

# Uporedna analiza visokotemperaturne čvrstoće platine i njenih dvokomponentnih legura sa niskim sadržajem legirnog elementa

Biserka T. Trumić, Lidija D. Gomidželović, Vlastimir K. Trujić, Vesna R. Krstić, Draško S. Stanković

Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Bor, Srbija

## Izvod

Radi iznalaženja novih mogućnosti primene proizvoda na bazi platine i platinskih legura, kao i dopune već postojeće baze podataka o platinskim metalima, poreklom iz nalazišta RTB grupa, Srbija, izvršena je uporedna analiza mehaničkih karakteristika platine i njenih dvokomponentnih legura (sa sadržajem legirnog elementa do 10 mas.%), na visokim temperaturama. Kao legirni elementi korišćeni su: paladijum, rodijum, rutenijum, iridijum i zlato. Određena je vremenska čvrstoća  $R_m$  u temperaturnom intervalu 20–1100 °C, zatezna čvrstoća  $R_{100}$  i  $R_{20}$  i relativno izduženje u temperaturnom intervalu 20–1250 °C, kao i brzina puzanja i vreme prekida na 1200 i 1400 °C pri naprezanju od 5 MPa na istezanje. Takođe su praćene promene u strukturi dislokacija. Zaključeno je da od svih ispitivanih legirnih elemenata, najpovoljniji uticaj na visokotemperaturnu čvrstoću ima rodijum, a najnepovoljniji paladijum.

**Ključne reči:** platina, dvokomponentne legure, visokotemperaturne karakteristike, čvrstoća.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

NAUČNI RAD

UDK 669.231:620.1

Hem. Ind. 66 (3) 395–401 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND110718106T

Interesovanje za platinu i legure platine raste neprekidno, jer se kontinuirano otkrivaju nove oblasti primene [1]. Danas su legure platine, zahvaljujući svojim osobinama kao što su visoka čvrstoća, dobra obradivost i najviše koroziona postojanost na visokim temperaturama zastupljene u različitim oblastima kao što su proizvodnja stakla [2,3] i azotnih đubriva [4,5], proizvodnja termoelemenata [6], izrada automobilskih katalizatora [7], izrada nakita [8] i slično. U skorašnje vreme razvijeni su senzori za glukozu na bazi nanočestica legura platine sa Ru, Pd i Au, na nosaču od ugljenika [9]. Od svih platinskih legura trenutno su najviše u upotrebi legure platine sa rodijumom, čiji temperaturni opseg primene seže čak do 1600 °C.

Platina i njene legure predstavljaju veliki izazov za istraživače i do sada su izučeni brojni metalurški aspekti ponašanja ili osobina, kao što su:

1) uticaj hladne deformacije i temperature žarenja na mehaničke osobine platine [10], kao i reološke osobine 99,93 mas.% Pt [11]. Utvrđeno je da razaranje Pt čistoće 99,5% nastaje na temperaturi žarenja od 650–680 °C. Uzorci veće čistoće, sa povećanjem vremena žarenja, zadržavali su mehaničke karakteristike. Stepene deformacije skoro da nije imao uticaj na temperature rekristalizacije platine različite čistoće;

2) Pt–Rh, Pt–Pd, Pd–Rh i Pt–Pd–Rh fazni dijagrami su ispitivani korišćenjem Monte Carlo metode simulacije u kombinaciji sa MEAM methodom i optimiziranim

parametrima [12], kao i uticaj Rh na površinsku distribuciju u Pt–Pd–Rh leguri [13].

Na razvoju termodinamičke baze podataka platinskih legura radilo je više autora [14–16]. Termodinamiku i faznu ravnotežu binarnog Pt–Rh sistema proučavao je Jakob sa saradnicima [17].

Dereli sa saradnicima je ispitivao termalne i mehaničke karakteristike Pt–Rh legura [18]. Pokazano je da sposobnost metala ka plastičnoj deformaciji zavisi od njegove čistoće (oblik i sadržaj primesa), strukture i veličine zrna i subzrna, sastava granica zrna i subzrna, kao i od sredine pri kojoj se izvodi deformacija, njene brzine i temperaturnog režima. Kod metala, kakvi su platinski, plastična deformacija se odvija klizanjem i to po ravnima (111) i (100), dok je klizanje po ravni (110) najizraženije. Zhang sa saradnicima je ispitivao mikrostrukturu i mehaničke osobine platinskih legura disperziono ojačanih dodatkom itrijuma i cirkonijuma [19], dok su Rdzawski i Stobrowa ispitivali mikrostrukturu i osobine Pt–Rh10 legure disperziono ojačane dodatkom itrijuma i bora [20]. Da bi disperziono ojačavanje bilo efikasno, disperziodi moraju imati termodinamičku stabilnost znatno višu od temperature topljenja osnove PtRh10 legure kao i nerastvorljivost u osnovi. Iz ovih razloga su oksidi itrijuma i bora veoma pogodni kao disperziodi. Umetnute čestice oksida itrijuma i bora, veličine <1 μm i međusobnog rastojanja ≤10 μm, izazvale su blokiranje kretanja dislokaciji u leguri PtRh10. Pri hladnoj obradi takvog materijala nastaju velike gustine dislokacija, što dovodi do značajnog ojačavanja istog. Na visokim temperaturama, umetnuti disperziodi sprečavaju kretanje granica zrna, odnosno stvaranje grubih zrna. Na ovaj način postiže se stabilna, sitnozrnasta struktura legure PtRh10 i pri dužem izlaganju na visokim temperaturama.

Prepiska: L. Gomidželović, Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, Zeleni Bulevar 35, 19210 Bor, Srbija.

E-pošta: lgomidzelovic@yahoo.com

Rad primljen: 18. jul, 2011

Rad prihvaćen: 12. decembar, 2011

Proučavane su mikrostrukture i mehaničke karakteristike Pt–Rh legure dobijene sinter metalurgijom [21], a mikrostrukturu odabranih platinskih legura (PtAu5, PtIr5 i PtRu5) ispitivao je Battaini [22]. Kod legure PtAu5%, u odnosu na preostale dve legure, primećeno je znatno sniženje temperaturu topljenja u odnosu na čistu platinu. Iridijum i rutenijum znatno pojačavaju visokotemperaturnu koroziju platine, kako na vazduhu, tako i u rastopu stakla. Utvrđeno je da pri koncentraciji većoj od 5% Au, ova platinska legura pokazuje otežanu obradivost pritiskom kao i zavarivanjem.

Ispitivana je oksidacija amonijaka na PtMe (Me = Ir, Rh, Pd ili Ru) [23] s ciljem razvoja gorivne ćelije na bazi amonijaka. Antolini i Cardellini su izvršili rendgensku strukturnu analizu legure PtRu dobijene na nosaču od ugljenika [24]. Legura PtRu5 koristi se u industriji nakita [25].

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja niskih koncentracija legiranih elemenata na visokotemperaturnu postojanost platine. Određena je brzina puzanja i vreme kidanja, vremenska i zatezna čvrstoća, kao i relativno izduženje platine i platinskih legura na visokim temperaturama.

## EKSPERIMENTALNI DEO

Sva eksperimentalna ispitivanja vršena su na uzorcima od Pt i Au čistoće 99,95% i Pd čistoće 99,5%. Ostali elementi platinske grupe nabavljeni su od poznatih proizvođača ovih metala.

Platina, zlato i rodijum za izradu legura su dobijeni kao sporedan proizvod u okviru proizvodnje elektrolitičkog bakra RTB, Srbija. Dodatnom rafinacijom postignuta je neophodna čistoća (99,95% za Pt i Au i 99,5% za Rh). Sastav ispitivanih uzoraka je naveden u tabeli 1.

Tabela 1. Sastav ispitivanih uzoraka (mas.%)  
Table 1. Sample composition (mass%)

Legura	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Au
Pt	100	–	–	–	–	–
PtPd4	96	4	–	–	–	–
PtPd10	90	10	–	–	–	–
PtRh5	95	–	5	–	–	–
PtRh10	90	–	10	–	–	–
PtIr5	95	–	–	5	–	–
PtIr10	90	–	–	10	–	–
PtRu4	96	–	–	–	4	–
PtRu10	90	–	–	–	10	–
PtAu5	95	–	–	–	–	5

Primeše u ispitivanim uzorcima bile su karakteristične za sirovinu borskog nalazišta – Pd, Ag, Au, Bi, Sb, As i Cu.

Topljenje uzoraka vršeno je u srednje-frekventnoj indukcionoj peći. Žarenje uzoraka vršeno je u elektrotopnoj peći tipa LP08.

Za merenje tvrdoće po Vikersu korišćen je univerzalni aparat za merenje tvrdoće proizvođača Karl Frank, tip 38532.

Za ispitivanje mehaničkih karakteristika uzoraka na visokim temperaturama korišćen je univerzalni aparat za ispitivanje materijala zatezanjem do 1500 °C, proizvođača Karl Frank, tip 81221.

Za ispitivanje vremenske čvrstoće i izduženja, na visokim temperaturama, korišćen je uređaj Mayes MK2 TC/10, sa uzorcima standardnih dimenzija i oblika za ovu vrstu ispitivanja.

Hemijska analiza materijala za uzorke izvršena je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru.

Promene u dislokacionoj strukturi praćene su na skenirajućem elektronskom mikroskopu.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Karakteristike visokotemperaturne postojanosti Pt i njenih dvojnih legura ( $\xi$  - brzina puzanja,  $t$  - vreme prekida) na 1200 i 1400 °C pri naprežanju na istežanje od 5MPa, dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Brzina puzanja i vreme kidanja ispitivanih legura pri naprežanju od 5 MPa, na 1200 i 1400 °C  
Table 2. Creep rate and rupture time of the tested alloys at a stress of 5 MPa, at 1200 and 1400 °C

Legura	T / °C			
	1200		1400	
	$\xi$ / % h <sup>-1</sup>	t / h	$\xi$ / % h <sup>-1</sup>	t / h
Pt	0,38	0,9	76	0,5
PtPd10	–	–	53	0,6
PtRh10	0,046	1200	0,6	63
PtIr10	1,0027	101	1	25
PtRu10	–	–	0,5	8
PtAu5	0,0286	23	12	2,5

Na osnovu prikazanih rezultata, možemo zaključiti da se brzina puzanja čiste platine značajno povećava sa porastom temperature ispitivanja. Od ostalih ispitivanih legura svojom visokotemperaturnom postojanošću ističe se legura PtRh10. Kod legure PtIr10 brzina puzanja na obe temperature ispitivanja je gotovo jednaka, ali postoji značajna razlika u vremenu kidanja, naime sa porastom temperature ispitivanja od 1200 na 1400 °C vreme kidanja se smanjilo 4 puta. Maksimalno vreme kidanja na 1400 °C, a samim tim i najveću otpornost lomu na visokim temperaturama pokazuje legura PtRh10. Na osnovu ovoga je moguće zaključiti da dodatak 10 mas.% rodijuma najviše poboljšava visokotemperaturnu postojanost platine u poređenju sa drugim legiranim elementima.

U tabeli 3 dati su rezultati ispitivanja vremenske čvrstoće platine i njenih dvojnih legura u temperaturnom intervalu 20–1100 °C.

Vremenska čvrstoća čiste platine opada značajno sa porastom temperature. Maksimalnu vrednost vremenske čvrstoće na sobnoj temperaturi pokazuje legura PtRu4. Vrednosti vremenske čvrstoće za ispitivane legure pokazuju značajan pad sa porastom temperature ispitivanja, pri čemu maksimalnu vrednost vremenske čvrstoće na 1100 °C pokazuje legura PtRh10.

Određena je zatezna čvrstoća nakon 20 i 100 h ispitivanja kao i relativno izduženje platine i njenih dvo-komponentnih legura u temperaturnom intervalu 20–1250 °C.

Vrednosti zatezne čvrstoće,  $R_{20}$ , platine i njenih dvo-komponentnih legura u temperaturnom intervalu 20–1250 °C dati su u tabeli 4, dok su u tabeli 5 date

vrednosti zatezne čvrstoće,  $R_{100}$ , ispitivanih uzoraka u istom temperaturnom intervalu.

Zatezna švrstoća  $R_{20}$  čiste platine opada sa porastom temperature, što je takođe slučaj i sa ispitivanim uzorcima njenih dvokomponentnih legura. Maksimalna zatezna čvrstoća na sobnoj temperaturi posle 20 h ispitivanja karakteristična je za uzorak od legure PtIr5. Na 1250 °C minimalnu zateznu čvrstoću poseduje uzorak od legure PtPd4.

Zatezna čvrstoća  $R_{100}$  čiste platine opada sa porastom temperature, što je takođe slučaj i sa ispitivanim uzorcima njenih dvokomponentnih legura. Maksimalna zatezna čvrstoća na sobnoj temperaturi posle 100 h ispitivanja karakteristična je za uzorak od legure PtRu4. Na 1250 °C minimalnu zateznu čvrstoću poseduje uzorak od legure PtPd4.

Tabela 3. Vremenska čvrstoća  $R_m$  (MPa) ispitivanih uzoraka u temperaturnom intervalu 20–1100 °C  
Table 3. Time strength  $R_m$  (MPa) of investigated samples in the temperature range 20–1100 °C

Uzorak	T / °C					
	20	300	500	700	900	1100
Pt	135	101	76	65	33	14
PtPd4	222	179	146	107	69	15
PtRh5	231	270	137	103	71	20
PtRh10	287	256	183	150	107	46
PtIr5	244	181	159	100	67	15
PtIr10	360	270	216	153	89	37
PtRu4	440	308	289	199	127	-
PtAu5	353	309	303	209	117	29

Tabela 4. Zatezna čvrstoća  $R_{20}$  (MPa) ispitivanih uzoraka u temperaturnom intervalu 20–1250 °C  
Table 4. Tensile strength  $R_{20}$  (MPa) of investigated samples in the temperature range 20–250 °C

Uzorak	T / °C					
	20	300	500	700	900	1250
Pt	126	87	60	35	15	6
PtPd4	216	166	116	80	24	4
PtRh5	210	155	117	67	33	7
PtIr5	227	173	123	59	25	6

Tabela 5. Zatezna čvrstoća  $R_{100}$  (MPa) ispitivanih uzoraka u temperaturnom intervalu 20–1250 °C  
Table 5. Tensile strength  $R_{100}$  (MPa) of investigated samples in the temperature range 20–250 °C

Uzorak	T / °C						
	20	300	500	700	900	1100	1250
Pt	124	81	47	23	12	5	4
PtPd4	205	160	100	52	19	5	3
PtRh5	202	151	109	50	17	8	6
PtRh10	265	205	147	74	27	12	-
PtIr5	218	167	90	44	13	7	5
PtIr10	335	255	146	59	20	10	5
PtRu4	400	-	226	105	33	10	-
PtAu5	320	-	128	57	22	6	4

Što je kraće vreme ispitivanja i niža temperatura ispitivanja, veće su razlike u vrednostima zatezne i vremenske čvrstoće. Pri kraćim vremenima ispitivanja (20 h) sa povećanjem temperature ispitivanja, primećen je ravnomerni pad zatezne čvrstoće kod legura platine sa iridijumom, rutenijumom i rodijumom. Međutim, sa porastom vremena ispitivanja (100 h), uz povećanje temperature ispitivanja dolazi do bržeg pada zatezne čvrstoće kod legura platine sa iridijumom i rutenijom, u odnosu na leguru platine sa rodijumom. Naime, dugim zadržavanjem uzoraka, na temperaturama iznad 900 °C, zbog povećanog afiniteta iridijuma i rutenijuma (u odnosu na rodijum) prema kiseoniku, dolazi do oksidacije i isparavanja pomenutih metala, što dovodi do smanjenja efekta ojačavanja platine ovim metalima u poređenju sa ispitivanom legurom Pt–Rh.

Rezultati zavisnosti relativnog uzduženja platine i njenih dvokomponentnih legura u temperaturnom intervalu 20–1250 °C dati su u tabeli 6.

Za uzorak od čiste platine je karakteristično da relativno izduženje raste sa porastom temperature. Na sobnoj temperaturi maksimalno relativno izduženje pokazuje uzorak od legure PtRh4, dok je na maksimalnoj temperaturi ispitivanja od 1250 °C maksimalno relativno izduženje kod legure PtIr5.

Karakteristike visokotemperaturne čvrstoće, naročito otpor puzanju, zavise od energije aktivacije klizanja po granicama zrna utoliko više ukoliko je veća razlika atomskih prečnika metala-osnove i legirnog elementa [26]. Zaključeno je da udeo međuzrnog pomeranja (klizanja po granicama zrna) u ukupnom pomeranju, pri puzanju uzoraka na bazi platinskih legura, na visokim temperaturama može dostići maksimalno 10%. Dakle, sprečavanjem klizanja po granicama zrna, pri puzanju, znatno se povećava postojanost platinskih legura na visokim temperaturama.

Na osnovu vrednosti atomskih prečnika platinskih metala [27], (0,1388, 0,1338, 0,1342, 0,1350 i 0,1370 nm za Pt, Ru, Rh, Ir i Pd, redom) može se primetiti da iridijum, rodijum i rutenijum znatno povećavaju efekat ojačavanje platine, što je i potvrđeno našim rezultatima.

Ukoliko je viša temperatura topljenja legirnog elementa, međuatomske sile veza biće izuzetno jake, pa samim tim legiranje takvim elementom dovodi do znatnog ojačavanja platine.

Na osnovu dijagrama stanja platine sa ostalim metalima platinske grupe [12] uočljivo je prisustvo neprekidnog niza čvrstih rastvora. Samim tim, linije likvidusa i solidusa nemaju maksimum i minimum, pa su temperature topljenja kao i međuatomske sile veza legura veće, ukoliko je veća koncentracija metala sa višom tačkom topljenja.

Povećanjem koncentracije metala sa višom temperaturom topljenja od platine, proporcionalno se povećava zatezna čvrstoća, uz istovremeno smanjenje brzine puzanja legura na bazi platine. U našem slučaju, povećanjem koncentracije rodijuma, iridijuma i rutenijuma povećavaju se međuatomske sile veza kao i visokotemperaturna postojanost legura platine sa ovim elementima.

Polazeći od osnovne jednačine Šerbi [26] za brzinu puzanja:

$$\dot{\xi} = A \gamma^n D (\sigma/E)^n \quad (1)$$

otpor visokotemperaturnom puzanju platine i njenih čvrstih rastvora sa platinskim metalima, raste sa povećanjem modula elastičnosti,  $E$ , a smanjenjem koeficijenta difuzije,  $D$ , i energije grešaka rešetke,  $\gamma$ . Čvrsti rastvori platine sa platinskim metalima znatno usporavaju brzinu visokotemperaturnog puzanja što za posledicu ima povećan vek trajanja platinskih legura.

Važan mehanizam u ojačavanju platine, metalima platinske grupe (pre svega rodijumom), na visokim temperaturama, koji kontroliše proces puzanja jeste blokiranje (sprečavanje) kretanja dislokacija. Pri blokiranju kretanja dislokacija usled nagomilavanja atoma rodijuma smanjuje se energija grešaka rešetke i za dalje ostvarivanje procesa puzanja, neophodno je dodatno, kritično naprezanje. Pri građenju čvrstog rastvora platine sa rodijumom, gde postoji velika razlika u vrednostima grešaka rešetke osnovnog i legirnog elementa,  $\gamma_{Pt} = 120 \text{ kJ/m}^2$  i  $\gamma_{Rh} = 180 \text{ kJ/m}^2$  [26], svako povećanje koncentracije rodijuma, ima za posledicu ojačavanje čvrstog rastvora, kako je uostalom i našim rezultatima potvrđeno.

Prema jednačini Suzuki [28] kritično naprezanje neophodno za dalje puzanje, proporcionalno je koncentraciji legirnog elementa i razlici energija grešaka metala osnove i legirnog elementa:

Tabela 6. Relativno izduženje  $A$  (%) ispitivanih uzoraka u temperaturnom intervalu 20–1250 °C  
Table 6 Relative elongation  $A$  (%) of investigated samples in the temperature range 20–1250 °C

Uzorak	$T / ^\circ\text{C}$					
	20	300	500	700	900	1250
Pt	40	41–45	42–49	46–49	37–50	48–53
PtPd4	41	28–36	37–41	32–47	48–60	66–85
PtRh5	44	34–37	42–51	44–57	26–56	73–79
PtIr5	36–40	33–38	34–46	21–47	20–40	108

$$\sigma_{kr} = \frac{2h}{Vb} HC_p(1 - C_{cp}) \frac{1 - e^{-Q/RT}}{(1 - C_{cp})(1 - e^{-Q/RT})} \quad (2)$$

Za većinu platinskih legura koje grade neprekidan niz čvrstih rastvora, može se pretpostaviti, da ukoliko je veća koncentracija legirnog elementa, kao i veća razlika u vrednosti energije grešaka rešetke platine i tog elementa, utoliko je veće ojačavanje čvrstog rastvora na bazi platine.

Vrednosti energija grešaka rešetke platinskih metala,  $\gamma$  (kJ/m<sup>2</sup>) su sledeće: 120, 180, 190 i 90 za Pt, Rh, Ir i Pd, redom [26].

Ukoliko se navedene vrednosti za energiju grešaka rešetke platine i platinskih metala ubace u jednačinu (2), može se zaključiti da je kod legiranja platine rodijumom ili iridijumom za proces puzanja neophodno upotrebiti znatno veće kritično naprezanje u poređenju sa legurom platine s paladijumom. Za smanjenje brzine puzanja platinskih legura, saglasno jednačini (1), neophodno je dakle smanjenje grešaka rešetke čvrstog rastvora. O veličini energije grešaka rešetke platine i njenih legura može se suditi na osnovu dislokacione strukture.

Na slikama 1a–1h prikazana je dislokaciona struktura uzoraka platine i njenih legura nastala nakon deformacije od 6%. Platina ima sasvim savršenu poroznu strukturu sa zatvorenim zidovima dislokacionih šupljina, visoku gustinu dislokacija u zidovima i skoro potpuno odsustvo dislokacija unutar šupljina.

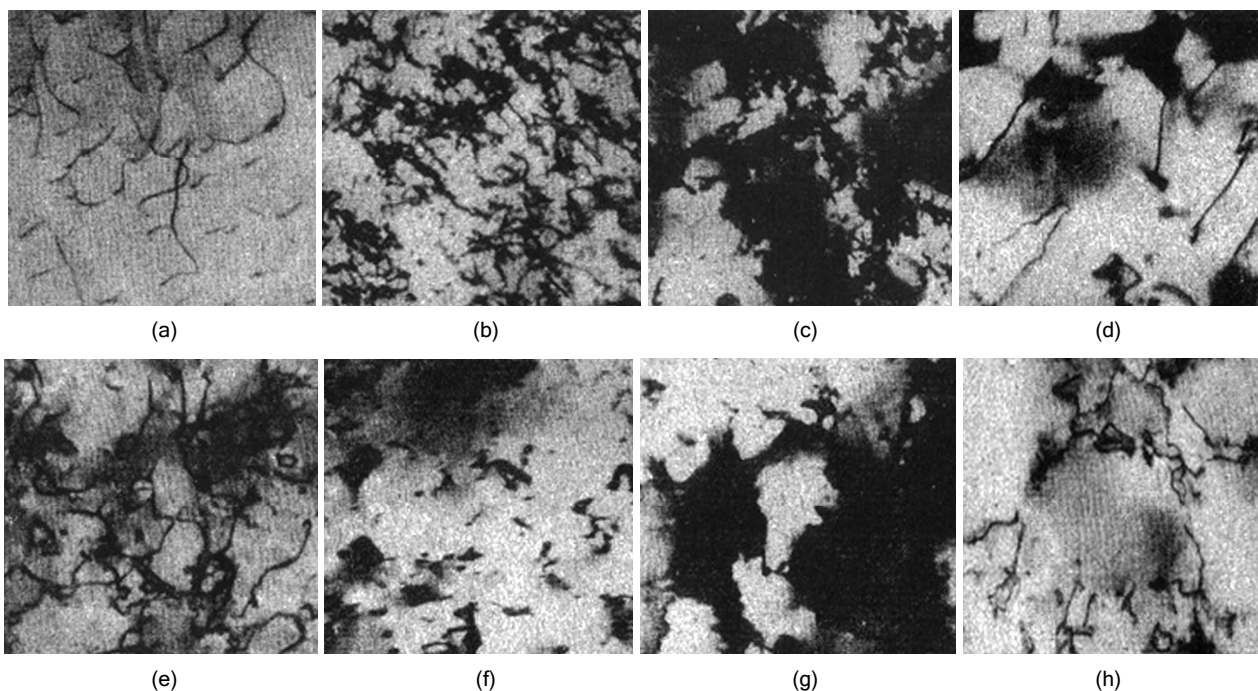
Legiranje platine paladijumom praktično ne menja veličinu šupljina i gustinu dislokacija u njenim zidovima.

Naime, paladijum ne dovodi do značajnog usitnjavanja (cepanja) dislokacija platine, a bitno ne umanjuje energiju grešaka rešetke. Saglasno jednačini (1), legiranje platine paladijumom ne pokazuje principijelno, uticaj na brzinu visokotemperaturnog puzanja.

Za razliku od paladijuma, prilikom legiranja platine rodijumom, skoro dva puta se smanjuje veličina šupljina, dovodeći do narušavanja savršene dislokacione strukture: šupljine imaju prekinute granice, izdvojene dislokacije unutar otvora su ispravljene. Pri legiranju platine rodijumom može se formirati i dislokaciona struktura sa prilično ravnomernim rasporedom dislokacija. Takva promena dislokacione strukture platine svedoči o smanjenju energije grešaka rešetke iste. Zahvaljujući tome, brzina visokotemperaturnog puzanja platine pri legiranju rodijumom znatno se smanjuje.

Iridijum znatno više menja dislokacionu strukturu platine u poređenju sa rodijumom. Primećeno je potpuno odsustvo porozne dislokacione strukture. Gustina dislokacija je približno dva puta veća u odnosu na leguru platine sa rodijumom. Na taj način, legiranje platine iridijumom umanjuje energiju grešaka rešetke uz otežavanje poprečnog kretanja dislokacija, tj. smanjenja brzine visokotemperaturnog puzanja.

Najveću promenu u dislokacionoj strukturi izaziva rutenijum. Cepanje dislokacija kao i smanjenje brzine visokotemperaturnog puzanja znatno je izraženije legiranjem rutenijumom, u odnosu na rodijum i iridijum.



Slika 1. Dislokaciona struktura uzoraka nakon 6% deformacije: a) Pt, b) PtRh10, c) PtRh10, d) PtRh10, e) PtRh10, f) PtIr10, g) PtIr10 i h) PtRu10.

Figure 1. Dislocation structure after 6% deformation a) Pt, b) PtRh10, c) PtRh10, d) PtRh10, e) PtRh10, f) PtIr10, g) PtIr10 and h) PtRu10.

Naši rezultati pokazuju dosta dobro slaganje sa vrednostima energije grešaka rešetke platine i njenih dvojnih legura [26] na temperaturama do 900 °C:

$$\gamma_{Pt} \approx \gamma_{Pt+Pd} > \gamma_{Pt+Rh} > \gamma_{Pt+Ir} > \gamma_{Pt+Ru}$$

Ovaj zaključak je takođe, potvrđen našim eksperimentalnim rezultatima za brzinu puzanja platine i njenih dvojnih legura, na temperaturama do 900 °C:

$$\zeta_{Pt} \approx \zeta_{Pt+Pd} > \zeta_{Pt+Rh} > \zeta_{Pt+Ir} > \zeta_{Pt+Ru}$$

Međutim, dužim zadržavanjem uzoraka, na temperaturama iznad 900 °C, zbog povećanog afiniteta iridijuma i rutenijuma (u odnosu na rodijum) prema kiseoniku, dolazi do oksidacije i isparavanja pomenutih metala, što dovodi do smanjenja efekta ojačavanja platine ovim metalima, kako je i potvrđeno našim rezultatima.

## ZAKLJUČAK

U radu je data uporedna analiza visokotemperaturne čvrstoće platine i njenih dvokomponentnih legura sa rodijumom, paladijumom, iridijumom i rutenijom, kao legirnim elementima. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

– Brzina puzanja čiste platine kao i ispitivanih legura u temperaturnom intervalu 1200–1400 °C beleži blagi porast.

– Vreme kidanja čiste platine kao i ispitivanih legura naglo opada u temperaturnom intervalu 1200–1400 °C. Izuzetak predstavlja ponašanje legure platine sa iridijumom, kod koje se vreme kidanja u temperaturnom intervalu 1200–1400 °C smanjilo svega četiri puta. Najduže vreme kidanja, a samim tim i najveću otpornost lomu, u ispitivanom temperaturnom intervalu pokazuje legura platine sa 10% Rh.

– U temperaturnom intervalu 20–1100 °C, vremenska čvrstoća čiste platine i ispitivanih legura značajno opada.

– U temperaturnom intervalu 20–1250 °C, pri vremenskom ispitivanju od 20 h, povećanjem temperature dolazi do ravnomernog pada zatezne čvrstoće legura platine sa rutenijumom, iridijumom i rodijumom.

– U temperaturnom intervalu 20–900 °C, sa povećanjem vremena ispitivanja na 100 h, zatezna čvrstoća platine i njenih legura sa Ru, Ir i Rh ravnomerno opada. Dalje, dugim zadržavanjem uzoraka, na temperaturama iznad 900 °C, zbog povećanog afiniteta iridijuma i rutenijuma (u odnosu na rodijum) prema kiseoniku, dolazi do oksidacije i isparavanja pomenutih metala, što dovodi do smanjenja efekta ojačavanja platine ovim metalima u poređenju sa ispitivanom legurom Pt–Rh.

Na osnovu vrednosti atomskih prečnika platinskih metala može se zaključiti da iridijum, rutenijum i rodijum znatno povećavaju efekat ojačavanja platine u

odnosu na paladijum, što je potvrđeno našim rezultatima.

Takođe, potvrđeno je da povećanjem koncentracije Ir, Ru i Rh, dakle legiranje elementima sa višom temperaturom topljenja od platine, povećavaju se međuatomske sile veza i visokotemperaturna postojanost platine.

Pri građenju čvrstog rastvora platine sa rodijumom, gde postoji velika razlika u vrednostima energije grešaka rešetke osnovnog i legirnog elementa, svako povećanje koncentracije rodijuma ima za posledicu ojačavanje čvrstog rastvora na visokim temperaturama, kako je potvrđeno našim rezultatima.

Na osnovu dobijenih rezultata, na visokim temperaturama, u komercijalne svrhe, zasigurno bi našle primenu legure platine sa rodijumom.

## Zahvalnost

Rad predstavlja rezultate istraživanja iz okvira projekta br. 34029 koji finansira Ministarstvo prosvete i nauke Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] H. Gavin, Platinum group metals research from a global perspective, *Platinum Met. Rev.* **54** (2010) 166–171.
- [2] E. Preston, Platinum in the glass industry, *Platinum Met. Rev.* **4** (1960) 48–55.
- [3] D.F. Lupton, J. Merker, B. Fischer, R. Völkl, *Platinum Materials for the glass industry*, 24<sup>th</sup> International Precious Metals Conference, Williamsburg, Virginia, USA, 2000.
- [4] Y. Ning, Z. Yang, H. Zhao, Platinum recovery by palladium alloy catchment gauzes in nitric acid plants, *Platinum Met. Rev.* **4** (1996) 80–87.
- [5] N. Yuantao, Y. Zhengfen, Platinum loss from alloy catalyst gauzes in nitric acid plants, *Platinum Met. Rev.* **43** (1999) 62–69.
- [6] B. Wu, G. Liu, Platinum: Platinum-rhodium thermocouple Wire, *Platinum Met. Rev.* **41** (1997) 81–85.
- [7] M. Funabikia, T. Yamadaa, K. Kayanoa, Auto exhaust catalysts, *Catal. Today* **10** (1991) 33–43.
- [8] T. Biggs, S.S. Taylor, E. van der Lingen, The hardening of platinum alloys for potential jewellery application, *Platinum Met. Rev.* **49** (2005) 2–15.
- [9] F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng, Nonenzymatic glucose sensor based on ultrasonic-electrodeposition of bimetallic PtM (M = Ru, Pd and Au) nanoparticles on carbon nanotubes–ionic liquid composite film, *Biosens. Bioelectron.* **24** (2009) 3481–3486.
- [10] B. Trumić, D. Stanković, A. Ivanović, The impact of cold deformation, annealing temperatures and chemical assays on the mechanical properties of platinum, *J. Min. Metall., B* **46** (2010) 51–57.
- [11] Yu.N. Loginov, A.V. Yermakov, L.G. Grohovskaya, G.I. Studenok, Annealing characteristics and strain resistance of 99.93 wt.% platinum, *Platinum Met. Rev.* **51** (2007) 178–184.

- [12] J. Luyten, J. De Keyser, P. Wollants, C. Creemers, Construction of modified embedded atom method potentials for the study of the bulk phase behaviour in binary Pt–Rh, Pt–Pd, Pd–Rh and ternary Pt–Pd–Rh alloys, *Calphad* **33** (2009) 370–376.
- [13] C. Yu, S. Liao, H. Deng, The Rh influence on the surface distribution of the ternary alloy Pt–Pd–Rh, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 6074–6079.
- [14] L.A. Cornish, J. Hohls, P.J. Hill, S. Prins, R. Süss, D.N. Compton, The development of platinum-based alloys and their thermodynamic database, *J. Min. Metall., B* **38** (2002) 197–204.
- [15] L.A. Cornish, R. Süss, A. Watson, S.N. Prins, Building a thermodynamic database for platinum-based superalloys: Part I, *Platinum Met. Rev.* **51** (2007) 104–115.
- [16] A. Watson, R. Süss, L.A. Cornish, Building a thermodynamic database for platinum-based superalloys: Part II, *Platinum Met. Rev.* **51** (2007) 189–198.
- [17] K.T. Jacob, S. Priya, and Y. Waseda, Thermodynamic properties and phase equilibria for Pt–Rh alloys, *Metall. Mater. Trans.* **29A** (1998) 1545–1550.
- [18] G. Dereli, T. Cagin, M. Uludogan, M. Tomak, Thermal and mechanical properties of Pt–Rh alloys, *Philos. Mag. Lett.* **75** (1997) 209–218.
- [19] Q. Zhang, D. Zhang, S. Jia, W. Shong, Microstructure and properties of some dispersion strengthened platinum alloys, *Platinum Met. Rev.* **39** (1995) 167–171.
- [20] Z.M. Rdzawski, J.P. Stobrawa, Microstructure and properties of the new Pt–Rh based alloys for high-temperature applications, *J. Mater. Process. Tech.* **153–154** (2004) 681–687.
- [21] H. Garbacz, J. Mizera, Z. Laskowski, M. Gierej, Microstructure and mechanical properties of a Pt–Rh alloy, produced by powder metallurgy and subjected to plastic working, *Powder Technol.* **208** (2010) 488–490.
- [22] P. Battaini, Microstructure analysis of selected platinum alloys, *Platinum Met. Rev.* **55** (2011) 74–83.
- [23] F.J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, V. Montiel, J.M. Feliu, A. Aldaz, Screening of electrocatalysts for direct ammonia fuel cell: Ammonia oxidation on PtMe (Me: Ir, Rh, Pd, Ru) and preferentially oriented Pt(100) nanoparticles, *J. Power Sources* **171** (2007) 448–456.
- [24] E. Antolini, F. Cardellini, Formation of carbon supported PtRu alloys: an XRD analysis, *J. Alloys Compd.* **315** (2001) 118–122.
- [25] D. Miller, T. Keraan, P. Park-Ross, V. Husemeyer, C. Lang, Casting platinum jewellery alloys, *Platinum Met. Rev.* **49** (2005) 110–117.
- [26] Е.И. Рывин, Жаропрочность платиновых сплавов, Москва, Металлургия, 1987.
- [27] Е.М. Савицкий, В.П. Полякова, Н.Б. Горина, Н.Р. Рощан, Металловедение платиновых металлов, Москва, Металлургия, 1975.
- [28] Е.И. Рывин, Л.А. Медовой, Влияние физико-химической следы на жаропрочность металлических материалов, Москва, Наука, 1974.

## SUMMARY

### COMPARATIVE ANALYSIS OF HIGH TEMPERATURE STRENGTH OF PLATINUM AND ITS BINARY ALLOYS WITH LOW CONTENT OF ALLOYING ELEMENT

Biserka T. Trumić, Lidija D. Gomidželović, Vlastimir K. Trujić, Vesna D. Krstić, Draško S. Stanković

*Mining and Metallurgy Institute Bor, Bor, Serbia*

(Scientific paper)

The comparative analysis of mechanical properties of platinum and its binary alloys (containing alloying elements up to 10 mass%) at high temperatures has been carried out. The goal of the analysis was to investigate new application possibilities for products based on platinum and platinum alloys, and to expand the existing database of platinum metals, originating from the RTB group, Serbia. Palladium, rhodium, ruthenium, iridium and gold were used as alloying elements. In order to examine the effect of alloying elements' low concentrations on the high-temperature platinum durability, the creep rate, rupture time, tensile strength and relative elongation at high temperatures, up to 1400 °C, were determined. In addition, changes in the structure of dislocations were tracked. The summary of the investigation results led to the conclusion that, of all the alloying elements used, rhodium had the best influence on high-temperature platinum durability.

**Keywords:** Platinum • Two-component alloys • High-temperature characteristics • Strength