansson и J. Linde, Ann. d. Phys., 86, 1928, 299.
24. П. С. Белоногов, Металлург, 1936, № 6.
25. F. Doerincckel, Z. f. anorg. Chem., 54, 1907, 345.
26. W. Geibel, Z. anorg. Chem., 69, 1911.
27. W. Fraenckel и A. Stern, Z. anorg. Chem., 166, 1927, 161.
28. А. Т. Григорьев, Известия Платинового института, 9, 1932, 13.
29. R. Hultgren и C. Zapffe, Trans. Amer. J. M. M. E., Inst. Met. Div., 133, 1939, 58.
30. G. Grube и Knabe, Z. f. Elektrochemie, 42, № 11, 1936.
31. F. Glander, Metallwirtschaft, 1939, № 17.
32. E. Wise, W. Crowell и J. Eash, A. I. M. M. E. Inst. Met. Div., 99, 1932, 363.
33. В. А. Немилов и Т. А. Видусова, Известия Платинового института, вып. 17, 1940, 111.
34. E. Isaac и G. Tamman, Z. f. anorg. Chem., 55, 1907, 68.
35. В. А. Немилов, Известия Платинового института, 7, 1929, 1.
36. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий, Известия сектора физико-химического анализа, 14, 1941, 263.
37. F. Carter, Industr. a. Engen. Chem., 27, № 7, 1935.
38. W. Goedcke, Festschrift zum 50-Jahrigen Bestehen der Platinenschmelze; G. Siebert, Hanau-1931.
39. O. Feussner, Elektrotechn. Zschr., 54, 1933, № 7.
40. S. Handforth и J. Tilley, Industr. a. Engeneer. Chem., 26, № 12, 1934.
41. G. Masling, Angew. Chemie, 52, 1939, 36.
42. Alba, Das Ergebnisseiner Forschung, 1938; W. Heraeus, Hanau.
43. E. Wise и J. Eash, Trans. Amer. Inst. of Min. a. Met. Eng., 117, 1935.