

[ В. А. НЕМИЛОВ ], А. А. РУДНИЦКИЙ и Р. С. ПОЛЯКОВА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ—ПЛАТИНА—РОДИЙ

Литературных данных о сплавах системы палладий — платина — родий до сего времени не имеется. Система палладий — платина исследована различными авторами, в том числе В. А. Немиловым и М. М. Пузыкиной [1], установленными, что в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов. Система платина — родий изучена также весьма подробно различными методами. Исследованием В. А. Немилова и Н. М. Воронова [2] и других авторов установлено наличие в системе платина — родий непрерывного ряда твердых растворов. Система палладий — родий ранее была исследована Тамманом и Роха [3] только методами твердости по Бринеллю и микроструктуры, причем плавное изменение твердости указало на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов.

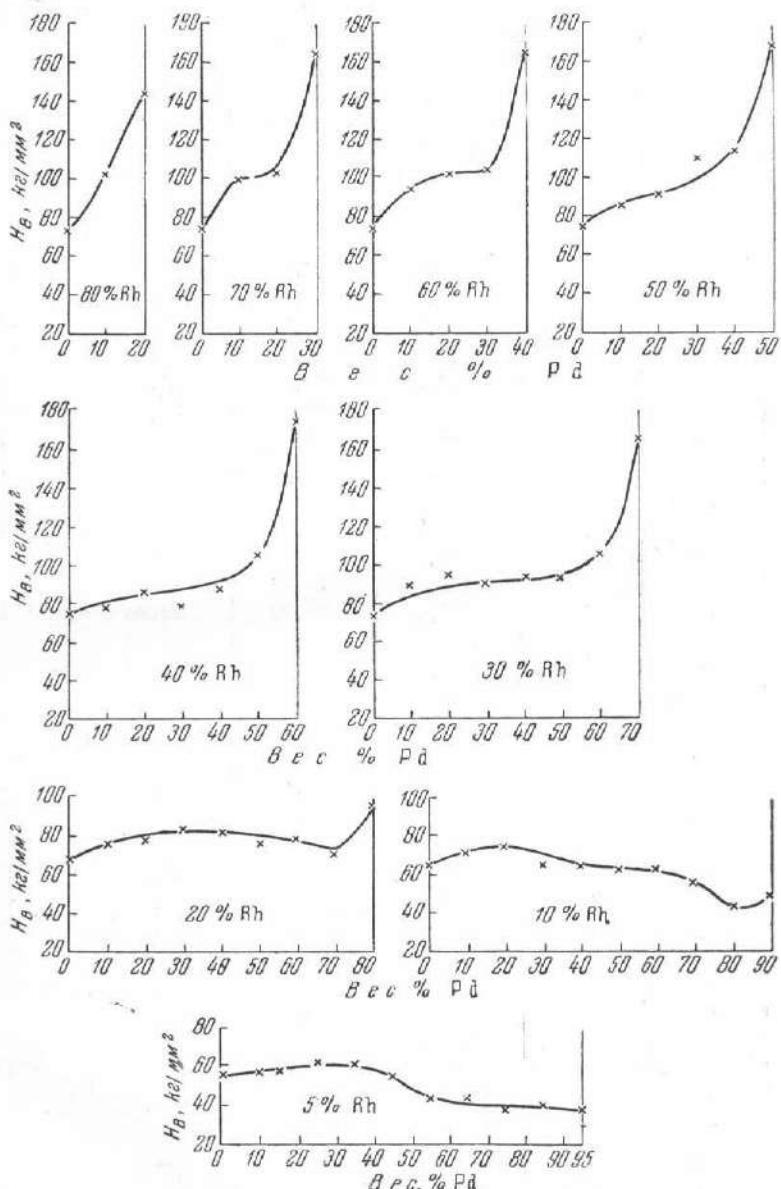
Авторами настоящей работы [4] было выполнено новое исследование системы палладий — родий методами твердости по Бринеллю, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента и частично методами сопротивления разрыву, удлинения и термоэлектродвижущей силы. Исследование показало, что в системе палладий — родий имеется непрерывный ряд твердых растворов. Исследование системы палладий — платина — родий произведено методами твердости по Бринеллю, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента; кроме того, для сплавов с содержанием родия до 20 вес.% — методами сопротивления разрыву и удлинения и для сплавов с содержанием родия до 10 вес. % еще и методом термоэлектродвижущей силы. Метод термического анализа не мог быть применен вследствие высокой температуры плавления сплавов. В качестве исходных материалов применялись: губчатые платина, палладий и родий с содержанием примесей не более 0,01%. Сплавы, весом 10 г каждый, приготавлялись в высокочастотной печи. Вследствие того что угар при плавке составлял не больше 0,3% веса шихты, анализы сплавов не производились. После шлифовки и полировка все сплавы были подвергнуты отжигу, причем оказалось, что отжиг в течение 10 суток при  $1100^{\circ}$  не сопровождался выравниванием концентраций твердых растворов, и только отжиг при  $1300 - 1450^{\circ}$  в течение нескольких часов привел сплавы в равновесное состояние.

### ТВЕРДОСТЬ

Измерения твердости производились по методу Бринелля при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм. Результаты измерений твердости отожженных сплавов приведены в табл. 1 и на диаграммах фиг. 1, на которых

представлены кривые изменения твердости в разрезах с постоянным содержанием родия.

Следует отметить, что твердость в этих разрезах изменяется не по плавным кривым с пологим максимумом, как это часто имеет место в тройных системах и всегда наблюдается в двойных металлических системах



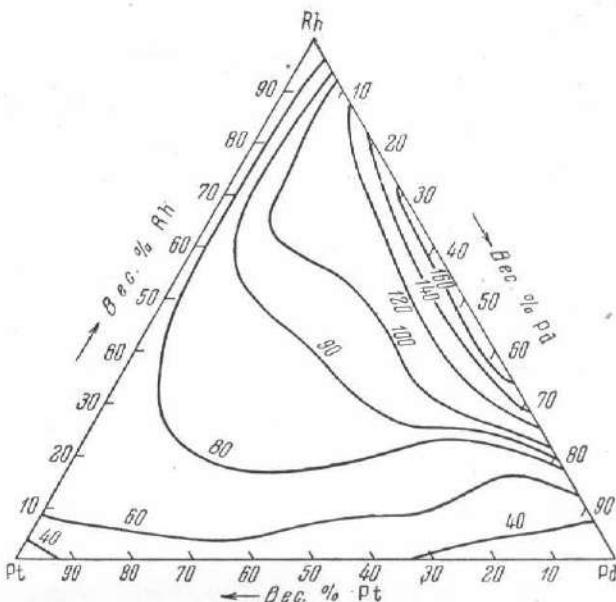
Фиг. 1. Твердость по Бринеллю ( $H_B$ ) сплавов разрезов системы палладий — родий с постоянным содержанием родия

при образовании твердых растворов, а по более сложным кривым. В разрезе с 80 % вес. родия твердость резко возрастает от платинородиевой стороны к палладийродиевой. Это увеличение твердости по мере увеличения содержания палладия в сплавах наблюдается и в других богатых родием

Таблица 1.

Состав (в вес. %)			Твердость по Бринеллю, $H_B$ (в кг/мм <sup>2</sup> )	Удельное электросопротив- ление, $\rho$ (в миллиом-см)		Температурный коэффициент электросопротив- ления, $\alpha_{25-100} \cdot 10^4$
Pd	Pt	Rh		при 25°	при 100°	
10	85	5	56,5	23,46	25,72	13,27
15	80	5	56,5	25,68	27,80	11,32
25	70	5	62,0	28,42	30,31	9,07
35	60	5	61,5	28,49	30,04	8,95
45	50	5	57,5	30,78	32,01	5,40
55	40	5	43,0	28,65	30,64	9,48
65	30	5	44,0	27,60	29,62	10,01
75	20	5	38,5	25,16	27,33	11,84
85	10	5	40,0	20,15	22,50	16,19
90	5	5	39,0	18,52	20,96	18,37
10	80	10	71,0	24,50	26,50	11,15
20	70	10	74,5	28,06	29,90	8,94
30	60	10	64,5	29,93	31,68	7,95
40	50	10	64,0	30,99	32,70	7,49
50	40	10	62,0	30,68	32,44	7,80
60	30	10	62,0	29,72	31,59	8,57
70	20	10	55,5	28,61	30,54	9,20
80	10	10	43,0	—	—	—
10	70	20	76,5	24,84	26,58	9,56
20	60	20	79,0	28,22	29,86	7,90
30	50	20	84,0	30,70	31,92	5,37
40	40	20	82,0	31,36	32,94	6,83
50	30	20	76,0	31,50	33,09	6,85
60	20	20	79,5	31,25	33,03	7,74
70	10	20	71,5	33,63	35,80	8,79
10	60	30	91,0	30,40	32,07	6,14
20	50	30	95,5	29,99	31,72	7,84
30	40	30	91,0	32,96	34,65	6,96
40	30	30	94,5	33,03	34,69	6,81
50	20	30	94,5	34,51	36,17	6,54
60	10	30	106,5	33,97	35,69	6,87
10	50	40	78,0	23,61	26,23	15,36
20	40	40	86,5	29,55	31,80	5,79
30	30	40	78,0	37,79	39,84	7,37
40	20	40	88,5	31,45	33,02	6,77
50	10	40	116,5	32,53	34,19	6,92
10	40	50	88,5	18,71	20,15	10,53
20	30	50	93,0	21,06	21,54	3,06
30	20	50	112	28,29	30,05	6,41
40	10	50	117,5	38,94	41,60	9,32
10	30	60	96,0	16,28	18,24	16,72
20	20	60	104,0	19,57	21,05	10,34
30	10	60	106,5	25,25	26,64	7,48
10	20	70	101,5	14,74	17,01	21,59
20	10	70	104,0	18,93	20,73	13,09
10	10	80	104,0	13,20	15,06	19,70

разрезах системы (с 70, 60, 50, 40 и 30 вес. % родия), причем в этих разрезах твердость сначала возрастает медленно и затем резко увеличивается к палладийродиевой стороне. На фиг. 2 приведены кривые одинаковой твердости (изосклеры) для тройной системы. Твердость сплавов, сравнительно небольшая около сторон платина — родий и платина — палладий, сначала медленно, а потом быстро возрастает к стороне палладий — родий.



Фиг. 2. Линии одинаковой твердости ( $H_B$ ) в системе палладий — платина — родий

### МИКРОСТРУКТУРА

У всех сплавов после отжига была изучена микроструктура. Травление сплавов производилось царской водкой при кипячении, причем сплавы с содержанием родия до 30 вес. % травились разбавленной царской водкой, при большем содержании родия — концентрированной. Все сплавы показали наличие структуры твердых растворов. На фиг. 3—8 представлена микроструктура некоторых сплавов тройной системы в отожженном состоянии.

### ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Образцы для изучения электросопротивления сплавов с содержанием родия до 20 вес. % приготавливались посредством прокатки на ручном лабораторном станке и дальнейшей протяжки в проволоку, причем сплавы с содержанием 20 вес. % родия протягивались с трудом. Образцы сплавов с содержанием родия 30 вес. % и больше готовились посредством насасывания расплавленного сплава в фарфоровые трубочки диаметром 1.5—2 мм. Все образцы были подвергнуты отжигу в условиях, указанных в разделе «Твердость». Измерение электросопротивления производилось на низкоточном потенциометре при 25 и 100°. Результаты измерений электросопротивления и вычисления температурного коэффициента приведены в табл. 4 и на диаграммах фиг. 9. Как видно из диаграмм, в разрезах с постоянным

содержанием родия от 80 до 30 вес. % электросопротивление возрастает от платинородиевой стороны к палладиевородиевой. В разрезах с меньшим содержанием родия электросопротивление изменяется по кривым с пологим максимумом. Кривые температурного коэффициента имеют форму, антибаттную кривым изменения электросопротивления. На примере системы палладий — платина — родий вновь наблюдается отсутствие аналогии в изменении твердости и электросопротивления, которое всегда имеется в двойных металлических системах и часто отсутствует в разрезах тройных систем [5—7]. На фиг. 10 представлены линии одинакового электросопротивления при  $25^\circ$  тройной системы, а на фиг. 11 — линии одинакового температурного коэффициента электросопротивления в интервале  $25—100^\circ$ .

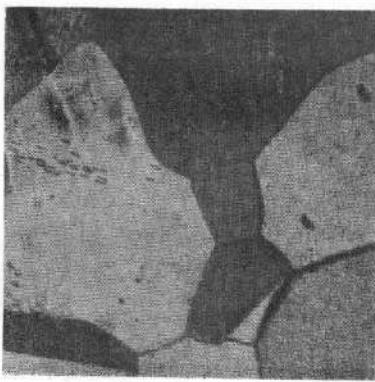
### ВРЕМЕННОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРЫВУ

Временное сопротивление разрыву было определено только для сплавов с содержанием родия до 20 вес. %, так как только из этих сплавов могли быть приготовлены проволоки достаточной длины. Относительное

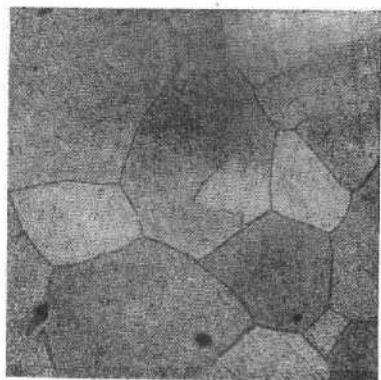
Таблица 2

Состав (в вес. %)			Сопротивле- ние разрыву $H_B$ (в кг/мм <sup>2</sup> )	Относитель- ное удлинение (в %)	Термоэлектродвижущая сила в паре с платиной (в мВ) при температуре холодного спая (в °C)									
Pd	Pt	Rh			100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
10	85	5	28,02	26	0,6	1,35	2,20	3,40	4,42	5,10	6,40	7,07	8,06	9,15
15	80	5	31,08	24	0,65	1,40	2,35	3,37	4,41	5,45	6,50	7,62	8,80	10,00
25	70	5	33,43	26	0,70	1,60	2,60	3,68	4,5	6,10	7,38	6,65	10,02	11,40
35	60	5	33,89	24	0,78	1,63	2,66	3,87	5,12	6,38	7,70	9,07	10,45	11,85
45	50	5	33,63	26	0,90	1,90	3,10	4,41	5,85	7,25	8,65	10,12	11,60	13,10
55	40	5	34,59	34	0,90	1,95	3,25	4,55	5,95	7,30	8,65	10,03	11,40	12,75
65	30	5	31,59	28	1,00	2,07	3,45	4,80	6,20	7,55	8,90	10,25	11,55	12,75
75	20	5	29,05	30	1,00	2,06	3,40	4,70	5,95	7,05	8,25	9,38	10,52	11,52
85	10	5	26,24	36	0,90	1,90	2,92	3,95	4,97	5,90	6,15	7,30	7,95	8,55
90	5	5	24,84	34	0,80	1,70	2,60	3,45	4,25	4,90	5,45	5,85	6,30	6,55
10	80	10	38,20	22	0,70	1,55	2,55	3,60	4,75	6,00	7,30	8,65	10,00	11,30
20	70	10	42,06	35	0,75	1,70	2,80	3,95	5,25	6,55	8,05	9,60	11,10	12,62
30	60	10	41,40	40	0,83	1,85	3,00	4,25	5,70	7,25	8,80	10,45	12,13	13,75
40	50	10	40,76	22	0,90	2,05	3,30	4,70	6,25	7,90	9,65	11,40	13,15	14,90
50	40	10	40,76	22	1,00	2,25	3,55	5,05	6,60	8,30	10,05	11,75	13,52	15,30
60	30	10	38,20	20	1,05	2,40	3,80	5,35	6,95	8,65	10,35	12,05	13,85	15,60
70	20	10	38,20	29	1,13	2,50	3,95	5,50	7,10	8,80	10,50	12,15	13,75	15,30
80	10	10	28,66	26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	70	20	45,26	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	60	20	47,13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	50	20	52,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	40	20	57,96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	30	20	57,32	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	20	20	49,68	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

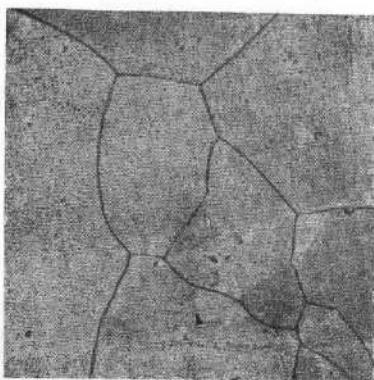
удлинение было определено для сплавов с содержанием родия до 10 вес. %, причем, вследствие недостаточной длины образцов, величины удлине-



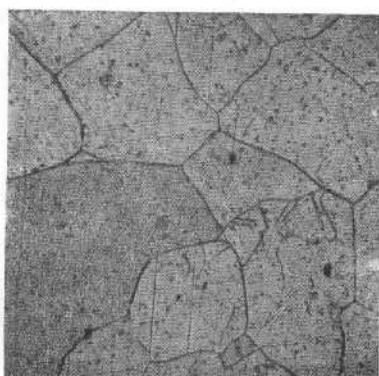
3



4



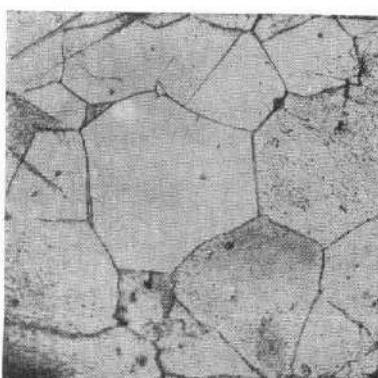
5



6



7



8

Фиг. 3. 20% Pd, 70% Pt, 10% Rh  $\times 100$

Фиг. 4. 70% Pd, 20% Pt, 10% Rh  $\times 200$

Фиг. 5. 70% Pd, 10% Pt, 20% Rh  $\times 185$

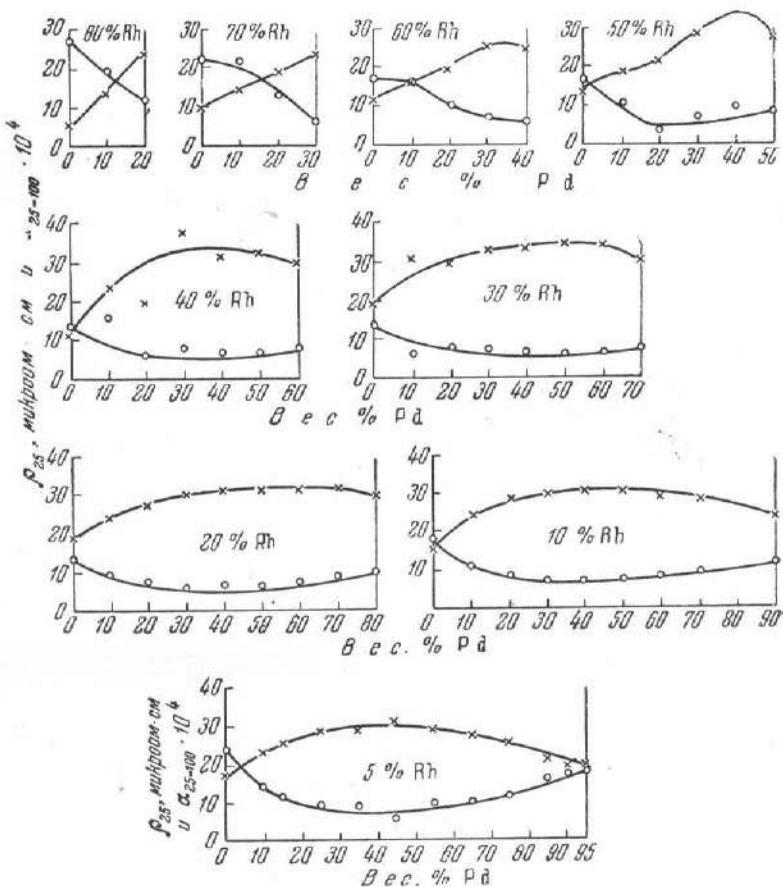
Фиг. 6. 30% Pd, 30% Pt, 40% Rh  $\times 185$

Фиг. 7. 20% Pd, 20% Pt, 60% Rh  $\times 185$

Фиг. 8. 20% Pd, 10% Pt, 70% Rh  $\times 185$



ния могут рассматриваться только как качественные. Результаты измерений для отожженных сплавов приведены в табл. 2 и для сопротивления разрыву, кроме того, — на фиг. 12. Сопротивление разрыву в разрезах с



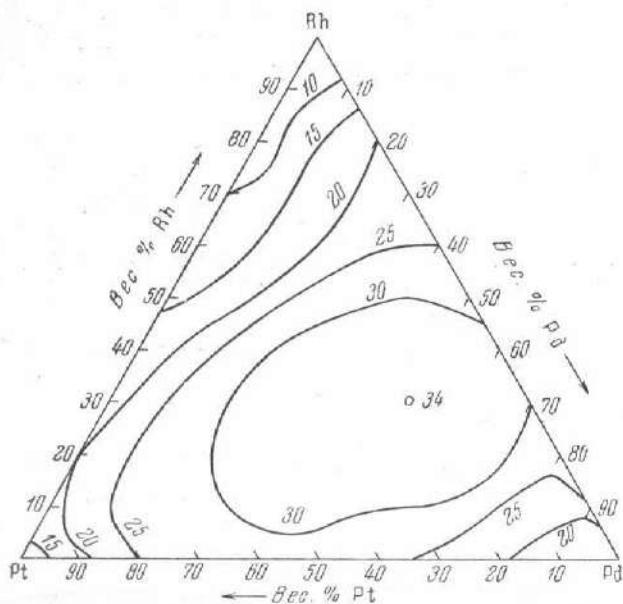
Фиг. 9. Электросопротивление при  $25^\circ$  ( $\rho_{25}$ ) и его температурный коэффициент ( $\alpha_{25-100}$ ) сплавов разрезов системы палладий — платина — родий с постоянным содержанием родия

$\times \cdots \times \cdots \times$  электросопротивление;  
 $\circ \cdots \circ \cdots \circ$  температурный коэффициент

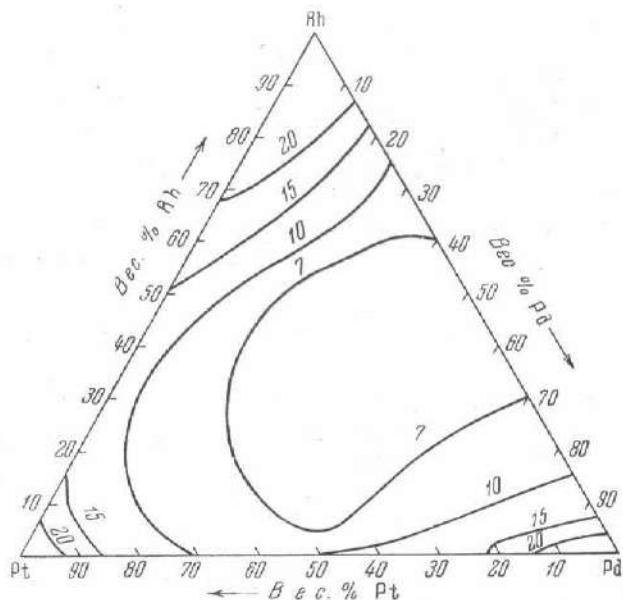
постоянным содержанием родия 5, 10 и 20 вес. % изменяется по кривым с пологим максимумом так же, как в двойных системах, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

#### ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

Термоэлектродвижущая сила сплавов с содержанием родия до 10 вес. % в паре с платиной определялась при помощи низкоомного потенциометра при температурах горячего спая от  $100$  до  $1000^\circ$  и при постоянной температуре холодного спая  $0^\circ$ . Результаты измерений приведены в табл. 2 и на диаграммах фиг. 13. Как видно из фиг. 13, термоэлектродвижущая сила в паре с платиной в разрезах с постоянным содержанием родия изменяется по кривым с пологим максимумом, как это наблюдается и в двойных системах, образующих непрерывные ряды твердых растворов.



Фиг. 10. Линии одинакового электросопротивления при  $25^\circ$  ( $\rho_{25}$ ) в системе палладий — платина — родий



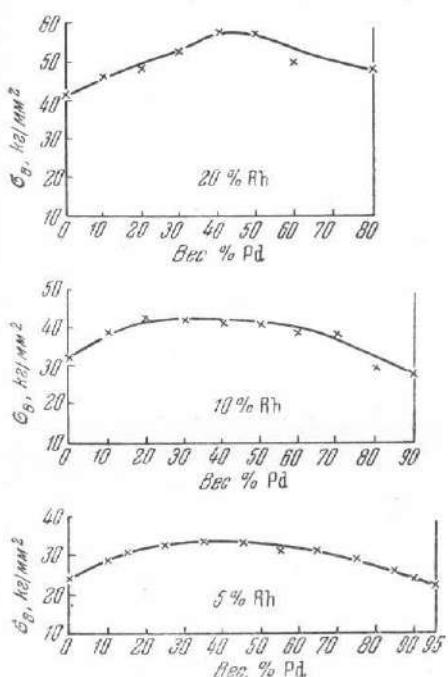
Фиг. 11. Линии одинакового температурного коэффициента электросопротивления ( $\alpha_{25-100}^\circ$ ) в системе палладий — платина — родий

## ВЫВОДЫ

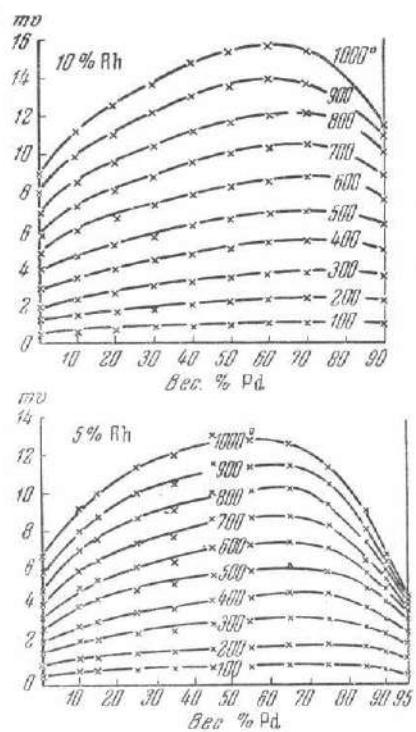
1. Тройная система палладий — платина — родий исследована методами твердости по Бринеллю, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента и, частично, методами сопротивления разрыву и термоэлектродвижущей силы.

2. Исследование установлено наличие в системе палладий — платина — родий непрерывной области твердых растворов.

3. Установлено своеобразное изменение твердости по Бринеллю в разрезах с постоянным содержанием родия от 80 до 30 вес. %, где твердость



Фиг. 12. Временное сопротивление разрыву ( $\sigma_B$ ) сплавов разрезов тройной системы палладий — платина — родий с постоянным содержанием 5, 10 и 20 вес. % родия



Фиг. 13. Термоэлектродвижущая сила в паре с платиной сплавов разрезов тройной системы палладий — платина — родий с постоянным содержанием 5 и 10 вес. % родия

изменяется по вогнутым кривым, обратным кривым изменения электросопротивления. Система палладий — платина — родий является новым примером изменения свойств, отличного от характера изменения свойств в двойных системах, образующих непрерывные ряды твердых растворов.

Поступило в редакцию  
15 января 1950 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий, Т. А. Видусова и М. М. Пузыкина. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, вып. 20, 176.
2. В. А. Немилов и Н. М. Воронов. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1935, вып. 12, 27.

3. G. Tammann u. G. Rocha. Festschrift zum 50-jährigen Bestehen der Platin-Schmelze G. Siebert, Hanau, 1931.
4. B. A. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25.
5. B. A. Немилов и Т. А. Видусова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1940, вып. 17, 411.
6. B. A. Немилов и Т. А. Струнина. Вестник МГУ, 1948, № 4, 73.
7. B. A. Немилов, Т. А. Видусова и В. К. Никитина. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 175.