

В. А. НЕМИЛОВ и А. А. РУДНИЦКИЙ

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЕКТРАЛЬНО ЧИСТОГО ПАЛЛАДИЯ

Физические свойства чистого палладия неоднократно изучались различными авторами, однако в большинстве случаев отсутствуют указания на достаточную чистоту металла.

Твердость палладия по Бринеллю была определена В. А. Немиловым и А. Т. Григорьевым [1] для образца, содержащего 0,14% родия и 0,05% меди, и составляла 37 кг/мм².

В позднейшей работе В. А. Немилова [2] для палладия технической чистоты дается значение твердости по Бринеллю 31,5 кг/мм². Прочность на разрыв по Немилову составляет 19,35 кг/мм² при удлинении 28% для отожженного образца технической чистоты. Вайз и Иш [3] дают значения прочности, весьма близкие к найденным В. А. Немиловым.

Удельное электросопротивление палладия было определено многими авторами: В. А. Немиловым и А. Т. Григорьевым [1], В. А. Немиловым, А. А. Рудницким и Т. А. Видусовой [2], Грубе и Кнабе [4], Грубе и Кастанером [5], Коннибиром [6] и другими. По их данным, удельное электросопротивление при 0° колеблется в пределах от 10 до 11 мком·см. Температурный коэффициент электросопротивления для чистого палладия, по данным тех же авторов, а также по Шофилду [7] и Гольборну [8], колеблется от 1,37 до 1,38.

Температуру отжига палладия подробно изучали Вайз и Иш [3]. Ими было установлено, что твердость по Бринеллю и предел прочности на разрыв наклепанного образца начинают снижаться при температуре отжига 400°. Относительное удлинение при этой температуре возрастает. При температуре около 800° механические свойства стабилизируются. Выше 1000° наблюдаются некоторое снижение предела прочности на разрыв и резкое падение удлинения, а также избирательный рост зерен металла.

Коннибир [6] наблюдал значительное необратимое увеличение электросопротивления палладия при длительном отжиге в интервале температур от 970 до 1000°.

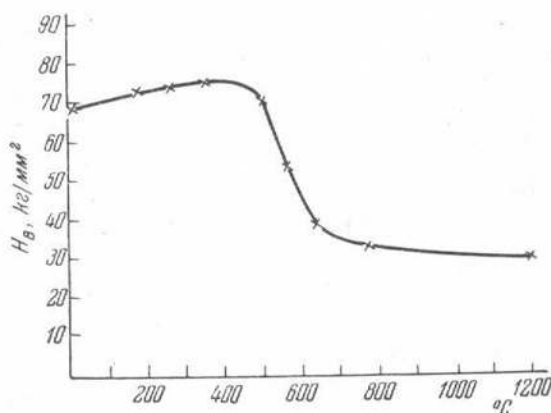
Термопара палладий — платина была исследована Гольборном и Деєм [9]. Абсолютная термоэлектродвижущая сила палладия при низких температурах была изучена Борелиусом [10] совместно с рядом авторов.

Для настоящего исследования применялся спектрально чистый губчатый палладий, полученный по способу, предложенному А. М. Рубин-

штейном. Применяемый палладий был взят от двух партий аффинажа Pd-1 и Pd-2, принципиально не отличающихся друг от друга. Для сравнения был исследован технический палладий, дважды осажденный из аммиачного раствора палладозамина.

Для плавки палладия применялись корундовые тигли, которые предварительно кипятились в крепкой соляной кислоте, промывались дистиллированной водой, высушивались и прокаливались при 1000° .

Плавка производилась в печи высокой частоты. Чтобы не загрязнить металл железом, прессование не производилось. Губчатый палладий до-



Фиг. 1. Влияние температуры отжига на твердость палладия

бавлялся в тигель по мере плавления. Охлаждение производилось по возможности быстро, так как при медленном охлаждении наблюдалось образование большого количества пузырей при затвердевании металла.

Сплавленный палладий проковывался при $1100-1200^{\circ}$. При такой высокой температуре проковки представлялось возможным заковать имеющиеся пузыри до полного сваривания. После каждой операцииковки горячий металл погружался в крепкую соляную кислоту

для удаления с его поверхности железа, которое могло быть введено с молотка и наковальни.

Тщательно прокованный брусок палладия прокатывался на ручном прокатном стане в болванку квадратного сечения.

Наклепанные образцы испытывались на твердость по Бринеллю при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм.

Один из образцов палладия (Pd-1) подвергался отжигу в течение 30 мин. при различной температуре. При температуре отжига до $400-450^{\circ}$ наблюдается некоторое возрастание твердости. От 500 до 750° наблюдается быстрое снижение твердости, после чего повышение температуры отжига не влияет на твердость палладия. При этой температуре был произведен отжиг и других образцов палладия.

Отожженные образцы были испытаны на твердость по Бринеллю. Результаты испытания приведены в табл. 1 и 2 и на фиг. 1. Полученные данные весьма близки к данным В. А. Немилова, А. А. Рудницкого и Т. А. Видусовой [2].

Таблица 1

Палладий	Твердость по Бринеллю H_B , кг/мм ²	
	Наклепанный образец	Отожженный образец
Спектрально чистый Pd-1 . . .	68,1	31,7
Спектрально чистый Pd-2 . . .	68,1	32,7
Технический Pd	74,9	31,9

Таблица 2

Температура отжига, °С	Твердость по Бринеллю H_B , кг/мм ²	Температура отжига, °С	Твердость по Бринеллю H_B , кг/мм ²
Неотожжен	68,1	560	53,7
170	72,8	640	38,7
250	73,5	770	34,1
350	75,3	1200	31,7
495	70,7		

Для исследования прочности на разрыв палладий был прокатан в проволоку квадратного сечения со стороной квадрата около 1,5 мм. В процессе прокатки для удаления железа с поверхности металла проволока подвергалась кипячению в крепкой соляной кислоте.

Прокатанная проволока протягивалась через победитовые фильеры до диаметра 1 мм. Образцы Pd-1 с расчетной длиной 50 мм испытывались на разрыв в наклепанном и отожженном состоянии. Отжиг производился при 800° в течение 30 мин. Результаты испытания приведены в табл. 3.

Приведенные данные являются средними значениями из трех измерений.

Таблица 3

	Образец	
	наклепанный	отожженный
Предел прочности на разрыв, кг/мм ²	26,3	18,5
Относительное удлинение, %	3	40

Предел прочности на разрыв несколько ниже полученного В. А. Немилковым [2] для технического палладия. Относительное удлинение значительно выше у спектрально чистого палладия.

Для изучения электрических и термоэлектрических свойств приготовлялись проволоки диаметром 0,5 мм. Проволоки промывались спиртом для снятия жира с поверхности металла и погружались в горячую соляную кислоту, затем промывались водой. Отжиг производился при 800°.

Для изучения электросопротивления к проволокам длиной 200 мм приваривались по два небольших конца из того же материала. Проволоки навивались на фарфоровые трубки диаметром 4 мм, вновь промывались спиртом, соляной кислотой и водой и вновь отжигались. Затем к концам припаивались медные провода, после чего спираль погружалась в спирт и просушивалась.

Измерения производились при 0° и при температуре кипения воды, которая определялась с учетом атмосферного давления, контролируемого ртутным барометром, на потенциометре типа ППТН при помощи сравнения с эталоном сопротивления 0,1 ома. Сопротивление исследуемой проволоки было также около 0,1 ома. Измерения производились с точностью до 1 мкв при трех различных силах токов: 30, 50 и 100 ма.

Температурный коэффициент электросопротивления определялся по формуле

$$\alpha = \frac{R_{100}}{R_0} = \frac{\left(\frac{R_t}{R_0} - 1\right)}{t} \cdot 100 + 1,$$

где t — температура кипения воды.

Результаты измерений электрических свойств приведены в табл. 4.

Таблица 4

Палладий	Удельное электросопротивление ρ , мком·см		Температурный коэффициент электросопротивления $\alpha_{0-100} \cdot 10^4$
	0°	100°	
Спектрально чистый Pd-1	9,2	12,7	1,3786
Спектрально чистый Pd-2	9,0	12,4	1,3793
Технический Pd	9,1	12,2	1,3416

Точность измерения падения напряжения на исследуемом образце и эталоне сопротивления составляет около 0,01%, следовательно, при измерении температурного коэффициента абсолютная погрешность лежит в пределах от $\pm 0,0002$ до $\pm 0,0006$.

При измерении удельного электросопротивления вносится значительная ошибка при определении геометрических размеров образца, составляющая около 3%; следовательно, абсолютная погрешность достигает 0,4 мком·см.

Термоэлектрические свойства спектрально чистого палладия были изучены на образце Pd-1. Проволока диаметром 0,5 мм, промытая спиртом, соляной кислотой и дистиллированной водой, отжигалась при 800° в течение 30 мин.

Отожженная палладиевая проволока сваривалась в термopару со спектрально чистой платиной. Градуировка такой термopары производилась по температурам плавления чистых металлов: олову, свинцу, цинку, сурьме и алюминию, а также по точке плавления нафталина. Температура холодного спая поддерживалась 0°. Градуировка производилась согласно международным нормам, описанным Розером и Венселом [11], в графитовых тиглях диаметром 30 мм и высотой 100 мм.

Результаты градуировки термopары приведены в табл. 5 и на фиг. 2. В термopаре палладий—платина отрицательным электродом является палладий.

Таблица 5

Материал	Температура плавления, °C	E, мВ
Нафталин	80,1	451
Олово	231,9	1428
Свинец	327,3	2450
Цинк	419,4	2962
Сурьма	630,5	5352
Алюминий	660,1	5748

На основании полученных данных термоэлектродвижущую силу E термопары Pt — Pd можно выразить уравнением, справедливым от 0 до 300°

$$E = 5,378 t + 0,00304 t^2 + 0,0000014$$

и выше 300° уравнением

$$E = 411 + 2,593 t + 0,00832 t^2.$$

В соответствии с этими уравнениями на фиг. 2 приведена градуировочная кривая термопары платина — палладий, а также данные Гольборна и Дея [9]. В табл. 6 приведены значения термоэлектродвижущей силы термопары платина — палладий.

Таблица 6

Температура, °C	E , мкВ	Температура, °C	E , мкВ
100	570	500	3788
200	1208	600	4962
300	1938	700	6303
400	2779		

Для определения абсолютной термоэлектродвижущей силы палладия в качестве электрода сравнения применялась спектрально чистая медь фирмы Хильгера, так как для этого металла достаточно хорошо определена абсолютная термоэлектродвижущая сила. На фиг. 3 построена кривая абсолютной термоэлектродвижущей силы меди по данным Борелиуса [12] и Ништрома [13], по которым можно принять с достаточной точностью, что абсолютная термоэлектродвижущая сила меди выражается уравнением, пригодным для вычисления от 0 до 900°

$$e = 1,722 + 0,00534 t.$$

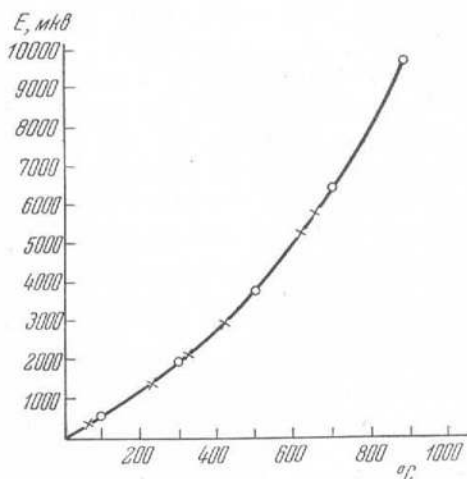
Термоэлектродвижущая сила пары металлов, выраженная на 1°, подчиняется следующему уравнению:

$$\frac{dE}{dt} = e_{(Cu-Pd)} = e_{Cu} - e_{Pd},$$

где e_{Cu} и e_{Pd} — абсолютные термоэлектродвижущие силы металлов.

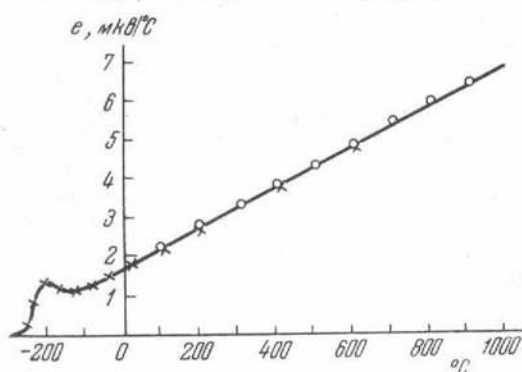
Таким образом, абсолютная термоэлектродвижущая сила палладия e_{Pd} определяется из уравнения

$$e_{Pd} = e_{Cu} - \frac{dE}{dt}.$$

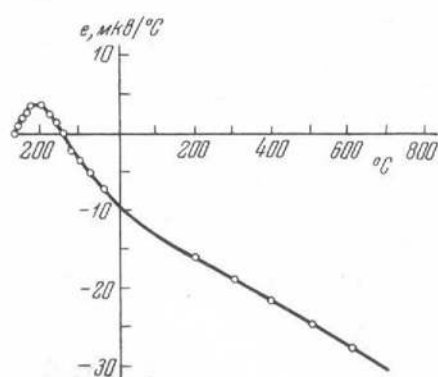


Фиг. 2. Термоэлектродвижущая сила пары платина — палладий
× — × — данные авторов; ○ — ○ — данные Гольборна и Дея [9]

Термопара медь — палладий градуировалась так же, как платина — палладий. Результаты градуировки приведены в табл. 7.



Фиг. 3. Абсолютная термоэлектродвижущая сила меди
x—x—данные Борелиуса [12]; o—o—данные Нистрома [13].



Фиг. 4. Абсолютная термоэлектродвижущая сила палладия

Из этих данных можно установить, что E пары медь — палладий в интервале от 0 до 300° выражается уравнением

$$E = 11,259t + 0,01942t^2 - 0,0000027t^3$$

и в пределах от 300° и выше — уравнением

$$E = -77 + 11,843t + 0,01725t^2.$$

Дифференцируя эти уравнения и учитывая абсолютную термоэлектродвижущую силу меди, определяем уравнение для абсолютной термоэлектродвижущей силы палладия от 0 до 300°:

$$e = -9,537 - 0,0335t + 0,0000081t^2$$

и выше 300°

$$e = -10,121 - 0,02926t.$$

Результаты вычислений по этим формулам приведены в табл. 8 и на фиг. 4. Участок кривой от абсолютного нуля до 0° построен по данным Борелиуса [10].

Таблица 7

Металл	Температура плавления, °C	E , мкв
Нафталин .	80,1	1025
Олово . . .	231,9	3622
Свинец . . .	327,3	5647
Цинк	419,4	7925
Сурьма . . .	630,5	14245
Алюминий .	660,1	15257

Таблица 8

Температура, °C	e , мкв/°C	Температура, °C	e , мкв/°C
0	-9,54	400	-21,83
100	-12,81	500	-24,75
200	-15,91	600	-28,68
300	-18,90	700	-30,60

Имеющиеся образцы проволоки палладия для сравнения их термоэлектрических свойств сваривались концами с градуированной платинородиевой термопарой и помещались в печь. Свободные концы погружались в сосуд Дьюара с тающим льдом. Спектрально чистый палладий Pd-1 присоединялся с положительной клеммой потенциометра. Нагревая печь

до различных температур, контролируемых платинородиевой термопарой, отсчитывали электродвижущую силу термопар Pd-1 — Pd-2 и Pd-1 — Pd-технический. Результаты измерений приведены на фиг. 5.

Pd-2 в паре с Pd-1 развивает незначительную термоэлектродвижущую силу, не превышающую ± 5 мкВ. Вероятно, эти отклонения можно отнести за счет неоднородности проволок по длине.

Технический палладий в паре со спектрально чистым дает значительную отрицательную термоэлектродвижущую силу.

Исследование двух образцов спектрально чистого палладия показало, что по физическим свойствам они вполне идентичны.

Твердость по Бринеллю в среднем составляет $32,2 \text{ кг/мм}^2$. Такую же твердость имеет и технический палладий. Предел прочности на разрыв для спектрально чистого отожженного палладия составляет $18,5 \text{ кг/мм}^2$.

Удлинение спектрально чистого палладия значительно выше, чем технического и равно 40%.

Возврат механических свойств при отжиге происходит в пределах $500\text{—}750^\circ$. Удельное электросопротивление спектрально чистого палладия составляет при 0° в среднем 9,1 и при 100° $12,6 \text{ мком}\cdot\text{см}$.

Эти значения весьма близки к свойствам технического палладия. Температурный коэффициент электросопротивления спектрально чистого палладия

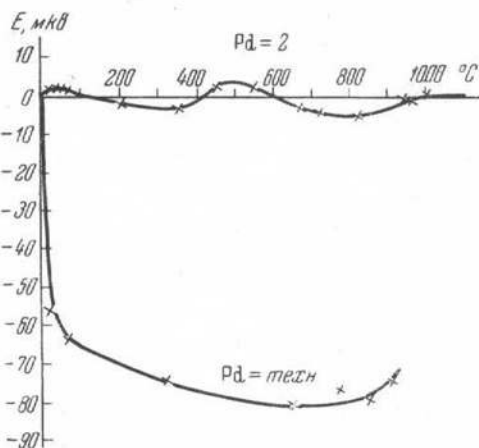
$$\frac{R_{100}}{R_0} = 1,3790.$$

Это значение выше, чем для технического, приблизительно на 3%.

Исследование термоэлектрических свойств показало, что спектрально чистый палладий существенно отличается от технического.

Очевидно, что изучение механических свойств не может служить критерием чистоты металла. То же можно сказать относительно электросопротивления вследствие малой точности измерения геометрических размеров образца.

Температурный коэффициент электросопротивления может быть измерен с точностью до сотых долей процента, и, следовательно, его большое значение, приближающееся к приведенному выше, может служить критерием чистоты металла. Термоэлектродвижущая сила образца палладия, содержащего примеси, в паре со спектрально чистым металлом дает весьма яркую картину загрязнения палладия. Однако пользоваться только одним термоэлектрическим методом рискованно, так как не все металлы, сплавленные с палладием, вызывают изменение термоэлектрических свойств в отрицательную сторону. Так, например, золото, серебро и медь, прибавленные к палладию в малых количествах, дают сплав, термоэлектрически отрицательный по отношению к палладию, а платина,



Фиг. 5. Термоэлектродвижущая сила различных образцов палладия в паре с Pd-1

родий, вольфрам дают сплав, более положительный. Не исключена возможность, что при некотором сочетании различных примесей может наступить взаимная компенсация влияния их на термоэлектрические свойства палладия.

Таким образом, для суждения о чистоте палладия можно рекомендовать, как более простой метод, исследование термоэлектродвижущей силы пары спектрально чистый палладий — исследуемый металл. Наличие значительной термоэлектродвижущей силы свидетельствует о примесях в металле. Отсутствие ее еще не указывает на абсолютную чистоту металла. В этом случае необходимо точное измерение температурного коэффициента электросопротивления. Металл с максимальным температурным коэффициентом будет наиболее чистым.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессору А. М. Рубинштейну за предоставленные им образцы спектрально чистого палладия.

Поступило в редакцию
15 сентября 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Немилос и А. Т. Григорьев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1932, вып. 9, 113.
2. В. А. Немилос, А. А. Рудницкий и Т. А. Видусова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 225.
3. E. M. Wise a. J. T. E ash. Trans. Am. Inst. Min. Met. Ing., 1935, 117, 313.
4. G. Grube u. R. Kna be. Z. f. Electrochemie, 1936, 42, 793.
5. G. Grube u. K. Kastner. Z. f. Electrochemie, 1936, 42, 156.
6. J. G. G. Сонпуbear. Proc. Roy. Soc., 1937, 49, 29.
7. F. H. Schofield. Proc. Roy. Soc., 1936, 155, 301.
8. L. Holborn. Ann. d. Physik, 1919, 59, 145.
9. L. Holborn u. A. L. Day. Ann. d. Physik, 1900, 2, 505.
10. G. Borelius, W. H. Keesom, C. H. Johansson a. J. O. Linde. Comm. Phys. Lab. Univ., Leiden, 1930, 206-a.
11. W. F. Roesser a. H. F. Wense l. J. Reas. Nat. Bureau Stand., 1935, 14, 247.
12. Г. Борелиус. Энциклопедия металлофизики. Под ред. Г. Мазинга. Л.—М., ОНТИ, 1937, т. I, 349.
13. J. Nyström. Ark. Mat. Astr. Fysik, 1948, B. 34-A, № 27.