

В. А. НЕМИЛОВ и Т. А. ВИДУСОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — ПЛАТИНА — ИРИДИЙ

Систематического исследования сплавов системы палладий — платина — иридий до сего времени произведено не было. Двойные системы исследованы достаточно подробно. Система палладий — платина изучена различными авторами, в том числе В. А. Немиловым и М. М. Пудькиной [1], причем установлено, что палладий и платина образуют непрерывный ряд твердых растворов. Система палладий — иридий впервые исследована В. А. Немиловым и Т. А. Видусовой [2]. Исследованием микроструктуры, произведенным методами твердости по Бринеллю и Виккерсу и частично методами электросопротивления и сопротивления разрыву, установлено наличие в системе палладий — иридий непрерывного ряда твердых растворов. Платина с иридием также образуют непрерывный ряд твердых растворов, что установлено многими исследователями, в том числе В. А. Немиловым [3].

Настоящее исследование произведено методами твердости по Бринеллю и Виккерсу микроструктуры и для части сплавов, из которых могли быть приготовлены проволоки, методами электросопротивления, его температурного коэффициента и сопротивления разрыву.

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов служили губчатые платина, палладий и иридий с содержанием примесей около 0.01%. Вес сплавов составлял 20 г. Приготовление сплавов производилось в высокочастотной печи. Вследствие того что угар при плавке не превышал 0.5%, анализы сплавов не производились.

Все сплавы были подвергнуты отжигу, причем наступление полного выравнивания концентраций устанавливалось исследованием микроструктуры. В зависимости от содержания иридия для отжига сплавов различного состава требовались различное время и различная температура. Сплавы с содержанием иридия до 20% отжигали в электрической печи сопротивления при 1100° в течение 10—12 суток; для сплавов с большим содержанием иридия эта температура оказалась недостаточной, и сплавы эти пришлось подвергнуть дополнительному отжигу. Так, сплавы с содержанием иридия от 30 до 60% были подвергнуты дополнительно длительному отжигу при 1350—1550° в силитовой печи, а сплавы с содержанием иридия 70—90%, сверх того, были кратковременно отожжены при еще более высокой температуре в высокочастотной печи. Следует отметить, что в ряде сплавов с большим содержанием иридия, повидимому, вследствие исключительно медленно идущих процессов диффузии, даже после длительного отжига при высокой температуре наблюдались остатки дендритной структуры.

Таблица 1

Свойства сплавов палладий — платина — иридий

Состав сплавов (в вес. %)			Твердость по Бринеллю H_B (в кг/мм ²)	Твердость по Виккерсу (в кг/мм ²)
Ir	Pd	Pt		
90	—	10	182.3	—
90	10	—	232.5	254.5
80	—	20	194.8	—
80	10	10	527.9	475
80	20	—	315	367.5
70	—	30	216.4	—
70	10	20	538.8	344
70	20	10	325.8	490
70	30	—	245	350.5
60	—	40	231.2	—
60	10	30	221.9	318
60	20	20	328.7	410.5
60	30	10	240.3	275.3
60	40	—	248.0	267.5
50	—	50	256.4	—
50	10	40	219.4	519.0
50	20	30	319.8	—
50	30	20	284.3	345.7
50	40	10	236.2	246.4
50	50	—	245.2	185.0
40	—	60	239.5	—
40	10	50	220.4	436
40	20	40	303.2	455
40	30	30	287.2	295.7
40	40	20	242.7	278.5
40	50	10	206.1	—
40	60	—	181.5	166.6
30	—	70	244.0	—
30	10	60	193.5	265.3
30	20	50	196.5	329.3
30	30	40	226.8	268.0
30	40	30	213.8	155
30	50	20	170.1	142
30	60	10	141.2	102.3
30	70	—	149.5	143.3
20	—	80	182.7	—
20	10	70	150.4	182
20	20	60	139.7	194
20	30	50	160.4	162
20	40	40	139.0	98.2
20	50	30	121.2	104.3
20	60	20	111.5	100.3
20	70	10	85.7	86.2
20	80	—	115.2	113.3
10	—	90	94.6	—
10	10	80	92.0	90.6
10	20	70	88.5	85.6
10	30	60	71.0	76.4
10	40	50	73	69.6
10	50	40	60.2	69.0
10	60	30	60.8	61.4
10	70	20	55.7	44.1

Таблица 1 (продолжение)

Состав сплавов (в вес. %)			Твердость по Бринеллю H_B (в кг/мм ²)	Твердость по Виккерсу (в кг/мм ²)
Ir	Pd	Pt		
10	80	10	63.2	52.1
10	90	—	52.5	49.1
7.5	2.5	90	73.0	82.6
7.5	90	2.5	43.3	50.1
5	—	95	61.6	—
5	5	90	60.2	70.5
5	10	85	63.0	64.5
5	20	75	65.7	72.6
5	30	65	50.5	58.8
5	40	55	44.2	46.3
5	50	45	55	73.8
5	60	35	49.7	57.4
5	70	25	49.2	55.0
5	80	15	42.5	41.7
5	90	5	35.7	42.6
5	95	—	41.5	40.0
2.5	2.5	95	44.2	45.1
2.5	7.5	90	49.5	55.4
2.5	90	7.5	35.5	35.1
2.5	95	2.5	34.2	39.8

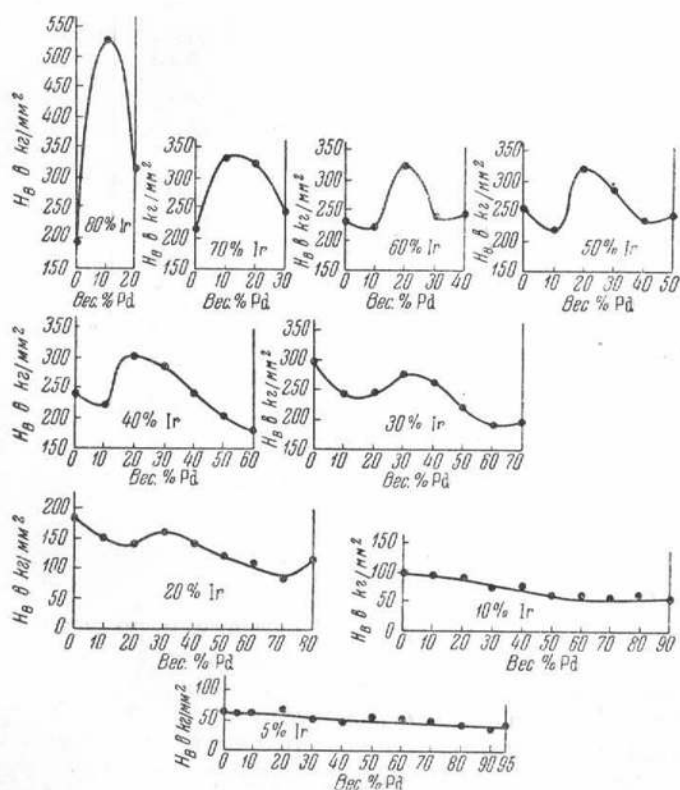
Фиг. 1. Диаграммы твердости по Бринеллю (H_B) для разрезов системы палладий — платина — иридий с постоянным содержанием иридия

Таблица 2

Свойства сплавов палладий — платина — иридий

Состав сплавов (в вес. %)			Удельное электросопротивление ρ (в микроомах)		Температурный коэффициент электросопротивления $\alpha_{25-100} \times 10^4$
Ir	Pd	Pt	при 25°	при 100°	
20	—	80	30.35	32.36	9.02
20	10	70	35.24	36.83	6.11
20	20	60	37.88	39.31	5.10
20	30	50	39.27	40.56	4.43
20	40	40	39.04	40.30	4.35
20	50	30	38.60	40.30	5.96
20	60	20	36.13	38.54	9.10
20	70	10	34.57	36.30	6.79
20	80	—	31.79	33.59	7.56
10	—	90	24.41	26.76	13.26
10	10	80	31.44	33.38	8.40
10	20	70	34.37	35.13	2.97
10	30	60	36.22	37.86	6.13
10	40	50	36.56	38.13	5.81
10	50	40	36.01	37.59	5.94
10	60	30	34.19	35.56	5.41
10	70	20	32.21	34.16	8.24
10	80	10	28.82	31.58	13.20
10	90	—	25.45	28.04	14.04
7.5	2.5	90	22.90	24.82	11.51
7.5	90	2.5	23.58	25.65	12.05
5	—	95	22.32	24.93	16.22
5	5	90	22.05	24.25	13.76
5	10	85	24.90	27.41	12.20
5	20	75	29.35	31.33	9.20
5	30	65	31.56	33.37	7.79
5	40	55	32.41	34.15	7.29
5	50	45	31.73	33.59	7.97
5	60	35	30.19	32.08	8.52
5	70	25	27.95	29.86	9.33
5	80	15	24.99	27.44	13.51
5	90	5	20.75	23.27	16.88
5	95	—	18.57	21.08	18.87
2.5	2.5	95	17.08	19.60	20.69
2.5	7.5	90	20.54	22.93	16.14
2.5	90	7.5	17.94	20.37	18.91
2.5	95	2.5	15.66	17.84	19.46

Твердость

Твердость определяли по методу Бринелля и по методу Виккерса. Определение твердости по Бринеллю производилось при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм. Твердость по Виккерсу определяли алмазной пирамидой при нагрузке 30 кг. Результаты измерений приведены в табл. 1. На диаграммах фиг. 1 представлены кривые твердости по Бринеллю для разрезов с постоянным весовым содержанием иридия, а на фиг. 2 — кривые одинаковой твердости по Бринеллю (изосклеры) для тройной системы. В таблице приведены также данные для двойных сплавов

Таблица 3

Свойства сплавов палладий — платина — иридий

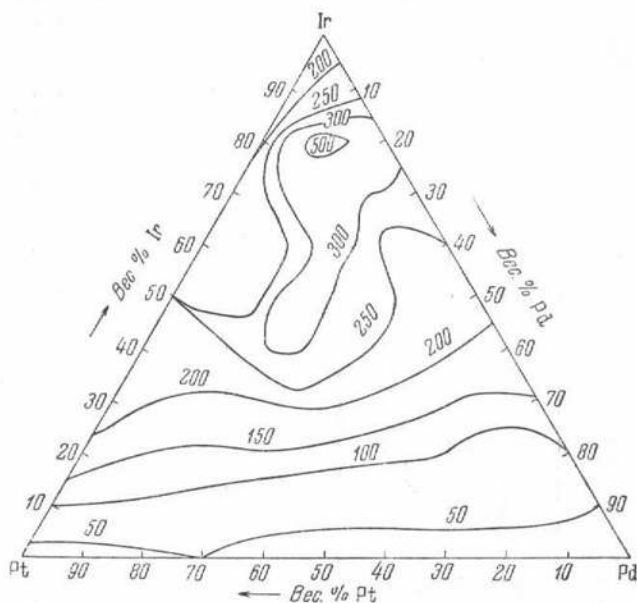
Состав сплавов (в вес. %)			Временное сопротивление разрыву σ_B (в кг/мм ²)	Удлинение δ (в %)
Ir	Pd	Pt		
20	—	80	61.30	—
20	10	70	77.96	20.0
20	20	60	75.54	20.0
20	30	50	72.29	10.0
20	40	40	77.96	9.3
20	50	30	82.16	12.2
20	60	20	81.27	11.5
20	70	10	84.46	13.0
20	80	—	71.27	13.3
10	—	90	32.2	—
10	10	80	38.47	24.0
10	20	70	40.76	28.3
10	30	60	42.04	27.3
10	40	50	39.87	36.6
10	50	40	41.21	29.0
10	60	30	39.36	29.0
10	70	20	38.85	28.7
10	80	10	34.77	20.2
10	90	—	33.50	20.5
7.5	2.5	90	26.99	30.0
7.5	90	2.5	28.59	30.0
5	—	95	25.50	—
5	5	90	24.71	30.0
5	10	85	27.26	29.7
5	20	75	30.82	25.5
5	30	65	30.83	20.0
5	40	55	32.35	29.0
5	50	45	32.10	27.0
5	60	35	31.08	29.0
5	70	25	29.55	24.3
5	80	15	28.53	40.0
5	90	5	26.30	35.1
5	95	—	20.50	33.3
2.5	2.5	95	18.98	26.0
2.5	7.5	90	22.42	30.0
2.5	90	7.5	23.44	43.3
2.5	95	2.5	21.27	23.3

платины с иридием по данным В. А. Немилова [3] и для сплавов палладия с иридием по данным В. А. Немилова и Т. А. Видусовой [2]. Из диаграмм фиг. 1 следует, что твердость по Бринеллю в сплавах с постоянным содержанием иридия 5 % изменяется очень мало и почти по прямой линии. В разрезе с 10% иридия твердость изменяется по волнообразной кривой с перегибом в середине разреза; при дальнейшем увеличении содержания иридия, в разрезах с 20, 30, 40, 50 и 60% иридия, твердость при прибавлении палладия к платиноиридиевым сплавам сначала уменьшается, затем переходит через пологий максимум и после нового уменьшения немного увеличивается к стороне палладий — иридий. Такого рода волнообразное изменение твердости в разрезах тройных

диаграмм при образовании твердых растворов наблюдалось и ранее, например, в системе платина — никель — медь, в богатом платиной углу диаграммы [4]. Характер изменения твердости по Виккерсу в разрезах тройной диаграммы тот же, что и для твердости по Бринеллю, поэтому соответствующие диаграммы не приводятся.

Микроструктура

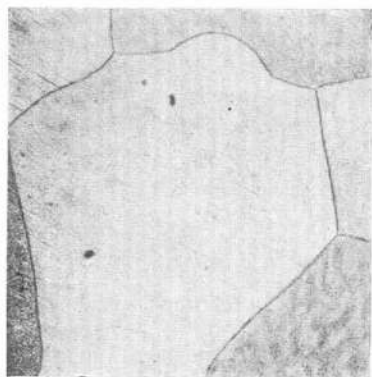
Отожженные сплавы были подвергнуты изучению микроструктуры. Травление сплавов производили различно в зависимости от состава. Сплавы с содержанием 5 и 10% иридия, с преобладающим содержанием платины, травили кипящей царской водкой, сплавы с преобладающим содержанием палладия — спиртовым раствором брома. Все сплавы с содержанием иридия 20% и больше травили расплавленной смесью селитры и поташа. Исследование микроструктуры показало, что все сплавы тройной системы представляют собой твердые растворы. В некоторых сплавах с большим содержанием иридия даже при помощи длительного отжига при высоких температурах не удалось достигнуть рассасывания дендритов. На фиг. 3—8 приведены микрофотографии шести сплавов тройной системы. Все они представляют собой твердые растворы.



Фиг. 2. Линии одинаковой твердости по Бринеллю в кг/мм² в системе палладий — платина — иридий

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

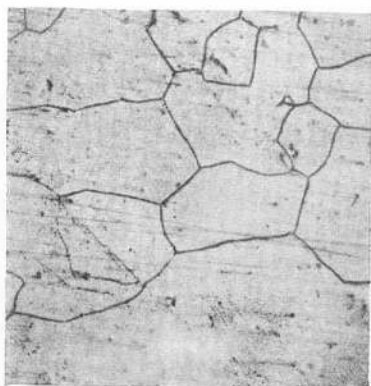
Электросопротивление и его температурный коэффициент были изучены у отожженных сплавов с содержанием иридия до 20 вес. %, так как только из этих сплавов удалось посредством прокатки и протяжки получить проволоку длины, достаточной для измерения. Получить образцы из сплавов с большим содержанием иридия при помощи насасывания в трубочки по методу Степанова не удалось вследствие очень высокой температуры плавления сплавов. Полученные результаты измерений приведены в табл. 2 и на диаграммах фиг. 9. Как видно из кривых фиг. 9, во всех



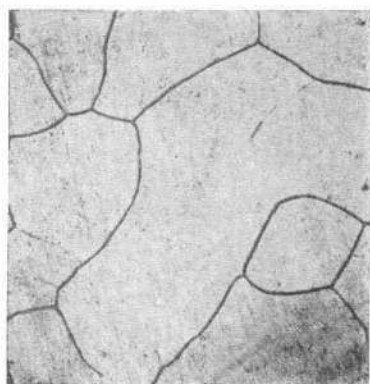
3



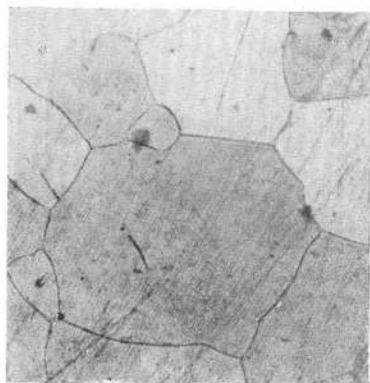
4



5



6



7



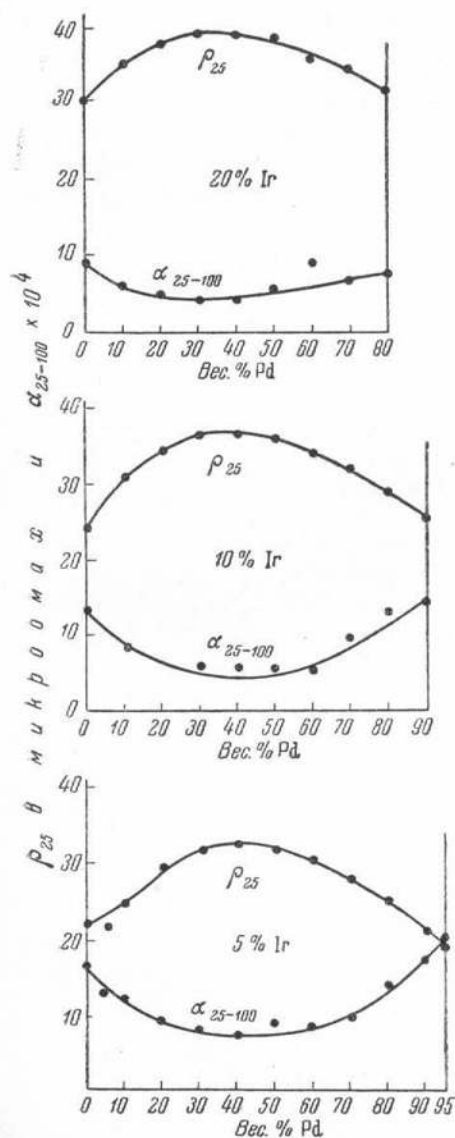
8

Фиг. 3. 90% Pt, 5% Pd, 5% Ir. $\times 100$
Фиг. 4. 30% Pt, 60% Pd, 10% Ir. $\times 100$
Фиг. 5. 30% Pt, 50% Pd, 20% Ir. $\times 100$

Фиг. 6. 10% Pt, 70% Pd, 20% Ir. $\times 100$
Фиг. 7. 50% Pt, 30% Pd, 20% Ir. $\times 100$
Фиг. 8. 20% Pt, 40% Pd, 40% Ir. $\times 100$

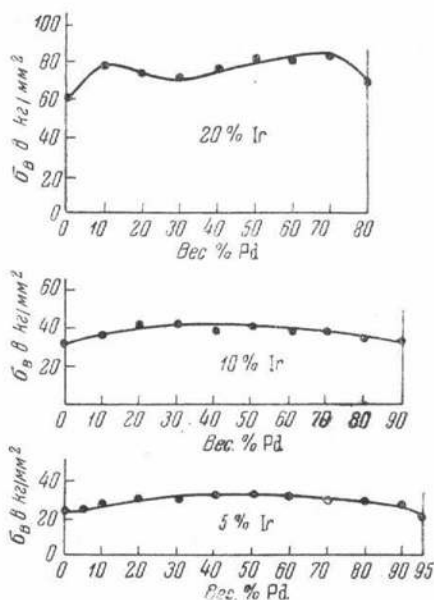
исследованных разрезах тройной диаграммы электросопротивление изменяется по кривым с пологим максимумом, а температурный коэффициент электросопротивления — по кривым с пологим минимумом, аналогично тому, как эти свойства изменяются в двойных системах, образующих непрерывные ряды твердых растворов.

СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРЫВУ И УДЛИНЕНИЕ



Фиг. 9. Диаграммы удельного электросопротивления при 25° (ρ_{25}) и его температурного коэффициента в интервале 25—100° ($\alpha_{25-100} \times 10^4$) для разрезов системы палладий—платина—иридий с постоянным содержанием иридия

Временное сопротивление разрыву и относительное удлинение были изучены у сплавов с содержанием иридия до 20 вес. %, на проволоках диаметром 1 мм и расчетной длиной от 50 до 100 мм. Вследствие того что расчетная длина для ряда образцов была слишком мала, числа процентного удлинения следует считать приблизительными. Результаты измерений приведены в табл. 3, кривые изменения сопротивления разрыву представлены на диаграммах фиг. 10. Сопротивление разрыву в сплавах разрезов с 5 и 10% иридия изменяется очень мало по кривым с очень пологим максимумом; в разрезе с 20% иридия, по мере увеличения содержания палладия, сопротивление разрыву сначала возрастает, около 30% палладия проходит через пологий минимум, затем, при 70% пал-



Фиг. 10. Диаграммы временного сопротивления разрыву (σ_B) для разрезов системы палладий—платина—иридий с постоянным содержанием иридия

ладия, проходит через максимум и падает к стороне палладий — иридий. Сравнивая кривые сопротивления разрыву с кривыми твердости по Бригеллю для тех же разрезов, следует отметить, что часто наблюдаемая в двойных системах, образующих твердые растворы, симбатность обоих свойств в данных разрезах тройной системы не наблюдается. Кривая твердости разреза с 5% иридия представляет собой почти прямую линию, кривая твердости разреза с 10% иридия слегка вогнута. Кривые сопротивления разрыву для сплавов тех же разрезов представляют собой слегка выпуклые кривые, с очень пологими максимумами. Сравнение кривых твердости и сопротивления разрыву для сплавов разреза с 20% иридия показывает, что обе кривые являются волнообразными, однако понижению твердости сплавов соответствует повышение сопротивления разрыву и наоборот, т. е. в рассматриваемом случае эти свойства изменяются по антибатным кривым. Однако, антибатность кривых твердости и сопротивления разрыву в разрезах тройных систем отнюдь нельзя считать общим правилом; в некоторых случаях, например, в системе золото — палладий — серебро [5], в разрезах тройной диаграммы твердость и сопротивление разрыву изменяются по аналогичным кривым.

ВЫВОДЫ

1. Тройная система палладий — платина — иридий исследована методами твердости по Бригеллю и по Виккерсу, микроструктуры и сплавы с содержанием иридия 5, 10 и 20%, кроме того, методами электросопротивления, его температурного коэффициента и сопротивления разрыву.

2. Исследованием установлено, что в системе палладий — платина — иридий образуется непрерывная область твердых растворов.

3. Установлена исключительно медленная диффузия в твердых растворах, богатых иридием; длительный отжиг при высоких температурах не привел к полному выравниванию концентраций в сплавах, богатых иридием.

4. Исследование свойств сплавов, главным образом твердости, показало, что в системе палладий — платина — иридий, как это наблюдалось ранее и в других исследованных тройных системах, образующих твердые растворы, свойства изменяются иначе, чем в двойных системах с непрерывным рядом твердых растворов.

Поступило в редакцию
4 ноября 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Немилев, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пуцькина. Изв. Сектора платины, вып. 20, 176 (1947).
2. В. А. Немилев и Т. А. Видусова. Изв. Сектора платины, см. статью в этом выпуске.
3. В. А. Немилев. Изв. Ин-та платины, вып. 7, 1 (1929).
4. В. А. Немилев и Т. А. Видусова. Изв. Сектора платины, вып. 17, 111 (1940).
5. В. А. Немилев, А. А. Рудницкий и Т. А. Видусова. Изв. Сектора платины, вып. 20, 225 (1947).