

А. А. РУДНИЦКИЙ, Р. С. ПОЛЯКОВА и И. И. ТЮРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С РОДИЕМ

Первое исследование сплавов палладия с родием было произведено в 1931 г. Тамманом и Роха [1], которые на основании данных микроструктуры и твердости пришли к заключению об образовании непрерывного ряда твердых растворов в этой системе. Исследования твердости, электросопротивления и микроструктуры В. А. Немиловым, А. А. Рудницким и Р. С. Поляковой [2] подтвердили эти выводы.

Палладий имеет кубическую гранецентрированную решетку с параметром 3,8825 Å [3]. Родий имеет две модификации: α -родий, устойчивый ниже 1030°, имеет простую кубическую решетку с параметром 9,211 Å, и β -родий, устойчивый выше 1030°, имеет решетку куба с центрированными гранями, имеющую параметр 3,7957 Å [4]. Температура превращения $\alpha \rightleftharpoons \beta$ родия 1030° [5].

Наличие одинаковой кристаллической решетки и близких параметров для палладия и β -родия обуславливают образование непрерывного ряда твердых растворов при высокой температуре. Существенное различие в кристаллических решетках между палладием и α -родием заставляет предположить возможность ограниченной растворимости металлов ниже 1030° — точки полиморфного превращения родия.

Для настоящего исследования применяли палладий, полученный прокаливанием палладозаммина, дважды переосажденного из аммиачного раствора, и технический родий, содержащий около 0,01% примесей.

Сплавы расплавляли в печи высокой частоты в корундизовых тиглях и насыщали в фарфоровые трубочки. Полученные палочки отжигали при 1000° с последующим медленным охлаждением. Их абсолютную термоэлектродвижущую силу исследовали по методу, предложенному А. А. Рудницким [6].

Результаты измерений приведены в табл. 1 и на фиг. 1.

Значения абсолютной термоэлектродвижущей силы с повышением температуры плавно падают.

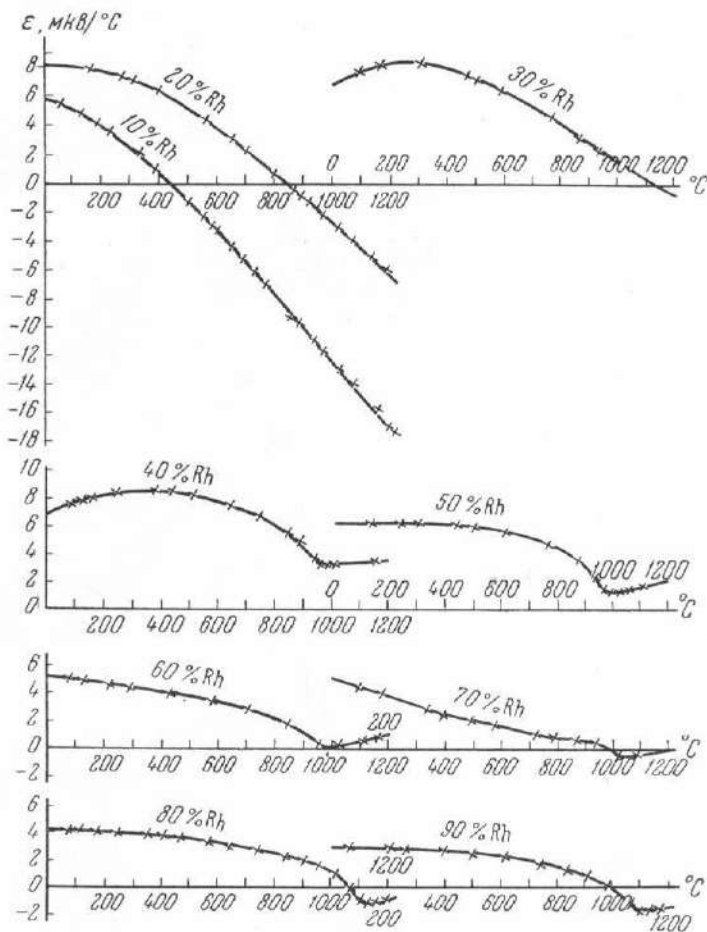
Для сплавов, содержащих от 40 до 90 вес. % родия, наблюдается резкий излом кривых при температурах около 900—1200°.

На основании полученных данных были построены изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы сплавов системы палладий — родий, приведенные на фиг. 2.

Значения абсолютной термоэлектродвижущей силы сплавов быстро возрастают от чистого палладия и имеют максимум, который смещается

с повышением температуры от 20 вес. % родия при 100° до 40 вес. % родия при 1200°.

Затем изотермы плавно понижаются с увеличением содержания родия и около 70 вес. % родия наблюдается минимум. В области 70—80 вес. % родия кривые быстро повышаются и затем снова падают к чистому родию.



Фиг. 1. Абсолютная термоэлектродвижущая сила сплавов палладия с родием

Изотерма при 1200° — это плавная кривая с максимумом около 40 вес. % родия.

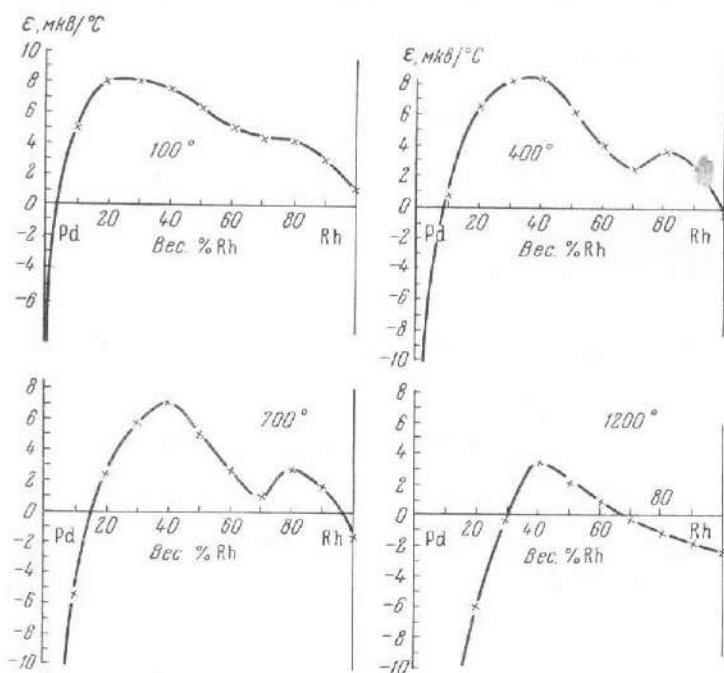
Из данных по абсолютной термоэлектродвижущей силе была вычислена электродвижущая сила Томсона

$$\sigma = T \frac{d\varepsilon}{dT},$$

где T — абсолютная температура и $\frac{d\varepsilon}{dT}$ — производная абсолютной термоэлектродвижущей силы по температуре, находящаяся путем геометрического дифференцирования.

Таблица 1
 Абсолютная термоэлектродвижущая сила сплавов Rd — Rh, мкВ/°С

°С	Вес. % Rh								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	+ 5,2	+8,0	+7,9	+7,6	+6,2	+5,0	+4,3	+4,2	+2,9
200	+ 4,0	+7,7	+8,4	+8,2	+6,3	+4,7	+3,6	+4,0	+2,9
300	+ 2,5	+7,3	+8,6	+8,5	+6,3	+4,4	+3,0	+3,9	+2,8
400	+ 0,8	+6,5	+8,2	+8,5	+6,2	+4,0	+2,4	+3,7	+2,6
500	- 1,1	+5,4	+7,5	+8,3	+6,0	+3,8	+1,9	+3,5	+2,3
600	- 3,1	+4,1	+6,6	+7,8	+5,7	+3,3	+1,5	+3,2	+2,2
700	- 5,3	+2,5	+5,7	+7,1	+5,2	+2,7	+1,0	+2,8	+1,7
800	- 7,6	+0,9	+4,5	+6,2	+4,2	+2,1	+0,7	+2,4	+1,4
900	- 9,9	-0,8	+3,1	+4,6	+3,3	+1,3	+0,5	+2,0	+0,8
1000	-12,2	-2,5	+1,8	+3,3	+1,2	+0,2	-0,1	+1,2	-0,2
1100	-14,5	-4,2	+0,7	+3,4	+1,6	+0,5	-0,6	-0,8	-1,8
1200	-16,8	-6,0	-0,3	+3,5	+2,2	+1,0	-0,3	-0,9	-1,7

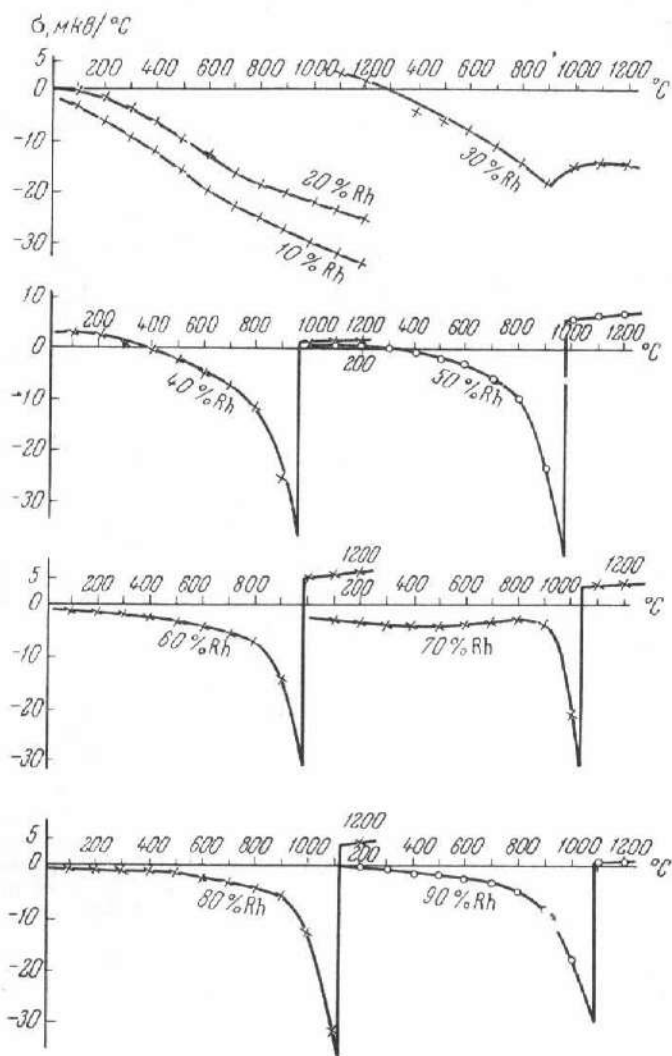


Фиг. 2. Изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы сплавов палладия с родием

Значения электродвижущей силы Томсона приведены в табл. 2 и на фиг. 3.

Электродвижущая сила Томсона плавно падает с повышением температуры. Для сплавов в области от 30 до 90 вес. % родия наблюдаются критические точки, вблизи которых электродвижущая сила Томсона резко падает и при переходе через некоторую температуру изменяется скачкообразно, переходя от отрицательных значений к положительным.

На фиг. 4 изображены изотермы электродвижущей силы Томсона. Изотерма при 1200° — плавная кривая с максимумом. При температурах ниже критических точек изотермы — это волнистые кривые, имеющие изгибы в тех же местах, где наблюдаются изгибы на изотермах абсолютной термоэлектродвижущей силы, т. е. в области 70—80 вес. % родия.



Фиг. 3. Электродвижущая сила Томсона сплавов палладия с родием

Из кривых абсолютной термоэлектродвижущей силы и электродвижущей силы Томсона установлены критические точки в диаграмме состояний палладий — родий, приведенные в табл. 3.

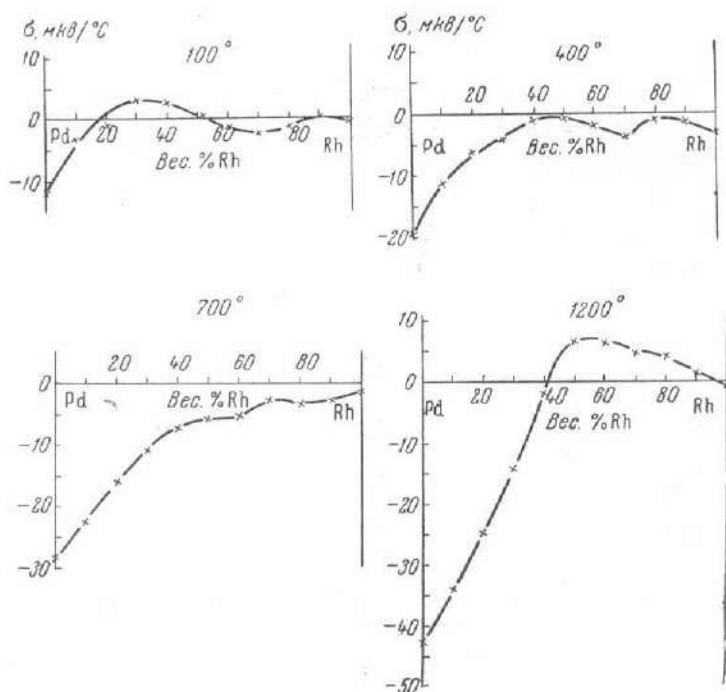
На фиг. 5 приведена диаграмма состояний системы палладий — родий. Кривые ликвидус и солидус построены схематически.

Сопоставление термоэлектрических свойств с данными В. А. Немилова, А. А. Рудницкого и Р. С. Поляковой [2] показывает, что палладий образует непрерывный ряд твердых растворов с β -родием. С понижением

Таблица 2

Электродвижущая сила Томсона сплавов Pd—Rh, мкв/°C

°C	Вес. % Rh								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	-3,4	-0,8	+3,0	+2,6	+0,04	-1,1	-2,8	-0,6	0
200	-6,6	-1,4	+1,4	+2,4	+0,05	-1,4	-3,2	-0,7	-0,5
300	-9,2	-3,7	0	+0,6	0	-1,7	-3,5	-0,9	-0,9
400	-11,4	-6,1	-4,0	-1,0	-0,7	-2,2	-3,8	-1,0	-1,7
500	-15,5	-9,7	-5,8	-2,3	-2,3	-3,1	-3,8	-1,6	-1,9
600	-19,2	-12,2	-7,4	-5,2	-2,6	-4,1	-3,5	-2,3	-2,6
700	-22,4	-16,1	-10,7	-7,3	-5,8	-5,5	-2,9	-3,3	-2,9
800	-24,7	-18,2	-13,4	-11,8	-9,7	-6,8	-2,2	-4,3	-4,8
900	-27,0	-20,0	-17,6	-25,9	-23,5	-14,1	-2,9	-5,9	-8,2
1000	-29,3	-21,7	-14,6	+1,3	+5,7	+5,6	-21,0	-13,0	-17,9
1100	-31,6	-23,4	-13,7	+1,4	+6,2	+6,1	+4,4	-31,6	+1,4
1200	-33,9	-25,1	-14,0	+1,5	+6,6	+6,5	+4,7	+4,1	+1,5



Фиг. 4. Изотермы электродвижущей силы Томсона сплавов палладия с родием

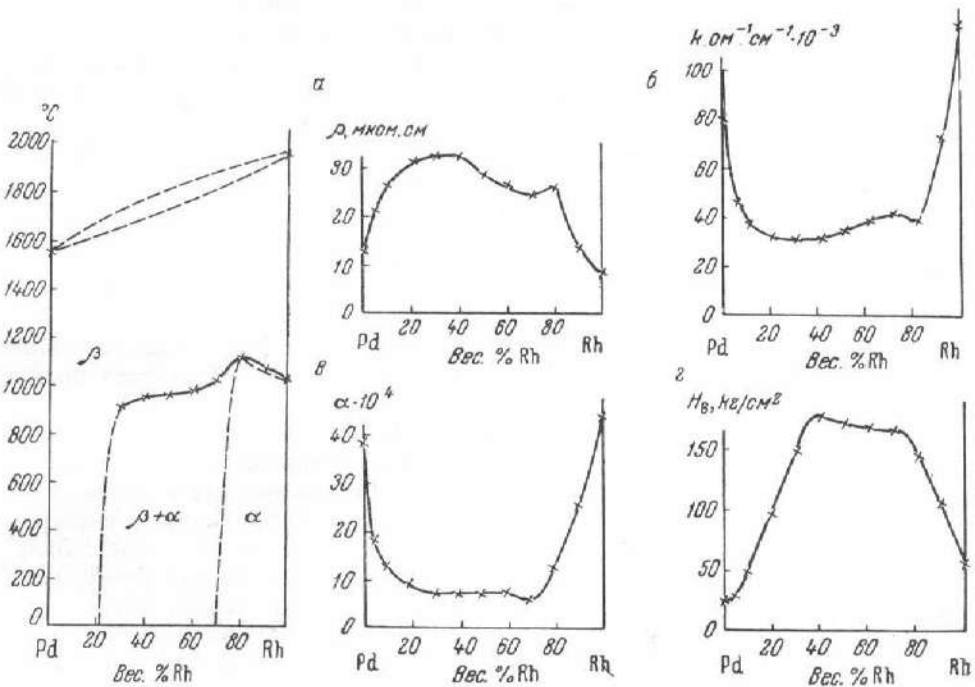
температуры β -твердый раствор переходит в α -твердый раствор в области 80—100 вес. % родия. В области от 30 до 80 вес. % родия β -твердый раствор распадается на две фазы: β -твердый раствор, богатый палладием, и α -твердый раствор, богатый родием.

Таблица 3

Температура превращений в сплавах Pd — Rh

Вес % Rh	30	40	50	60	70	80	90
°C	920	955	970	980	1030	1120	1080

Область α -твердого раствора имеет максимум около 80 вес. % родия. Граница гомогенности α -твердого раствора лежит от чистого α -родия и до 20—30 вес. % палладия при низких температурах. На это указывают



Фиг. 5. Диаграмма состояний системы палладий — родий

Фиг. 6. Свойства сплавов палладия с родием
 а — удельное электросопротивление при 100°; б — удельная электропроводность при 100°; в — температурный коэффициент электросопротивления; г — твердость

изгибы на изотермах абсолютной термоэлектродвижущей силы, электродвижущей силы Томсона, а также изгибы на кривых электросопротивления, его температурного коэффициента, электропроводности и твердости, приведенные на фиг. 6, построенные по данным В. А. Немилова, А. А. Рудницкого и Р. С. Поляковой [2].

Граница растворимости родия в палладии заметна менее отчетливо. На кривой электродвижущей силы Томсона в зависимости от температуры (фиг. 3) для сплава, содержащего 30 вес. % родия, отчетливо видна критическая точка при 920°. На изотерме абсолютной термоэлектродвижущей силы при 100° максимум находится около 20 вес. % родия (фиг. 2). Однако этот максимум с повышением температуры смещается

к 40 вес. % родия при 400° и сохраняет свое положение по составу вплоть до перехода в гомогенный твердый раствор.

На кривой твердости (фиг. 6) изменение хода кривой лежит около 30—40 вес. % родия. На кривых электросопротивления, его температурного коэффициента и электропроводности, а также на изотермах электродвижущей силы Томсона в этой области не видно никаких характерных перегибов.

На диаграмме состояний (фиг. 5) граница существования гомогенного β -твердого раствора ниже 900° проведена ориентировочно в области 20—30 вес. % родия.

При переходе из гетерогенной области к твердым растворам кривые абсолютной термоэлектродвижущей силы в зависимости от температуры имеют изломы в критических точках.

Электродвижущая сила Томсона вблизи точек перехода от гетерогенной области к гомогенным твердым растворам изменяется по кривым, подобным тем, какие наблюдаются для теплоемкости в области превращений второго рода. Однако в случае теплоемкости наблюдается острый максимум, а в случае электродвижущей силы Томсона для исследованных сплавов — минимум.

Как указывает В. К. Семенченко [7], фазовые превращения второго рода и критические явления, наблюдающиеся при переходе из гетерогенной области в гомогенную, аналогичны.

ВЫВОДЫ

1. Для изучения превращения в твердом состоянии в системе палладий—родий применялся метод исследования термоэлектрических свойств сплавов.

Установлена неограниченная взаимная растворимость палладия и β -родия, что находится в полном соответствии с данными предыдущих авторов. Палладий с α -родием ограниченно растворимы друг в друге.

2. Установлена граница перехода β -твердого раствора в α -твердый раствор и граница распада β -твердого раствора на две фазы (фиг. 5).

При температурах ниже 900° палладий растворяет около 20—30 вес. % родия; α -родий растворяет около 20—30 вес. % палладия.

Поступило в редакцию

10 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Gammann u. G. Rocha. Festschrift z. 50-jähr. Bestehen d. Platinschmelze. G. Siebert, Hanau, 1931.
2. В. А. Немиллов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 138.
3. E. A. Owen a. J. I. Jones. Proc. Phys. Soc., 1937, 49, 587.
4. F. M. Jeager a. J. E. Zanstra. Proc. Akad. Amsterdam, 1931, 34, 15.
5. А. А. Рудницкий, Р. С. Полякова и И. И. Тюрин. Настоящий вып., стр. 183.
6. А. А. Рудницкий. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 227.
7. В. К. Семенченко. ЖФХ, 1952, 26, 1337.