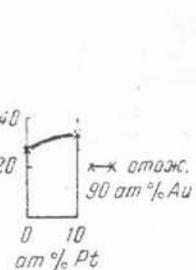
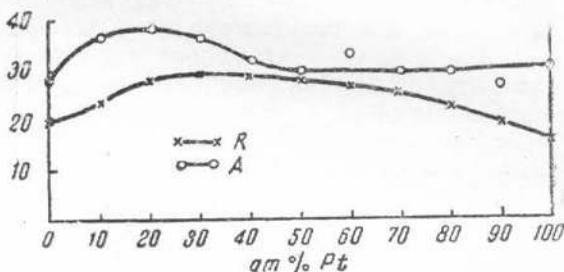


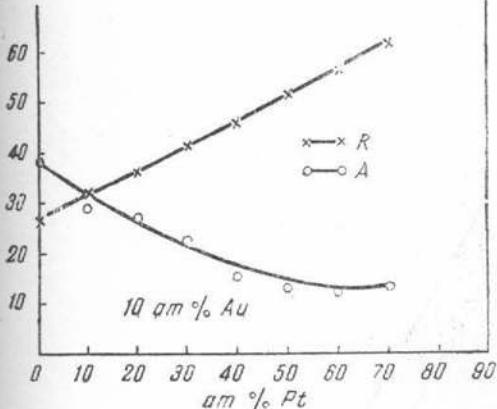
Фиг. 74. Твердость разреза с постоянным содержанием 80 ат. % Au



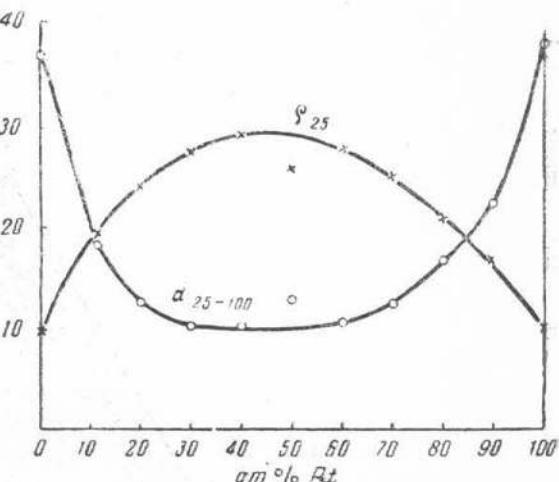
Фиг. 75. Твердость разреза с постоянным содержанием 90 ат. % Au



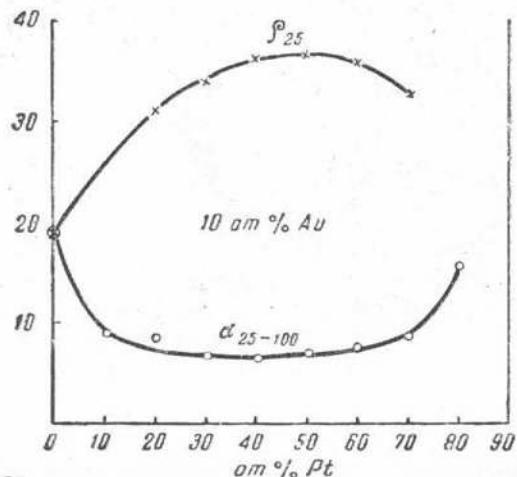
Фиг. 76. Сопротивление разрыву R (в кг/мм²) и удлинение A (в %) сплавов Pd—Pt



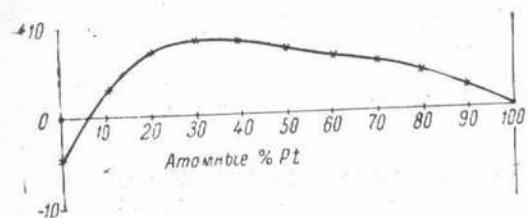
Фиг. 77. Сопротивление разрыву R (в кг/мм²) и удлинение A (в %) сплавов с постоянным содержанием 10 ат. % Au



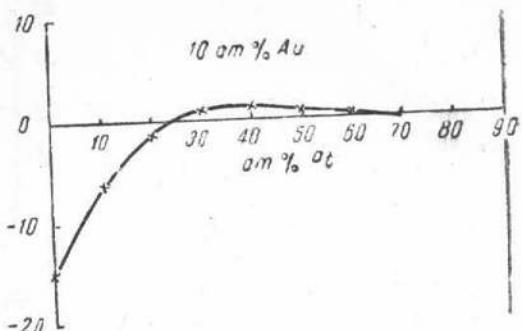
Фиг. 78. Электросопротивление ρ_{25} и его температурный коэффициент α_{25-100} сплавов Pd—Pt



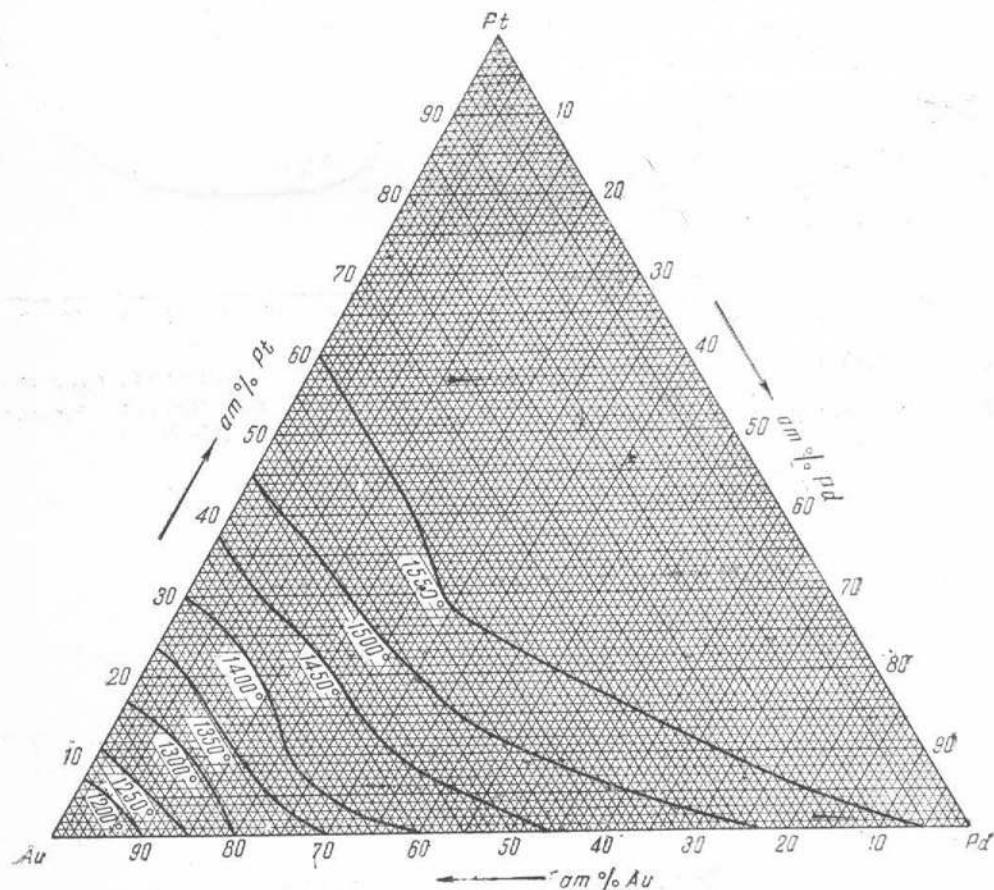
Фиг. 79. Электросопротивление ρ_{25} и его температурный коэффициент α_{25-100} сплавов с постоянным содержанием 10 ат. % Au



Фиг. 80. Термоэлектродвижущая сила сплавов Pd—Pt в паре с платиной



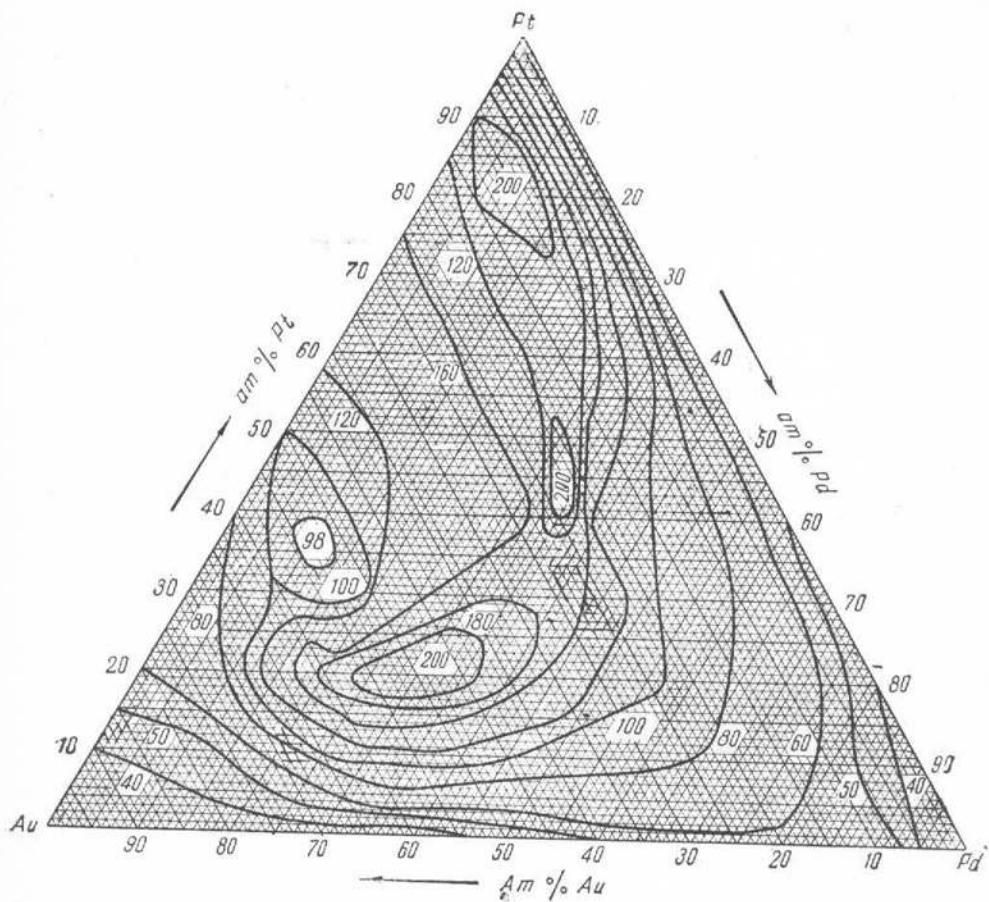
Фиг. 81. Термоэлектродвижущая сила сплавов с постоянным содержанием 10 ат. % Au



Фиг. 82. Изотермы поверхности ликвидуса системы Au—Pt—Pd

Кривая температурного коэффициента электросопротивления закаленных сплавов не совпадает с кривой для отожженных, но это несовпадение менее резко выражено, чем на кривых твердости.

Приведенные результаты исследования бинарной системы золото—платина с несомненностью приводят к заключению, что в данной системе диаграмма состояний имеет перитектический характер, непрерывного ряда твердых растворов в системе не образуется и при высоких темпера-



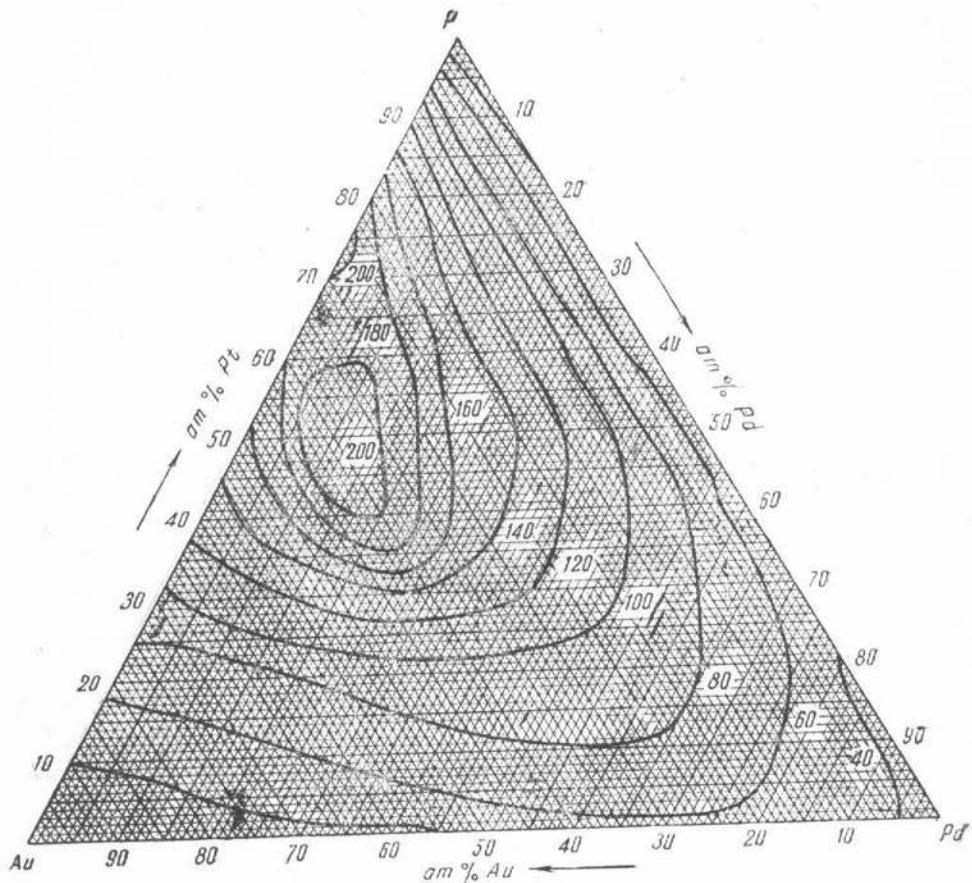
Фиг. 83. Твердость отожженных сплавов системы Au—Pt—Pd

ратурах и что диаграмма состояний, предложенная Иогансоном и Линде (3), не соответствует действительности.

С помощью тех же методов исследования построены и диаграммы состояний для разрезов тройной системы с постоянным содержанием палладия 10 и 20%. На фиг. 2 представлена диаграмма состояний разреза с 10 ат. % палладия.

Характер диаграммы тот же, что и для бинарной системы золото—платина, только гетерогенная область при высоких температурах сильнее сужается, чем в бинарной системе. Микроструктура сплавов разреза с 10 ат. % палладия представлена на фиг. 104—115. Сплав с 20 ат. % платины в отожженном состоянии (фиг. 104) почти гомогенный, только на границах зерен наблюдаются небольшие выделения второй фазы. Закалка этого сплава при 1000° приводит его полностью в состояние твер-

дого раствора. Сплав, содержащий 30 ат. % платины, в отожженном состоянии явно гетерогенный, закалка при 980° почти не изменяет его структуры (фиг. 105), закалка же при 1080° приводит его в состояние твердого раствора, в котором едва заметны следы нерастворившейся твердой фазы (фиг. 106). Таким образом, эта температура может считаться температурой начала выделения второй фазы. Сплавы с 40 и 50 ат. % платины не только в отожженном, но и в закаленном при 1190° со-



Фиг. 81. Твердость закаленных сплавов системы Au—Pt—Pd

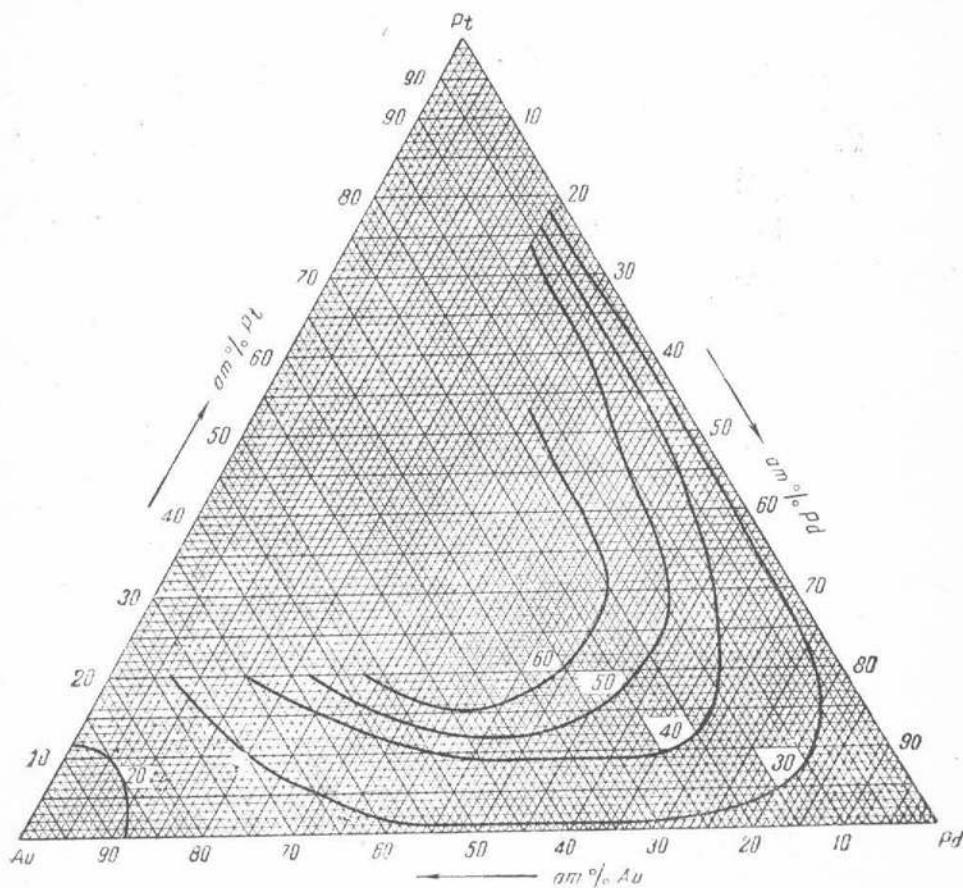
стоянии резко двухфазные (фиг. 107 и 108). При содержании 60 ат. % платины сплав в отожженном состоянии явно гетерогенный (фиг. 109), закалка при 1200° сильно уменьшает содержание второй фазы (фиг. 110). Сплав с 70 ат. % платины, заметно гетерогенный в отожженном состоянии (фиг. 111), уменьшает количество второй фазы после закалки при 1000° (фиг. 112), вторая фаза полностью исчезает после закалки при 1200° (фиг. 113).

Сплав, содержащий 80 ат. % платины, двухфазный в отожженном состоянии (фиг. 114) становится однородным твердым раствором уже после закалки при 1000° (фиг. 115). Диаграммы твердости (фиг. 5), электросопротивления и его температурного коэффициента (фиг. 25) для разреза с постоянным содержанием палладия 10% в общем носят тот же характер, что и для бинарной системы золото—платина. Сопротивление разрыву и удлинение (фиг. 15), а также электросопротивление (фиг. 25)

и термоэлектродвижущая сила в паре с платиной (фиг. 35) исследованы только для сплавов, богатых золотом.

Диаграмма состояний разреза тройной системы с постоянным содержанием 20 ат. % палладия представлена на фиг. 3.

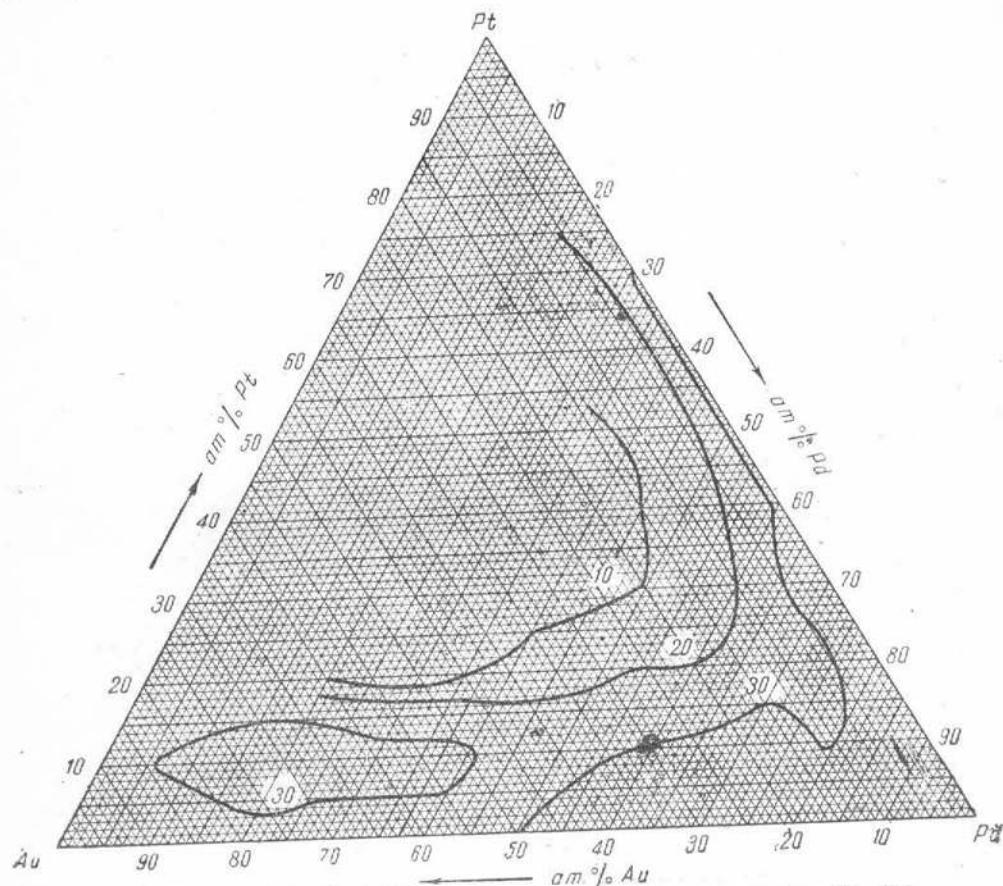
Сужение гетерогенной области при высоких температурах, наблюдавшееся в разрезе с 10 ат. % палладия, в разрезе с 20 ат. % палладия заканчивается, и сплавы этого разреза при температурах выше 1100° образуют непрерывный ряд твердых растворов.



Фиг. 85. Сопротивление разрыву (в кг/мм²) отожженных сплавов системы Au—Pt—Pd

Сплав этого разреза с содержанием 10 ат. % платины является в отожженном состоянии по микроструктуре типичным твердым раствором (фиг. 116). У отожженного сплава с 20 ат. % платины по границам зерен видны едва заметные выделения второй фазы (фиг. 117). Сплав с 30 ат. % платины в отожженном состоянии обладает резко гетерогенной структурой (фиг. 118). Эта гетерогенность полностью исчезает при закалке при 1000°, при этом образуется структура твердого раствора (фиг. 119). Также гетерогенный отожженный сплав с 40 ат. % платины (фиг. 120) остается гетерогенным и после закалки при 1000° (фиг. 121). Однако закалка при более высокой температуре переводит его в состояние твердого раствора (фиг. 122). Также двухфазный, закаленный при 1000° сплав с 50 ат. % платины (фиг. 123) превращается при более высокой температуре в однофазный (фиг. 124), закаленный при 1200°. Следующий сплав, с содержанием 60 ат. % платины, тоже гетерогенный после отжига

(фиг. 125), превращается в твердый раствор уже при закалке при 1000° (фиг. 126). Сплав с содержанием 70 ат. % платины уже в отожженном состоянии имеет структуру твердого раствора (фиг. 127). Кривые твердости для отожженных и закаленных сплавов, разреза с 20 ат. % палладия представлены на фиг. 6. Кривая твердости закаленных сплавов, представляющих твердые растворы, является плавной кривой с пологим максимумом. Кривая твердости отожженных сплавов, поднимаясь от золото-палладиевой стороны, дает резкий максимум около 20 ат. % платины,



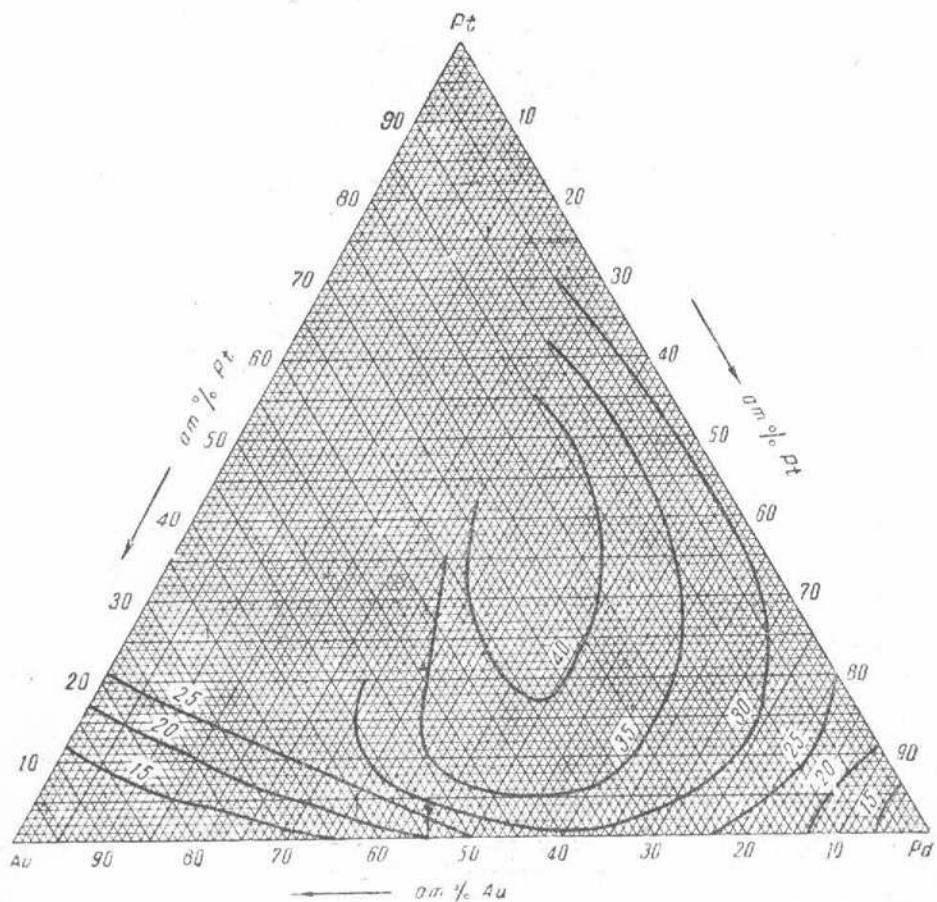
Фиг. 86. Удлинение (в %) отожженных сплавов системы Au—Pt—Pd

затем падает к 30 ат. %, вновь поднимается к 70 ат. %, после чего резко падает к платино-палладиевой стороне.

В двойной системе при наличии механической смеси двух фаз твердость изменяется по прямой линии [аддитивность свойств (13)]; в данном случае у сплавов, также обладающих двухфазной структурой, но лежащих на разрезе тройной системы, твердость изменяется по резко выраженной кривой с минимумом. Эта разница в характере изменения твердости в двойной и тройной системах — результат того, что в двойной системе состав каждой из фаз, образующих механическую смесь, остается постоянным, меняется лишь количество каждой; в тройной же системе, вследствие наличия третьего компонента, на всем протяжении гетерогенной части разреза может меняться не только количество каждой фазы, но и ее состав, что не может не исказить прямолинейное изменение свойства, в данном случае твердости. На фиг. 16 представлены данные для сопро-

тивления разрыву и удлинения для некоторых сплавов, протянувшихся в проволоку, на фиг. 26 — электросопротивление и на фиг. 36 — термоэлектродвижущая сила для тех же сплавов. Температурный коэффициент электросопротивления (фиг. 26) измерен для всех сплавов разреза, однако, как это наблюдалось и ранее, это свойство не дает столь характерной разницы кривых для отожженных и закаленных сплавов, как изменение твердости.

Из сплавов разреза с постоянным содержанием палладия 30%, вследствие высокой их температуры плавления, только некоторые были исследо-

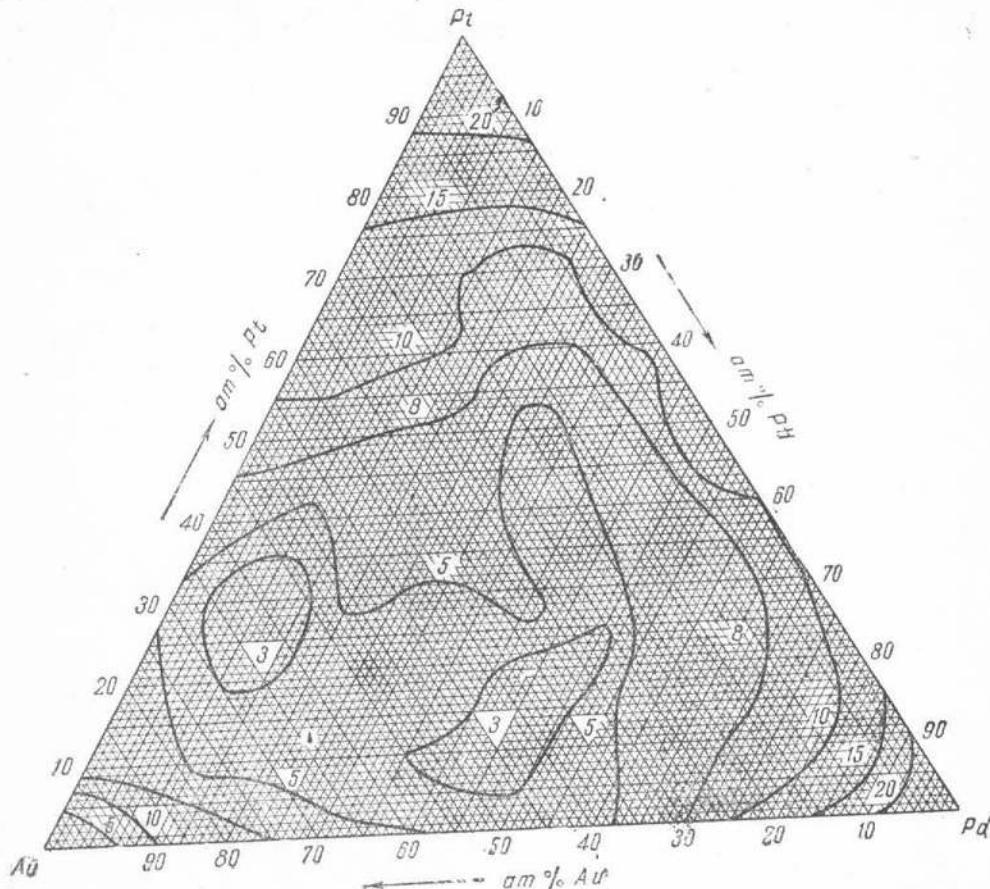


Фиг. 87. Электросопротивление ρ_{25° отожженных сплавов системы Au—Pt—Pd

дованы методом термического анализа, поэтому термической диаграммы для этого разреза не приводится. Из шести исследованных тройных сплавов этого разреза только три обладают слабо гетерогенной структурой в отожженном состоянии, которая при закалке легко превращается в структуру твердого раствора. Несомненно, характер диаграммы состояний этого разреза тот же, что и у разреза с 20 ат. % палладия.

Микроструктура сплавов разреза с постоянным содержанием палладия 30% представлена на фиг. 128—135. Отожженный сплав с 20 ат. % платины (фиг. 128) — типичный твердый раствор. В сплаве с 30 ат. % платины по границам зерен твердого раствора вилны выделением второй фазы (фиг. 129). Более заметны выделения второй фазы в отожженном сплаве с 40 ат. % платины (фиг. 130 и при большем увеличении фиг. 131).

Тот же сплав после закалки — однородный твердый раствор (фиг. 132). Сплав того же разреза, содержащий 50 ат. % платины в отожженном состоянии, также обладает небольшими выделениями второй фазы (фиг. 133), которые после закалки исчезают (фиг. 134). При дальнейшем увеличении содержания платины сплавы разреза с постоянным содержанием 30 ат. % палладия и в отожженном состоянии являются гомогенными твердыми растворами (сплав с 60 ат. % платины, фиг. 135).

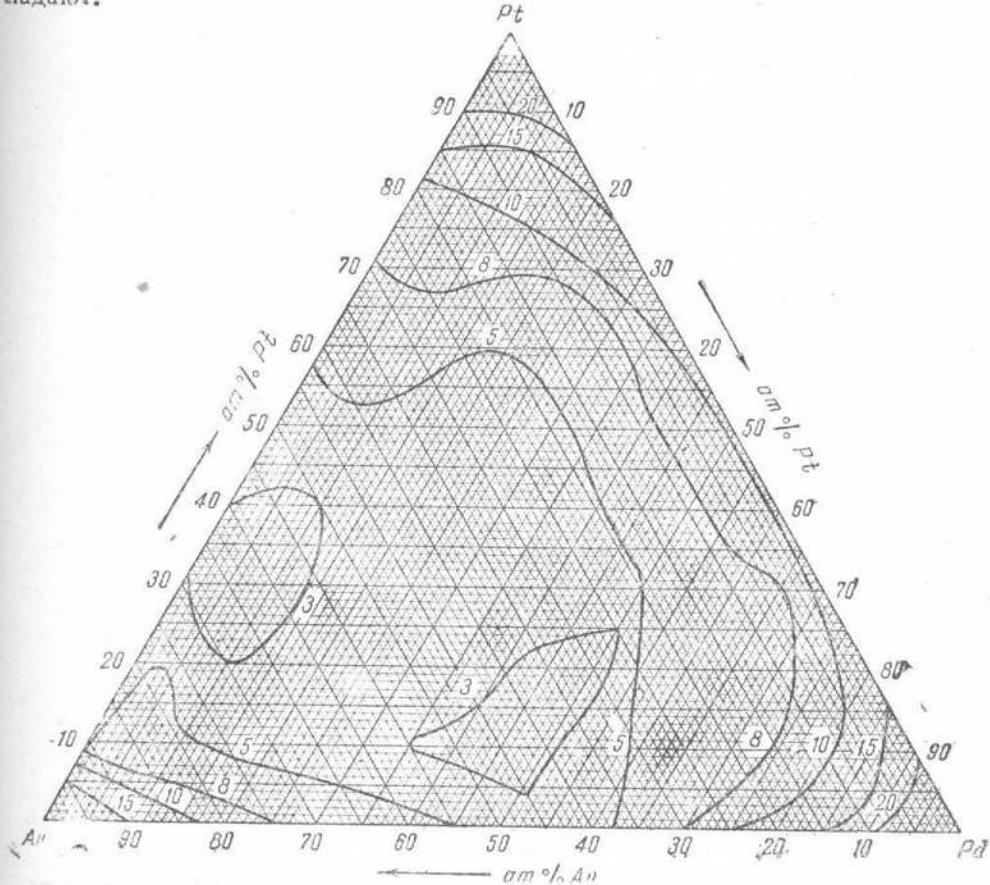


Фиг. 88. Температурный коэффициент электросопротивления α_{25-100}° отожженных сплавов системы Au–Pt–Pd

Все сплавы разрезов с большим содержанием палладия являются по микроструктуре однородными твердыми растворами. Так, сплавы содержащие 40 ат. % золота, 40 ат. % палладия и 20 ат. % платины (фиг. 136); 30 ат. % золота, 40 ат. % палладия и 30 ат. % платины (фиг. 137); 10 ат. % золота, 40 ат. % палладия и 50 ат. % платины (фиг. 138); 40 ат. % золота, 50 ат. % палладия и 10 ат. % платины (фиг. 139). Все эти сплавы представляют собою по микроструктуре типичные твердые растворы.

Твердость по Бринелю для разрезов с постоянным содержанием палладия 30 ат. % и больше, приведена на фиг. 7—13. Следует отметить, что кривые твердости отожженных и закаленных сплавов не совпадают не только в разрезе с 30 ат. % палладия, где некоторые сплавы являются гетерогенными по микроструктуре, но и в разрезах с 40 и 50 ат. % палладия, где микроскопическое исследование отожженных сплавов не могло

обнаружить даже следов второй фазы. Кривые твердости закаленных сплавов в этих разрезах — с пологим максимумом, они лежат ниже кривых твердости отожженных сплавов. Кривые твердости отожженных сплавов в разрезе с 30 ат. % палладия обладают двумя пологими максимумами, между которыми лежит пологий минимум; в разрезе с 40 ат. % палладия у отожженных сплавов имеется один пологий максимум; в разрезе с 50 ат. % палладия кривые твердости отожженных и закаленных сплавов менее удалены друг от друга и в значительной части совпадают.

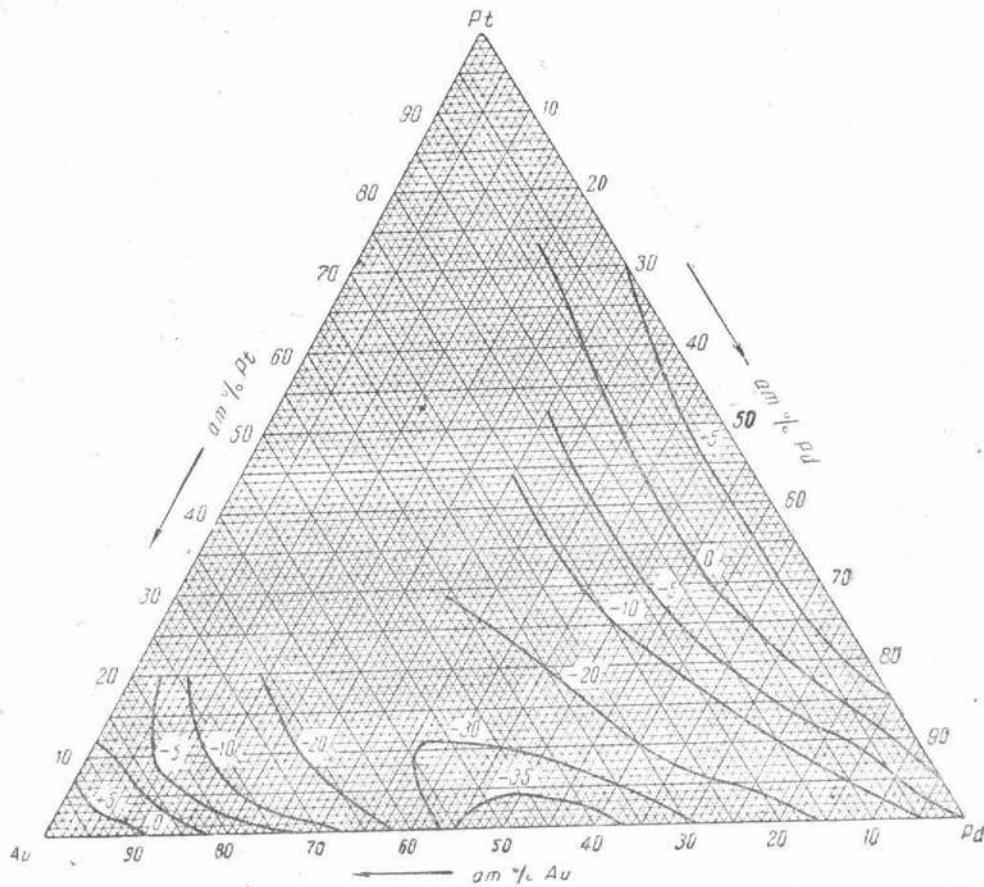


Фиг. 89. Температурный коэффициент электросопротивления α_{25-100° закаленных сплавов системы Au—Pt—Pd

Такое значительное увеличение твердости при отжиге сплавов, остающихся и после отжига однородными по микроструктуре (у некоторых сплавов твердость возрастает больше чем в два раза), указывает на субмикроскопическое выделение в этих сплавах второй фазы, которая и вызывает сильный эффект упрочнения.

Видимые под микроскопом выделения второй фазы в этих сплавах, вероятно, могли бы появиться при температурах значительно ниже температуры окружающей среды, но на это потребовалось бы огромное количество времени, так как при низких температурах процессы идут неизмеримо медленно. Явление упрочнения при отжиге с очень медленным охлаждением на металлических сплавах до сего времени наблюдалось не было, и сплавы системы золото—палладий—платина представляют первый пример такого рода явлений.

В разрезах с постоянным содержанием палладия 60 ат. % и больше, твердость при термической обработке не меняется (фиг. 10—13). Все сплавы этих разрезов — истинные твердые растворы. Диаграммы времененного сопротивления разрыву и удлинения для разрезов с постоянным содержанием палладия 30 ат. % и больше приведены на фиг. 17—23. Временное сопротивление разрыву во всех разрезах дает пологие криевые с максимумом, кривые удлинения не вполне антибатны кривым временные сопротивления разрыву.



Фиг. 90. Термоэлектродвижущая сила сплавов системы Au—Pt—Pd в паре с платиной при температуре горячего спая 900°

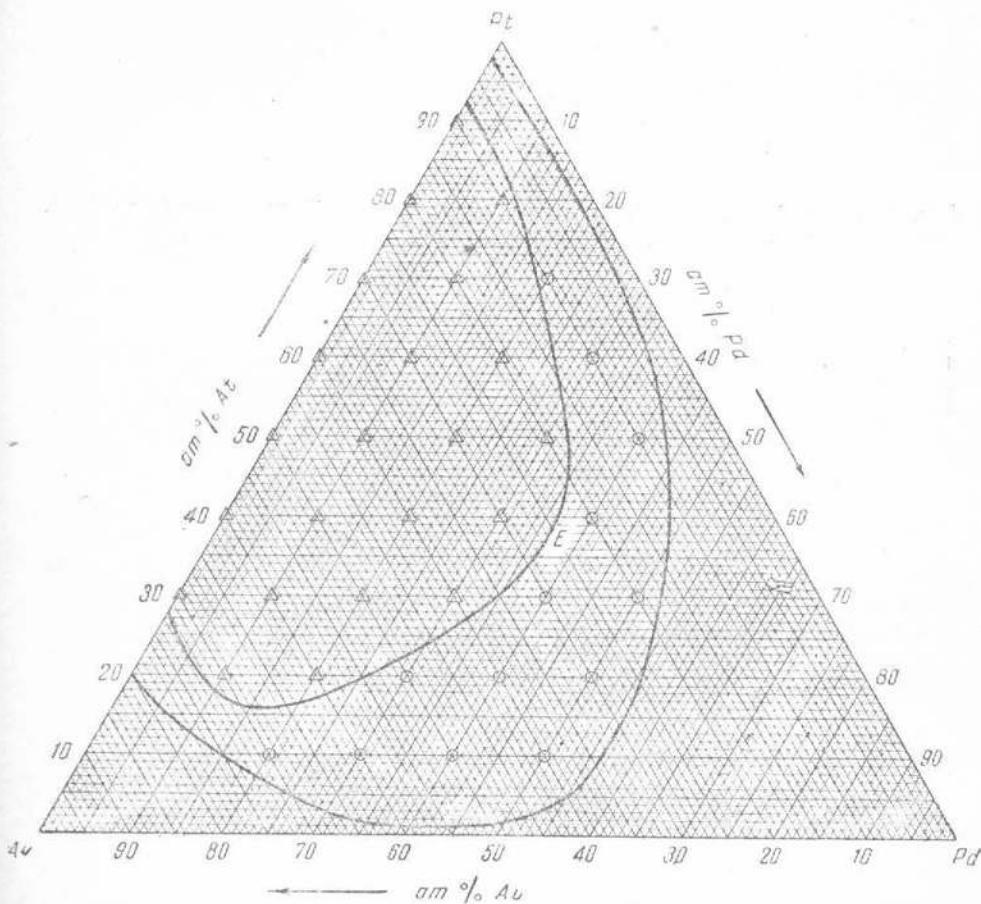
менного сопротивления, давая некоторые искривления в левых частях диаграмм фиг. (17—21).

На диаграммах фиг. 27—33 представлены кривые электросопротивления и его температурного коэффициента для отожженных сплавов.

Термоэлектродвижущая сила сплавов в паре с платиной определялась для интервала температур горячего спая от 100 до 1000°, а для некоторых сплавов и до 1400°. На диаграммах фиг. 37—43 представлены кривые термоэлектродвижущих сил в милливольтах при температуре горячего спая 900° для сплавов разрезов, параллельных стороне золото—платина.

Для бинарной системы золото—платина (фиг. 34) и разрезов с 10 и 20 ат. % палладия (фиг. 35 и 36) не могли быть получены полные диаграммы термоэлектродвижущей силы вследствие невозможности приготовления проволок из всех сплавов. Для остальных разрезов построены полные диаграммы. Для разрезов, полностью исследованных, наблюдается зако-

номерное изменение характера кривых. При увеличении в сплавах содержания платины, в разрезах с 30 и 40 ат. % палладия, термоэлектродвижущая сила, будучи сначала отрицательной, переходит через минимум, затем, возрастаю, проходит через нулевую линию и становится положительной (фиг. 37 и 38). В разрезах с 50 ат. % палладия и больше, на кривых исчезает минимум, и они превращаются в почти прямые, идущие от золото-палладиевой стороны к платино-палладиевой (фиг. 39—43).

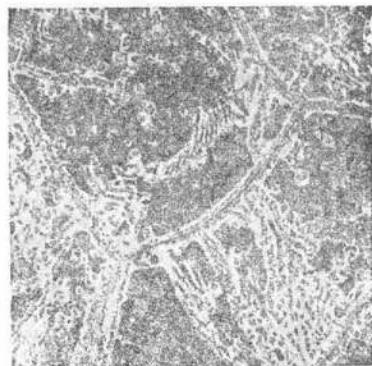


Фиг. 91. Границы гетерогенности в системе Au—Pt—Pd: ABC—по данным твердости, DEF—по данным микроструктуры

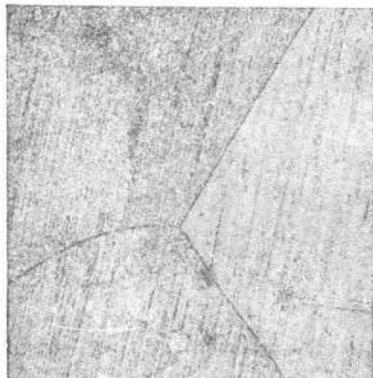
Хотя система золото—палладий была исследована ранее другими авторами и полученная диаграмма состояний, характерная для непрерывного ряда твердых растворов, не вызывала сомнений, тем не менее из-за отсутствия данных о твердости, сплавы были приготовлены и подвергнуты исследованию. На фиг. 44—46 представлены диаграммы плавкости бинарной системы золото—палладий и частичные диаграммы для разрезов с 10 и 20 ат. % платины. Кривые плавкости системы золото—палладий, полученные при настоящем исследовании (фиг. 44), совпадают с кривой, полученной Деринкелем (1); форма ее указывает на полную растворимость компонентов в твердом и в жидком состояниях. Исследование физических свойств сплавов системы золото—палладий, твердости (фиг. 47), сопротивления разрыву и относительного удлинения (фиг. 57), электросопротивления и его температурного коэффициента (фиг. 60) подтвер-



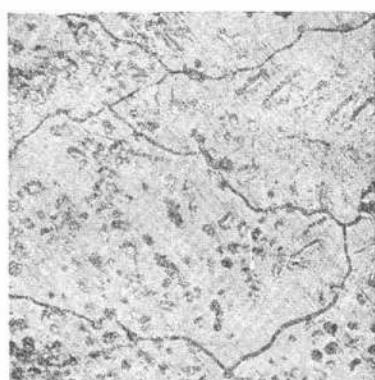
Фиг. 92. 80 ат. % Au; 20 ат. % Pt.
Отожжен. $\times 100$



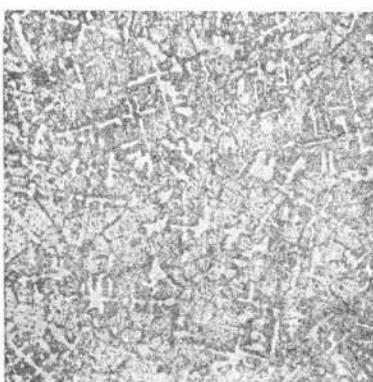
Фиг. 93. 70 ат. % Au; 30 ат. % Pt.
Отожжен. $\times 100$



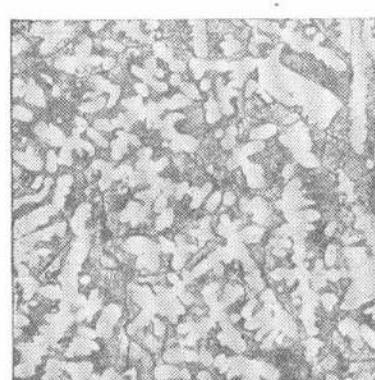
Фиг. 94. 70 ат. % Au; 30 ат. % Pt.
Закален 1000° . $\times 100$



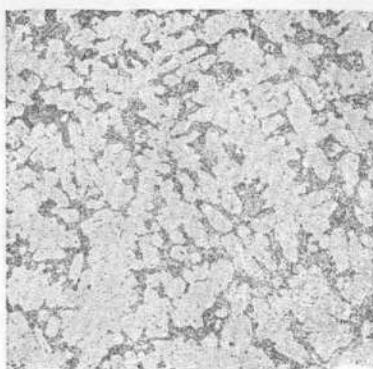
Фиг. 95. 60 ат. % Au; 40 ат. % Pt.
Закален 1220° . $\times 100$



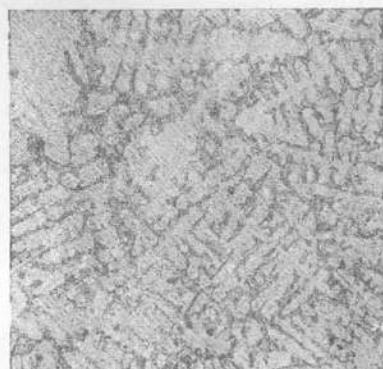
Фиг. 96. 50 ат. % Au; 50 ат. % Pt.
Закален 1200° . $\times 100$



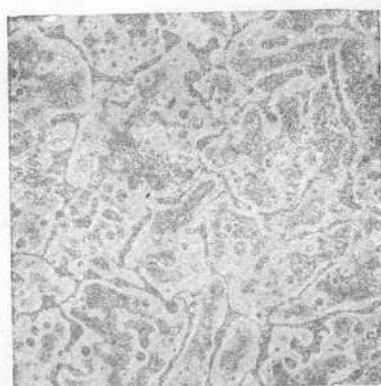
Фиг. 97. 40 ат. % Au; 60 ат. % Pt.
Закален 1200° . $\times 100$



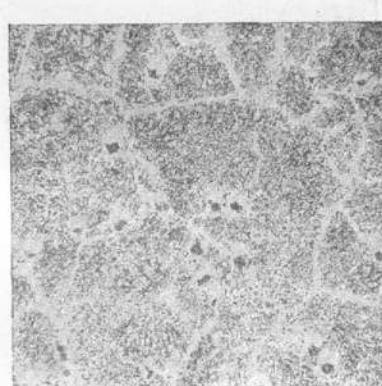
Фиг. 98. 30 ат. % Au; 70 ат. % Pt.
Отожжен. $\times 100$



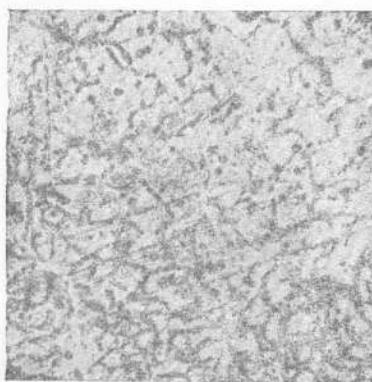
Фиг. 99. 30 ат. % Au; 70 ат. % Pt.
Закален. $1200^\circ \times 100$



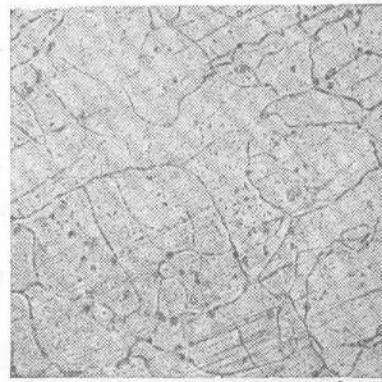
Фиг. 100. 30 ат. % Au; 70 ат. % Pt.
Закален. $1300^\circ \times 100$



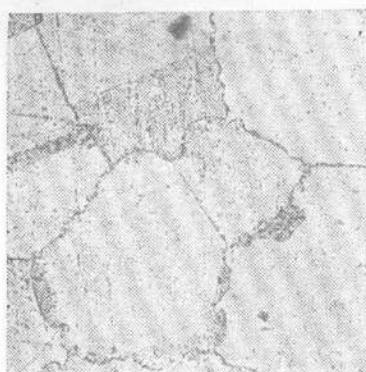
Фиг. 101. 20 ат. % Au; 80 ат. % Pt.
Отожжен. $\times 100$



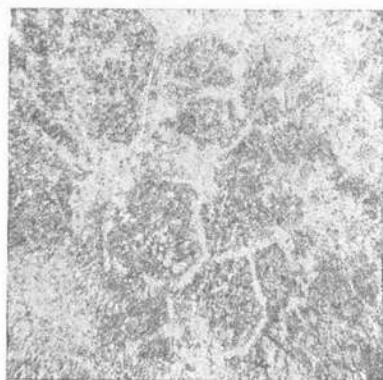
Фиг. 102. 20 ат. % Au; 80 ат. % Pt.
Закален. $1000^\circ \times 100$



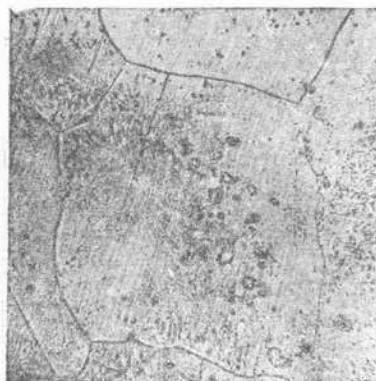
Фиг. 103. 20 ат. % Au; 80 ат. % Pt.
Закален. $1200^\circ \times 100$



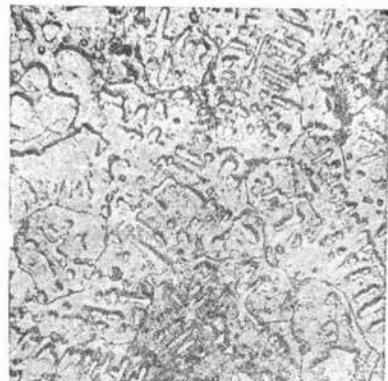
Фиг. 104. 70 ат. % Au; 20 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



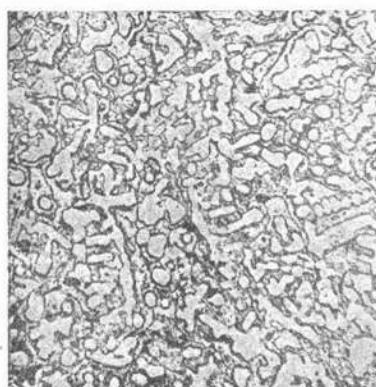
Фиг. 105. 60 ат. % Au; 30 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 980° . $\times 100$



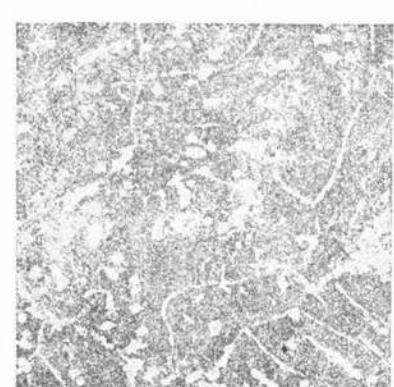
Фиг. 106. 60 ат. % Au; 30 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 1080° . $\times 100$



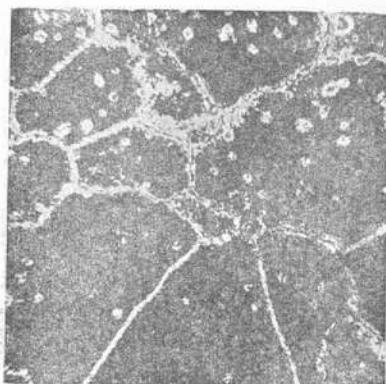
Фиг. 107. 50 ат. % Au; 40 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 1190° . $\times 100$



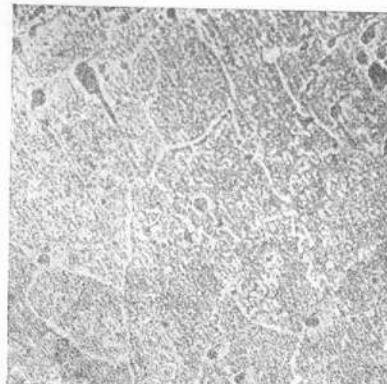
Фиг. 108. 40 ат. % Au; 50 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 1190° . $\times 100$



Фиг. 109. 30 ат. % Au; 60 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



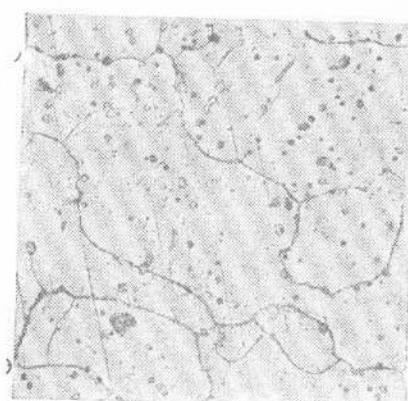
Фиг. 110. 30 ат. % Au; 60 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 1200°. $\times 100$



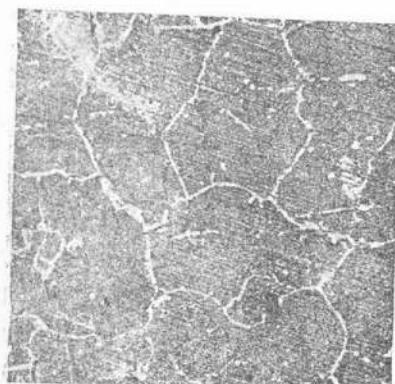
Фиг. 111. 20 ат. % Au; 70 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



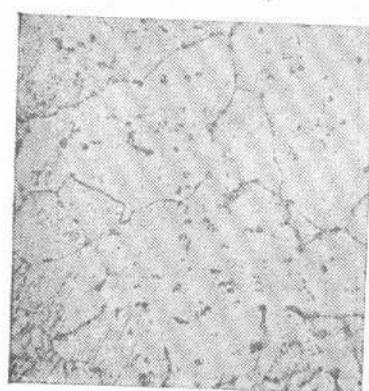
Фиг. 112. 20 ат. % Au; 70 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 1000°. $\times 100$



Фиг. 113. 20 ат. % Au; 70 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 1200°. $\times 100$



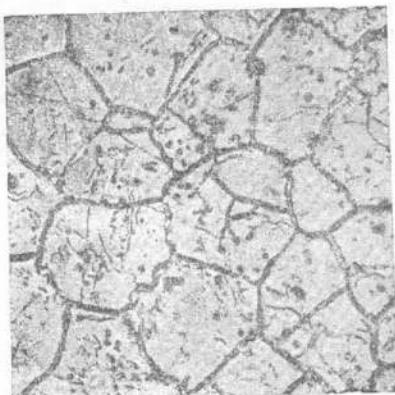
Фиг. 114. 10 ат. % Au; 80 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



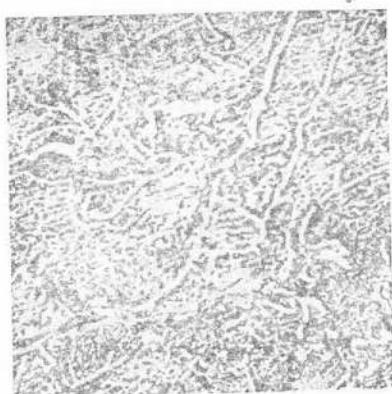
Фиг. 115. 10 ат. % Au; 80 ат. % Pt;
10 ат. % Pd. Закален. 1000°. $\times 100$



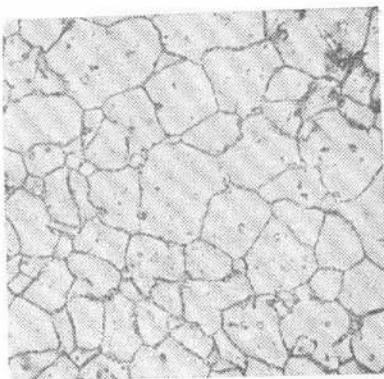
Фиг. 116. 70 ат. % Au; 10 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



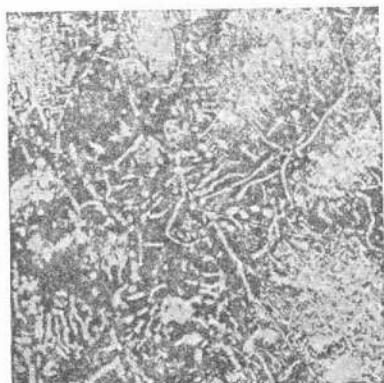
Фиг. 117. 60 ат. % Au; 20 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



Фиг. 118. 50 ат. % Au; 30 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Отожжен. $\times 405$



Фиг. 119. 50 ат. % Au; 30 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Закален. 1000° . $\times 100$



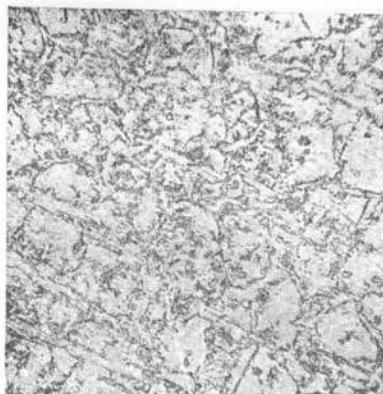
Фиг. 120. 40 ат. % Au; 40 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Отожжен. $\times 405$



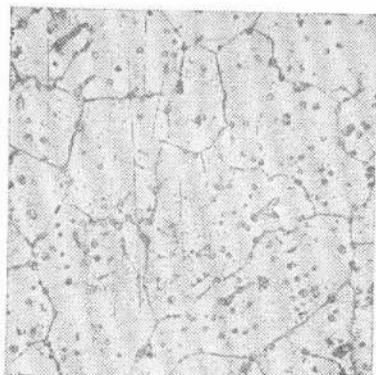
Фиг. 121. 40 ат. % Au; 40 ат. % Pt,
20 ат. % Pd. Закален. 1000° . $\times 100$



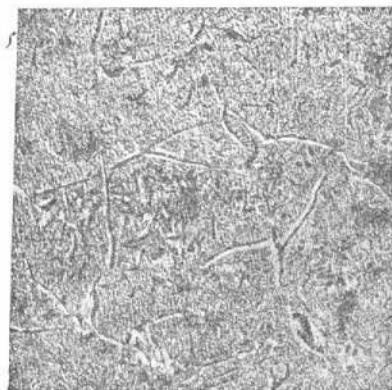
Фиг. 122. 40 ат. % Au; 40 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Закален. 1200°. $\times 100$



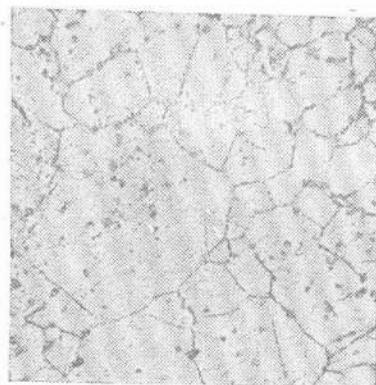
Фиг. 123. 30 ат. % Au; 50 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Закален. 1000°. $\times 100$



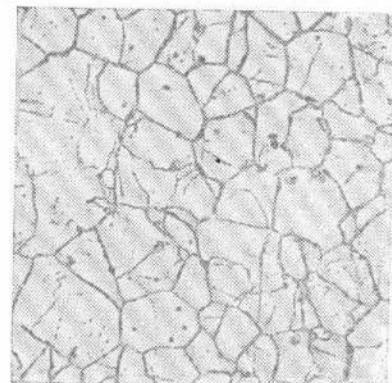
Фиг. 124. 30 ат. % Au; 50 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Закален. 1200°. $\times 100$



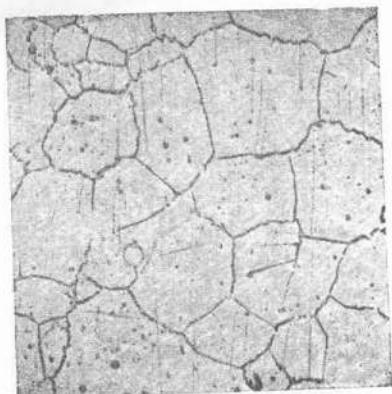
Фиг. 125. 20 ат. % Au; 60 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Отожжен. $\times 405$



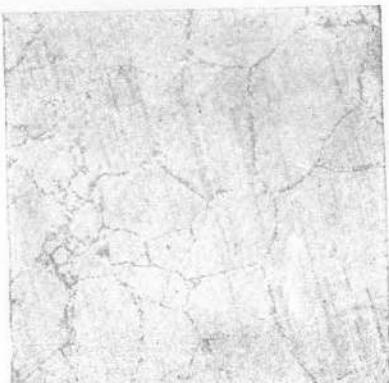
Фиг. 126. 20 ат. % Au; 60 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Закален. 1000°. $\times 100$



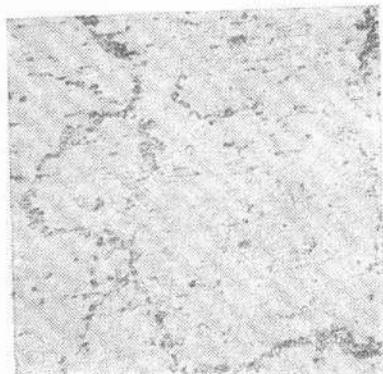
Фиг. 127. 10 ат. % Au; 70 ат. % Pt;
20 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



Фиг. 128. 50 ат. % Au; 20 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



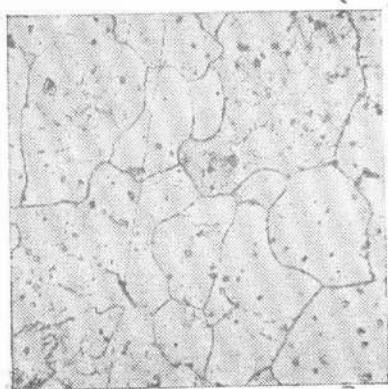
Фиг. 129. 40 ат. % Au; 30 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



Фиг. 130. 30 ат. % Au; 40 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



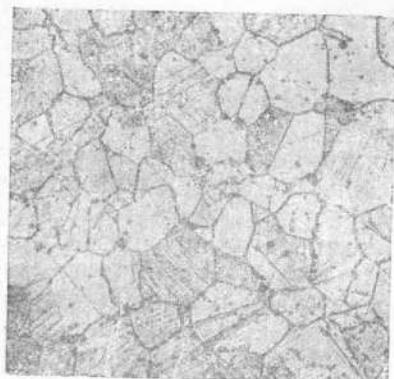
Фиг. 131. 30 ат. % Au; 40 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Отожжен. $\times 405$



Фиг. 132. 30 ат. % Au; 40 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Закален 1000°. $\times 100$



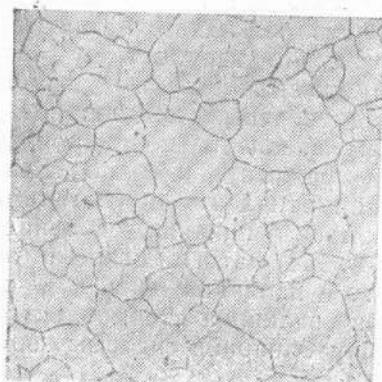
Фиг. 133. 20 ат. % Au; 50 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Отожжен. $\times 185$



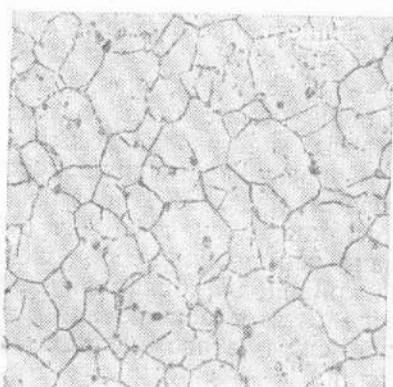
Фиг. 134. 20 ат. % Au; 50 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Закален. 1200° . $\times 100$



Фиг. 135. 10 ат. % Au; 60 ат. % Pt;
30 ат. % Pd. Отожжен. $\times 185$



Фиг. 136. 40 ат. % Au; 20 ат. % Pt;
40 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$



Фиг. 137. 30 ат. % Au; 30 ат. % Pt;
40 ат. % Pd. Отожжен. $\times 185$



Фиг. 138. 10 ат. % Au; 50 ат. % Pt;
40 ат. % Pd. Отожжен. $\times 185$



Фиг. 139. 40 ат. % Au; 10 ат. % Pt;
50 ат. % Pd. Отожжен. $\times 100$

ждают вывод о наличии в системе непрерывного ряда твердых растворов. Максимум твердости лежит в области 70—90 ат. % палладия при 60 кг/мм² (фиг. 47).

Характерно, что в этой же области лежит и максимум относительного удлинения, достигающий у 90 ат. % палладия значительной величины (38%) (фиг. 57).

Кривая временного сопротивления разрыву является симбатной кривой удлинения, с максимумом, лежащим около 50 ат. %, при величине около 30 кг/мм².

Кривые электросопротивления и его температурного коэффициента (фиг. 60) характерны для непрерывного ряда твердых растворов; микроструктура сплавов находится в полном соответствии с данными, полученными другими методами. Кривая термоэлектродвижущей силы сплавов в паре с платиной (фиг. 63) представляет значительный интерес. Будучи положительной у чистого золота, она переходит через нулевую линию около 20 ат. % палладия, становится отрицательной и около 50—60 ат. % палладия достигает глубокого минимума, составляющего при температуре горячего спая в 900° около —38 мВ.

Диаграмма плавкости разреза тройной системы с постоянным содержанием платины 10 ат. % приведена на фиг. 45; она указывает на образование непрерывного ряда твердых растворов. Однако кривая твердости (фиг. 48) показывает заметное различие твердости у сплавов с 10—60 ат. % палладия. Как уже указывалось, это изменение твердости может быть объяснено мелкодисперсным выделением второй фазы, не улавливаемым термическим анализом и микроструктурой. Кривые временного сопротивления разрыву и относительного удлинения (фиг. 58), а также электросопротивления и его температурного коэффициента (фиг. 61) не показывают никаких особенностей. Кривая термоэлектродвижущей силы (фиг. 64) этого разреза аналогична кривой для бинарной системы золото—палладий (фиг. 63), с той разницей, что абсолютная максимальная величина термоэлектродвижущей силы этого разреза меньше, чем у бинарной системы золото—палладий.

Диаграмма плавкости неполного разреза с постоянным содержанием 20 ат. % платины (фиг. 46) указывает на явное отсутствие в этом разрезе непрерывного ряда твердых растворов. Влияние несмешиваемости в бинарной системе золото—платина явно оказывается на сплавах этого разреза с малым содержанием палладия. Диаграмма твердости для сплавов этого разреза (фиг. 49) указывает на расхождение кривых для отожженных и закаленных сплавов. Особенно резко выражено это расхождение в том случае, когда содержание второй фазы в отожженном сплаве незначительно (фиг. 117) и когда она настолько мелкодисперсна, что микроскопически не обнаруживается (фиг. 128 и 136). Кривые изменения временного сопротивления разрыву и удлинения для отожженных сплавов разреза с постоянным содержанием платины 20 ат. % приведены на фиг. 59. Особенно высоко временное сопротивление разрыву у сплавов с 30, 40 и 50 ат. % палладия, т. е. у тех же сплавов, у которых наблюдается максимальная твердость в отожженном состоянии.

Диаграммы электросопротивления и его температурного коэффициента для того же разреза приведены на фиг. 62; характер кривых тот же, что и у разреза с 10 ат. % платины и у бинарной системы золото—палладий. Кривая термоэлектродвижущей силы приведена на фиг. 65, абсолютная максимальная величина ее уменьшилась по сравнению с предыдущим разрезом с 10 ат. % платины.

Для остальных разрезов тройной системы с постоянным содержанием платины приводятся только диаграммы твердости (фиг. 50—56), так как

диаграммы остальных свойств могли быть вычерчены только частично из-за невозможности приготовления проволок. Диаграммы твердости показывают резкое расхождение кривых твердости отожженных и закаленных сплавов. Следует отметить, что у сплавов, явно гетерогенных в отожженном состоянии, содержащих большие количества второй фазы, твердость для закаленного состояния значительно выше, чем для отожженного; у сплавов же, у которых в отожженном состоянии изучение микроструктуры обнаруживает только небольшие выделения второй фазы или эти выделения настолько мелкодисперсны, что микроскопом не обнаруживаются, наоборот, твердость отожженных сплавов выше.

Бинарная система палладий—платина вследствие высокой температуры плавления сплавов, термическим анализом исследована не была. Кривая твердости отожженных сплавов приведена на фиг. 66; она представляет собою плавную кривую с пологим максимумом, с несомненноностью указывающую на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Повышение твердости сплавов, по сравнению с чистыми компонентами, очень незначительно. Так же незначительно и повышение временного сопротивления разрыву (фиг. 76); удлинение несколько возросшее при добавлении платины к палладию, далее идет параллельно оси состава к чистой платине (фиг. 76). Плавные кривые электросопротивления и его температурного коэффициента (фиг. 78) в полном соответствии с результатами, полученными другими методами исследования, подтверждают наличие в системе палладий—платина непрерывного ряда твердых растворов. Исследование микроструктуры показало также образование твердых растворов. Предположение Таммана (12) о возможности существования в системе превращений в твердом состоянии в интервале 700—1400° нашим исследованием не подтвердилось, твердость сплавов, закаленных при различных температурах, не отличалась от твердости отожженных сплавов. Изменение термоэлектродвижущей силы системы палладий—платина представлено на фиг. 80. Будучи отрицательной у чистого палладия, термоэлектродвижущая сила у сплава с 5 ат. % платины проходит через нулевое значение, растет и при дальнейшем увеличении содержания платины, оставаясь положительной, опускается к нулевому значению у чистой платины. Максимальное значение термоэлектродвижущей силы невелико и составляет около 8 мВ при 900° горячего спая.

Кривые твердости разреза с постоянным содержанием 10 ат. % золота (фиг. 67) сильно отличаются от кривой твердости бинарной системы. Для закаленных сплавов мы имеем пологую, возрастающую от золото-палладиевой к золото-платиновой стороне кривую. Твердость отожженных сплавов, начиная со сплава, содержащего 50 ат. % платины, при увеличении содержания платины значительно превышает твердость закаленных. Сплавы, содержащие 50, 60 и 70 ат. % платины, по микроструктуре—твердые растворы (фиг. 127, 135), сплавы же с 80 и 90 ат. % платины в отожженном состоянии содержат незначительное количество второй фазы (фиг. 114). Кривые временного сопротивления разрыву и удлинения этого разреза (фиг. 77) заметно отличаются от кривых для бинарной системы палладий—платина. По мере увеличения содержания платины сопротивление разрыву растет, а удлинение падает. Электросопротивление и его температурный коэффициент изменяются по кривым обычного для твердых растворов типа (фиг. 79) и аналогичны кривым для бинарной системы. Влияние выделения второй фазы на этих кривых не обнаруживается. Кривая термоэлектродвижущей силы в паре с платиной (фиг. 81) по форме напоминает кривую для бинарной системы, но сдвинутую в сторону отрицательных значений.

На фиг. 68—75 представлены кривые твердости для отожженных и закаленных сплавов остальных разрезов, параллельных стороне палладий—

платина. На большинстве этих разрезов кривые твердости для закаленных и отожженных сплавов пересекаются. В тех частях разрезов, где в отожженных сплавах выделение второй фазы очень незначительно или даже не видимо под микроскопом, кривая твердости отожженных сплавов лежит выше кривой для закаленных; там же, где выделения второй фазы значительны, наоборот, кривые твердости отожженных сплавов лежат ниже кривых твердости закаленных. Например, на фиг. 70, относящейся к разрезу с 40 ат. % золота, в сплавах с 10 и 20 ат. % платины выделения второй фазы на микроструктуре не наблюдаются (фиг. 136, 139); на сплаве с 30 ат. % платины выделения второй фазы незначительны, в этих сплавах твердость отожженных сплавов больше, чем закаленных; в сплавах с 40, 50 и 60 ат. % платины (фиг. 97, 108, 120) выделения второй фазы очень значительны, и твердость сплавов в отожженном состоянии меньше, чем в закаленном. Кривые остальных свойств для разрезов с 20 ат. % и более золота не приводятся, так как они не представляют особого интереса; соответствующие величины приведены в таблицах и на диаграммах разрезов, параллельных стороне золото—платина.

На основании данных, полученных при исследовании системы золото—пallадий—платина, в треугольных диаграммах (фиг. 82—90), нанесены проекции линий одинаковых свойств на плоскость треугольника. На фиг. 82 нанесены изотермы поверхности ликвидус для исследованной этим методом части диаграммы. Как видно из чертежа, поверхность ликвидуса плавно поднимается от золотого угла по направлению к платино—пallадиевой стороне, достигая на половине треугольника значительной величины (1550°).

Поверхность твердости отожженных сплавов, представленная в виде изосклер на фиг. 83, имеет гораздо более сложный вид. Плавно возрастающая от золотого и пallадиевого углов диаграммы к средней ее части, твердость в гетерогенной области дает причудливой формы изосклеры, образующие как бы острова одинаковой твердости, где она достигает значительной величины ($200 \text{ кг}/\text{мм}^2$).

Гораздо проще поверхность твердости для закаленных сплавов (фиг. 84). Здесь возрастание твердости от золотого и пallадиевого углов диаграммы идет гораздо более плавно, чем у отожженных сплавов, и образует остров с твердостью $200 \text{ кг}/\text{мм}^2$ лишь в области, остающейся гетерогенной и после закалки. Диаграмма сопротивления разрыву отожженных сплавов (фиг. 85) указывает на плавное возрастание сопротивления разрыву из пallадиевого угла к центру диаграммы. Менее правильную форму имеют линии одинакового удлинения (фиг. 86). Форма кривых одинакового электросопротивления хотя и иная, чем у твердости, но также наблюдается тенденция к росту из пallадиевого угла к центру диаграммы (фиг. 87). Весьма сложный вид имеют кривые температурного коэффициента электросопротивления для отожженных (фиг. 88) и закаленных (фиг. 89) сплавов. Диаграмма термоэлектродвижущих сил сплавов в паре с платиной (фиг. 90) совершенно ясно показывает область наибольших (по абсолютной величине) термоэлектродвижущих сил. Она лежит в бинарной системе золото—пallадий между 37 и 55 ат. % золота и очень неглубоко проникает в тройную систему.

Изучение тройной системы золото—пallадий—платина методом физико-химического анализа позволило установить границы распространения гетерогенной области, существование которой вызвано наличием механической смеси твердых растворов в системе золото—платина. На фиг. 91 представлены границы, отделяющие гетерогенную область системы от гомогенной. Линия *DEF* проведена по данным микроструктуры отожженных сплавов; треугольниками обозначены сплавы, имеющие двухфазную структуру в отожженном состоянии, кружками — сплавы, имеющие однофазную

структурой. Линия *ABC* проведена по данным твердости отожженных и закаленных сплавов. Внутри области, ограниченной линией *ABC*, лежат сплавы, твердость которых в отожженном состоянии отлична от твердости в закаленном; вне ее лежат подлинные твердые растворы, твердость которых не меняется при термической обработке.

Выводы

1. Методами термического анализа, микроструктуры, твердости по Бринелю, сопротивления разрыву, относительного удлинения, электросопротивления, его температурного коэффициента и термоэлектродвижущей силы в паре с платиной изучены двойные и тройные сплавы системы золото—пallадий—платина через 10 ат. % каждого компонента.

2. Исследованием системы золото—платина установлено наличие перитектической диаграммы и отсутствие непрерывного ряда твердых растворов при высоких температурах, как это было предположено Иоганссоном и Линде (3) и некоторыми другими авторами.

3. В бинарных системах золото—пallадий и пallадий—платина подтверждено наличие непрерывных рядов твердых растворов.

4. Гетерогенная область бинарной системы золото—платина имеет распространение в тройной системе.

На диаграмме фиг. 91 указана граница гетерогенной области тройной системы по данным микроструктуры (линия *DEF*) и твердости (линия *ABC*). Изучение твердости отожженных и закаленных сплавов показало, что и сплавы, выходящие за пределы гетерогенной по микроструктуре области, имеют различную твердость в отожженном и закаленном состояниях. Повидимому, в этих сплавах при отжиге выделяются минимальные количества второй фазы, незаметные при микроскопическом исследовании, вызывающие значительное повышение твердости, по сравнению с закаленным состоянием, в котором вторая фаза переходит в твердый раствор. Эти сплавы расположены на диаграмме фиг. 91 между линиями *ABC* и *DEF*. Сплавы, по микроструктуре резко гетерогенные, обладают, наоборот, меньшей твердостью в отожженном состоянии, чем в закаленном. Явление резкого повышения твердости при отжиге вследствие выделения мелкодисперсных частиц второй фазы наблюдается на примере системы золото—пallадий—платина впервые и по своему результату напоминает естественное или искусственное старение.

Выделение мелкодисперсной фазы и вызываемое им упрочнение происходит в данном случае при длительном отжиге в отличие от естественного или искусственного старения, когда выделение второй фазы может происходить только из закаленного твердого раствора при обычновенной или немного повышенной температуре.

Поступило в редакцию 24 декабря 1941 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Doerincke I. Z. f. anorg. Chem. 54, 345 (1907).
2. А. Т. Григорьев. Изв. Инст. платины 6, 184 (1928).
3. C. Johansson, J. Linde. Ann. d. Phys. 5, 762 (1930).

4. C. G. Wictorin. Ann. d. Phys. **23**, № 7, 509 (1938).
5. H. B. Агеев. Изв. Акад. СССР, Отд. хим. наук, № 3, 397 (1940).
6. W. Stenzel, I. Weerts. Festschrift zum fünfzigjährigen Bestehen der Platinenschmelze. G. Siebert (1931).
7. W. Geibel. Z. f. anorg. Chem. **69**, 38 (1911).
8. S. Holgersson, E. Sedström. Ann. d. Phys. (4) **75**, 143 (1924).
9. W. Geibel. Z. f. anorg. Chem. **70**, 242 (1911).
10. F. Schulze. Physikal. Z. **12**, 1028 (1911).
11. J. van Leimpt. Rec. Trav. chim. Pay. **45**, 203 (1926).
12. G. Таттапп, H. Rocha. Festschrift zum 50-jährigen Bestehen der Platinenschmelze. G. Siebert (1931).
13. В. А. Немилов. Применение физико-химического анализа к исследованию металлических сплавов. Введение в физико-химический анализ Н. С. Куриакова. 4-е изд.. М.-Л., 1940.