

В. А. НЕМИЛОВ и Л. А. ПАНТЕЛЕЙМОНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПАЛЛАДИЙ — КОБАЛЬТ

Сплавы системы палладий — кобальт, по данным Грубе и Кестнера [1], изучавшим эту систему методами термического анализа и электросопротивления, образуют непосредственно после затвердевания непрерывный ряд твердых растворов с минимумом температуры затвердевания при 1217° и 64,5 вес. % палладия. Непрерывный ход кривой температур Кюри, полученный при магнитных испытаниях Грубе и Винклера [2], указывает на отсутствие каких-либо превращений в системе выше этой температуры. Непрерывная смешиваемость до комнатных температур невозможна, так как кобальт существует в двух аллотропных модификациях. Исследованиями Грубе и Кестнера [1], Грубе и Винклера [2], Масумото [3], Секито [4] и других, проведенными методами термического анализа, электросопротивления и его температурного коэффициента, термического расширения, термоэлектродвижущей силы, магнитным и рентгеноструктурным, установлено, что стабильная при комнатной температуре гексагональная кристаллическая структура кобальта при нагревании в интервале температур приблизительно $440\text{--}467^\circ$ переходит в кубическую гранецентрированную. Обратный переход при охлаждении происходит в интервале $402\text{--}389^\circ$. Большие температурные интервалы превращения, наблюдаемые разными авторами, указывают, повидимому, на очень медленный процесс перестройки кристаллической решетки, не успевающий за нагреванием или охлаждением образцов. Температура полиморфного превращения кобальта, как выяснено при исследовании кривых электросопротивления, полученных Грубе и Кестнером [1], а также магнитных измерений Грубе и Винклера [2], понижается при прибавлении палладия, и ее не удалось наблюдать при содержании палладия более 16,75 вес. %. Область диаграммы между линиями начала и конца полиморфного превращения кобальта как при нагревании, так и при охлаждении авторы представляют смесью двух модификаций кобальта: гексагональной и кубической.

Хотя электросопротивление сплавов палладия с кобальтом изучено Грубе и Кестнером [1] довольно подробно, но данных для температурного коэффициента электросопротивления они не приводят.

В связи с исследованием тройной системы палладий — серебро — кобальт, ввиду отсутствия литературных данных о твердости сплавов палладия с кобальтом, а также в связи с необходимостью проверки данных электросопротивления и его температурного коэффициента мы изучили систему палладий — кобальт методами твердости по Бринеллю, электросопротивления, его температурного коэффициента и микроструктуры.

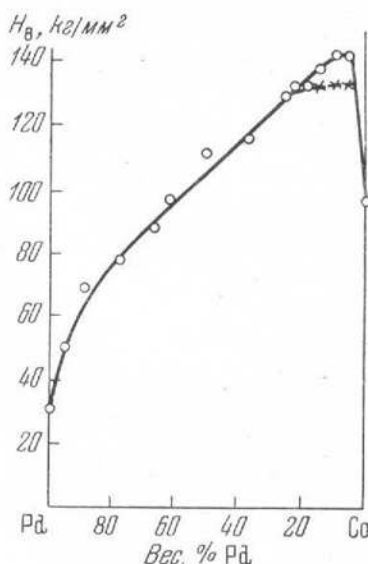
В качестве исходных материалов применялись губчатый палладий с содержанием примесей до 0,01% и кобальт с содержанием 0,01% угле-

рода. Плавка проводилась в корундизовых тиглях в криптольной печи. Шлаком служила плавная бура. Все приготовленные сплавы анализировались. Палладий определялся в виде металла восстановлением муравьиной кислотой. Кобальт определялся по разности.

ТВЕРДОСТЬ

Все сплавы перед определением твердости были отожжены в вакууме при 1000° в течение 60 час. и затем медленно охлаждались 12—14 час. вместе с печью до комнатной температуры. Определение твердости производилось при помощи автоматического пресса Бринелля при нагрузке 250 кг стальным шариком диаметром 10 мм и продолжительностью действия нагрузки 30 сек. Данные измерения твердости сплавов приведены в табл. 1 и графически изображены на фиг. 1. Твердость по мере прибавления палладия к кобальту быстро возрастает, достигая величины 140 кг/мм^2 при 5—10 вес. % палладия, и затем резко понижается. Сплавы с содержанием палладия 5,05; 10,12 и 15,26 вес. % палладия были закалены в воде при 1000° . Их твердость в закаленном состоянии приведена в табл. 2.

Как видно из фиг. 1, кривая твердости закаленных сплавов лежит ниже твердости отожженных. Это объясняется, повидимому, наличием полиморфного превращения кобальта; при высоких температурах сплавы являются продуктом взаимодействия палладия с гранецентрированным кубическим кобальтом, а при низких — с гексагональным.



Фиг. 1. Твердость по Бринеллю системы палладий — кобальт

○ — отожженные сплавы; × — закаленные сплавы

Таблица 1

Твердость, удельное электросопротивление и его температурный коэффициент сплавов системы палладий—кобальт

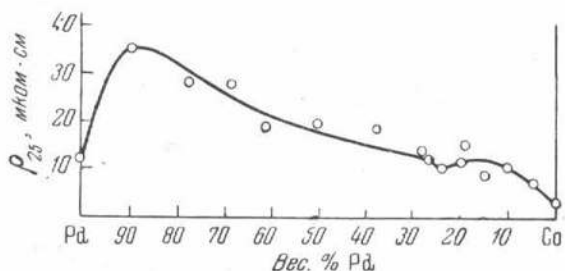
Состав сплавов, вес. %		Твердость по Бринеллю, H_B кг/мм ²	Удельное электросопротивление ρ , мком·см		Температурный коэффициент электросопротивления $\alpha_{25-100} \cdot 10^4$
Co	Pd		25°	100°	
95,89	4,11	48,2	—	—	—
89,32	10,68	68,1	35,13	43,42	34,17
77,88	22,12	78,01	27,26	33,37	32,26
68,00	32,00	87,4	28,88	34,52	27,84
61,01	38,99	96,4	18,83	22,43	27,20
50,85	49,15	110,7	19,31	23,17	28,57
37,35	62,65	117,6	16,77	20,19	26,67
25,95	74,05	—	13,57	17,02	36,96
25,59	74,41	128,4	11,93	14,94	36,60
24,53	75,47	130,1	10,43	13,41	42,10
20,01	79,99	131,8	10,81	12,71	24,93
18,52	81,48	—	16,60	20,65	35,49
15,26	84,74	137,3	8,35	9,08	11,91
10,12	89,88	140,6	9,62	10,50	12,54
5,05	94,95	140,8	7,29	8,87	31,26

Таблица 2

Состав сплавов, вес. %		Твердость по Бринеллю, H_B , кг/мм ²	
Pd	Co	отожженный образец	закаленный образец
5,05	94,95	140,8	133,5
10,12	89,88	140,6	131,8
15,26	84,74	137,3	130,1

ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ЕГО ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Образцы для определения электросопротивления были приготовлены посредством насыщения жидкого сплава в фарфоровые трубки с внутренним диаметром 2,4—2,6 мм.

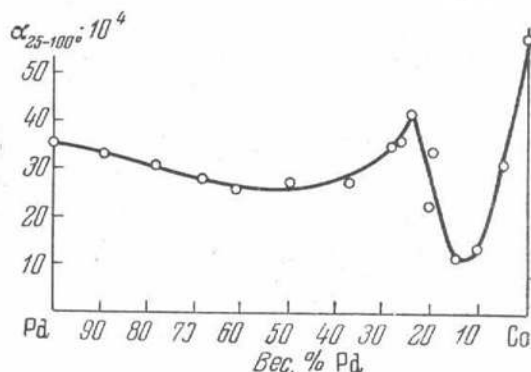


Фиг. 2. Удельное электросопротивление системы палладий — кобальт при 25°

Полученные стерженьки запаивались в фарфоровые трубочки диаметром 3—4 мм, которые затем заваривались с обоих концов. Запаянные таким образом трубочки помещались в электрическую печь сопротивления, отжигались в течение двух суток при 700° и затем охлаждались в течение 12—14 час. до комнатной температуры.

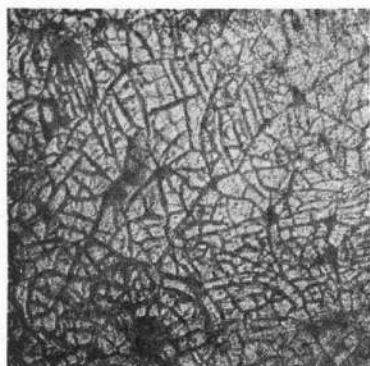
Образцы сплавов, богатые палладием, не имели следов окисления после отжига, а образцы с большим содержанием кобальта окислялись лишь в незначительной степени, и образовавшийся тонкий слой окислов легко удалялся с поверхности тонкозернистой наждачной бумагой.

Определение удельного электросопротивления сплавов производилось при помощи потенциометра при двух температурах: 25 и 100°. Результаты определения электросопротивления и его температурного коэффициента приведены в табл. 1 и графически изображены на фиг. 2 и 3. Электросопротивление (фиг. 2) при прибавлении кобальта к палладию резко возрастает, проходит через максимум

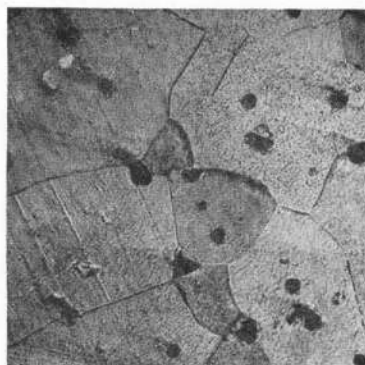


Фиг. 3. Температурный коэффициент электросопротивления системы палладий — кобальт

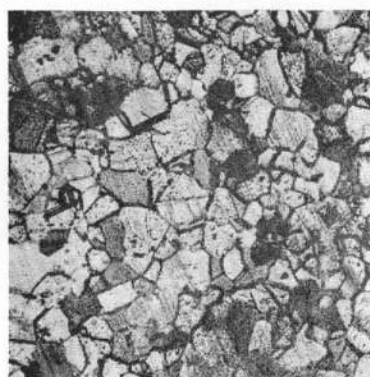
при содержании кобальта около 10 вес. % и затем плавно понижается по мере увеличения кобальта. При содержании кобальта около 75 вес. % непрерывная кривая дает разрыв; в этой точке наблюдается пересечение двух кривых электросопротивления: одной, относящейся к сплавам,



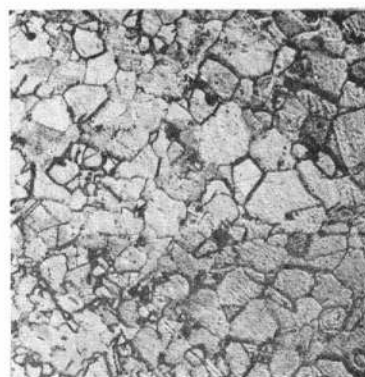
Фиг. 4. 18,52% Pd; 81,48% Co;
×100



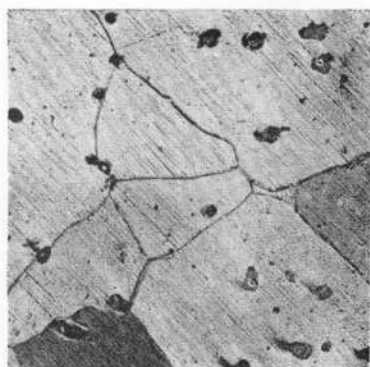
Фиг. 5. 25,95% Pd; 74,05% Co;
×100



Фиг. 6. 37,35 % Pd; 62,65% Co;
×100



Фиг. 7. 50, 85% Pd; 49,15% Co;
×100



Фиг. 8. 68,00% Pd; 32,00% Co;
×100



Фиг. 9. 89,32% Pd; 10,68% Co;
×100

более богатым палладием, и другой — к сплавам, более богатым кобальтом.

На диаграмме температурного коэффициента электросопротивления (фиг. 3) наличие двух кривых, пересекающихся при содержании кобальта около 75 вес.%, наблюдается более резко.

МИКРОСТРУКТУРА

Для изучения микроструктуры служили те же образцы, что и для определения твердости. Травление сплавов производилось раствором брома в спирте или азотной кислотой.

Результаты изучения микроструктуры приведены на фиг. 4—9. Все микрофотографии показывают наличие твердых растворов. У сплава состава 18,52 вес.% палладия и 81,48 вес. % кобальта (фиг. 4) установлено распадение крупных полиэдров на мелкие, вызванное, очевидно, превращением кобальта.

Аналогичное явление наблюдалось ранее Н. С. Курнаковым и В. А. Немиловым [5] в сплавах никеля с платиной, А. Т. Григорьевым [6] в сплавах палладия с никелем, В. А. Немиловым [7] в сплавах платины с кобальтом.

ВЫВОДЫ

Система палладий — кобальт исследована методами твердости по Бринеллю, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента.

По характеру изменения свойств установлено, что при высоких температурах палладий с кобальтом образуют непрерывный ряд твердых растворов. Переход кобальта при понижении температуры около 450° из гранцентрированной кубической модификации в гексагональную отражается на свойствах сплавов с содержанием палладия до 25 вес. %.

Поступило в редакцию
20 сентября 1951 г.

Московский Государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Grube u. H. Kästner. Z. f. Elektrochemie, 1936, 42, 156.
2. G. Grube u. O. Winkler. Z. f. Elektrochemie, 1935, 41, 52.
3. H. Masumoto. Science Rep. Tôhoku Imp. Univ., 1926, 15, 449.
4. S. Sekito. Science Rep. Tôhoku Imp. Univ., 1927, 16, 545.
5. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 25.
6. А. Т. Григорьев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 13.
7. В. А. Немилов. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 23.