

В. А. НЕМИЛОВ | и Т. А. СТРУНИНА

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ МЕДЬ—НИКЕЛЬ—ПАЛЛАДИЙ

Система медь — никель — палладий до сих пор не была исследована. Между тем изучение физических свойств сплавов системы, образованной тремя двойными системами, обладающими полной растворимостью как в твердом, так и в жидком состоянии, представляет значительный теоретический и практический интерес. Двойные системы, образующие данную тройную, исследованы подробно.

### СИСТЕМА ПАЛЛАДИЙ — МЕДЬ

Система палладий — медь впервые была изучена Руэром [1] методом термического анализа. Автор установил наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Рентгенографическими исследованиями, выполненными Хольгерсоном и Зедштремом [2] в 1924 г. и Иогансоном и Линдэ [3] в 1925 г., было найдено, что сплавы с содержанием палладия до 36,4 ат. % обладают гранецентрированной кубической решеткой; сплавы с содержанием палладия от 39,7 до 45,5 ат. % обладают смешанной объемноцентрированной и гранецентрированной решеткой, а сплавы с 45,5 ат. % палладия обладают кубической объемноцентрированной решеткой.

Более поздние исследования Иогансона и Линдэ [4], проведенные в 1927 г. методами электросопротивления и рентгеноструктурным, показали, что в закаленном состоянии сплавы обладают неупорядоченной кубической гранецентрированной решеткой. После отжига сплавы с содержанием палладия от 10—28 ат. % обладают упорядоченной гранецентрированной кубической решеткой. В сплавах, содержащих после отжига 37—49 ат. % палладия, образуется упорядоченная объемноцентрированная решетка. На кривых электросопротивления авторы нашли два минимума в областях концентрации палладия 10—28 и 37—49 ат. %. Авторы считают установленное наличие в системе двух химических соединений состава  $PdCu_3$  и  $PdCu$ .

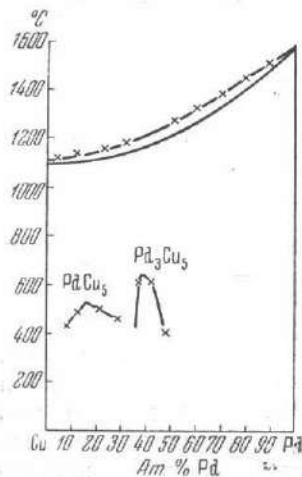
В 1937 г. Тэйлор [5], исследуя некоторые сплавы методами термического анализа, микроструктуры и электросопротивления, установил наличие двух превращений у сплавов состава 20 и 40 ат. % палладия.

По данным исследования Джонса и Сайкса [6], выполненным методами исследования теплосъемки и рентгеновским, соединение  $PdCu$  не существует.

В 1949 г. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова [7] подробно исследовали систему палладий — медь методами дифференциального термического анализа, твердости, электросопротивления и его

температурного коэффициента. Ими установлено, что при высоких температурах компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов. При охлаждении из твердого раствора образуются два химических соединения:  $PdCu_5$  и  $Pd_3Cu_5$ . Этим соединениям отвечают сингулярные точки минимум на кри-

вых твердости и электросопротивления и точки максимум на кривых температурного коэффициента электросопротивления. Диаграмма состояний двойной системы палладий — медь, по данным Немилова, Рудницкого и Поляковой, дана на фиг. 1.



Фиг. 1. Диаграмма состояния системы палладий — медь

в системе наличие кубической гранецентрированной решетки с параметром, изменяющимся от параметра никеля до параметра меди.

Крупковский [12], исследовавший систему медь — никель методами микроструктуры, магнитным, электросопротивлением и термоэлектродвижущей силы (причем некоторые свойства изучались при низких температурах до  $-258^{\circ}$ ), установил наличие магнитного превращения у меди и богатых медью сплавов при температуре около  $-100^{\circ}$ . Диаграмма состояний по Крупковскому дана на фиг. 2.

### СИСТЕМА ПАЛЛАДИЙ — НИКЕЛЬ

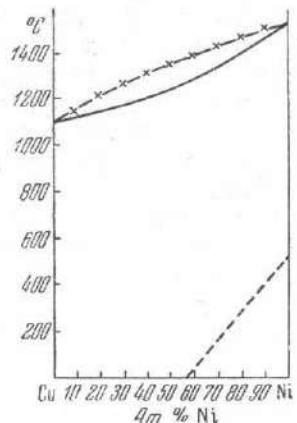
Система палладий — никель впервые изучена Гейнрихом [13] в 1913 г. методами термического анализа и микроструктуры. Автором установлено наличие в системе циркульного минимума на кривой плавкости в области 40—60 вес. % палладия при  $1268^{\circ}$ . Однофазная структура сплавов в области системы позволила автору сделать вывод о наличии в системе непрерывного ряда твердых растворов.

В 1926 г. Френкель и Штерн [14] исследовали двойную систему палладий — никель методом термического анализа. Авторы предположили разрыв смешиваемости при низких температурах. Однако исследование Хультгrena и Цапфе [15], проведенное рентгенографическим методом, не подтвердило предположения Френкеля и Штерна о разрыве смешиваемости при низких температурах. Тщательное исследование, проведенное А. Г. Григорьевым [16] в 1932 г. методами твердости, микроструктуры и темпе-

### СИСТЕМА МЕДЬ — НИКЕЛЬ

Исследование системы медь — никель посвящено свыше 30 работ. Тщательное и подробное исследование системы, проведенное в 1906 г. Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным [8] методами термического анализа, микроструктуры и электропроводности, установленное наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов, было подтверждено более поздними исследованиями других авторов.

В 1908 г. этими же авторами [9] система медь — никель была исследована методом твердости. Рентгеновские исследования Оуэна и Престона [10], Ланге [11] и других установили



Фиг. 2. Диаграмма состояния системы медь — никель

ратурного коэффициента электросопротивления, подтвердило установленное Гейнрихом наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Диаграмма двойной системы палладий — никель, данная Гейнрихом и проведенная в исследовании А. Г. Григорьева, показана на фиг. 3.

В настоящей работе изучена система палладий — никель — медь методами термического анализа, микроструктуры, твердости по Бринеллю, электросопротивления и его температурного коэффициента. Были изучены сплавы разрезов с постоянным содержанием палладия 95, 90, 80, 70, 60, 52,5, 50, 40, 30, 25, 20 и 10 вес. %.

Для приготовления сплавов в качестве исходных материалов служили электролитические никель и медь и губчатый палладий с содержанием примесей до 0,01%.

Приготовление сплавов производилось в криптолитовой печи в корундизовых тиглях под слоем хлористого бария. Вес каждого сплава равнялся 25 г. Взвешивание корольков показало, что угар составлял не больше 0,3 % веса шихты, поэтому химические анализы сплавов не производились. Состав сплавов (приведен в табл. 1) взят по шихте.

### ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

После сплавления в криптолитовой печи сплавы подвергались термическому анализу, который производился при помощи платино-платинородиевой термопары и регистрирующего широметра Н. С. Курнакова.

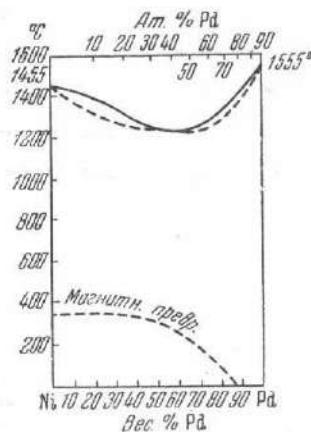
Методом термического анализа исследованы все сплавы, кроме сплавов разрезов с постоянным содержанием палладия 25 и 52,5 вес. %. Результаты термического анализа приведены в табл. 1 и на фиг. 4.

На диаграммах фиг. 4 показаны кривые поверхности ликвидус. Кривые ликвидус разрезов с постоянным содержанием палладия, равным 90, 80, 70, 60 и 50 вес. %, плавно поникаются к никелевой стороне. В разрезах с постоянным содержанием палладия, равным 40, 30, 20 и 10 вес. %, кривые ликвидус повышаются к никелевой стороне. Изменение формы кривых ликвидус объясняется наличием минимума на кривой плавкости системы палладий — никель (фиг. 3). Диаграмма состояний тройной системы, полученная на основании данных термического анализа и микроструктуры, показана на фиг. 5.

### МИКРОСТРУКТУРА

Микроструктура сплавов изучалась в литом и отожженном состояниях. В литом состоянии на микрофотографиях некоторых сплавов были заметны утолщенные стенки зерен, характерные для невыровнившегося твердого раствора. Сплавы отжигались в вакуумной трубчатой печи при 1000° в течение 36 часов. Травление сплавов производилось разбавленной царской водкой. В работе приводится микроструктура только отожженных сплавов. На фиг. 6—17 показаны микроструктуры некоторых сплавов. Из микрофотографий следует, что все сплавы являются твердыми растворами.

На микрофотографии сплава состава 40 вес. % палладия, 45 вес. % никеля и 15 вес. % меди (фиг. 12) видно размельчение крупных зерен твердого



Фиг. 3. Диаграмма состояния системы палладий — никель

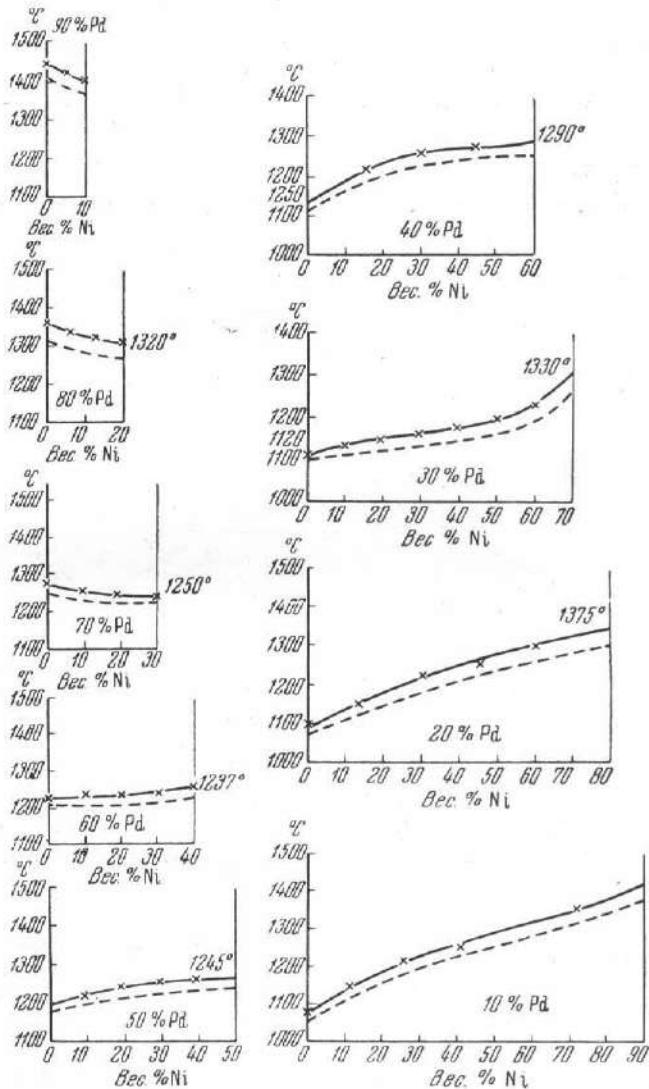
Таблица 1  
 Свойства сплавов системы палладий—никель—медь

| Состав сплавов<br>(в вес. %) |     |      | Температура<br>(в °C)         |                              | Твердость<br>по Бринеллю<br>отожженных<br>сплавов $H_B$<br>(в кг/мм <sup>2</sup> ) | Электросопротив-<br>ление $\rho$ (в микро-<br>ом·см) | Температур-<br>ный коэффи-<br>циент элек-<br>тросопротив-<br>ления $\alpha_{25-100} \cdot 10^4$ |       |
|------------------------------|-----|------|-------------------------------|------------------------------|--|--|---|-------|
| Pd                           | Ni  | Cu   | Начало<br>кристал-<br>лизации | Конец<br>кристал-<br>лизации |  | при 20°  | при 100°  |       |
| 95                           | 2,5 | 2,5  | —                             | —                            | 78,0   | —  | —   | —     |
| 90                           | 5   | 5    | 1432                          | —                            | 74,0   | 33,14  | 36,36   | 13,39 |
| 80                           | 5   | 15   | 1360                          | 1296                         | 50,5   | 36,27  | 37,61   | 4,98  |
| 80                           | 15  | 5    | 1339,8                        | 1296                         | 140,8  | 35,65  | 39,83   | 16,26 |
| 70                           | 10  | 20   | 1268,4                        | —                            | 78   | 27   | 27,72   | 3,58  |
| 70                           | 20  | 10   | 1265,4                        | —                            | 138,7  | 31,38  | 34,67   | 42,36 |
| 60                           | 10  | 30   | 1239,5                        | —                            | 71   | 45,66  | 46,55   | 2,61  |
| 60                           | 20  | 20   | 1228,6                        | 1207,4                       | 105,3  | 36,76  | 38,54   | 6,56  |
| 52,5                         | 5   | 42,5 | —                             | —                            | 101  | 39   | 39,71   | 2,44  |
| 60                           | 30  | 10   | 1232,2                        | 1199,4                       | 107,8  | 28   | —   | —     |
| 52,5                         | 10  | 37,5 | —                             | —                            | 75,7   | —  | —   | 2,3   |
| 52,5                         | 15  | 32,5 | —                             | —                            | 78,4   | —  | —   | 3,1   |
| 52,5                         | 25  | 22,5 | —                             | —                            | 90,2   | 43,0   | 47,77   | 45,35 |
| 52,5                         | 35  | 12,5 | —                             | —                            | 101,0  | 34,5   | 39,52   | 22,8  |
| 52,5                         | 40  | 7,5  | —                             | —                            | 119  | —  | —   | —     |
| 50                           | 5   | 45   | —                             | —                            | 73,5   | —  | —   | —     |
| 50                           | 10  | 40   | 1217,4                        | —                            | 62,0   | 32,83  | 33,46   | 2,56  |
| 50                           | 20  | 30   | 1232,2                        | —                            | 69   | 43,14  | 43,70   | 1,738 |
| 50                           | 30  | 20   | 1232,2                        | 1207,5                       | 101,0  | 45,45  | 47,42   | 5,86  |
| 50                           | 40  | 10   | 1232,2                        | 1207,5                       | 126,7  | 25,43  | 33,16   | —     |
| 40                           | 15  | 45   | 1230,6                        | 1189                         | 65   | 36,26  | 36,57   | 1,54  |
| 40                           | 30  | 30   | 1255,2                        | 1222,4                       | 99   | 41,29  | 43,45   | 7,09  |
| 40                           | 45  | 15   | 1296,2                        | 1255,2                       | 129  | 28,19  | 34,54   | 32,54 |
| 30                           | 10  | 60   | 1144,5                        | 1107                         | 60,5   | 20,78  | 22,69   | 12,64 |
| 30                           | 20  | 50   | 1169,0                        | 1126                         | 97,4   | 37,54  | 37,93   | 1,39  |
| 30                           | 30  | 40   | 1171                          | —                            | 150,4  | 38,36  | 39,76   | 4,927 |
| 30                           | 40  | 30   | 1196                          | 1169                         | 199,2  | —  | —   | 13,98 |
| 30                           | 50  | 20   | 1200                          | —                            | 179,4  | 28,75  | 31,71   | 14,21 |
| 30                           | 60  | 10   | 1242,9                        | 1193,7                       | 123,6  | 14,41  | 19,64   | —     |
| 25                           | 5   | 70   | —                             | —                            | 61   | 18,9   | —   | 5,8   |
| 25                           | 10  | 65   | —                             | —                            | 70   | 24,9   | —   | 3,8   |
| 25                           | 15  | 60   | —                             | —                            | 74   | 27,9   | —   | 3,6   |
| 25                           | 25  | 50   | —                             | —                            | 113  | —  | —   | 4,2   |
| 25                           | 35  | 40   | —                             | —                            | —  | 38,3   | —   | 4,5   |
| 25                           | 45  | 30   | —                             | —                            | 112  | 43,2   | —   | 22,5  |
| 25                           | 55  | 20   | —                             | —                            | 131,7  | 25,4   | —   | —     |
| 20                           | 15  | 65   | 1156,8                        | 1113,7                       | 68   | 24,4   | 24,29   | 1,05  |
| 20                           | 30  | 50   | 1244,8                        | —                            | 114  | 38,45  | 38,25   | -0,79 |
| 20                           | 45  | 35   | 1252,9                        | 1181,4                       | 166,4  | —  | —   | 28,9  |
| 20                           | 60  | 20   | 1294                          | —                            | 140,8  | 22,78  | 28,08   | 33,63 |
| 10                           | 10  | 80   | 1148,4                        | 1143,4                       | 41,3   | 15,59  | 15,92   | 2,84  |
| 10                           | 25  | 65   | 1213,7                        | —                            | 76   | 29,58  | 29,48   | -0,45 |
| 10                           | 40  | 50   | 1248,3                        | —                            | 101,9  | 41,27  | 40,78   | -1,57 |
| 10                           | 55  | 35   | 1262                          | —                            | 120,2  | 12,99  | 18,29   | 62,94 |
| 10                           | 70  | 20   | 1353,6                        | 1304                         | 111,8  | 12,86  | 19,47   | 78,21 |
| 10                           | 80  | 10   | 1353                          | —                            | 90   | 12,57  | 17,80   | 64,41 |

раствора. Такое растрескивание полизидров на мелкие зерна, как это было установлено А. Г. Григорьевым [16], связано с магнитным превращением никеля.

### ТВЕРДОСТЬ

У всех сплавов, предварительно отожженных в вакууме при 1000° в течение 36 час., была определена твердость по методу Бринелля при



Фиг. 4. Диаграмма ликвидус разрезов с постоянным содержанием палладия

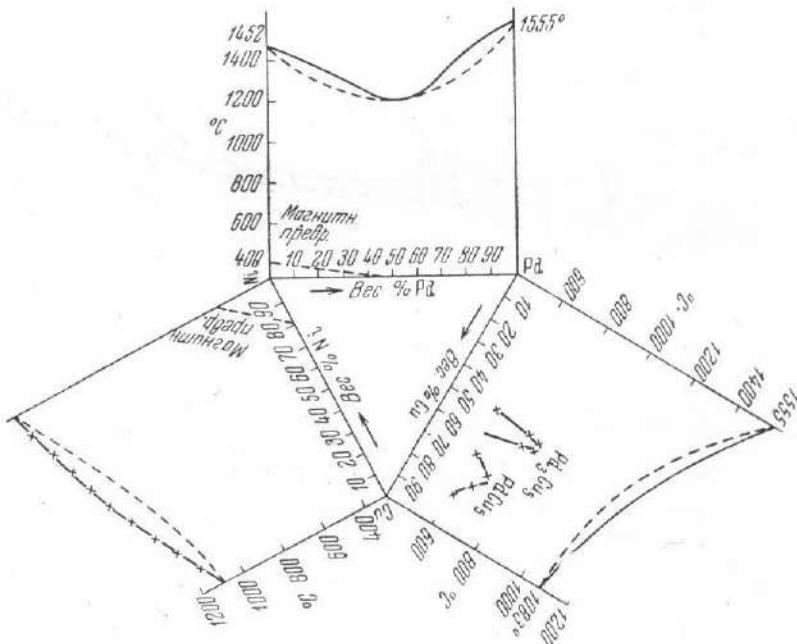
нагрузке 250 кг/мм<sup>2</sup> и диаметре шарика 10 мм. Результаты определения твердости приведены в табл. 1 и для отдельных разрезов показаны на диаграммах фиг. 18.

Как видно из фиг. 18, кривые твердости разрезов с постоянным содержанием палладия, равным 90, 80, 70, 60, 52,5 и 40 вес. %, незначительно сни-

жаясь в области 5—15 вес. % никеля, плавно повышаются по мере приближения к никелевой стороне. Кривые твердости разрезов с постоянным содержанием палладия 30, 25, 20 и 10 вес. % в области 40—50 вес. % никеля образуют пологий максимум, а затем плавно снижаются к никелевой стороне. Изменение характера кривых твердости в этих разрезах, возможно, объясняется влиянием химических соединений, образующихся в двойной системе медь — палладий.

### ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

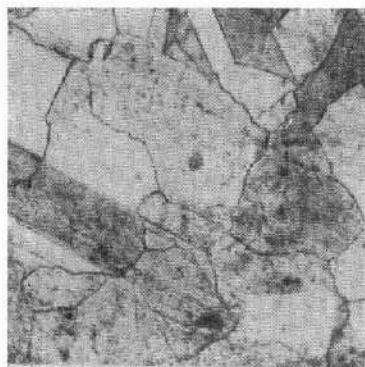
Электросопротивление определялось на образцах, приготовленных насасыванием в корундизовые трубочки по методу Н. И. Степанова.



Фиг. 5. Диаграмма состояния системы палладий — никель — медь

Перед измерением образцы отжигались в вакууме при 950—1000° в течение 8 час. Электросопротивление измерялось при 25 и при 100° при помощи двойного моста Томсона. Результаты измерения электросопротивления приведены в табл. 1 и на диаграммах фиг. 19. Как видно из фиг. 19, электросопротивление изменяется по кривым, образующим пологий максимум в области от 20—30 вес. % палладия, плавно снижаясь затем к никелевой стороне. Результат вычисления температурного коэффициента дан в табл. 1 и на фиг. 20.

Кривые температурного коэффициента изменяются по плавным кривым, образующим пологий минимум в области от 10—30 вес. % никеля, резко повышаясь к никелевой стороне.



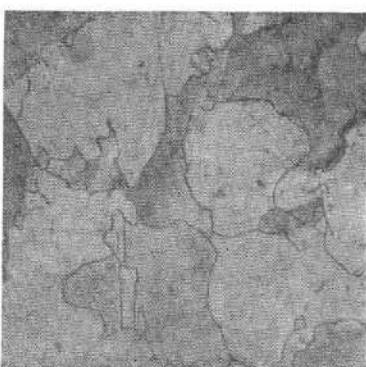
6



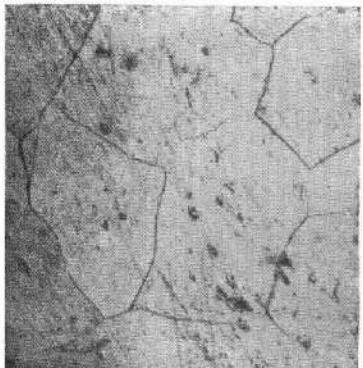
7



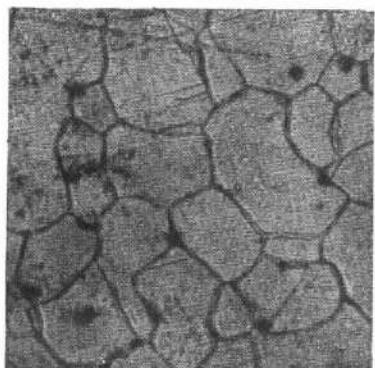
8



9



10



11

Фиг. 6. 80%<sub>0</sub> Pd, 5%<sub>0</sub> Ni, 15%<sub>0</sub> Cu.  $\times 100$

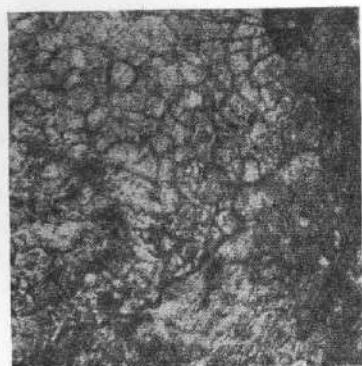
Фиг. 7. 70%<sub>0</sub> Pd, 5%<sub>0</sub> Ni, 25%<sub>0</sub> Cu.  $\times 100$

Фиг. 8. 60%<sub>0</sub> Pd, 20%<sub>0</sub> Ni, 20%<sub>0</sub> Cu.  $\times 100$

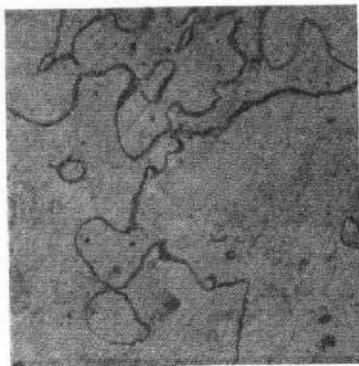
Фиг. 9. 52,5%<sub>0</sub> Pd, 25%<sub>0</sub> Ni, 22,5%<sub>0</sub> Cu.  $\times 100$

Фиг. 10. 52,5%<sub>0</sub> Pd, 15%<sub>0</sub> Ni, 32,5%<sub>0</sub> Cu.  $\times 100$

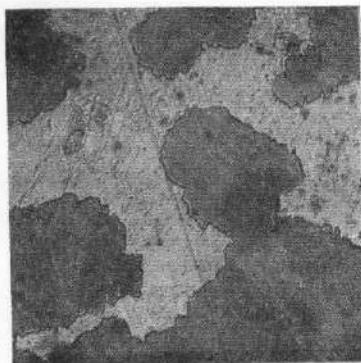
Фиг. 11. 50%<sub>0</sub> Pd, 30%<sub>0</sub> Ni, 20%<sub>0</sub> Cu.  $\times 50$



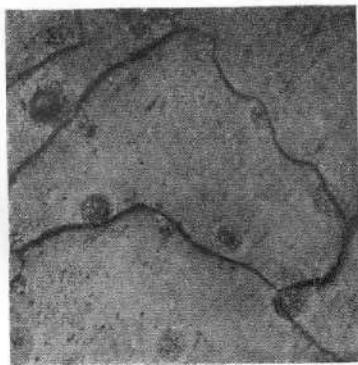
12



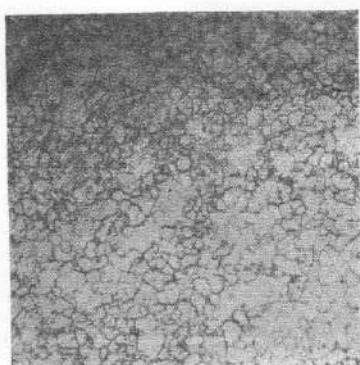
13



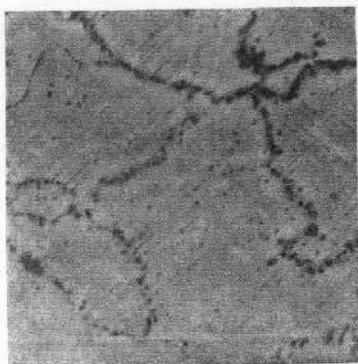
14



15



16



17

Фиг. 12. 40%<sub>о</sub> Pd, 45%<sub>о</sub> Ni, 15%<sub>о</sub> Cu.  $\times 100$

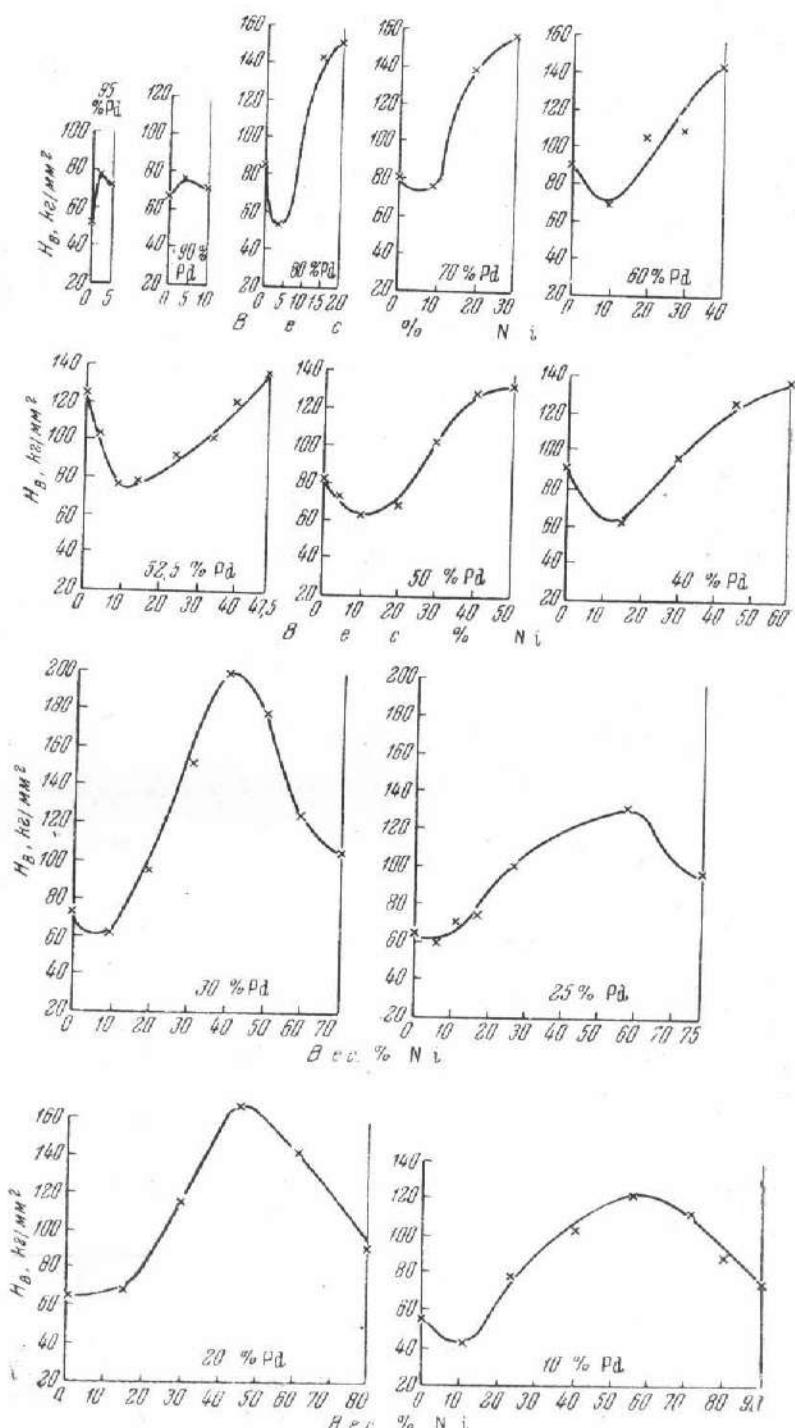
Фиг. 13. 40%<sub>о</sub> Pd, 15%<sub>о</sub> Ni, 45%<sub>о</sub> Cu.  $\times 50$

Фиг. 14. 30%<sub>о</sub> Pd, 30%<sub>о</sub> Ni, 40%<sub>о</sub> Cu.  $\times 50$

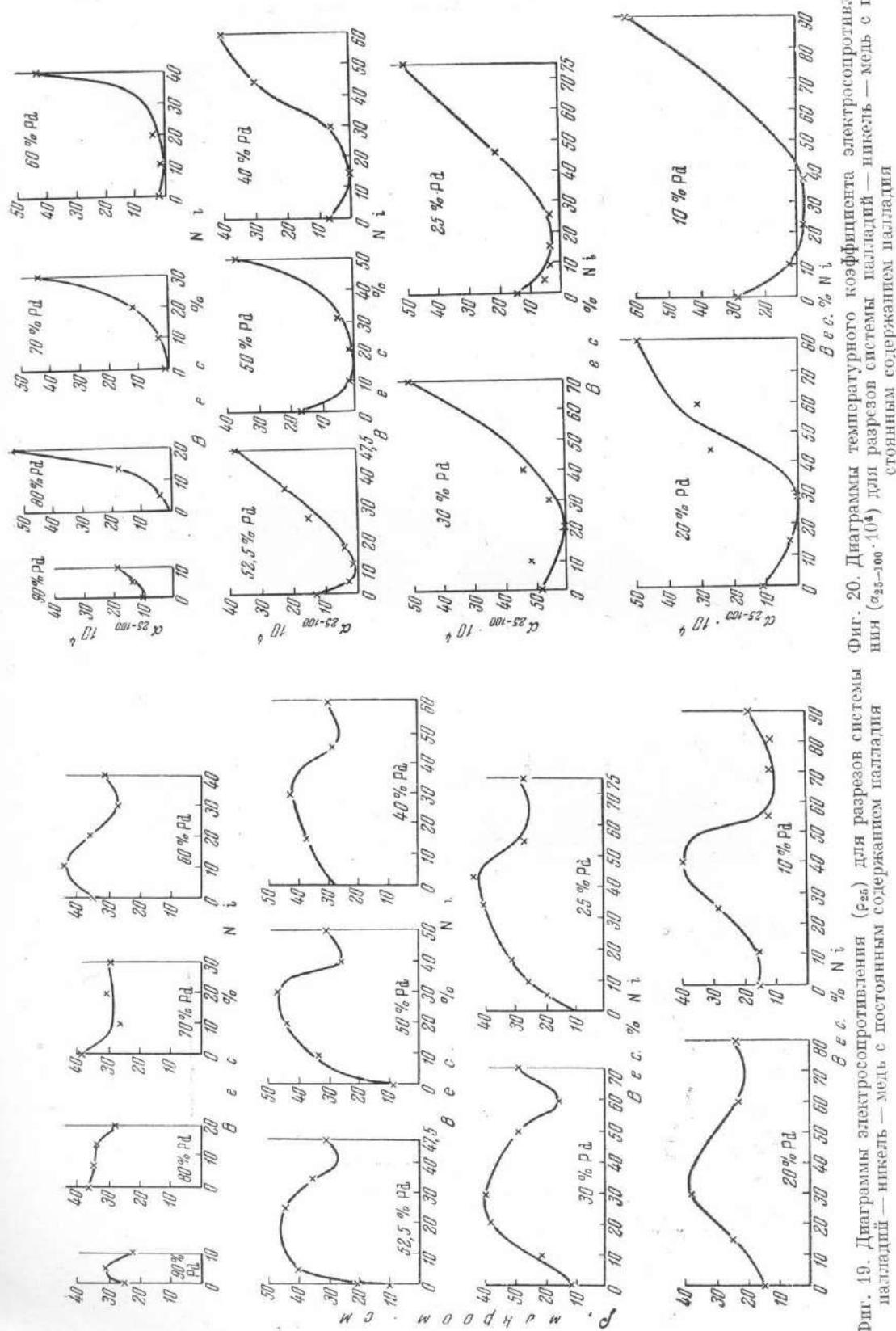
Фиг. 15. 20%<sub>о</sub> Pd, 15%<sub>о</sub> Ni, 65%<sub>о</sub> Cu.  $\times 100$

Фиг. 16. 25%<sub>о</sub> Pd, 65%<sub>о</sub> Ni, 10%<sub>о</sub> Cu.  $\times 50$

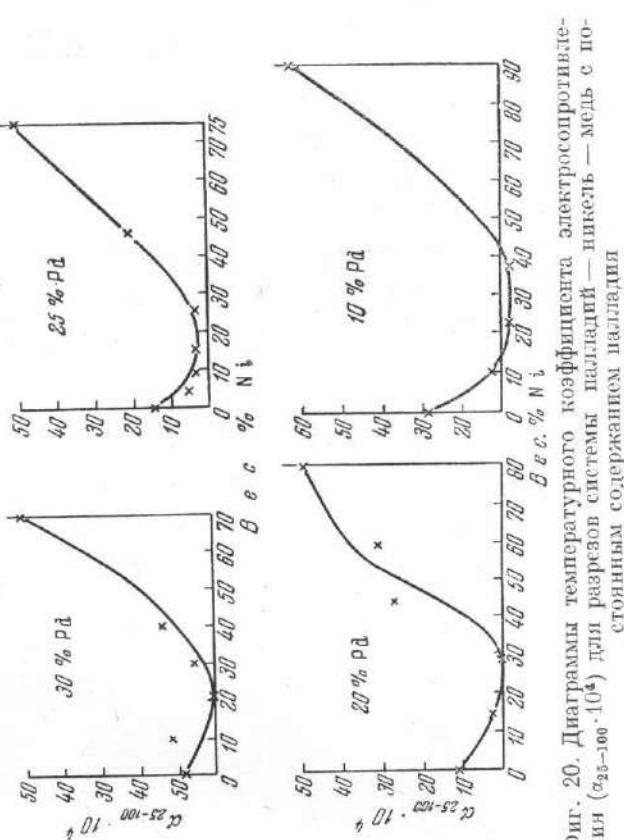
Фиг. 17. 10%<sub>о</sub> Pd, 25%<sub>о</sub> Ni, 65%<sub>о</sub> Cu.  $\times 50$



Фиг. 18. Диаграмма твердости по Бринеллю ( $H_B$ ) для разрезов системы палладий — никель — медь с постоянным содержанием палладия



Фиг. 19. Диаграммы электросопротивления ( $R_d$ ) для разрезов системы никель — медь с постоянным содержанием палладия



Фиг. 20. Диаграммы температурного коэффициента залегания ( $\alpha_{25-100}$ ) для разрезов системы никель — медь с постоянным содержанием палладия

## ВЫВОДЫ

1. В настоящей работе методами термического анализа, твердости, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента исследована тройная система медь — никель — палладий.

2. Впервые исследована диаграмма состояний тройной системы палладий — медь — никель. Установлено, что компоненты образуют непрерывный ряд твердых растворов (фиг. 5). Это подтверждается данными термического анализа и микроструктурой (фиг. 6—17).

3. Изменение твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента в тройной системе, образующей тройные твердые растворы, заметно отличается от хода кривых состав — свойство в двойных системах с неограниченной растворимостью в твердом и жидким состоянии.

Поступило в редакцию  
30 марта 1950 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. Rueger. Z. f. anorg. u. allg. Chem. 1906, 51, 223.
2. I. Holgersson u. E. Sedstrom. Ann. d. Physik, 1924, 75, 143.
3. C. Johanson u. Linde. Ann. d. Physik, 1925, 78, 439.
4. C. Johanson u. Linde. Ann. d. Physik, 1927, 82, 449.
5. R. Taylor. J. Inst. Met. London, 1934, 54, 255.
6. T. Jones a. Sykes. J. Inst. Met. London, 1939, 65, 419.
7. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Подякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 27.
8. Н. С. Куриаков и С. Ф. Жемчужный. Изв. СПб. политехн. ин-та, 1906, т. VI, стр. 559.
9. Н. С. Куриаков и С. Ф. Жемчужный. Изв. СПб. политехн. ин-та, 1908, т. IX, стр. 393.
10. E. A. Owen a. G. D. Preston. Proc. Phys. Soc. London, 1923, 36, 28—29.
11. K. Lange. Ann. d. Physik, 1925, 76, 482—484.
12. A. Krupkovsky. Rev. d. Metallurgie, 1929, 26, 203.
13. F. Heinrich. Z. f. anorg. Chem., 1913, 83, 322.
14. W. Fraenkel u. A. Stern. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1927, 166, 164.
15. K. Hultgren u. Zappfe. Trans. Amer. Soc. Min. Met., Eng., Inst. Met. Div., 1939, 133, 58.
16. А. Г. Григорьев. Изв. Ин-та платины ИОНХ АН СССР, 1932, вып. 9, 13.