

В. А. НЕМИЛОВ, А. А. РУДНИЦКИЙ и Т. А. ВИДУСОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ЗОЛОТО — ПАЛЛАДИЙ — СЕРЕБРО

Систематического исследования тройной системы золото — палладий — серебро до сего времени произведено не было. Между тем сплавы, входящие в эту систему, находят широкое применение в качестве заменителей некоторых сплавов на платиновой основе, сплавов для зубоврачебной техники и других практических целей. Бинарные системы, образующие тройную, исследованы весьма подробно.

### Система золото — палладий

Эта система в жидком и в твердом состояниях образует непрерывный ряд твердых растворов.

Термический анализ системы был произведен Руэром (2), Деринкелем (3) и в последнее время Рудницким (4). Диаграмма плавкости — типичная для непрерывного ряда твердых растворов, температура плавления сплавов плавно растет от температуры плавления золота к температуре плавления палладия. Исследования электропроводности, температурного коэффициента электросопротивления, твердости, временного сопротивления разрыву, удлинения и термоэлектродвижущей силы в паре с платиной, произведенные Гейбелем (5) и Рудницким (4) в полном соответствии с данными термического анализа, подтвердили наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Рентгенографические исследования Хольгерсона и Зедштрема (6) и Штенцеля и Веертса (7) показали плавное изменение параметров решетки при переходе от одного компонента к другому, что также указывает на наличие в системе золото — палладий непрерывного ряда твердых растворов.

### Система палладий — серебро

Диаграмма плавкости системы исследована Руэром (2). Форма кривой указывает на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Исследование Гейбеля (8), изучавшего электропроводность, температурный коэффициент электросопротивления, сопротивление разрыву и термоэлектродвижущую силу в паре с платиной, исследование твердости и микроструктуры Роде (9), а также результаты настоящего исследования полностью подтверждают выводы, сделанные на основании термического анализа о наличии в системе непрерывного ряда твердых растворов.

Рентгенографические исследования Мак-Кэгана (10), Крюгера и Сакловского (11) и Штенцеля и Веертса (7) дали результаты, находящиеся в полном соответствии с результатами исследования системы другими методами.

Сильное поглощение сплавами газов из воздуха заметно сказывается на физических свойствах сплавов. Твердость их сильно колеблется в зависимости от способа плавки и становится постоянной только после переплавки их в вакууме и отжига.

### Система серебро — золото

Исследованию этой системы посвящено очень много работ; на основании тщательных исследований последнего времени можно считать твердо установленным, что золото и серебро полностью взаимно растворимы в жидким и твердом состояниях.

Диаграмма плавкости, тщательно исследованная Енеке (12), Райдтом (13), обладает типичной чечевицеобразной формой, с плавно повышающейся от серебра к золоту температурой начала затвердевания. Электросопротивление и его температурный коэффициент, подробно исследованные Зедштремом (14), Брониевским и Веселовским (15), Шимицу (16), в настоящей работе и рядом других авторов плавным ходом кривых подтверждают наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов.

Рентгеновскими исследованиями системы, выполненными Мак-Кэганом (17), Вейсом (18), Юнгом (19), Хольгерсоном (20), Заксом и Веертсом (21), установлено наличие в сплавах кубической плоскоцентрированной решетки компонентов. Фрагмену (22) не удалось доказать существования упорядоченной структуры у сплавов, что указывает на отсутствие химических соединений. Все исследования находятся в соответствии с высказанным еще в 1907 г. Курнаковым и Жемчужным (23) на основании исследования твердости, микроструктуры и электропроводности заключением о наличии в системе непрерывного ряда твердых растворов.

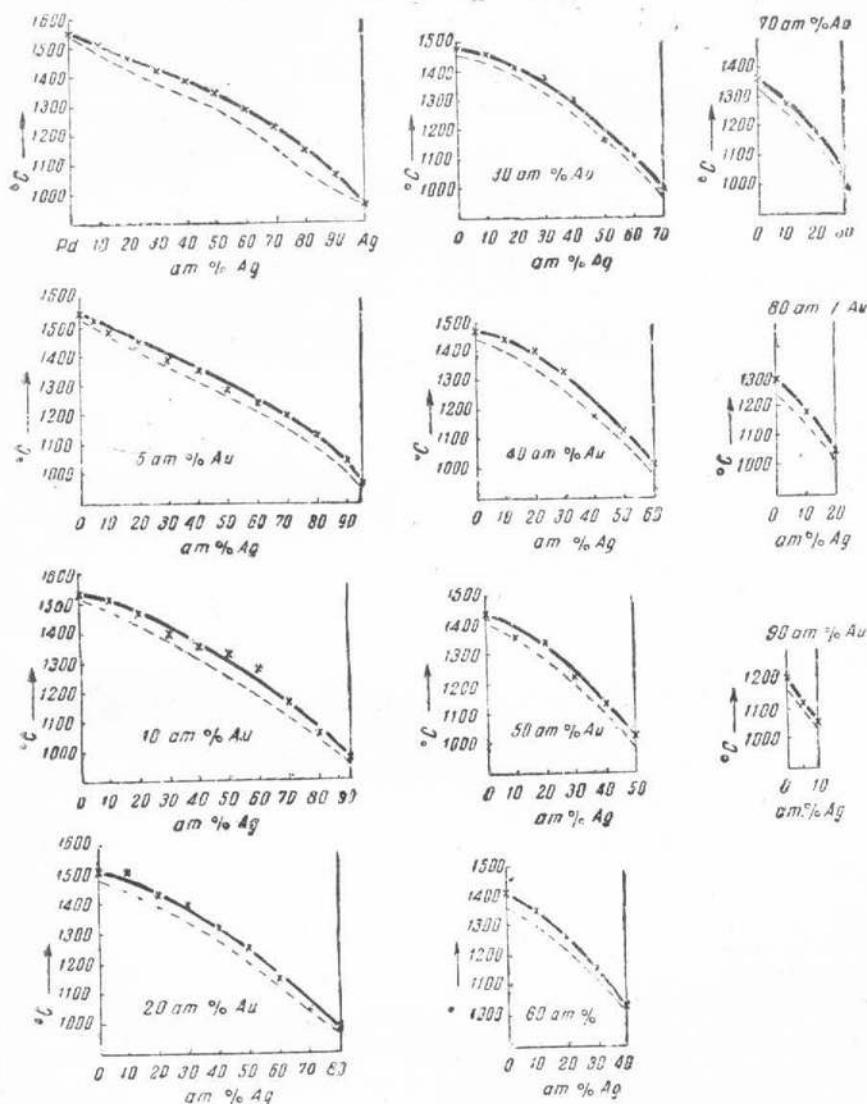
В настоящем исследовании были применены методы термического анализа, микроструктуры, твердости по Бринелю, временного сопротивления разрыву, удлинения, электросопротивления, его температурного коэффициента и термоэлектродвижущей силы в паре с платиной. В качестве исходных материалов применялись чистые металлы с содержанием примесей не больше 0,01 %. Приготовление сплавов производилось в шамотовых тиглях, в высокочастотной печи. Сплавы, содержащие большое количество серебра и палладия, поглощали при этом настолько значительное количество газов, что их приходилось подвергать переплавке в криптолитовой печи с очень медленным охлаждением. Вес сплавов около 30 г. Химическому анализу большинство сплавов не подвергалось, так как поверочными анализами было установлено, что угар при плавке столь незначителен, что изменение состава сплава не может влиять на характер кривых свойств. Термический анализ сплавов производился при помощи платина — платинородиевой термопары и регистрирующего потенциометра системы Курнакова. Расплавление сплавов производилось в криптолитовой печи. Методом термического анализа были исследованы все тройные сплавы, через 10 ат. % каждого компонента и, кроме того, разрез с постоянным содержанием 5 ат. % золота. Бинарные системы термическим методом в настоящей работе не изучались, данные для системы серебро — палладий взяты по данным Руэр (2), а для системы золото — палладий — по данным Рудницкого (4).

Твердость определялась на прессе Бринеля при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм. Определению твердости предшествовал отжиг сплавов в вакууме в течение 7 суток, при 700—1000°, в зависимости от температуры плавления сплава, с последующим медленным охлаждением.

Временное сопротивление разрыву и удлинение определялись на проволоках диаметром 1 мм при расстоянии между зажимами 100 мм. Перед испытанием все проволоки подвергались отжигу в тех же условиях, что и сплавы при определении твердости.

Электросопротивление сплавов измерялось на проволоках диаметром 1,0 мм и длиною 100 мм при помощи потенциометра при 25 и 100°. Для

измерения термоэлектродвижущей силы служили проволоки диаметром 0,5 мм и длиною 1 м. Измерения производились в паре с платиной, причем холодный спай помещался в тающий лед, а температура горячего спая изменялась от 100 до 900—1300° в зависимости от температуры плавления сплава. Термоэлектродвижущая сила измерялась при помощи



Фиг. 1. Термические диаграммы разрезов системы золото—пallадий—серебро, параллельных стороне палладий—серебро

потенциометра, с точностью до 5 тысячных милливольта. Результаты термического анализа приведены в табл. 1 и на диаграммах фиг. 1.

На диаграммах представлены результаты термического анализа разрезов тройной диаграммы, параллельных стороне палладий—серебро. Формы кривых указывают на наличие в тройной системе непрерывной области твердых растворов. На фиг. 2 в треугольной диаграмме нанесены изотермы поверхности ликвидус системы золото—пallадий—серебро. Из диаграммы следует, что температура начала кристаллизации сплавов плавно понижается от палладия к золото-серебряной стороне.

Таблица 1

Атомные %			Весовые %			Темпера- тур затвер- дования, °C		Твердость по Бринелю	Сопротивление разрыву, кг/мм²	Относительное удлинение, %	Электросопро- тивление при		Температурный коэффициент электросопро- тивления, $\alpha \cdot 10^4$
Au	Pd	Ag	Au	Pd	Ag	на- чало	конец				25°	100°	
0	100	0	0	100	0	1557	—	31.5	19.35	28.0	13.006	15.708	30.796
0	90	10	0	89.90	10.10	1515	1495	53.5	31.96	35.0	23.225	25.609	14.171
0	80	20	0	79.82	20.18	1470	1425	59.0	37.31	35.0	33.447	35.248	7.3107
0	70	30	0	69.77	30.23	1429	1374	60.0	37.18	41.0	41.505	42.245	2.3914
0	60	40	0	59.74	40.26	1387	1327	52.5	34.38	42.0	42.193	42.210	0.05373
0	50	50	0	49.72	50.28	1340	1290	42.5	31.32	38.0	30.849	31.480	2.746
0	40	60	0	39.74	60.26	1288	1233	39.5	28.78	42.0	20.785	21.429	4.174
0	30	70	0	29.77	70.23	1224	1159	35.5	27.12	37.0	14.892	15.364	4.271
0	20	80	0	19.82	80.18	1145	1070	35.5	25.34	39.0	10.027	10.456	5.787
0	10	90	0	9.90	90.10	1060	1000	29.5	21.52	42.0	5.9017	6.3326	9.432
0	0	100	0	0	100	960.5	—	21.5	16.68	36.0	1.6436	2.0910	39.926
5	95	0	8.87	91.13	0	1551	1534	40.0	23.77	37.0	14.530	17.043	24.465
5	90	5	8.86	86.29	4.85	1528	1512	49.5	28.65	33.0	20.162	22.640	17.087
5	85	10	8.85	81.46	9.69	1482	1460	53.5	32.98	37.0	25.511	27.747	12.038
5	75	20	8.84	71.80	19.36	1444	—	60.0	36.80	38.0	35.448	36.950	5.736
5	65	30	8.84	62.16	29.00	1390	—	57.0	35.52	38.0	41.629	42.101	1.518
5	55	40	8.83	52.54	38.63	1354	—	49.5	32.72	41.0	37.986	38.178	0.6751
5	45	50	8.82	42.94	48.24	1292	—	43.0	30.69	36.0	25.737	26.520	4.098
5	35	60	8.81	33.36	57.83	1249	—	37.5	28.78	40.0	19.131	19.696	3.977
5	25	70	8.80	23.81	67.39	1205	—	38.0	26.74	40.0	14.478	14.923	4.150
5	15	80	8.79	14.27	76.94	1134	—	32.5	24.19	40.0	10.767	11.183	5.219
5	5	90	8.78	4.75	86.47	1047	1001	27.0	17.32	36.0	5.624	6.097	11.526
10	90	0	17.04	82.96	0	1539	1529	48.5	27.34	38.0	18.033	20.410	18.469
10	80	10	17.04	73.67	9.29	1516	1483	55	34.75	20.3	28.265	3.023	9.432
10	70	20	17.00	64.40	18.60	1470	—	61.5	36.29	37.0	37.233	38.466	4.163
10	60	30	16.98	55.14	27.88	1397	—	54.0	34.89	36.0	40.134	40.404	0.899
10	50	40	16.97	45.90	37.13	1356	—	45	34.38	33.0	31.844	32.447	2.541
10	40	50	16.95	36.69	46.36	1327	—	43	30.81	41.0	22.688	23.367	4.031
10	30	60	16.93	27.49	55.58	1271	—	41.0	28.01	39.0	17.762	18.227	3.521
10	20	70	16.91	18.31	64.78	1154	—	34.70	24.63	38.3	13.207	13.623	4.247
10	10	80	16.88	9.15	73.97	1054	—	30	19.96	40.3	9.188	9.662	6.997
10	0	90	16.88	0	83.12	—	—	23.6	16.8	42.7	5.102	5.579	12.835
20	80	0	31.60	68.40	0	1515	1492	57.0	28.78	35.0	23.797	25.918	12.135
20	70	10	31.57	59.79	8.64	1513	—	58.5	33.8	38.3	31.736	33.18	6.166
20	60	20	31.54	51.20	17.26	1433	—	58.5	33.11	36.0	36.945	37.523	2.097
20	50	30	31.51	42.63	25.86	1401	—	49.0	31.58	39.0	31.640	32.243	2.557
20	40	40	31.48	34.07	34.45	1325	—	46.0	31.45	36.0	23.390	24.065	3.885
20	30	50	31.45	25.53	43.02	1253	—	40.0	28.01	31.0	19.584	20.084	3.433
20	20	60	31.43	17.00	51.57	1147	—	36.0	25.35	36.7	15.423	15.868	3.880

Продолжение табл. I

Атомные %			Весовые %			Температура затвердевания, °C		Твердость по Бринелю	Сопротивление разрыву, кг/мм²	Относительное удлинение, %	Электросопротивление при		Температурный коэффициент электросопротивления, $\alpha \cdot 10^4$
Au	Pd	Ag	Au	Pd	Ag	начало	конец				25°	100°	
20	10	70	31.40	8.49	60.11	1049	—	31.7	22.25	41.7	11.798	12.298	5.7436
20	0	80	31.37	0	68.63	—	—	25.3	17.4	39.0	7.799	8.354	9.7085
30	70	0	44.20	55.80	0	1486	1462	56.5	28.56	32.7	27.332	28.981	8.210
30	60	10	44.13	47.82	8.05	1464	—	60	32.40	35.70	32.71	33.49	3.181
30	50	20	44.12	39.79	16.09	1418	—	63	36.29	34.0	31.164	31.814	2.800
30	40	30	44.08	31.80	24.12	1379	—	45.3	29.92	31.0	22.910	23.677	4.514
30	30	40	44.04	23.83	32.13	1304	—	41	29.02	33.0	19.982	20.563	3.915
30	20	50	44.01	15.87	40.12	1165	—	37.7	25.66	36.3	16.77	17.30	4.253
30	10	60	44.00	7.90	48.10	1111	—	32.2	22.3	38.0	13.375	13.893	5.2585
30	0	70	43.93	0	56.07	—	—	27.6	19.5	35.0	9.575	10.122	7.758
40	60	0	55.20	44.80	0	1469	1447	51.5	29.54	31.3	28.903	29.845	4.396
40	50	10	55.15	37.31	7.54	1435	—	48.5	30.74	32.3	27.045	27.69	2.9488
40	40	20	55.11	29.82	15.07	1400	—	51.0	32.21	34.0	21.854	22.637	4.835
40	30	30	55.06	22.34	22.60	1333	—	40.0	30.60	27.3	19.354	19.92	3.922
40	20	40	55.04	14.86	30.10	1172	—	38.2	26.92	33.7	16.76	17.334	4.5996
40	10	50	54.94	7.41	37.65	1125	—	34.2	22.4	33.7	14.22	14.79	5.433
40	0	60	54.93	0	45.07	—	—	27.7	18.55	32.7	10.695	11.350	8.3285
50	50	0	64.89	35.11	0	1443	—	42.5	29.92	28.0	24.662	25.322	3.599
50	40	10	64.84	28.07	7.09	1362	—	43.0	30.41	33.7	18.675	19.53	6.241
50	30	20	64.79	21.03	14.18	1343	—	39.0	27.7	25.3	17.494	18.14	4.930
50	20	30	64.76	14.00	21.24	1222	—	39.5	26.13	31.0	16.182	16.780	4.991
50	10	40	64.68	7.00	28.32	1128	—	33.7	22.9	27.3	14.113	14.682	5.452
50	0	50	64.64	0	35.36	—	—	28.0	18.30	29.7	11.070	11.600	6.868
60	40	0	73.50	26.5	0	1405	—	39.0	29.28	25.0	16.729	17.562	6.221
60	30	10	73.43	19.87	6.70	1360	—	36.2	27.6	28.3	15.252	15.866	5.526
60	20	20	73.41	13.22	13.37	1268	—	33.5	23.3	23.0	14.479	15.045	5.291
60	10	30	73.35	6.60	20.05	1169	—	32.0	21.9	26.3	13.092	13.62	5.4225
60	0	40	73.30	0	26.70	--	—	26.50	16.82	25.3	10.540	11.187	8.355
70	30	0	81.20	18.80	0	1359	—	36.3	26.23	23.0	12.912	13.556	6.766
70	20	10	81.16	12.52	6.32	1272	1083	35.5	23.7	27.0	12.113	12.65	6.001
70	10	20	81.10	6.25	12.65	1178	—	31.5	18.12	21.5	11.240	11.805	6.815
70	0	30	81.01	0	18.99	—	—	25.0	15.67	24.7	9.382	10.023	8.971
80	20	0	88.08	11.92	0	1293	—	35.0	23.81	26.0	9.5818	10.210	8.939
80	10	10	83.03	5.95	6.02	1182	1024	31.7	19.68	24.3	8.922	9.244	4.918
80	0	20	88.00	0	12.00	—	—	26.0	15.07	25.3	7.482	8.073	10.774
90	10	0	94.33	5.67	0	1200	—	28.5	18.84	24.0	6.1260	6.7073	13.074
90	5	5	94.33	2.82	2.85	1119	1040	26.2	15.41	29.3	5.632	6.2075	14.110
90	0	10	94.30	0	5.70	—	—	22.2	12.82	30.0	5.237	5.830	15.613
100	0	0	100	0	0	1063	—	20.0	12.99	18.0	2.4238	3.0374	36.792

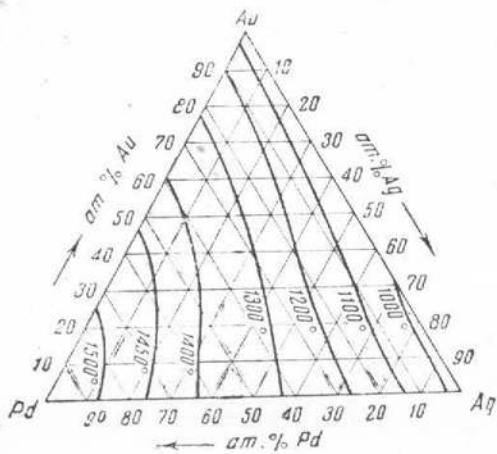
Таблица 2

Термоэлектродвижущая сила в паре с платиной при температуре горячего спая, мВ

Атомные %				Весовые %				Температура горячего спая, °C									
Au	Pd	Ag	Au	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°	
0.100	0	100	0	-0.19	-0.43	-0.68	-1.12	-1.76	-2.68	-3.67	-4.83	-6.15	-7.76	-9.24	-10.99	-13.64	
0.90	10	89.90	10.10	-0.05	-0.24	-0.33	-0.73	-11.33	-14.26	-17.33	-20.47	-23.48	-26.88	-30.39	-33.64	-46.43	
0.80	20	79.82	20.18	-3.60	-6.34	-9.52	-12.88	-16.73	-20.70	-25.11	-29.31	-33.48	-37.96	-42.43	-54.99	-59.66	
0.70	30	69.77	30.23	-2.47	-5.22	-9.11	-13.54	-18.07	-23.18	-28.21	-33.72	-39.03	-44.24	-56.43	-62.20	-65.50	
0.60	40	59.74	40.26	-3.34	-7.42	-12.07	-17.27	-22.93	-28.42	-34.08	-40.02	-45.60	-51.43	-56.43	-62.20	-65.50	
0.50	50	49.72	49.72	50.28	53.17	-10.83	-15.29	-20.09	-25.00	-30.02	-35.25	-40.23	-45.55	-50.15	-55.50	-55.50	
0.40	60	39.74	39.74	60.26	61.24	-2.78	-4.68	-6.90	-9.48	-12.35	-15.41	-18.81	-22.17	-25.89	-29.43	-33.48	
0.30	70	29.77	70.23	0.43	-0.96	-1.58	-2.64	-3.69	-4.83	-6.03	-7.84	-9.17	-11.00	-12.72	-12.72	-12.72	
0.20	80	19.82	80.18	0.17	-0.25	-0.32	-0.41	-0.52	-0.62	-0.73	-0.86	-0.97	-1.14	-1.14	-1.14	-1.14	
0.10	90	9.90	90.10	+0.12	+0.48	+0.91	+1.55	+2.35	+3.22	+4.28	+5.60	+6.69	+7.00	+7.00	+7.00	+7.00	
0.0100	0	0	100	+0.84	+1.82	+2.94	+4.45	+6.30	+8.30	+10.65	+13.50	+15.90	+17.56	+19.73	+21.96	+21.96	
0.95	0	8.87	91.13	0	-1.06	-2.19	-3.40	-4.44	-5.82	-7.27	-9.04	-11.05	-13.11	-15.31	-23.08	-28.84	
0.90	5	8.86	86.29	4.85	-2.20	-2.44	-4.14	-5.98	-7.90	-10.20	-12.53	-15.12	-17.85	-20.50	-32.76	-35.92	
0.85	10	8.85	81.46	9.69	-1.38	-2.96	-5.11	-7.51	-10.01	-12.97	-15.99	-19.26	-22.59	-26.08	-45.41	-49.55	
0.75	20	8.84	71.80	19.36	-1.89	-4.19	-7.34	-10.91	-14.61	-18.86	-23.15	-27.58	-32.09	-36.84	-50.66	-55.38	
0.65	30	8.84	62.16	29.00	-2.86	-6.27	-10.29	-14.88	-20.06	-24.87	-29.96	-35.41	-40.53	-45.69	-53.05	-58.28	
0.55	40	8.83	52.54	38.63	-3.53	-7.54	-11.99	-16.94	-22.37	-27.40	-32.40	-38.18	-43.36	-48.63	-53.05	-58.28	
0.45	50	8.82	42.94	48.24	-2.09	-4.59	-7.46	-10.75	-14.42	-18.18	-21.95	-26.44	-30.44	-34.85	-38.66	-43.16	
0.35	60	8.81	33.36	57.83	-0.84	-1.64	-2.61	-3.99	-5.69	-7.55	-9.58	-12.26	-14.25	-16.92	-19.58	-19.58	
0.25	70	8.80	23.81	67.39	-0.55	-0.85	-1.23	-1.23	-1.70	-2.23	-2.89	-3.61	-4.33	-5.155	-5.155	-5.155	
0.15	80	8.79	14.27	76.94	+0.01	+0.142	+0.323	+0.551	+0.822	+1.144	+1.486	+1.88	+2.325	+2.725	+2.725	+2.725	+2.725
0.09	90	8.78	4.75	86.47	+0.283	+0.79	+1.458	+2.30	+3.33	+4.55	+6.095	+7.71	+9.36	+17.15	+19.56	+21.90	+24.16
0.09	0	17.04	82.96	0	-1.15	-2.43	-3.82	-5.01	-6.62	-8.28	-10.27	-12.50	-14.75	-25.175	-28.912	-32.220	-39.762
0.10	80	10	17.04	73.67	9.29	-1.579	-3.579	-5.595	-8.249	-11.352	-14.329	-17.938	-21.442	-34.575	-39.00	-43.71	-51.85
0.10	70	20	17.00	64.40	18.60	-5.129	-8.286	-11.858	-16.133	-20.787	-26.048	-30.05	-41.04	-46.00	-51.10	-56.02	-60.42
0.10	60	30	16.98	55.14	27.88	-3.112	-6.922	-10.928	-15.298	-20.383	-25.719	-30.620	-36.10	-41.215	-45.84	-50.42	-54.42
0.10	50	40	16.97	45.90	37.13	-2.812	-6.412	-9.962	-13.82	-18.276	-22.961	-27.355	-32.16	-36.75	-42.51	-48.16	-51.85
0.10	40	50	16.95	36.69	46.36	-0.948	-2.352	-3.900	-5.772	-8.091	-10.678	-13.419	-16.255	-19.305	-22.51	-25.91	-29.42
0.10	30	60	16.93	27.49	55.58	-0.358	-0.791	-1.275	-1.881	-2.656	-3.542	-4.557	-5.77	-6.976	-8.382	-10.08	-10.08
0.10	20	70	16.91	18.31	64.78	0	0	+0.95	+1.048	+1.225	+1.312	+1.382	+1.442	+1.485	+1.531	+1.531	+1.531
0.10	10	80	16.88	9.15	73.97	+0.159	+0.525	+1.612	+2.197	+2.850	+4.243	+5.199	+6.192	+7.71	+9.36	+11.805	+11.805
0.10	0	90	16.88	0	83.12	+0.482	+1.238	+2.141	+3.279	+4.468	+5.767	+7.923	+9.779	+11.805	+11.805	+11.805	+11.805
0.20	80	0	31.60	68.40	0	-1.61	-3.44	-5.84	-7.79	-10.28	-13.18	-16.72	-19.80	-22.74	-26.42	-32.020	-36.166
0.20	70	10	31.57	59.79	8.64	-2.118	-4.865	-7.548	-11.010	-15.085	-18.786	-23.258	-27.440	-37.55	-42.235	-46.74	-53.90
0.20	60	20	31.54	17.26	2.925	-5.812	-10.198	-14.320	-18.820	-23.61	-28.40	-33.054	-37.55	-43.62	-47.87	-52.20	-55.875
0.20	50	30	31.51	25.86	-2.955	-5.775	-9.865	-13.685	-17.825	-22.185	-26.555	-30.837	-35.067	-39.48	-43.62	-47.87	-52.20

				-	-	-	-	-	-	-	-	-			
20	40	31.48	34.07	34.45	43.02	43.53	47.53	51.53	51.59	51.59	51.59	-			
20	30	31.45	31.45	-0.285	-0.285	-0.285	-0.285	-0.628	-0.628	-0.628	-0.628	-			
20	20	60	70	70	70	70	70	70	70	70	70	-			
20	10	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	-			
20	0	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	-			
30	70	0	44.20	55.80	60.11	68.63	68.63	68.63	68.63	68.63	68.63	-			
30	60	10	44.13	47.82	51.57	51.57	51.57	51.57	51.57	51.57	51.57	-			
30	50	20	44.12	39.79	39.79	39.79	39.79	39.79	39.79	39.79	39.79	-			
30	40	30	44.08	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	-			
30	30	40	44.04	23.83	32.13	32.13	32.13	32.13	32.13	32.13	32.13	-			
30	20	50	44.01	15.87	40.12	0	0	0	0	0	0	-			
30	10	60	44.04	7.90	48.0	0.185	+0.185	+0.540	+0.735	+0.423	+0.900	-			
30	0	70	43.93	0	56.07	+0.423	+1.090	+1.885	+2.850	+3.970	+5.139	-			
40	60	0	55.20	44.80	0	-2.78	-6.02	-10.00	-13.80	-17.99	-22.49	-			
40	50	10	55.15	37.31	7.54	-3.092	-6.792	-10.222	-14.350	-18.697	-22.865	-			
40	40	20	55.11	29.82	15.07	-0.980	-1.94	-3.553	-5.220	-7.16	-9.45	-			
40	30	30	55.06	22.34	22.60	-0.277	-0.538	-0.922	-1.425	-2.082	-2.901	-			
40	20	40	55.04	14.86	30.10	0	-0.351	+0.582	+0.869	+1.138	+1.403	-			
40	10	50	54.94	7.41	37.65	+0.199	+0.575	+0.827	+1.509	+2.199	+3.017	-			
40	0	60	54.83	0	45.07	+0.405	+1.145	+1.938	+2.952	+3.880	+4.895	-			
50	50	0	64.89	35.11	0	-3.46	-7.48	-11.17	-15.00	-19.40	-23.91	-			
50	40	10	64.74	28.07	7.09	-1.166	-2.457	-4.104	-6.082	-8.452	-10.863	-			
50	30	20	64.79	21.03	14.18	-0.217	-0.409	-0.701	-1.072	-1.555	-2.168	-			
50	20	30	64.66	14.00	21.24	+0.004	+0.132	+0.323	+0.538	+0.790	+1.071	-			
50	10	40	64.68	7.00	28.32	+0.218	+0.595	+0.879	+1.557	+2.267	+3.072	-			
50	0	50	64.54	0	35.36	+0.438	+1.111	+1.915	+2.905	+4.105	+5.313	-			
60	40	0	73.40	26.50	0	-1.47	-3.18	-5.28	-7.41	-9.95	-12.87	-			
60	30	10	73.43	19.87	6.70	-0.252	-0.522	-0.857	-1.308	-1.922	-2.608	-			
60	20	30	73.31	13.22	13.37	0	+0.123	+0.268	+0.450	+0.630	+0.870	+1.089	-		
60	10	30	73.35	6.60	20.05	+0.222	+0.602	+0.927	+0.615	+2.347	+3.180	+4.09	-		
60	0	40	73.20	0	26.70	+0.466	+1.169	+1.997	+3.024	+4.278	+5.520	+7.006	-		
70	30	0	81.10	18.80	0	-0.43	-0.92	-1.57	-2.12	-2.86	-3.85	-			
70	20	10	81.16	12.52	6.32	0	-0.602	+0.155	+0.420	+0.742	+0.905	+1.090	-		
70	10	20	81.00	6.25	12.65	+0.212	+0.602	+0.927	+1.612	+2.345	+3.184	+5.146	-		
70	0	30	81.01	0	18.99	+0.509	+1.222	+2.104	+3.212	+4.512	+5.804	+7.353	-		
80	20	0	88.08	11.92	0	-0.11	-0.15	-0.16	-0.18	-0.19	-0.20	-0.20	-		
80	10	10	88.03	5.95	6.02	+0.197	+0.578	+0.820	+1.629	+2.349	+3.226	+4.142	-		
80	0	20	88.30	0	12.00	+0.523	+1.252	+2.228	+3.392	+4.742	+6.035	+7.760	-		
90	10	0	94.33	5.67	0	-0.13	-0.46	-0.96	-1.36	-1.96	-2.75	-3.60	+4.560	-	
90	5	5	94.33	2.82	2.85	+0.323	+0.905	+1.482	+2.609	+3.662	+4.912	+6.328	+7.617	+8.00	-
90	0	10	94.00	0	5.70	+0.601	+1.455	+2.501	+3.795	+5.298	+6.813	+8.596	+10.423	+12.527	-
100	0	0	100	0	0	+0.77	+1.87	+3.28	+4.39	+5.93	+7.77	+9.74	+16.78	+14.30	-

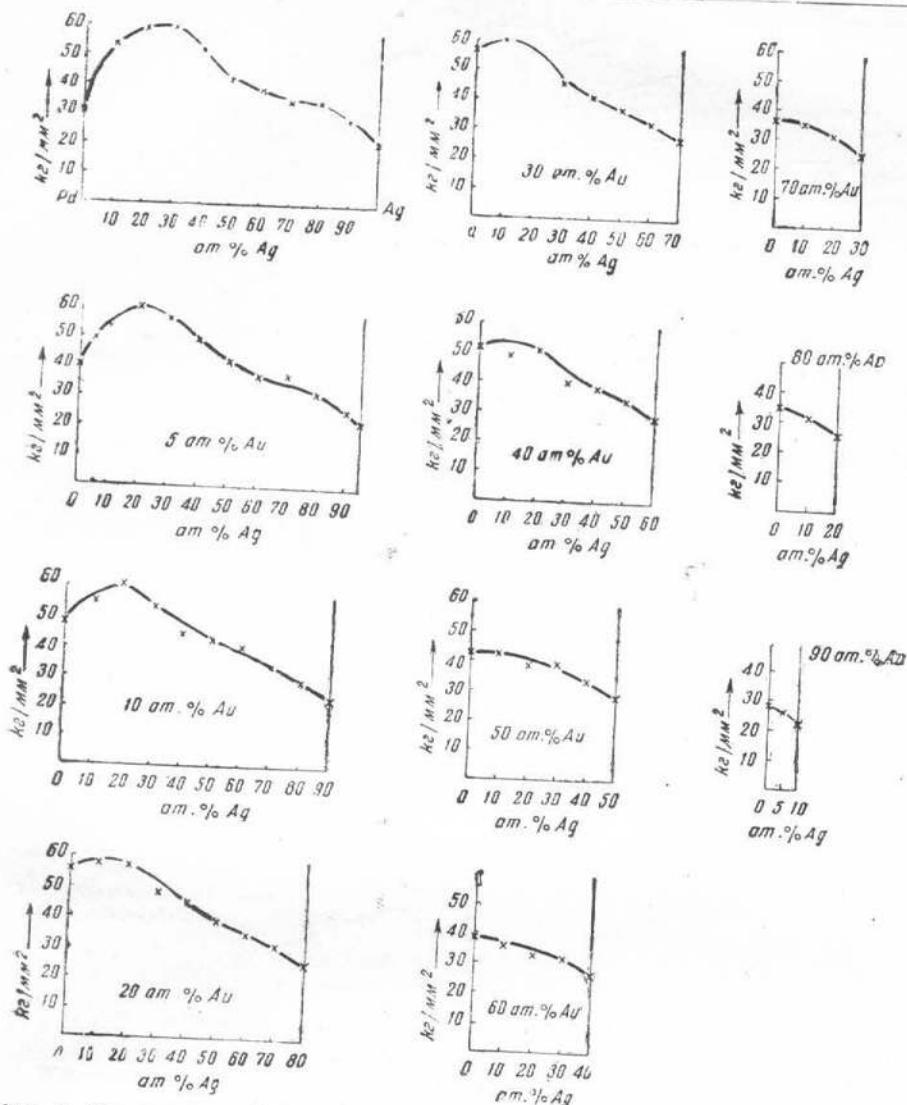
В табл. 2 и на диаграммах фиг. 3 приведены результаты измерения твердости по Бринелю для тех же разрезов. Из диаграмм следует, что плавная кривая твердости бинарной системы палладий—серебро, с пологим максимумом около 30 ат. % серебра, характерная для непрерывного ряда твердых растворов, сохраняет свой вид и при прибавлении золота к бинарным сплавам; при этом максимум передвигается в сторону, богатую палладием. Линии одинаковой твердости в тройной системе представлены на фиг. 4; твердость, несколько повышаясь при прибавлении золота и серебра к палладию, затем плавно понижается к золото-серебряной стороне. Повышение твердости в тройной системе незначительно, достигая максимальной величины около 60 кг/мм<sup>2</sup>. Поэтому для придания сплавам необходимой в изделиях прочности следует прибавлять небольшие количества четвертого компонента в качестве упрочнителя. В табл. 1 и на



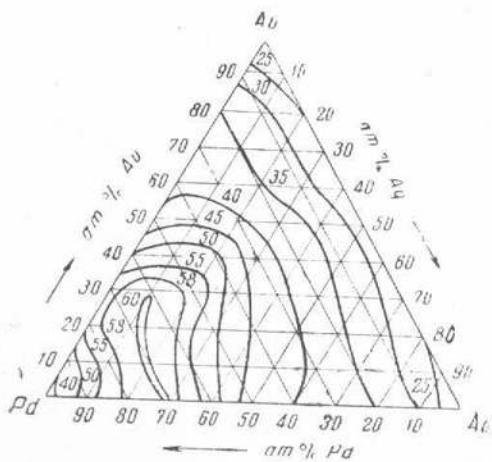
Фиг. 2. Изотермы поверхности ликвидус системы золото—палладий—серебро

диаграммах фиг. 5 приведены временное сопротивление разрыву и процентное удлинение. Сопротивление разрыву во всех разрезах представлено плавными кривыми, своим характером напоминающими кривые твердости по Бринелю, с пологими максимумами. Кривые удлинения, часто являющиеся антибатными кривыми временного сопротивления разрыву, в данной системе имеют более причудливую форму. На фиг. 6 в треугольной диаграмме приведены кривые одинакового временного сопротивления разрыву для тройной системы, а на фиг. 7—кривые одинакового удлинения. Область максимального временного сопротивления лежит на палладиево-серебряной стороне, ближе к палладию, понижаясь к чистым компонентам в углах треугольника. Область с максимальными удлинениями лежит также около палладиево-серебряной стороны, но остальная часть диаграммы гораздо сложнее, чем у диаграммы сопротивления разрыву.

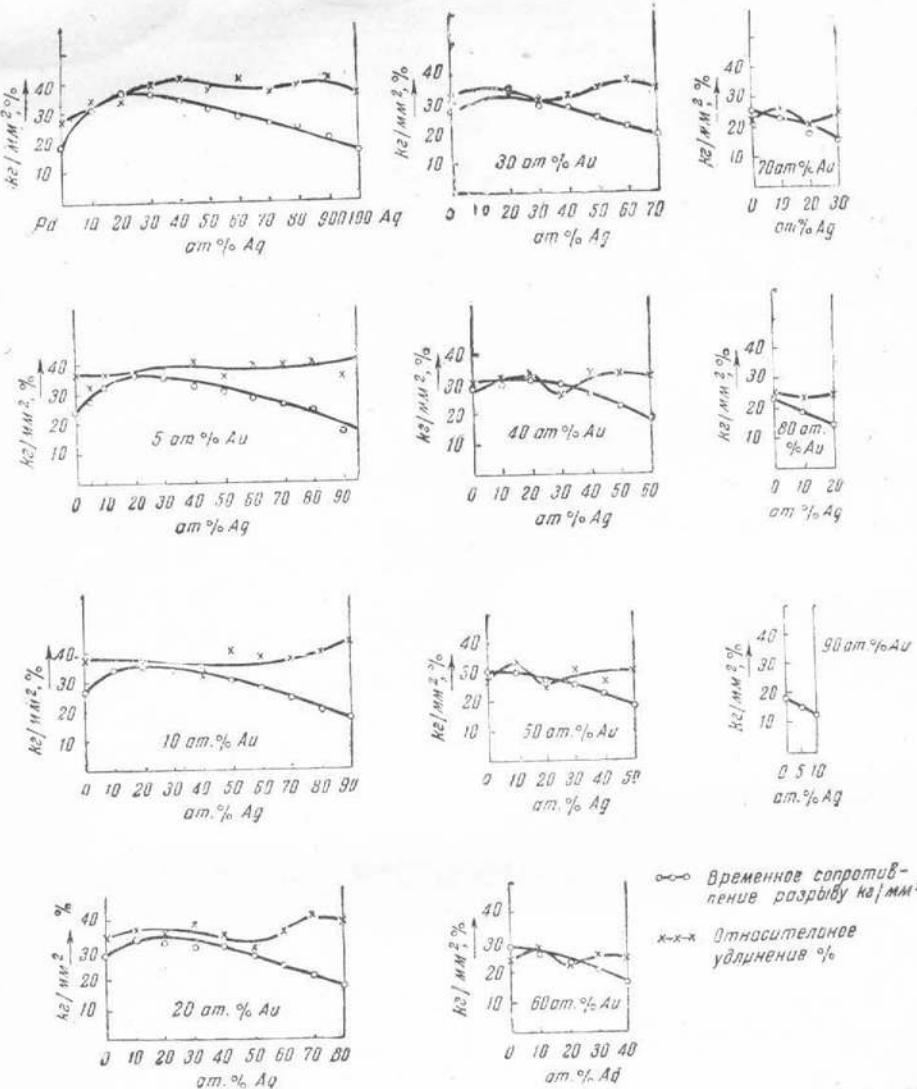
Кривые удельного электросопротивления при 25° и его температурного коэффициента для разрезов, параллельных палладиево-серебряной стороне, приведены на фиг. 8, числовые данные — в табл. 1. Электросопротивление изменяется по плавным кривым, причем в бинарной системе палладий—серебро и в разрезах с малым содержанием золота имеются пологие максимумы, исчезающие при увеличении содержания золота. Кривые температурного коэффициента электросопротивления, так же как и кривые электросопротивления, характерны для непрерывных рядов твердых растворов. На треугольной диаграмме фиг. 9 приведены кривые одинакового электросопротивления для тройной системы. Из сравнения



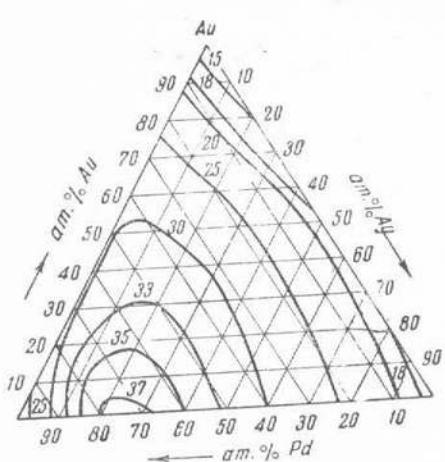
Фиг. 3. Твердость по Бринелю разрезов системы золото—палладий—серебро, параллельных стороне палладий—серебро



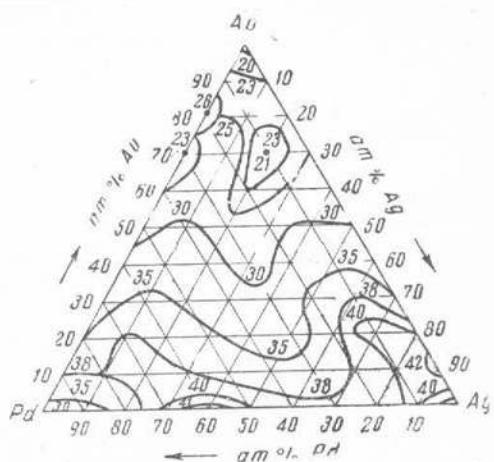
Фиг. 4. Кривые одинаковой твердости ( $P = 250$  кг;  $d = 10$  мм) системы золото—палладий—серебро



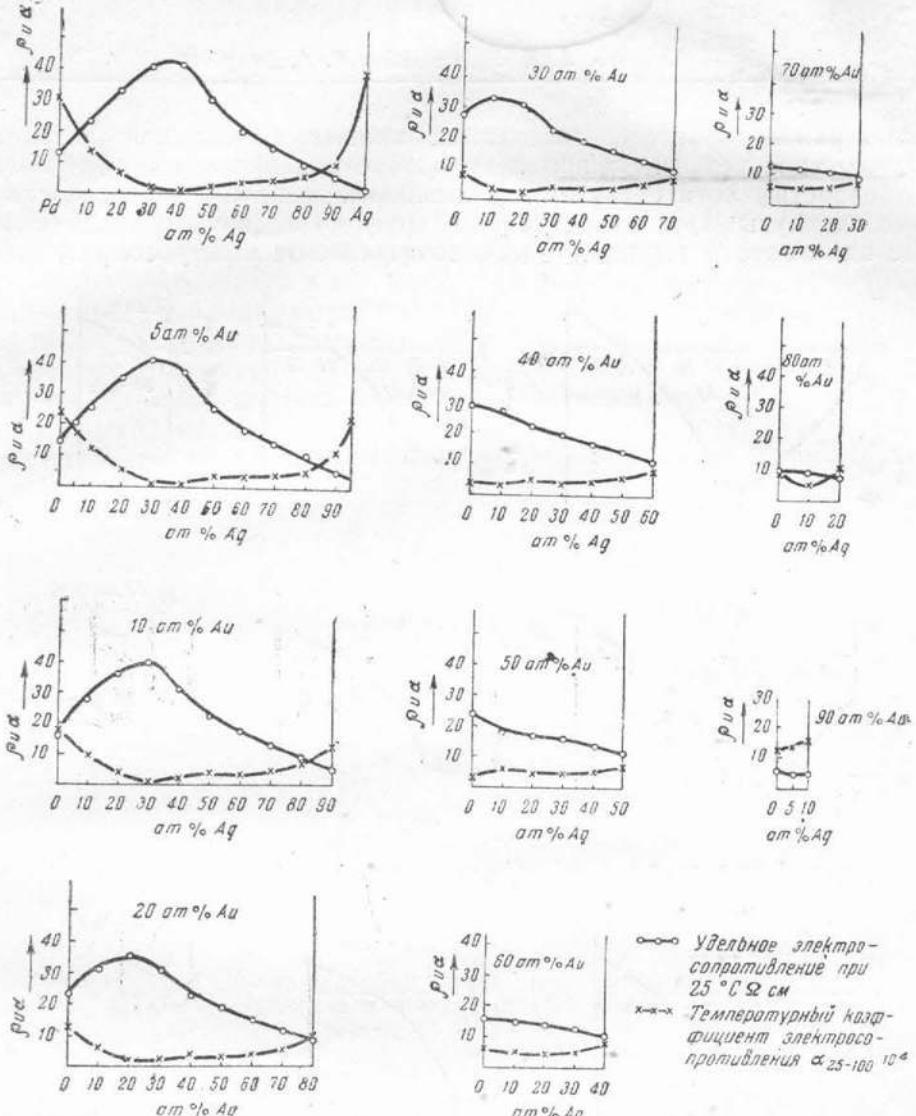
Фиг. 5. Временное сопротивление разрыву и удлинение разрезов системы золото — палладий — серебро, параллельных стороне палладий — серебро



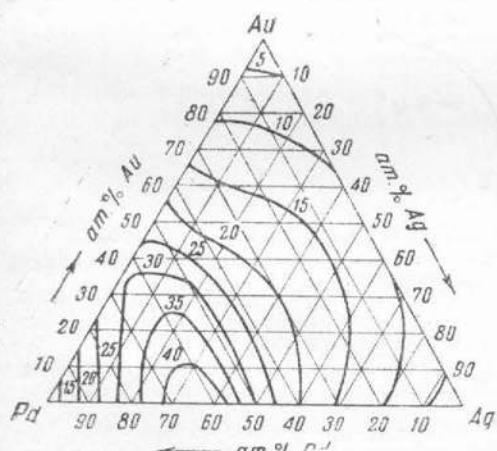
Фиг. 6. Кривые одинакового временного сопротивления разрыву системы золото — палладий — серебро.



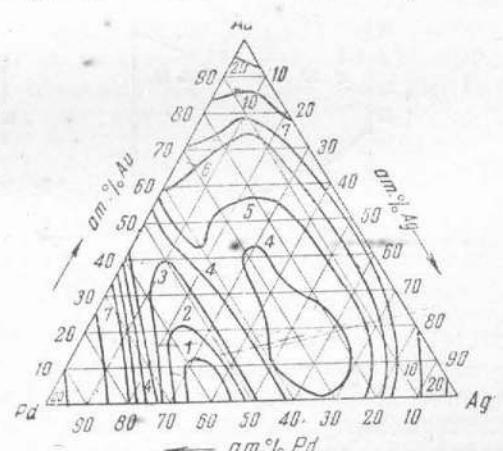
Фиг. 7. Кривые одинакового относительного удлинения системы золото — палладий — серебро



Фиг. 8. Удельное электросопротивление и его температурный коэффициент разрезов системы золото—пallадий—серебро, параллельных стороне пallадий—серебро

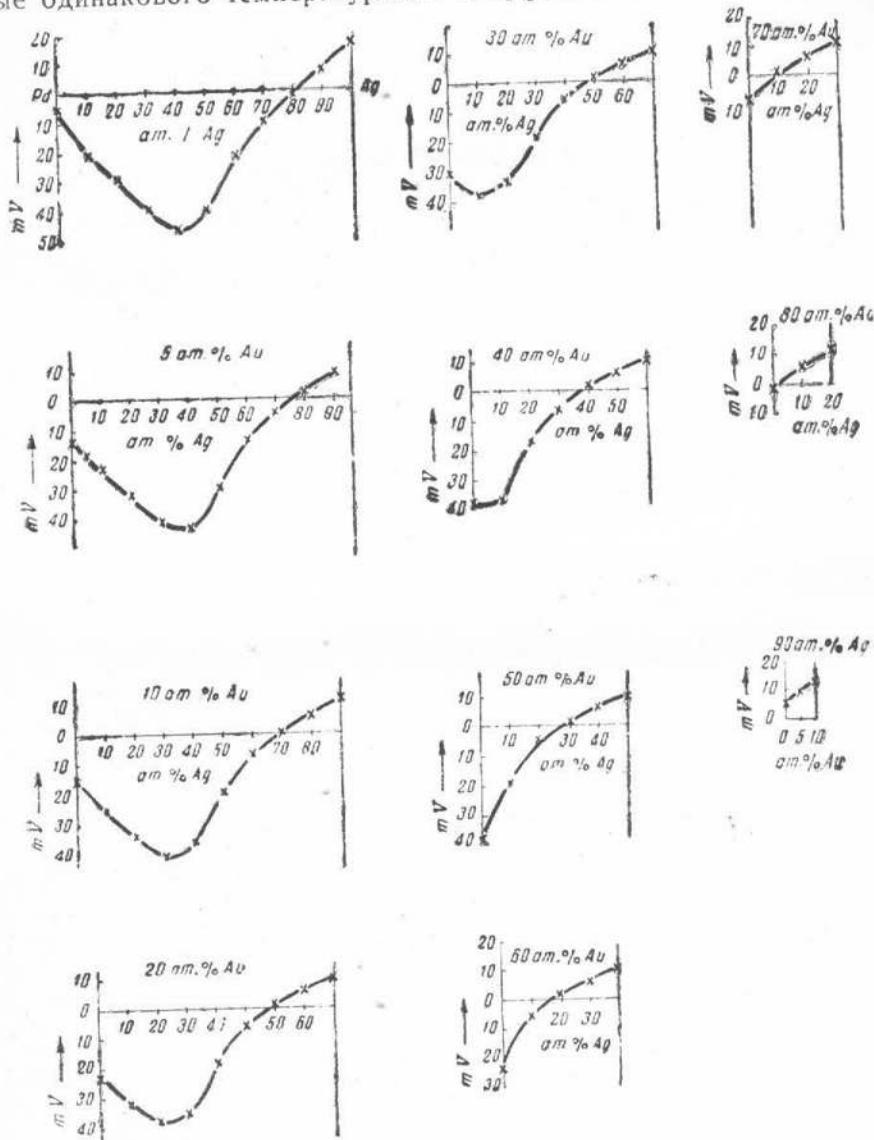


Фиг. 9. Кривые одинакового электросопротивления при  $25^{\circ}\text{C}$  системы золото—пallадий—серебро



Фиг. 10. Кривые одинакового температурного коэффициента электросопротивления системы золото—пallадий—серебро

этой диаграммы с фиг. 4, диаграммой кривых одинаковой твердости, видно, что характер изменения электросопротивления аналогичен изменению твердости, хотя области максимальных величин этих свойств несколько сдвинуты друг относительно друга. На фиг. 10 представлены кривые одинакового температурного коэффициента электросопротивления

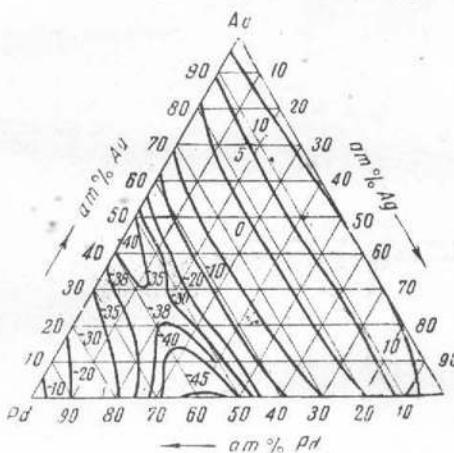


Фиг. 11. Термоэлектродвижущая сила в мВ при 900°С горячего спая в паре с платиной разрезов системы золото—пallадий—серебро, параллельных стороне палладий—серебро

системы. Результаты измерения термоэлектродвижущей силы сплавов в паре с платиной для различных температур горячего спая приведены в табл. 2; на диаграмме фиг. 11 представлены кривые изменения термоэлектродвижущей силы сплавов при температуре горячего спая 900° для отдельных разрезов. В бинарной системе палладий—серебро, при содержании серебра 40 ат. %, абсолютная величина термоэлектродвижущей силы достигает значительной величины — 45 мВ при температуре горячего спая

спая  $900^\circ$  в минимуме кривой. При прибавлении золота к палладиево-серебряным сплавам минимумы на кривых становятся менее глубокими, и кривые термоэлектродвижущих сил получают изгиб в обратную сторону. Кривые одинаковой термоэлектродвижущей силы тройной системы приведены на треугольной диаграмме фиг. 12. Глубокие минимумы в  $40-45$  мВ, имеющиеся в бинарных диаграммах палладий—золото и палладий—серебро, поднимаются в тройной системе навстречу друг другу, из этой области электродвижущая сила растет как в сторону золота, так и в сторону золото-серебряной стороны.

Микроструктура сплавов полностью подтверждает вывод, полученный другими методами, что система золото—палладий—серебро представляет собой непрерывные области твердых растворов. Травление производилось



Фиг. 12. Кривые одинаковой термоэлектродвижущей силы в мВ при  $900^\circ\text{C}$  горячего спая в паре с платиной системы золото—палладий—серебро

различно, в зависимости от состава сплавов. Двойные серебряно-палладиевые сплавы травились концентрированной азотной кислотой при нагревании, сплавы с постоянным содержанием золота 5 ат. % — кипящей конц. серной кислотой. Травление сплавов с большим содержанием золота представляло значительные затруднения; оно производилось разбавленной царской водкой, при этом шлифы покрывались слоем хлористого серебра, растворявшегося затем в аммиаке. На фиг. 13—18 представлены микроструктуры некоторых отожженных сплавов системы. Все микрофотографии типичны для твердых растворов.

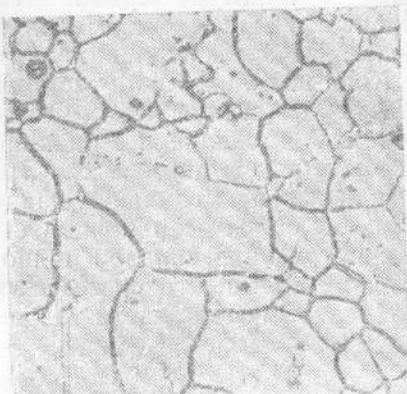
### Выводы

Подробное исследование тройной системы золото—палладий—серебро показало образование тремя бинарными рядами твердых растворов непрерывной области тройных. Рентгенографическое исследование сплавов, произведенное Кузнецовым (26), полностью подтвердило выводы настоящей работы.

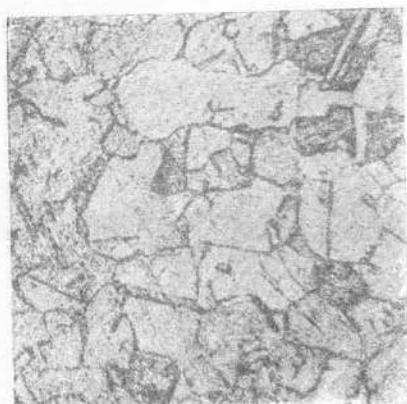
Применение физико-химического анализа к изучению этого классического примера сплошных твердых растворов представляет особый интерес, так как произведено впервые. Исследованием установлено, что большинство свойств (твердость по Бринелю, временное сопротивление разрыву, электросопротивление, его температурный коэффициент и термоэлектродвижущая сила) в отдельных разрезах системы золото—палладий—



Фиг. 13. 50 ат. % Pd; 50 ат. % Ag.  $\times 100$



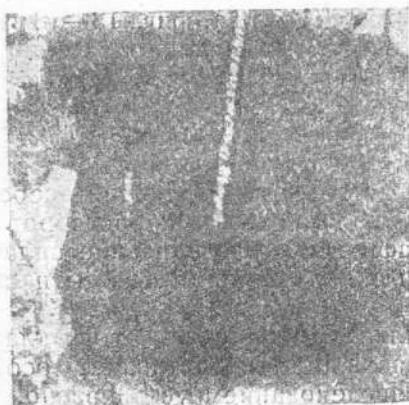
Фиг. 14. 5 ат. % Au; 45 ат. % Pd; 50 ат. % Ag.  $\times 100$



Фиг. 15. 30 ат. % Au; 40 ат. % Pd; 30 ат. % Ag.  $\times 100$



Фиг. 16. 50 ат. % Au; 30 ат. % Pd; 20 ат. % Ag.  $\times 100$



Фиг. 17. 60 ат. % Au; 30 ат. % Pd; 10 ат. % Ag.  $\times 100$



Фиг. 18. 70 ат. % Au; 10 ат. % Pd; 20 ат. % Ag.  $\times 100$

серебро изменяется аналогично изменению этих свойств в бинарных системах, образующих твердые растворы. Относительное удлинение изменяется по более сложным закономерностям, которые, однако, на основании настоящего исследования сформулировать не представляется возможным. Является ли характер изменения свойств в разрезах системы золото—палладий—платина общим для всех тройных систем, образующих непрерывные твердые растворы, решать пока преждевременно, так как в системах платина—железо—медь (24) и платина—медь никель (25) в отдельных разрезах, образованных несомненными твердыми растворами, свойства изменяются иначе, чем в бинарных системах.

Поступило в редакцию 24 декабря 1941 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. „Alba“. Das Ergebniss einer Forschung. W. Heraeus. Hanau (1938).
2. R. Ruer. Z. f. anorg. Chemie 51, 315 (1906).
3. F. Doerincckel. Z. f. anorg. Chemie 54, 345 (1907).
4. В. А. Немилов, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пузыкина. Изв. сект. платины 20 (1946).
5. W. Geibel Z. f. anorg. Chemie 69, 38 (1911).
6. S. Holgersson. E. Sedström. Ann. Phys. 75, 143 (1924).
7. W. Stenzel, I. Weerts. Festschrift zum fünfzigjährigen Bestehen der Platinsehmelke. G. Siebert (1931).
8. W. Geibel. Z. f. anorg. Chemie 70, 240 (1911).
9. Е. Я. Роде. Изв. сект. платины 13, 167 (1936).
10. L. W. Mc Keehan. Phys. Review 20, 424 (1922).
11. F. Krüger. A. Sacklowsky. Ann. Phys. 78, 72 (1925).
12. E. Jänecke. Metallurgie 8, 599 (1911).
13. U. Raydt. Z. f. anorg. Chemie 75, 58 (1912).
14. E. Sedström. Ann. Phys. 59, 137 (1919).
15. W. Bronlewsky, K. Weselowsky. C. R. 194, 2047 (1932).
16. Y. Schimizu. Sci. Rep. Tōhoku Univ. 21, 829 (1932).
17. L. W. Mc Keehan. Physic. Rev. 2, 424 (1922).
18. H. Weiss. Proc. Roy. Soc. Eond. 108, 652 (1925).
19. H. Lung. Z. f. Kristallographie 64, 425 (1926).
20. S. Holgersson. Ann. d. Phys. 79, 42 (1920).
21. G. Sachs, Weerts. Z. f. Physik. 60, 481 (1930).
22. G. Phragmen. Fysisk. Tidskr. 24, 40 (1926).
23. Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный. ЖРФХО 40, 1057 (1908); Изв. СПб. Полит. инст. 9, 393 (1909).
24. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий. Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 14, 263- (1941).
25. В. А. Немилов, Т. А. Видусова. Изв. Сект. платины 7, 111 (1940).
26. В. Г. Кузнецов. Рентгенографическое исследование системы золото—палладий—серебро. Изв. Сект. платины, 20 (1946).