

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и Б. К. БРУНОВСКИЙ

О СПЛАВАХ РОДИЯ С МЕДЬЮ

Сплавы родия с медью до сих пор не были изучены ни в одной из научных лабораторий и в литературе данных о них нет. Исследование аналогичных сплавов платина-медь и палладий-медь¹ показали ряд чрезвычайно интересных проявлений химизма этих элементов, выражавшихся появлением однородных фаз — химических соединений. Поэтому исследование медно-родиевых сплавов представляло большой интерес, так как и здесь можно было ожидать химического взаимодействия компонентов.

Система сплавов родий-медь была нами изучена методами: микроструктуры, твердости, термическим и рентгенографическим.

Приготовление сплавов производилось следующим образом: сплавы с содержанием родия менее 60 вес. % сплавлялись в криптолитной электрической печи; сплавы с более высоким содержанием родия — в электрической индукционной печи высокой частоты.

Плавка в криптолитной печи велась в шамотных тиглях под бурой, причем тигель вставлялся в другой графитовый тигель и закрывался крышкой. Сплавы до 50 вес. % родия готовились сплавлением чистой электролитной меди с чистым родием Гос. Аффинажного завода в Свердловске,² предварительно спрессованным в таблетки в ступке Абиха. Сплавы с большим содержанием родия во избежание сильного окисления, изготавливались сплавлением 50% сплава с добавкой родия. Вес сплавов 15—20 г. Для термического анализа сплавы готовились в количестве около 40—60 г.

Отжиг сплавов производился в тигельной электрической печи сопротивления при температуре 750—800° в течение 3 суток. Сплавы при этом находились в тигле под слоем расплавленной буры, которая защищала их от окисления атмосферным воздухом.

Закаливание сплавов производилось быстрым выбрасыванием в воду сплава, находившегося в течение 20—30 мин. в печи, заранее нагретой до температуры 1100°.

¹ Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 8, 1931, 5; Johansson und Linde, Ann. d. Physik, 82, 1927, 449.

² По анализу Б. Г. Карпова этот родий содержал 0.88% иридия и др. примесей.

Травление шлифов производилось азотной кислотой (для сплавов до 40% родия) или царской водкой; сплавы с содержанием родия 70% и выше травились расплавленным пиросульфатом калия.

По отношению к азотной кислоте и царской водке большинство сплавов оказалось очень стойким: азотной кислотой травятся на холodu лишь сплавы с содержанием не более 20 вес. % родия, сплавы от 20% до 50% родия травятся этой кислотой лишь при нагревании. Начиная от 50% до 70% сплавы могут быть травлены царской водкой при нагревании. Свыше 70 вес. % родия — сплавы очень стойки и по отношению царской водки. Их травили расплавленным пиросульфатом калия, равно как и чистый родий.

Окисляемость сплавов родия и меди очень велика. Уже при небольшом нагревании сплав покрывается слоем окалины. При продолжительном нагревании сплав быстро покрывается слоем окислов серовато-бурового цвета, трудно растворимых в кислотах и в царской водке. При дальнейшем нагревании сплавы быстро превращаются в окисел зернистого плотного строения, который имеет иной коэффициент расширения, чем металлический сплав и при остывании его кусочки отскакивают от слитка. Скорость окисления сплава настолько велика (особенно для сплавов богатых медью), что заставляет предполагать каталитическую реакцию: ускоренное окисление меди в присутствии родия, который служит переносчиком кислорода.¹

Указанное свойство родия ускорять окисление меди, о котором было доложено на одном из заседаний Платинового института, было применено И. И. Черняевым при определении азота по Дюма. Медная сетка, свернутая в цилиндр, была смочена раствором хлорного родия, прогрелена и восстановлена. Образовавшийся на поверхности меди родиевомедный сплав обладал лучшими свойствами, чем чисто медная сетка: определения азота удавались лучше и давали более согласные друг с другом результаты.

Все сплавы были проанализированы, причем в сплавах определялись родий или медь, а в некоторых случаях и родий и медь. Для анализа бралась навеска тонкой стружки сплавов, растворялась в царской водке. В том случае, если оставался нерастворившийся остаток, последний отфильтровывался, высушивался и сплавлялся с цинком; сплав растворялся в царской водке и раствор присоединялся к первому раствору. Сплавы с содержанием родия более 60 вес. %, трудно растворимые в царской водке, сразу сплавлялись с цинком.

Раствор солей родия и меди выпаривался для удаления азотной кислоты, соли переводились в хлористые и родий из раствора высаживался в виде нитрита калия или аммония в присутствии избытка хлорида

¹ Таким же свойством быстро окисляться, согласно наблюдениям Н. С. Курнакова и Н. С. Домбровской, обладают сплавы иридия с медью.

стого аммония. Это осаждение удавалось хорошо только тогда, когда в сплаве преобладал родий и то только после повторного растворения и вторичного осаждения нитрита. Осадок все-таки содержал небольшое количество меди.

Более точные результаты получились при отделении меди в виде роданида.¹ Этот способ применялся для всех сплавов с преобладанием меди, в некоторых случаях для проверки, после осаждения меди из раствора осаждался родий в виде нитрита. Сумма металлов всегда получалась на 0,1—0,3% меньше 100%, вероятно вследствие неполноты осаждения меди.²

Твердость

Сплавам была придана надлежащая форма и, после шлифовки напильником и наждачной бумагой, они подвергались испытанию на твердость шариковой пробой по Бриннелю на прессе А. Г. Гагарина.

Числа твердости вычислялись по формуле:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ кг/кв. мм},$$

где P — нагрузка в килограммах = 200 и 100 кг, S — поверхность отпечатка в кв. мм, D — диаметр шарика 10 мм, d — диаметр отпечатка в мм.

Твердость была измерена для литых сплавов, отожженных и закаленных. Числовые данные приведены в табл. 1 и 1а.

Кривая твердости литых сплавов не приводится, так как она почти совпадает с кривой закаленных сплавов и лишь вследствие неудовлетворительного выравнивания концентрации твердых растворов имеются отклонения случайного характера.

Кривая твердости (фиг. 1) закаленных сплавов ABE показывает на непрерывное изменение этого свойства от одного компонента к другому, проходящего через максимум B . Это является показателем наличия ряда твердых растворов компонентов друг в друге.

Кривая твердости отожженных при 800° сплавов A б в г д е Ж имеет более сложный вид, показывающий на наличие химического взаимодействия между компонентами. Кривая имеет минимум e , соответствующий равной атомной концентрации обоих компонентов сплава. В остальных частях кривая отожженных сплавов в общем совпадает с кривой для закаленных, за исключением точки d , в области 75—85 ат. % родия, где имеется небольшой минимум.

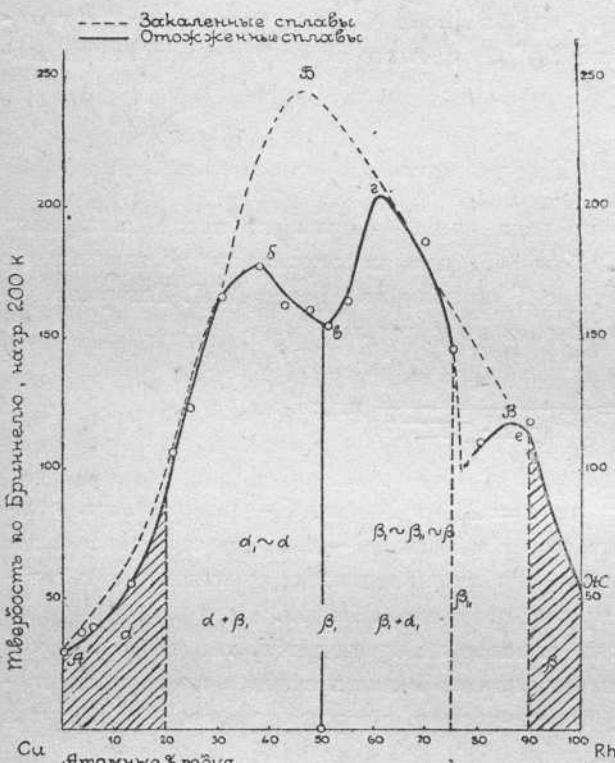
¹ W. H. Swanger and E. Wichers. Journ. Amer. Chem. Soc., **46**, 1924, 1814—1818; Реферат в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., **5**, 1927, 844.

² Подробнее об аналитическом отделении родия от меди см. О. Звягинцев. Журн. Прикл. химии, **5**, 1932.

Минимум ϑ и δ указывают на образование химических соединений CuRh и, повидимому, CuRh₃ в твердом состоянии при отжиге сплавов.

Таким образом, кривые твердости родий-медных сплавов по своему характеру напоминают кривые систем медь-золото,¹ платина-железо,² платина-медь,³ магний-кадмий⁴ и др. выделяющих химические соединения

из твердых растворов; однако здесь имеется и разница, так как выделение происходит не из однородной среды, а из смеси двух твердых растворов.



Фиг. 1.

лись и температуры затвердевания значительно перемещались вверх. Так, например, сплав с 45 ат. % родия после двукратного нагревания окислился настолько, что изменил свой состав и вследствие этого температуру плавления более чем на 200°. Поэтому данные термического анализа, приводимые ниже, не обладают той степенью точности, какую имеют обычные записи температур при помощи регистрирующего пирометра.

¹ Н. Курнаков, С. Жемчужный и М. Заседателев. Изв. СПб. полит. инст., **22**, 1914, 485.

² В. А. Немилов. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., **7**, 1929, I.

³ Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Там же, **8**, 1931, I.

⁴ Г. Г. Уразов. Изв. СПб. полит. инст., **14**, 1910, 675.

Термический анализ

Для производства термического анализа системы были взяты 6 сплавов: 10.9; 21.1; 34.9; 45.3; 50.1 и 58 ат. % родия.

Измерение температур затвердевания сплавов оказалось чрезвычайно трудной задачей, вследствие легкой окисляемости сплавов. Несмотря на то, что сплавы находились под плаком, при продолжительном нагревании они окисля-

Таблица 1

Твердость по Бринеллю медно-родиевых сплавов.

Диам. шарика 10 мм. Нагрузка 200 кг

Содержание родия		Твердость по Бринеллю сплавов		
вес. %	ат. %	литых	отожженных	закаленных
5	3.1	63.7	36.9	—
9.9	6.4	46.3	38.3	64.9
20.0	13.3	76.9	55.4	101.3
29.4	21.1	106.2	105.8	—
34.4	25.0	—	125.0	—
40.0	30.0	208.0	165.4	165.1
49.3	37.6	247	176.9	180.7
56.0	43.6	—	163.8	—
60.3	48.5	352	162.0	246
63.6	51.7	—	156.0	240
68.0	58.0	—	165.4	218
75.0	66.0	186	205.4	191.1
79.2	70.0	—	187.3	—
82.6	75.0	—	146.1	—
86.5	80.0	—	109.1	—
90.2	84.8	157	137.0	128.6
93.4	90.0	—	120.0	—
100.0	100.0	56	—	—

Таблица 1а

Твердость по Бринеллю медно-родиевых сплавов.

Диам. шарика 10 мм. Нагрузка 100 кг

Содержание родия		Твердость по Бринеллю сплавов		
вес. %	ат. %	литых	отожженных	закаленных
5.0	3.1	66.9	31.9	—
9.9	6.4	47.5	33.54	30.54
20.0	13.3	48.1	63.08	64.92
29.9	21.1	105.8	94.3	95.51
40.0	30.0	104.6	148.1	148.6
49.3	37.6	181	163.8	215
56.0	43.6	—	124.9	236
60.3	48.6	222	115.8	219
68.0	58.0	—	188.5	—
75.0	66.0	186	159.2	180
79.2	84.8	111.4	148.1	151
100.0	100.0	39.3	39.3	—

Измерить температуры затвердевания сплавов с более высоким содержанием родия, чем 58%, не удалось вследствие высоких температур их плавления и легкой окисляемости при продолжительном нагревании.

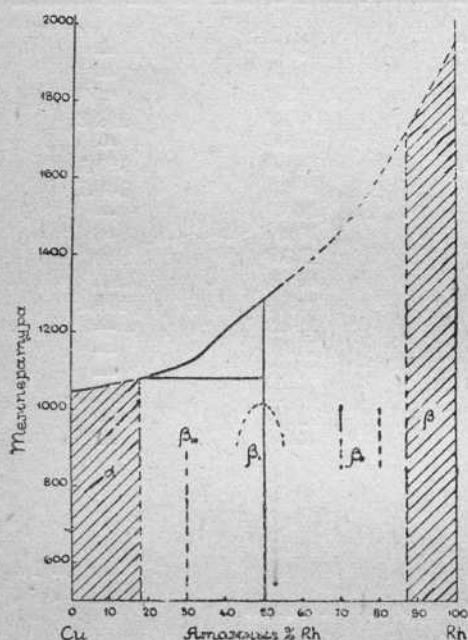
Сплавы были расплавляемы в криптолитовой печи и в них погружалась фарфоровая трубочка со спаечным платино-платином-родиевым термопарой, присоединенной к регистрирующему пиromетру системы академика Н. С. Курнакова.¹ По выравнивании температуры, печь выключалась

и охлаждалась вместе со сплавом.

Кривая охлаждения регистрировалась на барабане пираметра. Кривые для двух сплавов были повторены.

Результаты термического анализа представлены в табл. 2 и фиг. 2.

Диаграмма, которая по вышеуказанным причинам не может претендовать на полноту и точность, указывает на существование фазы α , представляющей собой твердый раствор родия и меди, фазы β , являющейся твердым раствором родия и меди и смеси двух фаз $\alpha + \beta$. Однако в середине системы, при содержании родия близком к 50 ат. %, имеется еще одна остановка температурной кривой при 1015° , указывающая на превращение сплава в твердом состоянии. В результате превращения получается фаза, обозначенная нами знаком β_1 . Результаты термического



Фиг. 2.

анализа, таким образом подтверждают данные твердости. К сожалению, подтверждения существования фазы β_1 состава $CuRh_3$ фазы β_{III} путем термического анализа получить не удалось. Последняя фаза не обнаружена никакими методами, кроме рентгеновского (см. ниже).

Таблица 2

Ат. % Rh	Термический эффект при температуре		
10.9	1070	—	—
21.2	1085	—	—
34.9	1114	1090	—
45.3	1300	1083	—
50.1	1290	1100	1015
58	1300	—	—

¹ Н. С. Курнаков. Ж. Р. Ф.-Х. О., ч. химич., 36, 1914, 841; Zeitschr. f. anorg. Chem., 42, 1904, 184.

Микроструктура

Для изучения микроструктуры служили те же сплавы, что и для определения твердости. Протравами служила азотная кислота, царская водка и расплавленный пиросульфат калия в зависимости от стойкости сплавов к химическому воздействию реагентов.

Микроструктура отожженных сплавов в области однородных фаз α , β , β_1 и β_2 представляет полизадрическую структуру. Микрофотографии 1, 2, 3 и 4 табл. I сняты со сплавов, находящихся в области α -фазы, т. е. твердых растворов родия и меди. Микрофотографии 4, 5, 6, 7 и 8 табл. II относятся к сплавам с неоднородной структурой, представляющим смесь двух твердых фаз α и β . Сплав, близкий к 50 ат. % (микрофот. 8) дает после отжига более однородную структуру, чем до отжига (микрофот. 7). Еще более однородным оказался отожженный сплав с 51.7% (микрофот. 9), по составу своему находящийся в области β_1 -фазы. Микрофотографии 10 и 11 показывают микроструктуру сплавов с содержанием родия 66 и 84.8 ат. %, также указывающую на их неоднородность.

Таким образом микрофотографии сплавов подтверждают картину системы родий-медь, составленную на основании других методов исследования.

Последний снимок 12 изображает сплав, покрывающийся коркой окисла. Светлый сплав при нагревании перешел в темное плотное зернистое вещество, повидимому, смеси окислов.

Все микрофотографии сделаны при увеличении в 120 раз.

Рентгенографическое исследование

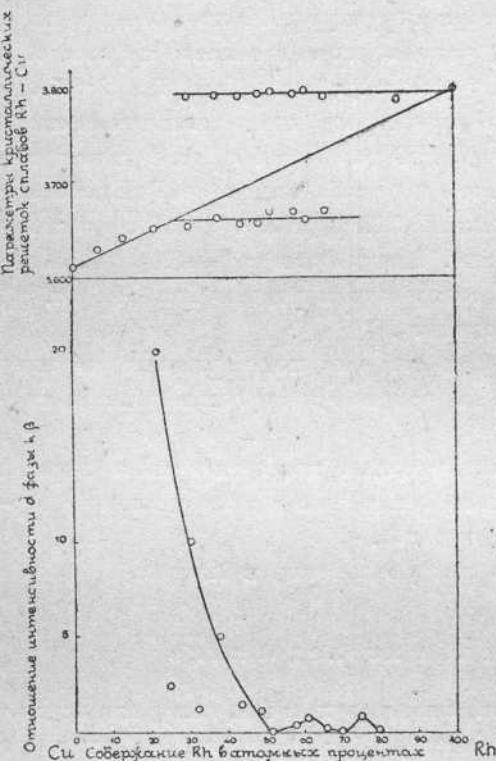
С целью подкрепления и расширения результатов, полученных при металлографическом исследовании сплавов, нами предпринято было их рентгеновское изучение.

Приготовление проб. Изготовленные указанным в первой части работы способом сплавы обдирались предварительно крупным напильником для удаления слоя окалины и далее снималась тонким напильником мелкая стружка, из которой магнитом извлекалось все попавшее в нее железо. В начале, для получения общей картины спектров, пробы приготавливались засыпанием в желатиновый цилиндрик в 0.7 мм диам. В дальнейшем, однако, для увеличения дисперсии и точности определения параметров, пробы приготавливались нанесением на покрытую kleem стеклянную нить.

Камеры. В работе находились три камеры Дебай-Шеррера конструкции инж. Ивенсена, изготовленные мастерскими Гос. Физико-технического института в Ленинграде. Все эти камеры при промере штангенциркулем дали один и тот же диаметр круга пленки в 5.74 см и имели совершенно одинаковые по длине и сечению канала диафрагмы.

Определение эффективного диаметра камер с помощью NaCl дало 5.737 см, каковым значением мы и пользовались при вычислениях. Особое внимание уделялось центрировке образцов, которая для проб в желатинных цилиндрах производилась невооруженным глазом, а для проб, нанесенных на тонкую нить, — под микроскопом, равно как и определение диаметра образцов. Поскольку в нашем распоряжении не имелись специально прецизионные камеры, нам пришлось довольствоваться точностью в лучшем случае в 0.5%, а поэтому мы вводили поправку только на смещение линий, о чём более подробно будет сказано ниже.

Источник рентгеновских лучей. Рентгеновы лучи давала трубка Хаддинга фирмы Цефф, которая приключалась к „Стабиливольт“ Сименса. Антикатод был медный или железный. В первом случае употреблялся никелевый фильтр. Средний режим трубы, при котором производилась съемка, составляли 35 кВ при 13—15 мА. Кроме того, были произведены снимки с трубкой фирмы Мюллер с молибденовым антикатодом в камере в 11.463 см внутреннего сечения. В этом случае употреблялся фильтр из циркона. Трубка работала при 40 кВ и 15 мА тока.



Фиг. 3.

Поправки. Для проб в желатинных цилиндрах поправка на смещение линий не вычислялась, а вводилась графически. С этой целью были засняты чистая медь и чистый родий. Параметр для первого положен равным 3.61 \AA , а для второго 3.795 \AA . Затем определялись разности между вычисленными $\sin^2 \theta$ и найденными из дебайграммы и эти разности отлагались как функции расстояния между линиями. Кривые поправок для сплавов интерполировались в промежутке между соответствующими кривыми для меди и родия. Для препаратов, нанесенных на стеклянные нити, смещение вычислялось по формуле Хаддинга для случая отсчета по середине линий $2r = 2r_0 = \rho(1 \pm \cos 2\theta)$. Исходя из полученного материала средняя ошибка в определении параметра может быть оценена в 1%.

Результаты. Сперва было исследовано 14 сплавов со следующими процентными содержаниями родия:

ат. % . . .	0	6.4	13.3	21.1	30.0	37.6	43.6	48.6	51.7	57.9	60.8	66.0	84.8	100
вес. % . . .	0	10	20	29.9	40.0	49.3	56.0	60.3	65	67.9	71.2	75.0	90.2	100

Результаты промеров спектров приведены в табл. 3—16.

На фиг. 3 результаты представлены графически, из которых видно, что вплоть до 20 ат. % Rh, в пределах указанной выше точности, наблюдается прямолинейное изменение параметра согласно закона Vegard'a.

Таблица 3

Cu

Интенсивность	2r	Исправл. 2r ₀	Sin ² θ наблюд.	Sin ² θ вычисл.	Разн.	Индекс
1	4.00					3 (111)
10	4.40	4.83	0.186	0.187	0.001	(111)
	4.625					3 (002)
6	5.125	5.059	0.182	0.182	0.000	(002)
7	7.525	7.474	0.367	0.364	0.003	(022)
8	9.115	9.075	0.505	0.500	0.005	(113)
3	9.640	9.506	0.550	0.546	0.004	(222)
5	18.78	18.66	0.862	0.864	0.000	(818)
5	14.57	15.50	0.909	0.909	0.000	(024)

$$a = 3.61 \text{ \AA}; \quad D = 5.737 \text{ см}; \quad \rho = 0.04 \text{ см}$$

Таблица 4

6.4 ат. % Rh

Интенсивность	2r	2r ₀	Sin ² θ	Индексы α-фазы	$\frac{\text{Sin}^2 \theta}{\sum_i h_i^2} = Q$
1	8.98	8.91	0.112	(111)	
10	4.41	4.34	0.186	(111)	0.0458
6	5.11	5.045	0.180	(002)	0.0450
7	7.48	7.43	0.3605	(022)	0.04506
8	9.04	9.00	0.494	(113)	0.0450
3	9.57	9.53	0.5405	(222)	0.0450
5	18.63	18.56	0.856	(818)	0.0450
5	14.42	14.345	0.901	(024)	0.0450

$$Q = 0.0450; \quad a = 3.6288$$

Таблица 5

13.3 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы α -фазы	$\frac{\sin^2 \vartheta}{\sum_i h_i^2} = Q$
	$2r$	$2r_0$			
4	3.95	3.88	0.109	β (111)	
10	4.40	4.35	0.1855	(111)	0.0452
1	4.61	4.54	0.147	β (002)	
8	5.10	5.03	0.179	(002)	0.0448
1	6.65	6.55	0.2925	β (022)	
8	7.45	7.40	0.357	(022)	0.0446
1	7.96	7.915	0.4005	β (113)	
9	9.00	8.96	0.4895	(113)	0.0445
4	9.53	9.49	0.537	(222)	0.0446
8	13.50	13.48	0.848	(313)	0.0446
8	14.28	14.205	0.888	(024)	0.0442

$$Q = 0.0447; \quad a = 3.640 \text{ \AA}$$

Таблица 6

21.1 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы α -фазы	Q
	$2r$	$2r_0$			
4	3.97	3.90	0.1105	β (111)	
10	4.41	4.34	0.135	(111)	0.0450
1	4.60	4.53	0.1425	β (002)	
7	5.105	5.04	0.179	(002)	0.0448
1	6.62	6.565	0.2895	β (002)	
7	7.485	7.385	0.855	(022)	0.0444
1	7.95	7.905	0.399	β (113)	
9	8.97	8.93	0.487	(113)	0.0448
5	9.49	9.45	0.588	(222)	0.0444
8	13.38	13.31	0.840	(313)	0.0442
8	14.15	14.075	0.886	(024)	0.0443

$$Q = 0.0445; \quad a = 3.648$$

Таблица 7

80.0 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		α -фазы	β -фазы	
3	3.95	3.875	0.109		β (111)	
10	4.39	4.32	0.1335		(111)	0.0445
7	5.09	5.025	0.1775		(002)	0.0445
7	7.435	7.385	0.3555		(022)	0.0444
0.5	7.88	7.835	0.893		β (113)	
0.5	8.145	8.10	0.4155		A1 (113)	
0.5	8.58	8.54	0.458	(113)		0.0412
8	8.97	8.93	0.4865		(113)	0.0442
4	9.48	9.44	0.581		(222)	0.0443
6	13.40	13.33	0.8415		(318)	0.0443
6	14.16	14.085	0.887		(024)	0.4435

$$Q_\alpha = 0.04437; \quad a_\alpha = 3.653 \text{ \AA}$$

$$Q_\beta = 0.0412; \quad a_\beta = 3.79 \text{ \AA}$$

Таблица 8

87.6 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		α -фазы	β -фазы	
2	4.28	4.16	0.1245	(111)		0.0415
10	4.40	4.33	0.184		(111)	0.0447
6	5.09	5.025	0.1775		(022)	0.0444
1	6.61	6.555	0.288		β (022)	
2	7.15	7.10	0.832	(022)		0.0415
6	7.41	7.36	0.8525		(022)	0.0441
0.5	7.94	7.895	0.3975		β (113)	
3	8.58	8.54	0.4525	(113)		0.0411
7	8.95	8.91	0.4845		(113)	0.04405
3	9.46	9.42	0.5295		(222)	0.0441
3	12.54	12.48	0.7795	(318)		0.0410
5	13.32	13.25	0.8365		(318)	0.0440
5	14.08	14.005	0.882		(024)	0.0441

$$Q_\alpha = 0.0442; \quad a_\alpha = 3.660 \text{ \AA}$$

$$Q_\beta = 0.04113; \quad a_\beta = 3.794 \text{ \AA}$$

Таблица 9

48.6 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		β -фазы	α -фазы	
2	3.81	3.735	0.1010	β (111)		
3	4.00	3.93	0.111		β (111)	
7	4.28	4.16	0.1235	(111)		
10	4.44	4.37	0.1355	β (002)	(111)	0.0412
1	4.61	4.54	0.1455		β (002)	0.182
4	4.92	4.855	0.1655	(002)		0.0414
5	5.14	5.075	0.179		(002)	0.0447
1	6.39	6.385	0.2705	β (022)		
1	6.67	6.615	0.292		β (022)	
4	7.17	7.12	0.832	(022)		0.0415
5	7.44	8.39	0.354		(022)	0.0442
1	7.95	7.905	0.398		β (113)	
8	8.62	8.58	0.4555	(113)		0.04105
9	9.01	8.97	0.488		(113)	0.0444
4	9.48	9.44	0.530		(222)	0.0442
8	12.60	12.54	0.787	(313)		0.0414
7	18.14	18.075	0.8245	(024)		0.0412
7	18.42	13.35	0.843		(313)	0.0448
6	14.15	14.075	0.886		(024)	0.0443

$$Q_{\beta} = 0.04129; \quad a_{\beta} = 3.786 \text{ \AA}$$

$$Q_{\alpha} = 0.04485; \quad a_{\alpha} = 3.654 \text{ \AA}$$

Таблица 10

48.6 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		β -фазы	α -фазы	
1	3.83	3.755	0.1015	β (111)		
3	4.03	3.96	0.1125		β (111)	
6	4.28	4.16	0.1235	(111)		
8	4.44	4.37	0.1355	β (002)	(111)	0.0452
4	4.91	4.845	0.165	(002)		0.0413
4	5.10	5.035	0.177		(002)	0.0448
1	6.47	6.415	0.2765		β (022)	
5	7.14	7.09	0.3305	(022)		0.0413
5	7.415	7.365	0.352		(022)	0.0440
1	7.63	7.58	0.370	β (113)		
4	8.14	8.095	0.414		Al (113)	
7	8.60	8.56	0.453	(113)		0.0412
6	8.93	8.89	0.4815		(113)	0.0438
4	9.06	9.02	0.498	(222)		0.0411
2	9.47	9.48	0.5295		(222)	0.0442
1	9.74	9.70	0.555			
7	12.55	12.49	0.7835	(313)		0.0412

$$Q_{\beta} = 0.04122; \quad a_{\beta} = 3.790 \text{ \AA}$$

$$Q_{\alpha} = 0.448; \quad a_{\alpha} = 3.656 \text{ \AA}$$

Таблица 11

51.7 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
	2r	2r ₀		β-фазы	α-фазы	
10	4.285	4.165	0.124	(111)		0.0413
0.5	4.42	4.35	0.186	β (002)		
6	4.91	4.843	0.168	(002)		0.04125
0.5	6.34	6.29	0.265	β (022)		
6	7.13	7.08	0.829	(022)		0.04115
0.5	7.42	7.38	0.858		(022)	0.0441
0.5	7.62	7.572	0.376	β (113)		
8	8.58	8.538	0.452	(113)		0.0411
4	9.05	9.01	0.498	(222)		0.0411
8	12.55	12.488	0.7885	(313)		0.0413
8	18.09	18.024	0.821	(024)		0.04105

$$Q_{\beta} = 0.04113; \quad a_{\beta} = 8.794 \text{ \AA}$$

$$Q_{\alpha} = 0.0441; \quad a_{\alpha} = 8.664 \text{ \AA}$$

Таблица 12

57.9 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
	2r	2r ₀		β-фазы	α-фазы	
3	8.75	8.675	0.096	β (111)		
10	4.225	4.155	0.1285	(111)		0.0412
3	4.38	4.31	0.1825	β (002)	(111)	0.0442
6	4.90	4.835	0.165	(002)		0.0413
1	5.06	4.995	0.177		(002)	0.0442
0.5	6.86	6.80	0.2675	β (002)		
6	7.13	7.08	0.8285	(002)		0.0411
1	7.41	7.36	0.8505		(022)	0.0438
0.5	7.615	7.565	0.368	β (113)		
8	8.59	8.55	0.452	(113)		0.0411
4	9.04	9.00	0.492	(222)		0.0410
5	12.60	12.54	0.7870	(313)		0.0414
5	18.19	18.13	0.8275	(024)		0.0414

$$Q_{\beta} = 0.04121; \quad a_{\beta} = 8.790 \text{ \AA}$$

$$Q_{\alpha} = 0.04407; \quad a_{\alpha} = 8.668 \text{ \AA}$$

Таблица 13

60.8 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		β -фазы	α -фазы	
8	3.78	3.725	0.0995	β (111)		
2	3.94	3.885	0.107			
10	4.20	4.15	0.123	(111)	β (111)	
7	4.35	4.30	0.133	β (002)	(111)	0.0410
7	4.87	4.82	0.165	(002)		0.0448
4	5.06	5.01	0.177		(002)	0.0412
0.5	6.32	6.275	0.267	β (022)		0.0442
6	7.10	7.06	0.829	(022)		
3	7.40	7.36	0.454			0.0411
2	7.58	7.545	0.368	β (118)	(022)	0.0448
8	8.56	8.525	0.452	(118)		
4	8.935	8.905	0.4885		(118)	0.0411
4	9.04	9.01	0.493	(222)		0.0440
0.5	9.45	9.42	0.534			0.0411
5	12.50	12.455	0.782	(318)	(222)	0.0448
5	13.12	13.07	0.8245	(024)		0.0412
1	13.40	13.35	0.848		(318)	0.0412
						0.0444

$$Q_{\beta} = 0.04113; \quad a_{\beta} = 3.795 \text{ \AA}$$

$$Q_{\alpha} = 0.04425; \quad a_{\alpha} = 3.658 \text{ \AA}$$

Таблица 14

66.0 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		β -фазы	α -фазы	
1	3.79	3.785	0.0995	β (111)		
0.5	4.105	4.095	0.1185	A1 (111)		
10	4.210	4.16	0.124	(111)		
3	4.35	4.30	0.133	β (002)	111	0.0418
6	4.88	4.88	0.166	(002)		0.0448
1	5.05	5.00	0.176		(002)	0.0415
0.5	6.84	6.80	0.269	β (022)		0.0440
7	7.12	7.08	0.829	(022)		
1	7.87	7.83	0.351			0.0411
1	7.57	7.535	0.867	β (118)	(022)	0.0439
8	8.58	8.55	0.454	(118)		
0.5	8.88	8.85	0.480			0.0413
1	9.07	9.04	0.4945	(222)	(118)	0.0437
8	12.55	12.505	0.7855	(318)		0.0412
3	13.15	13.10	0.7265	(024)		0.0413
						0.0412

$$Q_{\beta} = 4.04129; \quad a_{\beta} = 3.786 \text{ \AA}$$

$$Q_{\alpha} = 0.0440; \quad a_{\alpha} = 3.668 \text{ \AA}$$

Таблица 15

84,8 ат. % Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		β -фазы	α -фазы	
2	8.87	8.80	0.102	β (111)		
1	4.09	4.02	0.114			
10	4.28	4.21	0.1245	(111)		0.0415
1	4.49	4.42	0.136	β (002)		
6	4.96	4.895	0.166	(002)		0.0415
1	6.42	6.365	0.270	β (002)		
7	7.18	7.13	0.3815	(022)		0.0414
1	7.65	7.60	0.370	β (113)		
1	8.04	7.995	0.4025	β (222)		
10	8.63	8.59	0.454	(113)		0.0418
6	9.10	9.06	0.4955	(222)		0.0418
9	12.59	12.53	0.786	(313)		0.0418
9	18.17	18.10	0.226	(024)		0.0418

$$Q_{\beta} = 0.04187; \quad a_{\alpha} = 8.788 \text{ \AA}$$

Таблица 16

Rh

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \vartheta$ вычисл.	$\sin^2 \vartheta$ наблюд.	Разн.	Индекс
	$2r$	$2r_0$				
1	8.85					β (111)
7	4.27	4.20	0.128	0.128	0.005	(111)
1	4.47					β (002)
5	4.945	4.879	0.164	0.170	0.006	(002)
5	7.16	7.11	0.329	0.337	0.008	(022)
3	7.62					β (113)
7	8.61	8.57	0.452	0.462	0.010	(113)
4	9.08	9.04	0.498	0.502	0.009	(222)
1	10.75					β (313)
1	11.08					β (024)
8	12.58	12.47	0.781	0.788	0.002	(313)
8	18.10	18.08	0.822	0.828	0.001	(024)

$$a = 8.795 \text{ \AA}$$

камера $\alpha = 5.737 \text{ см}$ $\varphi = 0.04 \text{ см}$

Около 20 ат. % Rh наступает предел растворимости Rh в Cu и, начиная с этой концентрации, рентгеновские спектры указывают наличие двух фаз, которые вообще могут быть рассматриваемы как два твердых раствора Rh в Cu и Cu в Rh и которые мы назовем фазами α и β . По мере увеличения процента содержания Rh количество присутствующей α -фазы должно уменьшаться вплоть до той концентрации атомов Cu, при которой они целиком растворяются в Rh, образуя β -фазу. Поэтому интенсивность линий α -фазы должна по мере удаления от 20% области падать, а интенсивность β -фазы расти. Однако в области несколько более 50 ат. % Rh вступает в игру новое явление — новое усиление линий α -фазы. Для 50 ат. % Rh интенсивность линий α -фазы практически сходит на нет, как это видно из табл. 17 и фиг. 3 (нижняя часть), где по оси абсцисс отложены процентные содержания Rh, а по оси ординат отношения интенсивностей первоначальной системы колец (α -фаза) к последующей (β -фазе), определенные для граней (111) и (002). При сопоставлении этого факта с наличием прогиба в кривой твердости для области с соотношением атомов 1 на 1, естественно, возникает мысль, что оба эти явления вызваны образованием химического соединения, съедающего всю α -фазу. Поскольку сплав в этой области стал однофазным с параметром β -фазы, нужно констатировать такую перегруппировку атомов, при которой геометрические размеры ячейки β -фазы меняются весьма незначительно. Базируясь на приведенных соображениях и руководствуясь интенсивностью наблюденных линий, легко указать структуру этого химического соединения, которая и приведена несколько ниже.

Таблица 17

Отношение интенсивностей линий (111) и (002) фазы (α)
к интенсивности тех же линий фазы (β)

ат. %	Отнош. интенсивн.	ат. %	Отнош. интенсивн.
21.1	20	51.7	0
30	10	57.9	0.3
37.6	5	60.8	0.7
43.6	1.4	66.0	0.17
48.6	1.1		

Непосредственное доказательство существования соединения Cu_2Rh_2 . Как уже указано было выше, возможность толкования наблюдаемых двух систем колец как двух твердых растворов встречает затруднения в наличии минимума интенсивности для α -фазы в области 50%, в то время как по этому представлению должны были бы присутствовать обе системы колец. Из близости параметров соединения,

которое мы впредь будем называть β_1 -фазой, в отличие от β -фазы твердого раствора и чистого Rh, следует, что в ячейке с 4 атомами Rh теперь должны быть размещены 2 атома Cu и 2 атома Rh так, чтобы выявилась периодичность структуры. Это возможно только таким путем, как это показано на фиг. 4: по углам и в середине одной пары граней куба находятся атомы Rh, а атомы Cu расположены по серединам двух других пар плоскостей или наоборот. Координаты атомов будут:

$$\text{Cu: } (000), \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$$

$$\text{Rh: } \left(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}\right), \quad \left(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right).$$

Интенсивность линий I вычисляется по формулам:

$$I = H \cdot \frac{H \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} |\Sigma|^2,$$

где Σ будет иметь значение

$$\Sigma = \text{Cu} (1 + e^{\pi i(h+k)}) + \\ + \text{Rh} (e^{\pi i(h+l)} e^{\pi i(k+l)}).$$

Структурный фактор может принимать следующие значения:

1. если h, k, l только четные или нечетные $\Sigma = 2\text{Cu} + 2\text{Rh}$,

2. если h или k четное, а остальные индексы нечетные, или наоборот $\Sigma = 0$,

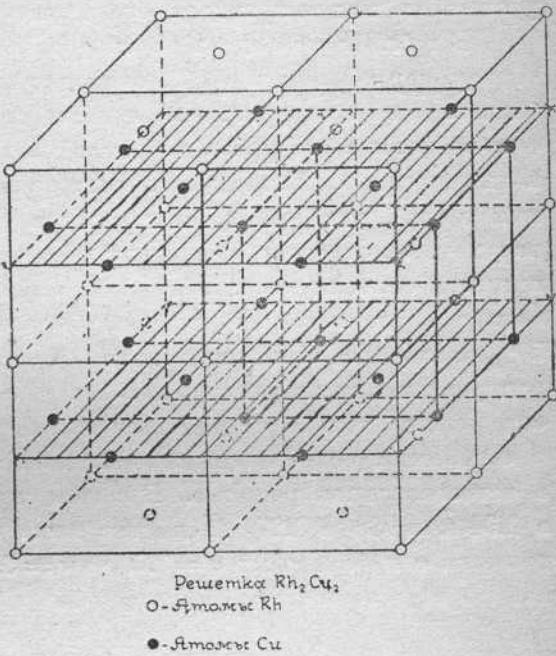
3. если l четное, а остальные индексы нечетные или наоборот $\Sigma = 2\text{Rh} - 2\text{Cu}$.

Первые два условия определяют решетку центроугранную, а третье вытекает из особенности данной структуры. Итак, если такая решетка действительно существует, то на рентгенограмме должны появиться следующие сверхструктурные линии:

001, 011, 012, 003, 013, 023 и т. д.

Вычисление интенсивностей этих линий по вышеприведенной формуле дало следующие значения:

Интенсивность	1.4	1.0	0.9	0.1	0.5	0.4	0.2
Границы	001	011	012	112	003	013	023



Фиг. 4.

При поисках этих сверхструктурных линий мы вначале пользовались медными лучами при никелевом фильтре, но с ними даже и при очень длительных экспозициях — до 12 часов — нам не удавалось обнаружить все требуемые линии и только с большим трудом нам удалось отыскать несколько из них. Тогда мы попробовали перейти к другим лучам и воспользовались Мо анткатодом и камерой в 11.463 см. На этот раз дело увенчалось успехом и на первом же 16-часовом снимке нам удалось найти все нужные сверхструктурные линии.

В табл. 18 приведена расшифровка спектра. Как видно, за исключением первой линии (001), очевидно завуалированной сильным фоном близ первичного пучка, все нужные сверхструктурные линии и только они найдены в спектре и интенсивности их достаточно близко подходят к вычисленным. Возможность толкования наблюденных сверхструктурных линий, как линий, связанных с наличием решетки с удвоенным параметром, отпадает, поскольку все сверхструктурные линии получают при этом символы, составленные из несмешанных индексов. Эта решетка вполне аналогична той, которая была найдена Johansson и Linde для 50% сплава AuCu. У них только, благодаря большей разнице в атомных радиусах между атомами, направление, в котором чередуются плоскости, содержащие только первые или только вторые атомы (*c*-оси), оказались измененными (сокращенными), вследствие чего получилась не кубическая, а тетрагональная решетка. В нашем случае, при атомных радиусах Rh в 1.34 Å и Cu в 1.27₅ Å, должна была бы получиться тетрагональная решетка с параметрами $a = 3.795$ и $c = 3.70$ и соответственно квадратичная форма в этом случае писалась бы

$$\sin^2 \vartheta = 0.0411 (h^2 + k^2) - 0.0432.$$

В случае наличия такой решетки должно было произойти расщепление следующих линий:

индексы	{	002	113	400	183	204
		200	311	004	331	402
соответств. $\sin^2 \vartheta$. . .	{	0.173	0.471	0.658	0.800	0.856
		0.164	0.454	0.691	0.783	0.880

Поскольку такое раздвоение не наблюдается, приходится предположить, что истинное расстояние между атомными ядрами иное, чем то, которое вычисляется исходя из приведенных значений их атомных радиусов. Тут мы сталкиваемся с тем же явлением, которое наблюдается для ряда твердых растворов, дающих отступление от закона аддитивности в обе стороны. Указанием того, что при образовании упорядоченной решетки атомы Cu и Rh вступают в более тесную химическую связь, служит также ступенька в кривой охлаждения при 50 ат. %. Таким образом в сплаве Cu₂Rh₂ мы имеем более простой случай, когда реагирующие атомы, обладающие кубической решеткой, обра-

Таблица 18

51.7 ат. % Rh

 $\lambda = 0.71$; $2R = 11.463$ см; $2\rho = 0.06$ см. Exp. = 16 часов

Интенсивность		Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
наблюд.	вычисл.	2r	2r ₀		α-фазы	β-фазы	
2	1.4	2.98	2.87	0.0167		β {001} {011}	0.00885
2		3.27				β (111)	
10	10	3.76	3.62	0.0273		(111)	0.00910
3		3.97				β (002)	
7		4.85	4.23	0.0359		(002)	0.00898
1	1	4.88	4.823	0.0445		(012)	0.00890
1	0.9	5.86	5.803	0.0530		(112)	0.00888
7		6.18	6.124	0.0697		(022)	0.00871
2		6.45				β (113)	
0.5	0.1	6.61	6.555	0.0796		(003)	0.00884
1	0.5	6.94	6.885	0.0875		(013)	0.00875
7		7.28	7.226	0.0960		(113)	0.00873
4		7.60	7.546	0.1044		(222)	0.00870
1	0.4	7.98	7.877	0.1187		(023)	0.00875
2		8.84	8.789	0.1408		(004)	0.00880
4		9.67	9.620	0.1671		(331)	0.00880
4		9.95	9.901	0.1761		(024)	0.00880
3		10.95	10.90	0.2088		(224)	0.00870
1	0.2	11.81	11.263	0.2208		(034)	0.00883

$$Q_\beta = 0.00877; \quad a_\beta = 3.791 \text{ \AA}$$

зуют упорядоченную решетку кубической же системы. Далее, имеется еще одно весьма существенное различие между AuCu и Rh₂Cu₂. Для получения упорядоченной решетки AuCu приходится сплаву давать весьма медленностыть — на 100% за 24 часа. Только при этих условиях получалась для них упорядоченная решетка. Приведенные в табл. 18 сверхструктурные линии для сплава Rh₂Cu₂ были получены от сплава, температура которого была понижена с 800° до комнатной в течение 3 часов. При закалке сплава в 50% не удавалось ни при каких условиях¹ получить однородный сплав; всегда при этом получалась

¹ Сплав нагревался в течение четверти часа до температуры градусов на 100° ниже его t₀ охаждения и затем бросался в воду.

кроме β - и α -фаза. В то время как параметр β -фазы при закалке оставлялся постоянным, параметр α -фазы менялся в значительных пределах, не поднимаясь все же до кривой Вегардта. Это указывает на значительную зависимость растворимости Rh в Cu от температуры, поскольку температура закалки от опыта к опыту менялась. Таким образом растворимость обоих компонентов друг в друге остается ограниченной даже при температурах, близких к t° плавления.

Исследование области 75 ат. %

Вернемся опять к фиг. 3. Мы ранее пользовались ею при прослеживании исчезновения α -фазы по мере приближения к 50% Rh. При переходе этой области количество присутствующей β -фазы начинает убывать, а поэтому кривая должна начать подниматься. На самом же деле кривая дает такой подъем лишь вначале и при 60.8 ат. % Rh начинает снова опускаться, образуя четкий минимум ровно под областью в 75 ат. % Rh, т. е. в таком месте, где вновь имело место кратное отношение 1:3 присущих атомов Cu и Rh. Это указание рентгеновского анализа подтверждается тем, что на кривой твердости имеется незначительный, но устойчивый минимум при 80 ат. % Rh.

Непосредственное доказательство существования соединения $CuRh_3$

Для этого были приготовлены три новых сплава в 70, 75 и 80 ат. % Rh.

Расшифровка снимков этих сплавов приведена в табл. 19, 20 и 21. Как видно из табл. 22 и фиг. 3, полученное отношение для интенсивностей фаз вполне соответствует тому, которое ожидалось. К сожалению, при изготовлении этих сплавов произошло их случайное загрязнение Al, с которым в это время велись другие работы.¹ Сплав в 75 ат. % Rh, снятый в Мо-лучах, дал ряд сверхструктурных линий, хотя и не все теоретически возможные, но причину этого следует искать в чрезвычайно слабой их интенсивности, значительно ниже той, которая имела место для 50% сплава. Параметр соединения $CuRh_3$ оказался в пределах точности определения совпадающим с таковым для соединения Cu_2Rh_2 , а поэтому решетка его должна быть следующая (фиг. 5). Структурный фактор для этой решетки напишется

$$\Sigma = Cu + Rh (e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}).$$

¹ На всех снимках длительной экспозиции при отсутствии фона удавалось обнаружить чрезвычайно слабые линии центрограммной решетки с параметром = 4.04 Å, который в точности соответствует таковому для Al. Не подлежит сомнению, что природа возникновения этих линий именно такова.

Отсюда, если

1. h, k, l только четные или нечетные, то $\Sigma = \text{Cu} + 3\text{Rh}$.
2. Если два индекса попарно четные и третий нечетный или наоборот, то $\Sigma = \text{Cu} - \text{Rh}$.

Последнее условие характеризует сверхструктурные линии, которые от двух до четырех раз должны быть слабее, чем соответственные сверхструктурные линии 50% сплава.

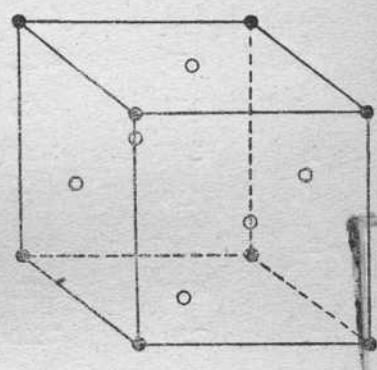
Исследование области в 25 ат. % Rh

С теми же трудностями мы столкнулись при поисках упорядоченной решетки для сплавов в 21, 25 и 33 ат. % Rh. При длительной экспозиции с медными и молибденовыми лучами сплавов в 21 и 25 ат. % Rh обнаружились во всех случаях некоторые сверхструктурные линии (табл. 23, 24 и 25); для сплава же в 33 ат. % Rh они не были найдены (табл. 26). Так как в сплаве в 25 ат. % Rh присутствуют две фазы, в то время как по аналогии с 50 и 75 ат. % сплавами следовало ожидать наличия одной β -фазы, нужно думать, что процесс упорядочения не коснулся всей массы сплава. Это обстоятельство также должно вызвать уменьшение интенсивности сверхструктурных линий.

Точно так же из табл. 27 и фиг. 3 (левая часть) видно, что для 33 ат. % сплава интенсивности обеих фаз почти сравнялись. Если исходить из данных микроструктуры, указывающей, что этот сплав близок к переходной точке, и предположить полную несмешиваемость обеих фаз, то для отношения интенсивностей для сплавов в 25 и 33 ат. % грубо вычисляются из их процентного состава и порядковых номеров следующие числа — 2.1 и 1.4, которые находятся в достаточном согласии с наблюдаемыми. Для сплава же с 30 ат. %, наоборот, имеет место почти полная однородность, что, однако, не находит своего подтверждения в микроструктуре. В связи с этим интересно отметить, что Иогансон и Линде в работе, рассмотренной ниже, нашли такого рода несоответствие между указаниями микроскопа и полученными на рентгенограммах интенсивностями линий для областей 0—40 ат. % Pt в сплавах Ag—Pt.

Большое сходство дала рассмотренная тут система с системой Ag—Pt, изученной Иогансоном и Линде в 1930 г.¹

¹ Ann. d. Physik, 6, 1930, 4.



Фиг. 5.

Академия наук
СССР

Таблица 19

70.0 ат. % Rh

 $\lambda = 0.71$; $2R = 11.463$ см; $2\rho = 0.05$; Exp. = 16 часов

Интен- сивность	Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
	2r	2r ₀		α-фазы	β-фазы	
1	2.92	2.859	0.0265		(011)	0.00825
4	3.325	3.255			β (111)	
10	3.75	3.63	0.0273		(111)	0.00910
3	3.88	3.821	0.0280		β (002)	
6	4.88	4.24	0.0355		(002)	0.00888
0.5	4.50	4.442	0.0888	(002)		0.00951
0.5	4.77	4.712	0.0426		(012)	0.00852
2	5.465	5.408			β (022)	
8	6.16	6.104	0.0684		(022)	0.00855
2	6.415	6.86			β (118)	
1	6.72	6.665	0.0824		β (222)	
7	7.26	7.206	0.0955		(118)	0.00869
3	7.585	7.531	0.1088		(222)	0.00865
0.5	7.85	7.797	0.1110	(222)		0.00925
0.5	8.57	8.518	0.1825		β (331)	
1	8.81	8.758	0.1897		(004)	0.00878
8	9.67	9.62	0.1670		(331)	0.00878
8	9.95	9.901	0.1760		(024)	0.00880
1	10.30	10.251	0.1875	(024)		0.00988
2	10.97	10.922	0.2095		(224)	0.00878
0.5	11.34	11.293	0.2233	(224)		0.00981
2	11.685	11.638	0.2365		(115)	0.00876
1	12.84	12.795	0.281		(044)	0.00878
2	18.44	18.396	0.305		(135)	0.00871
1	18.71	18.666	0.316		(006)	0.00877
1	14.54	14.498	0.850		(026)	0.00875

$$a_{\beta} = 3.795 \text{ \AA}; \quad a_{\alpha} = 3.679 \text{ \AA}$$

Таблица 20

75 ат. % Rh

 $\lambda = 0.71$; $2R = 11.468$ см; $2\rho = 0.028$ см. Exp. = 17 часов

Интенсивность	Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
	2r	2r ₀		α-фазы	β-фазы	
0.5	2.48	2.456	0.0114	—	—	—
0.5	2.84	7.816	0.0150	—	—	—
3	3.31	3.287	0.0203		β (111)	0.00677
1	3.52	3.442	0.0280	Al(111)		0.00787
10	3.74	8.717	0.0260		(111)	0.00887
0.5	4.12	4.097	0.0315	Al(002)		0.00787
5	4.32	4.297	0.0347		(002)	0.00868
0.5	4.66	4.687	0.0401			
1	4.82	4.797	0.0481		(012)	0.00862
1	5.45	5.428	0.0550		β (022)	0.00688
0.5	5.88	5.808	0.0628	Al(022)		0.00785
4	6.15	6.128	0.0699		(022)	0.00874
2	6.415	6.898	0.0758		β (118)	0.00689
1	6.70	6.678	0.0826		β (222)	0.00688
0.5	6.95	6.928	0.0886		(018)	0.00886
5	7.26	7.228	0.0961		(118)	0.00874
3	7.59	7.569	0.1058		(222)	0.00878
0.5	7.94	7.919	0.1147		(028)	0.00883
0.5	8.46	8.44	0.130		β (381)	0.00684
1	8.79	8.77	0.139		β (024) ← ← (004)	0.00869
2	9.64	9.62	0.166		(331)	0.00874
2	9.91	9.891	0.175		(024)	0.00875
0.5	10.31	10.29	0.188		β (333)	0.00698
0.5	10.91	10.89	0.209		(224)	0.00871
0.5	11.65	11.63	0.236		(883)	0.00874
0.5	13.49	13.47	0.317		(006)	0.00880
0.5	16.27	16.25	0.424		(444)	0.00884

$$a_{\beta} = 3.793 \text{ \AA}; \quad a_{Al} = 4.02 \text{ \AA}$$

Таблица 21

80 ат. % Rh

 $\lambda = 0.71$; $2R = 11.463$ см; $2\rho = 0.088$ см; Exp. = 16 часов

Интенсивность	Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
	2r	2r₀		β-фазы	α-фазы	
3	3.81	3.755	0.100	β (111)		
1	4.05	3.99	0.112	Al(111)		
10	4.22	4.17	0.122	(111)		0.0407
2	4.38	4.33	0.132	β (002)	+ (111)	
0.5	4.70	4.65	0.1505	Al(002)		
6	4.89	4.84	0.168	(002)	e	0.0408
0.5	6.18	6.14	0.252			
2	6.33	6.29	0.2655	β (022)		
6	7.11	7.07	0.327	(022)		0.0409
0.5	7.36	7.32	0.3465		(022)	
3	7.58	7.54	0.365	β (113)		
0.5	7.99	7.955	0.400	Al(113)		
8	8.57	8.54	0.450	(113)		0.0409
4	9.06	9.03	0.494	(222)		0.0412
1	10.72	10.68	0.638	β (313)		
2	10.94	10.90	0.656	(004)		0.0410
2	11.11	11.07	0.671	β (024)		
5	12.54	12.49	0.783	(313)		0.0412
5	13.12	13.07	0.824	(024)		0.0412

$$Q_\beta = 0.04099; \quad a_\beta = 3.801 \text{ \AA}.$$

Таблица 22

Отношение интенсивностей линий (111) и (002) фазы (α)
к интенсивности тех же линий фазы (β)

ат. % Rh	Отнош. интенсивн.
70.0	0.10
75.0	0
80.0	0.08

Таблица 28

21.1 ат. % Rh

 $\lambda = 0.71$; $2R = 11.463$ см; $2\rho = 0.058$ см. Exp. = 16 часов

Интенсивность	Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
	2r	2r ₀		α-фазы	β-фазы	
2	2.99	2.927	0.0174		(011)	0.0087
5	3.45	3.392	0.0282	β (111)		
0.5	3.69	3.693	0.0268		(111)	0.0088
10	3.89	3.883	0.0291	(111)		0.0097
1	4.28	4.228	0.0349		(002)	0.0087
5	4.51	4.454	0.0384	(002)		0.0096
0.5	4.78	4.724	0.0428		(012)	0.0086
1	5.09	5.085	0.0482		(112)	0.0081
0.5	5.42	5.365	0.540		β (022)	
3	5.67	5.616	0.0591	β (022)		
2	6.11	6.056	0.0684		(022)	0.0086
5	6.41	6.357	0.0748	(022)		0.00935
2	6.67	6.617	0.0812	β (113)		
0.5	6.99	6.938	0.0888		(013)	0.0088
1	7.27	7.218	0.0956		(113)	0.0087
5	7.545	7.493	0.1028	(113)		0.00935
3	9.71	7.859	0.1129	(222)		0.00931
0.5	8.87	8.821	0.1416	β (318)	+ (004)	0.0088
1	9.14	9.091	0.1501	(004)		0.00938
1	9.61	9.562	0.1651		(818)	0.0087
3	10.04	9.992	0.1791	(318)		0.00942
8	10.85	10.808	0.1894	(024)		0.00947
1	11.38	11.334	0.2248	(224)		0.00938
1	12.18	12.086	0.2589	(115)		0.00940

$$a_{\alpha} = 3.666 \text{ \AA}; \quad a_{\beta} = 8.805 \text{ \AA}$$

Таблица 24

25 ат. % Rh
 $\lambda = 1.589$; $2R = 5.737$ см; $2\rho = 0.042$ см. Exp. = 17 часов

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \theta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		α -фазы	β -фазы	
0.5	3.72	3.68	0.0995		β (111)	
1	3.91	3.87	0.1095	β (111)		
4	4.17	4.192	0.124		(111)	0.0418
10	4.38	4.292	0.1382	(111)		0.0444
1	4.54	4.50	0.146	β (002)		
2	4.84	4.805	0.165		(002)	0.0412
5	5.08	4.995	0.178	(002)		0.0445
0.5	5.26	5.28	0.194			
0.5	5.49	5.46	0.210		(012)	0.0420
0.5	6.04	6.01	0.250		(112)	0.0416
0.5	6.55	6.52	0.290	β (022)		
8	7.07	7.04	0.382		(022)	0.0415
5	7.86	7.834	0.856	(022)		0.0445
0.5	7.59	7.56	0.375		β (118)	
0.5	7.89	7.87	0.401	β (118)		
0.5	8.25	8.28	0.432	β (222)		
6	8.55	8.527	0.458		(118)	0.0416
9	8.91	8.889	0.490	(118)		0.04455
6	9.40	9.377	0.532	(222)		0.0448
5	12.54	12.51	0.786		(188)	0.0414
8	18.11	18.07	0.825		(024)	0.0418
5	18.36	18.32	0.841	(188)		0.0448

$$Q_\alpha = 0.04448; \quad a_\alpha = 3.65 \text{ \AA}$$

$$Q_\beta = 0.04133; \quad a_\beta = 3.78 \text{ \AA}$$

Таблица 25

25 ат. % Rh
 $\lambda = 0.71$; $2R = 11.463$ см; $2\rho = 0.085$ см. Exp. = 20 часов

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \theta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		α -фазы	β -фазы	
диФ.	2.50	2.464	0.0115			
диФ.	3.98	2.944	0.0164			
1	8.29	8.254	0.0200		β (111)	0.00667
4	8.48	8.395	0.0217	β (111) + + Al (111)		0.00724

(Продолжение табл. 25)

Интенсивность	Расстояния		$\sin^2 \theta$	Индексы		Q
	$2r$	$2r_0$		α -фазы	β -фазы	
4	3.71	3.675	0.0254		(111)	0.00847
10	3.87	3.895	0.0276	(111)		0.00920
0.5	3.95	3.915	0.0290	β (002)		0.00725
0.5	4.06	4.025	0.0304	Al(002)		
3	4.80	4.265	0.0842		(002)	0.00855
5	4.47	4.486	0.0369	(002)		0.00923
0.5 диф.	4.88	4.726	0.0438		(012)	0.00866
0.5	5.46	5.426	0.0550		β (022)	0.00688
1	5.68	5.597	0.0585	β (022)		0.00782
8	6.18	6.097	0.0691		(022)	0.00864
4	6.86	6.827	0.0743	(022)		0.00929
1	6.64	6.608	0.0808	β (118)		0.00785
0.5	6.97	6.938	0.0889	β (222)		0.00741
8	7.28	7.193	0.0958		(118)	0.00866
5	7.50	7.468	0.1025	(118)		0.00982
8	7.84	7.809	0.1118	(222)		0.00932
0.5	8.20	8.169	0.1218		(128)	0.00870
0.5	8.56	8.58	0.1322		β (318)	0.00696
1.0	8.80	8.77	0.1398	β (318)	+ (004)	0.00788; 0.00870
1	9.15	9.12	0.1501	(004)		0.00988
2	9.62	9.59	0.1651		(318)	0.00869
1	9.92	9.891	0.1748		(024)	0.00874
8	10.01	9.981	0.1778	(318)		0.00985
1	10.27	10.241	0.1866	(024)		0.00988
0.5	10.92	10.892	0.2098		(224)	0.00872
0.5	11.81	11.282	0.2283	(224)		0.00981
0.5	11.65	11.622	0.2857		{333} {115}	0.00873
0.5	12.09	12.068	0.2525	{318} {115}		0.00985
0.5	12.49	12.464	0.2671	β (006)		0.00742
0.5	12.77	12.744	0.2783		(044)	0.00870
0.5	13.86	13.834	0.8018	(044)		0.00948
0.5	13.95	13.924	0.8257	(185)		0.00981
0.5	14.22	14.195	0.8879	(006)		0.00939

$$Q_{\alpha} = 0.00935_8; \quad a_{\alpha} = 3.67 \text{ \AA}$$

$$Q_{\beta} = 0.00870_6; \quad a_{\beta} = 3.80 \text{ \AA}$$

Таблица 26

83.0 ат. % Rh
 $\lambda = 1.539$; $2R = 5.74$ см; $2\rho = 0.088$ см. Exp. = 20 часов

Интенсивность	Расстояния		Sin ² θ	Индексы		Q
	2r	2r ₀		α-фазы	β-фазы	
1	3.75	3.715	0.1013		β (111)	0.0388
1	3.89	3.856	0.109	β (111)		0.0363
9	4.17	4.187	0.1242		(111)	0.0414
10	4.31	4.287	0.133	(111)		0.0443
4	4.84	4.809	0.1056		(002)	0.0414
5	5.01	4.979	0.177	(002)		0.0442
5	7.08	7.050	0.331		(022)	0.0414
6	7.34	7.316	0.356	(022)		0.0445
0.5	7.55	7.527	0.372		β (113)	0.0388
0.5	7.86	7.837	0.398	β (113)		0.0362
0.5	8.23	8.209	0.430	β (222)		0.0358
7	8.53	8.51	0.457		(113)	0.0415
7	8.88	8.861	0.487	(113)		0.0448
1	9.00	8.981	0.497		(222)	0.0414
2	9.41	9.39	0.538	(222)		0.0444
5	12.55	12.52	0.787		(133)	0.0414
5	13.17	13.14	0.830		(024)	0.0415
3	18.81	18.28	0.889	(133)		0.0442

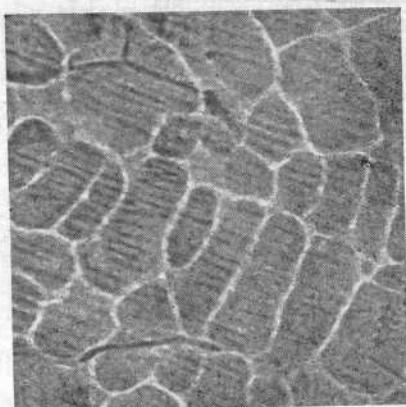
$$Q_\alpha = 0.04482; \quad a_\alpha = 3.655 \text{ \AA}$$

$$Q_\beta = 0.04140; \quad a_\beta = 3.780 \text{ \AA}$$

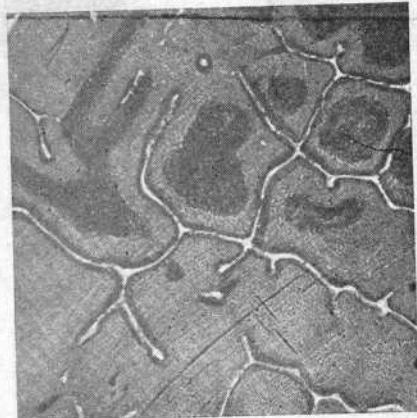
Таблица 27

Отношение интенсивностей линий (111) и (002) фазы (α)
 к интенсивности тех же линий фазы (β)

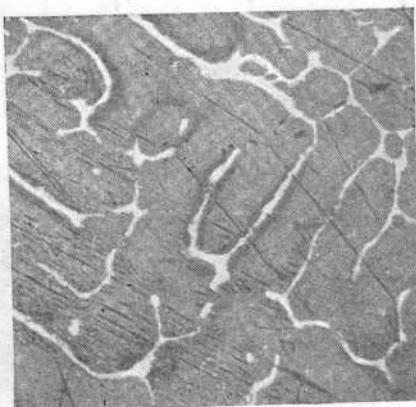
ат. % Rh	Отнош. интенсивн.
25.0	2.5
33.0	1.1



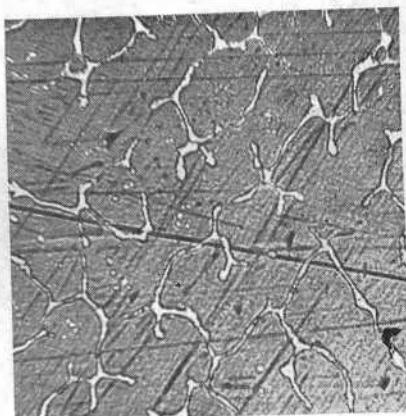
1. 3.1% ат. Rh отожж.



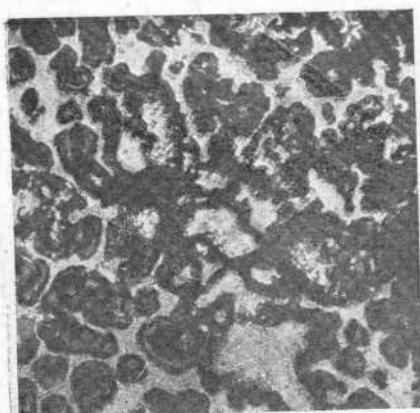
2. 6.4% ат. Rh отожж.



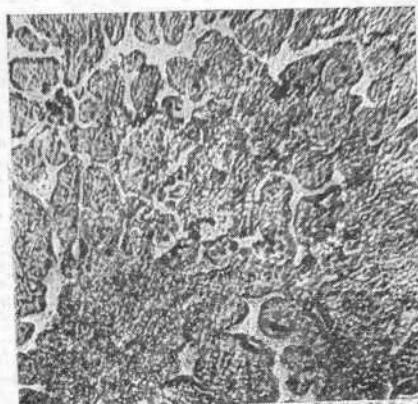
3. 21.1% ат. Rh отожж.



4. 80.0% ат. Rh отожж.

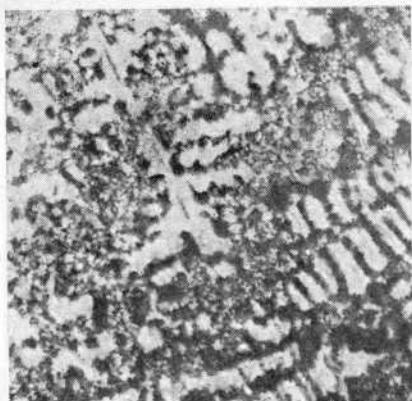


5. 37.6% ат. Rh литой.

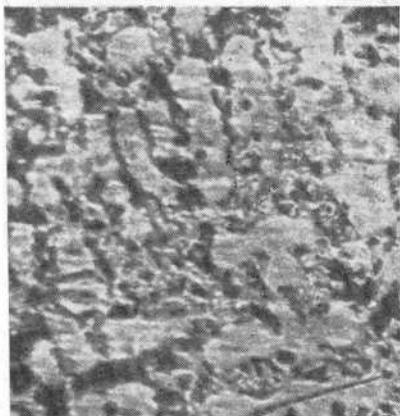


6. 87.6% ат. Rh отожж.

Увеличение 120.



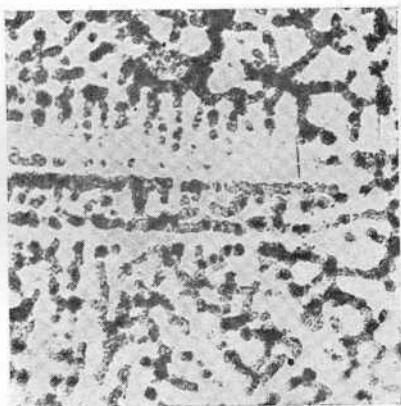
7. 48.5% ат. Rh литой.



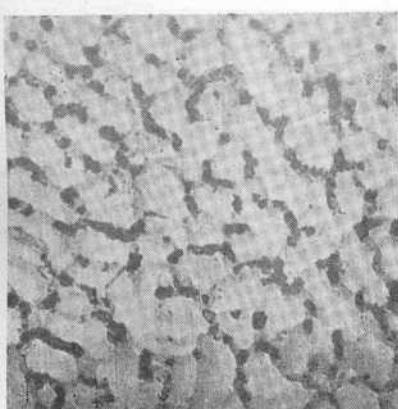
8. 48.5% ат. Rh отожж.



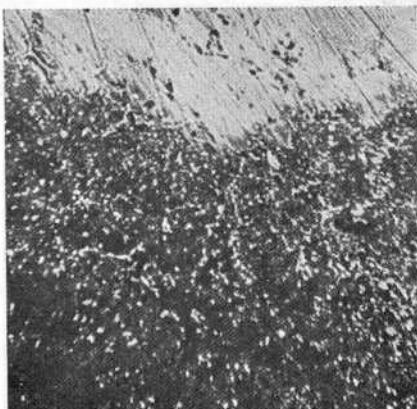
9. 51.7% ат. Rh отожж.



10. 66% ат. Rh отожж.



11. 84.8% ат. Rh отожж.



12. Корка окисливш. сплава
21.1% ат. Rh.

Увеличение 120.

На фиг. 6 представлена ее диаграмма состояния, взятая из указанной работы. В области от 45 до 70 ат. % Pt было установлено наличие упорядоченной кубической центроцентрированной решетки с параметром в (3.922 ± 0.003) Å. На рентгенограмме не присутствовали все сверхструктурные линии этой решетки с удвоенным параметром.

В области 75—85 ат. % Pt они установили наличие двух фаз γ' и γ , из которых последняя, устойчивая, ниже 590° С. По своей структуре решетка γ -фазы соответствует найденной нами решетке для 75 ат. % сплава Rh—Cu.

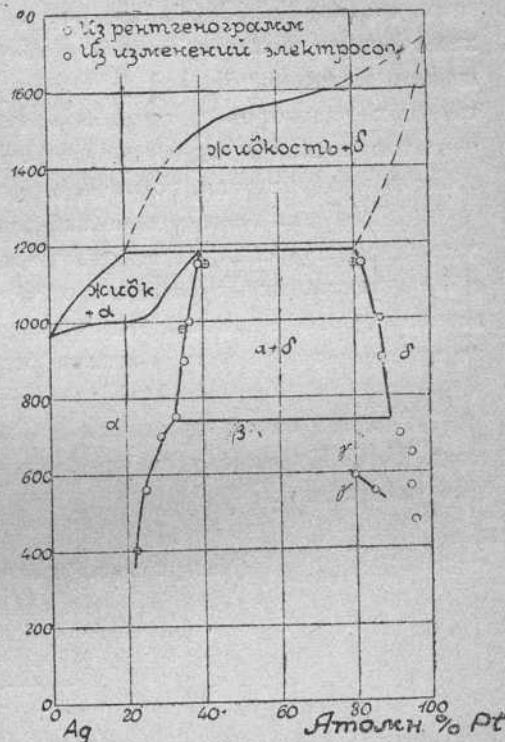
ВЫВОДЫ

1. Изучена микроструктура и твердость сплавов родия с медью как в отожженном, так и в закаленном состоянии. Кривая твердости закаленных сплавов указывает на существование ряда твердых растворов. Кривая отожженных сплавов имеет сингулярную точку (минимум), при составе сплава отвечающую 50 ат. % родия и второй минимум при 75 ат. % родия.

2. Микроструктура закаленных сплавов указывает на их однородность в пределах от 0 до 20 ат. % и от 90 до 100 ат. % родия. Отожженные сплавы, кроме указанных границ, обладают однородной структурой при 50 ат. % и 75—80 ат. % родия. Остальные сплавы представляют собою смесь двух твердых фаз. При 25—33 ат. % родия вполне однородных сплавов получить не удалось.

3. Вследствие быстрой окисляемости сплавов полной термической кривой получить не удалось. Сплав с 50 ат. % родия дал на кривой остывания остановку при 1015°, указывающую на существование превращения в твердом состоянии с выделением химического соединения.

4. Рентгенографическое исследование сплавов показало, что от 0 до 20 ат. % родия сплавы имеют однородную решетку меди куба с центрированными гранями — α -фаза. Параметр ее постепенно увеличивается. При составе сплавов от 90 до 100 ат. % родия имеется решетка родия — β -фаза (также куб с центрированными гранями). В остальных сплавах



Фиг. 6.

имеется смесь двух фаз α и β . При отжиге сплавы с составом, близким к 50 ат. % родия, претерпевают превращение и после этого состоят из чистой β_1 -фазы; при 75 ат. % из β_{II} -фазы; при 25% родия также количество α -фазы значительно уменьшается, но полного превращения не происходит.

5. Наличие сверхструктурных линий на снимках сплавов, отвечающих составу Rh_2Cu_2 и Rh_3Cu , совокупность других данных физико-химического анализа показывает, что в системе родий-медь при соотношении компонентов 1:1 и 3:1 происходит превращение смеси двух твердых растворов в твердом состоянии с выделением упорядоченных решеток (химических соединений). При составе $RhCu_3$ также намечается область превращения, которое, однако, происходит лишь частично.

6. Решетки всех соединений близки к решетке β -фазы (куб с центрированными гранями) и сходны между собой по параметру. Соединение с 50% родия имеет решетку с плоскостями, поочередно состоящими из атомов одного из компонентов, но превращения ее в тетрагональную не наблюдается. Формула химического соединения — Rh_2Cu_2 .

Считаем своим приятным долгом выразить глубокую благодарность акад. Н. С. Курнакову за предложение темы и за многочисленные ценные указания.

(Поступило в Редакцию 1 декабря 1933 г.)
