

[**В. А. НЕМИЛОВ**], **А. Т. ГРИГОРЬЕВ** и **Е. М. СОКОЛОВСКАЯ**

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С СЕРЕБРОМ И МЕДЬЮ

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Двойные системы

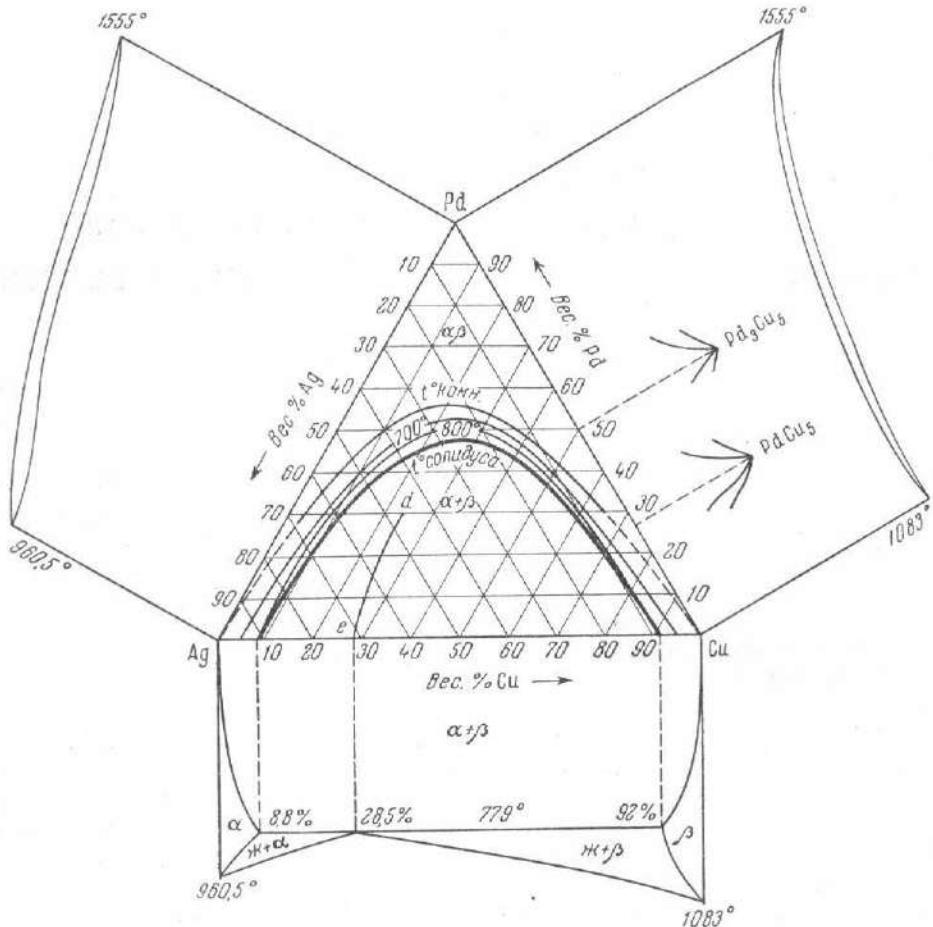
Исследования по двойным системам, входящим в тройную палладий — серебро — медь, рассмотрены в справочнике Хансена [1]; поэтому целесообразно остановиться лишь на работах позднейшего времени.

Система палладий — серебро. Образование непрерывного ряда твердых растворов в системе палладий — серебро было установлено Руэром [1], изучавшим сплавы методами термического анализа и микроструктуры. Это нашло свое подтверждение в работе Е. Я. Роде [2] по исследованию твердости и микроструктуры сплавов. Рентгенографические исследования В. Г. Кузнецова [3] свидетельствуют также о полной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. За последнее время В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Т. А. Видусова [4] в связи с исследованием тройной системы золото — палладий — серебро вновь произвели исследование сплавов палладия с серебром методами твердости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента, временного сопротивления разрыву, относительного удлинения и термоэлектродвижущей силы; результаты исследования подтверждают наличие в системе палладий — серебро непрерывного ряда твердых растворов (фиг. 1).

Система серебро — медь. Обширное техническое применение сплавов серебра с медью вызвало появление большого числа работ, проведенных разнообразными методами. К выходу в свет справочника Хансена [1] уже было установлено, что в системе серебро — медь наблюдается образование взаимных органических твердых растворов, образующих эвтектическую смесь. Позднейшие работы сводились к точному определению границ взаимной растворимости и положению эвтектической точки. Н. С. Курнаков с сотрудниками [5] для определения границ взаимной растворимости впервые применил кривые зависимости твердости и электросопротивления от состава. Хансен [1] определил кривую растворимости меди в серебре, изучая микроструктуру и твердость сплавов в отожженном состоянии, а также после отпуска. Его результаты хорошо согласуются с данными указанной работы [5].

Н. В. Агеев и Г. Закс [6, 7] методом рентгеноструктурного анализа, а также методами твердости и электросопротивления определили растворимость меди в серебре при различных температурах. Н. В. Агеев,

М. Хансен и Г. Закс [6, 8] тщательно исследовали растворимость серебра в меди. Для этой цели ими были исследованы сплавы методами рентгеноструктурного анализа, твердости и электросопротивления в отожженном и закаленном состояниях, а также после отпуска.



Фиг. 1. Диаграммы состояния двойных систем. Распределение фазовых областей при различных температурах и проекция линий двойной эвтектики в системе палладий—серебро — медь

Сходные данные получили Оуэн и Роджерс [1], произведшие рентгеновский анализ сплавов серебра с медью для установления границ взаимной растворимости компонентов при различных температурах. Все сплавы были предварительно подвергнуты очень длительному отжигу.

В ряде работ [1] было установлено, что механические свойства описываемых сплавов могут быть значительно улучшены путем старения. Рассад взаимных твердых растворов при старении был тщательно изучен Н. В. Агеевым с сотрудниками [6, 7, 8]. Представленная на фиг. 1 диаграмма состояния системы серебро—медь построена с учетом данных всех основных исследований.

Система палладий — медь. Исследование, посвященное определению кривых ликвидуса и солидуса системы палладий — медь, принадлежит

Руэру [1], который применил методы термического и микроскопического анализов. Автор приходит к выводу о наличии в системе палладий — медь непрерывного ряда твердых растворов.

Дальнейшие исследования в основном были посвящены изучению превращений в твердом состоянии и установлению формул образующихся химических соединений.

П. С. Белоногов [9] исследовал распад твердого раствора методами термического анализа, микроструктуры и электросопротивления после отжига и закалки сплавов. Он приходит к выводу о существовании соединений $PdCu$ и $PdCu_3$.

Джонс и Сайкс [10] произвели рентгеновское исследование и определили теплоемкость сплавов, лежащих в области концентраций от 10 до 60 ат. % палладия. Они установили, что отожженные сплавы находятся в упорядоченном состоянии и имеют в области 10—18 ат. % палладия кубическую гранецентрированную решетку, а в области 18—25 ат. % палладия — тетрагональную решетку; в интервале концентраций 35—47 ат. % палладия наблюдается кубическая объемноцентрированная решетка. Результаты исследования Джонса и Сайкса не подтвердили существования химических соединений $PdCu$ и $PdCu_3$.

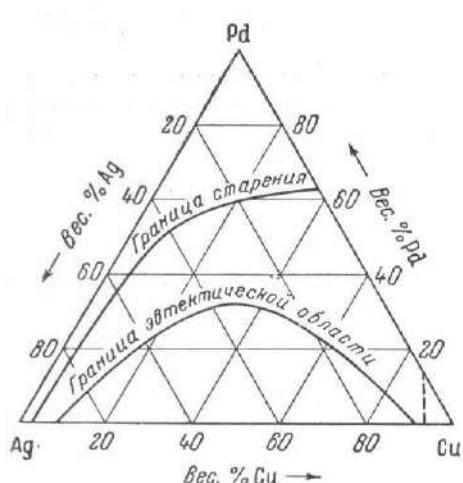
Сидоров [11, 12], А. Комар и И. Портнягин [13] изучали зависимость электросопротивления и эффекта Холла от температуры для отдельных сплавов палладия с медью в области концентраций 25 и 50 ат. % палладия. Изломы, полученные ими на кривых свойств, свидетельствуют о наличии превращений, но для установления формы химических соединений в этих работах нет достаточного материала. Подробное изучение превращений в твердом состоянии в сплавах палладия с медью выполнено за последнее время В. А. Немиловым, А. А. Рудницким и Р. С. Поляковой [14]. Авторы исследовали сплавы методами дифференциального термического анализа, твердости, микроструктуры, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента и установили наличие химических соединений $PdCu_5$ и Pd_3Cu_5 . Существование этих соединений было еще раз подтверждено исследованием А. А. Рудницкого [15], который изучил термоэлектродвижущие силы сплавов палладия с медью (фиг. 1) (диаграмма плавкости нанесена по данным Руэра) [1].

Система палладий — серебро — медь. Работы, посвященные изучению тройной системы, немногочисленны и связаны преимущественно с тем или иным практическим использованием сплавов палладия с серебром и медью. В работе, посвященной применению платиновых металлов в зубоврачебной технике, Уайз с сотрудниками [16] приводят кривые одинакового сопротивления разрыву сплавов палладия с серебром и медью после закалки при 750°; там же указывается приблизительная граница сплавов, способных к старению.

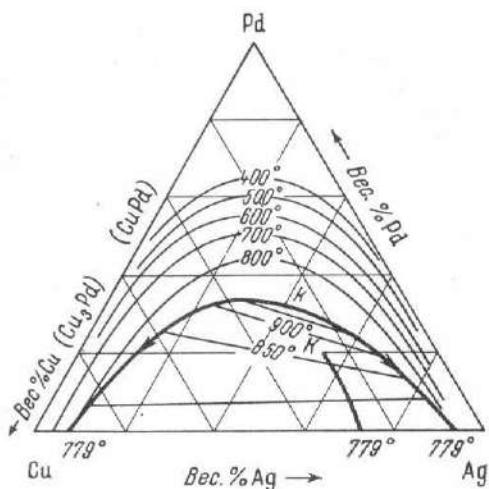
Рассматривая вопросы старения сплавов драгоценных металлов, Вайнс и Уайз [17] приводят неопубликованные данные Миддлтона по исследованию сплавов палладия с серебром и медью, где указаны границы старения и эвтектической области, простирающейся до 33 вес. % палладия (фиг. 2).

Гландер [18] исследовал микроструктуру и электросопротивление сплавов палладия с серебром и медью при различных температурах. Температура солидуса определялась по микроструктуре после закалки при различных температурах. Как видно из фиг. 3 [19, 20], автор установил, что граница двухфазной области при температуре солидуса доходит до 33 вес. % палладия и при понижении температуры значительно расширяется,

достигая 65 вес. % палладия при 450° . Линия двойной эвтектики доходит до разреза 20 вес. % палладия и температуры 910° .



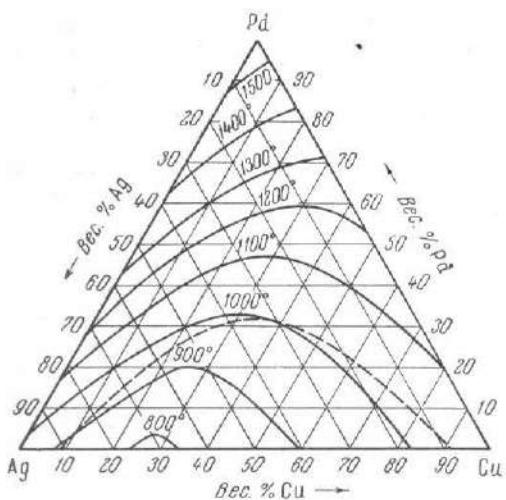
Фиг. 2. Границы старения и эвтектической области в системе палладий — серебро — медь (Миддлтон)



Фиг. 3. Распределение фазовых областей при различных температурах и проекция линии двойной эвтектики в системе палладий — серебро — медь (Гландер)

В. А. Немилов и А. А. Рудницкий [21] исследовали четыре сплава с постоянным содержанием меди (2%) и переменным содержанием палладия (от 58 до 88%); были определены температура плавления сплавов, их твердость, временное сопротивление разрыву, относительное удлинение, удельный вес и окисляемость при различных температурах.

В 1948 г. в справочнике по сплавам [22] опубликованы изотермы ликвидуса описываемой системы (фиг. 4) и кривые одинаковой твердости по Виккерсу после старения сплавов в области концентраций от 30 до 60 вес. % палладия. В работе отмечается, что прибавление палладия к сплавам серебра с медью повышает температуру ликвидуса и взаимную растворимость серебра и меди в твердом состоянии. При высокой температуре сплавы, богатые



Фиг. 4. Изотермы поверхности ликвидуса системы палладий — серебро — медь (Уайз)

палладием, являются твердыми растворами, при низкой температуре происходит упорядочение структуры сплавов на основе химических соединений PdCu_3 и PdCu_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление сплавов и методика их исследования

Для исследования тройной системы палладий — серебро — медь были приготовлены сплавы в девяти разрезах с постоянным содержанием палладия через каждые 10% в области концентраций от 10 до 80 вес. % палладия включительно. В качестве исходных материалов применяли губчатый палладий — 99,96% Pd, серебро — с содержанием примесей не более 0,01% и электролитическую медь — 99,97% Cu.

Плавку проводили в криптолитовой печи в корундизовых тиглях под слоем хлористого бария, который предохранял сплавы от окисления. Всего было получено и исследовано 60 сплавов. Хотя угар при плавке был незначителен, большинство сплавов было подвергнуто химическому анализу. Серебро определяли весовым путем в виде хлористого серебра, палладий осаждали диметилглиоксимом, медь определяли по разности.

В исследовании были применены следующие методы физико-химического анализа: термический анализ (кривые охлаждения и дифференциальные кривые нагревания), исследование микроструктуры сплавов после отжига и закалки при различных температурах, исследование твердости по Бринеллю, микротвердости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента.

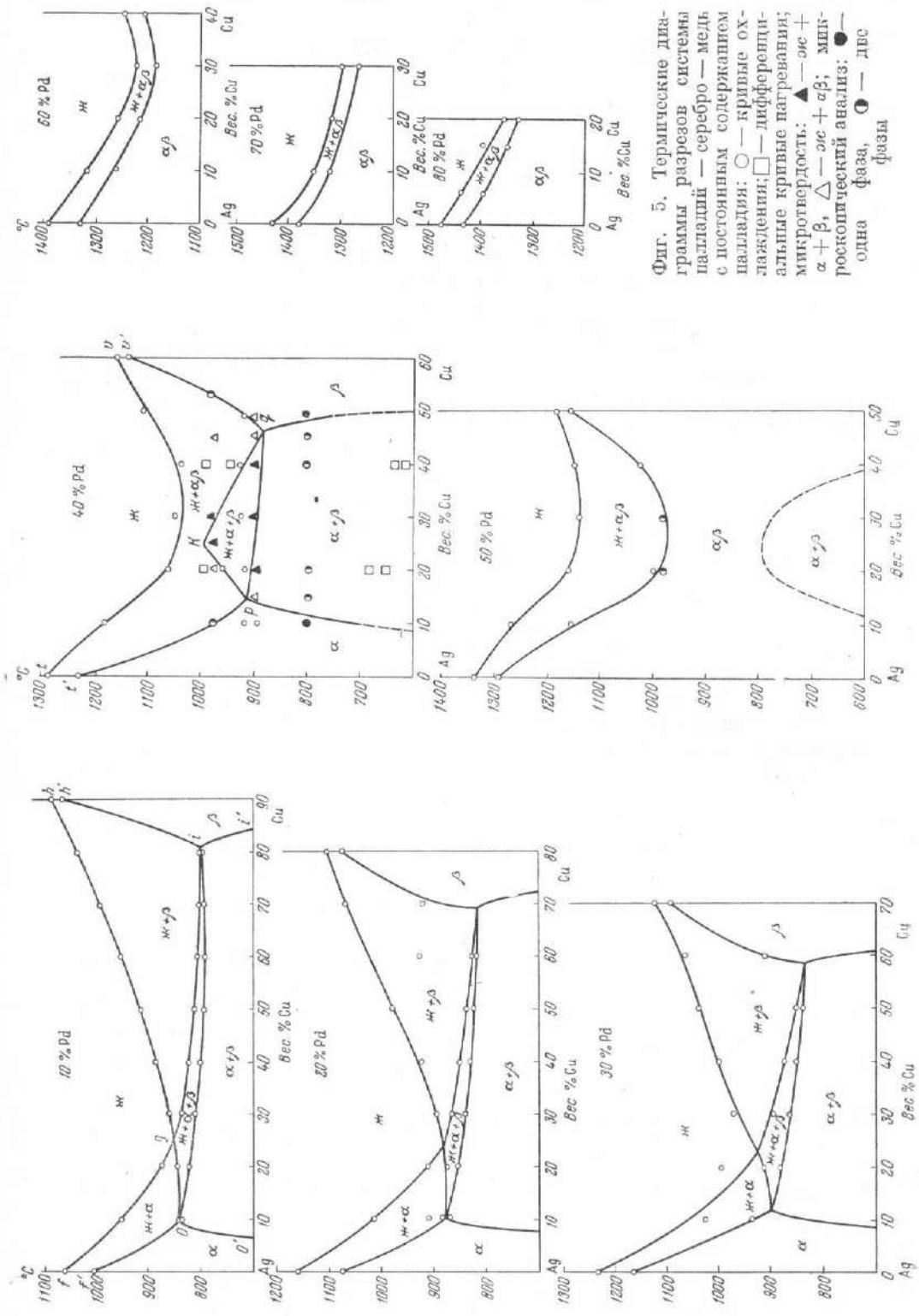
Основная картина строения тройной диаграммы получена в результате термического анализа, который проводился при помощи регистрирующего пиromетра Н. С. Курнакова. Тройные сплавы были исследованы методом термического анализа через 10 вес. % каждого компонента, плавка для термического анализа составляла 25 г.

Двойные системы не изучали и при построении тройной диаграммы были использованы для системы палладий — медь исследования Руэра [1] и В. А. Немилова с сотрудниками [14, 15], для системы палладий — серебро Руэра [1], Е. Я. Роде [2] и В. А. Немилова с сотрудниками [4]; для сплавов серебра с медью использованы работы Н. С. Курнакова [5] и Н. В. Агеева [6, 7, 8] с сотрудниками.

Результаты термического анализа приведены в табл. 1 и изображены на фиг. 5—40; описание и анализ фигур даны ниже.

Для установления границ твердого раствора и изменения их с температурой, для определения границ трехфазной области $\alpha + \gamma + \beta$ и смежных с нею двухфазных областей в дополнение к термическому анализу в настоящей работе широко использован микроскопический метод исследования сплавов в литом состоянии, а также после отжига и закалки при различных температурах. При этом были использованы образцы после термического анализа, травление производили спиртовым раствором брома различной концентрации или смесью десятипроцентных растворов персульфата аммония и цианистого калия. Сплавы отжигали в вакууме при температуре, близкой к температуре солидуса, и постепенно охлаждали до комнатной температуры. Длительность отжига — 150—200 час. Закалку проводили в ледяной воде в температурной области 400—700° через каждые 100°, а затем при 800, 900, 925, 950 и 975° после предварительной выдержки при соответствующей температуре в течение 10—40 час. Полученная таким образом микроструктура сплавов изображена на фиг. 6—17; 22—39.

Твердость сплавов определяли на прессе Бринелля при диаметре шарика 10 мм и нагрузке 250 кг. Для этого были использованы образцы после исследования микроструктуры как в отожженном состоянии, так и после



Фиг. 5. Термические диаграммы разрезов системы палладий — серебро — медь с постоянным содержанием палладия: ○ — кривые охлаждения; □ — линииференциальные кривые нагревания; ▲ — эс + $\alpha + \beta$, \triangle — эс + $\alpha\beta$; ● — эс + $\alpha\gamma$; ● — эс + $\alpha\beta\gamma$; ● — эс + $\alpha\beta\gamma_2$; ● — эс + $\alpha\beta\gamma_3$.

Таблица 1

Термический анализ и удельное электросопротивление

Состав сплава, вес. %			Температура, °C				Удельное электросопротивление ρ , $\text{ом} \cdot \text{см} \cdot 10^6$		Температурный коэффициент удельного электросопротивления, $\alpha \cdot 10^4$	
Pd	Ag	Cu	первая остановка	вторая остановка	третья остановка	четвертая остановка	25°	100°	25—100°	
10,46	79,92	9,62	945	—	841	833	6,43	6,95	11,08	
10,08	70,41	19,84	872	—	843	825	5,24	6,09	23,86	
10,05	59,88	30,06	859	—	835	806	4,56	5,44	27,5	
10,54	50,73	38,73	885	—	819	804	4,61	5,26	19,75	
10,31	40,71	48,98	911	—	807	793	5,97	6,85	20,67	
10,19	29,83	59,98	978	—	801	793	6,25	7,05	17,81	
10,93	20,56	68,51	951	—	801	793	7,34	8,43	14,88	
10,47	9,27	80,26	1040	—	799	793	7,68	8,77	19,86	
19,82	69,66	10,52	1006	—	908	876	11,64	12,17	6,46	
20,28	59,74	19,98	919	—	868	850	9,69	10,19	7,00	
20,67	48,92	30,41	893	—	860	836	8,71	9,33	9,72	
20,08	39,29	40,63	945	—	851	836	7,63	8,29	11,87	
20,50	29,29	50,21	979	—	836	825	8,87	9,27	6,10	
19,96	19,87	60,17	927	—	825	815	7,03	7,71	13,33	
20,60	9,44	69,96	1071	—	924	—	9,20	10,28	16,29	
29,66	59,83	10,51	1023	930	—	—	14,86	15,46	5,46	
30,63	50,48	48,89	996	—	904	894	16,82	17,37	4,41	
30,12	39,28	30,60	973	—	890	868	15,88	16,46	4,93	
30,01	30,22	39,77	1000	—	876	852	18,91	20,59	12,21	
30,00	19,78	50,22	1032	—	852	842	11,90	12,59	7,88	
30,22	10,21	59,57	1063	909	—	—	11,26	12,15	10,82	
39,86	49,88	10,26	1184	—	919	896	20,01	20,63	4,47	
39,78	40,24	19,98	1063	—	961	924	12,00	12,64	7,24	
40,52	29,71	29,77	1053	—	930	—	10,09	10,71	8,36	
40,78	20,11	39,41	1035	—	930	—	17,83	18,44	4,61	
41,4	10,19	48,41	1108	917	—	—	24,44	25,21	4,24	
50,29	39,60	10,41	1267	1152	—	—	32,81	33,64	3,40	
50,04	29,60	20,36	1154	996	—	—	37,48	41,02	14,26	
49,97	19,65	20,38	1134	1067	—	—	9,70	10,43	10,29	
49,85	9,90	40,25	1165	1021	—	—	8,55	9,22	10,73	
58,76	29,97	11,27	1311	1308	—	—	43,00	43,20	0,62	
61,55	18,91	19,44	1259	1219	—	—	45,47	45,93	1,35	
60,55	9,74	29,71	1221	1180	—	—	33,22	33,77	2,22	
67,85	20,45	41,69	1340	1310	—	—	50,27	50,52	0,66	
69,74	10,11	20,15	1312	—	—	—	50,08	50,56	1,28	
79,15	15,14	5,71	1440	1396	—	—	43,68	45,62	6,01	
80,03	4,81	15,16	1395	1340	—	—	47,07	48,4	3,79	

¹ Первая и вторая остановки относятся к процессу застывания твердых растворов; третья и четвертая — к процессу застывания механических смесей

закалки при различных температурах. Полученные данные представлены в табл. 2, изменение твердости в зависимости от состава изображено на фиг. 18. На фиг. 41 представлены линии одинаковой твердости.

Таблица 2

Твердость отожженных сплавов

Состав сплава, вес. %			Твердость после отжига, H_B , кг/мм ²	Состав сплава, вес. %			Твердость после отжига, H_B , кг/мм ²
Pd	Ag	Cu		Pd	Ag	Cu	
10,00	83,00	7,00	62,1	30,00	15,00	55,00	95,3
10,46	79,92	9,62	66,2	30,22	10,21	59,57	92,2
10,00	75,00	15,00	63,8	30,00	7,00	63,00	94,2
10,08	70,11	19,81	65,0	40,00	53,00	7,00	104,1
10,05	59,88	30,07	63,8	39,86	49,88	10,26	106,0
10,54	50,73	38,73	64,4	40,00	45,00	15,00	109,1
10,31	40,71	48,98	67,0	39,78	40,24	19,98	109,1
10,19	29,83	59,98	66,7	40,00	35,00	25,00	113,5
10,93	20,56	68,51	67,9	40,52	29,71	29,77	112,0
10,00	15,00	75,00	60,0	40,78	20,11	39,11	104,1
10,47	9,27	80,26	68,8	40,00	15,00	45,00	99,7
10,00	7,00	83,00	70,0	41,40	10,19	48,41	89,3
20,00	73,00	7,00	89,3	40,00	7,00	53,00	77,2
19,82	69,66	10,52	83,9	50,00	43,00	7,00	81,2
20,00	65,00	15,00	78,8	50,29	39,6	10,11	93,2
20,28	59,74	19,98	79,5	50,00	35,00	15,00	106,5
20,67	48,92	30,41	78,0	50,04	29,6	20,36	144,5
20,08	39,29	40,63	77,7	49,97	19,65	30,38	128,0
20,50	29,29	50,21	75,7	50,00	15,00	35,00	135,0
19,96	19,87	60,17	77,7	49,85	9,89	40,26	109,1
20,00	15,00	65,00	82,9	50,00	7,00	43,00	91,2
20,60	9,44	69,96	75,7	55,00	30,00	15,00	99,0
20,00	7,00	73,00	81,2	55,00	20,00	25,00	108,0
30,00	63,00	7,00	97,4	58,76	29,97	11,27	96,0
29,66	59,83	10,51	92,2	61,53	18,91	19,44	105,3
30,00	55,0	15,00	94,2	60,55	9,74	29,71	97,2
30,63	50,48	18,89	99,7	67,86	20,45	11,69	98,5
30,12	39,28	30,60	98,5	69,74	10,11	20,15	96,4
30,01	30,22	39,77	103,0	79,15	15,14	5,71	74,2
30,00	19,78	50,22	103,0	80,03	4,81	15,16	79,5

Для измерения электросопротивления из сплавов через 10% каждого компонента были приготовлены проволоки; отжиг и закалку проволок проводили так же, как и при изучении микроструктуры и твердости. Изменения при 25° и 100° проводили на потенциометре типа ППТН-1. Полученные данные приведены в табл. 1, ход изменения электросопротивления с изменением состава для 25° изображен на фиг. 19. Линии одинакового удельного электросопротивления при 25° представлены на фиг. 42.

В табл. 1 даны численные значения температурного коэффициента электросопротивления отожженных сплавов, а на фиг. 20 изображено изменение температурного коэффициента в зависимости от состава для различных разрезов с постоянным содержанием палладия.

В области концентраций 40—60 % палладия, кроме указанных выше методов, применяли также методы микротвердости и дифференциальных кривых нагревания. Определение микротвердости отдельных составляющих проводили на приборе конструкции Института машиноведения АН СССР с нагрузкой от 20 до 100 г после закалки сплавов при 900 и 975°. Полученные данные представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Микротвердость после закалки при 900°

Состав сплава, вес. %			Число микротвердости, кг/мм ²			Фазовая область
Pd	Ag	Cu	α	β	γc	
40,00	53,00	7,00	161	161	—	αβ
39,86	49,88	10,26	127	127	41	γc + αβ
40,00	45,00	15,00	161	118	53	γc + α + β
39,78	40,24	19,98	161	192	30	γc + α + β
40,52	29,71	29,77	192	210	47	γc + α + β
40,78	20,11	39,41	148	192	10	γc + α + β
40,00	15,00	45,00	137	137	29	γc + αβ
41,40	10,19	48,41	148	137	18	γc + αβ
40,00	7,00	53,00	175	175	—	αβ
58,76	29,97	11,27	103	103	—	αβ
61,55	18,91	19,44	175	175	—	αβ
60,55	9,74	29,71	118	118	—	αβ
55,00	30,00	15,00	127	127	—	αβ
55,0	20,00	25,00	175	175	—	αβ

Таблица 4

Микротвердость после закалки при 975°

Состав сплава, в вес. %			Число микротвердости, кг/мм ²			Фазовая область
Pd	Ag	Cu	α	β	γc	
40,00	53,00	7,00	218	209	68	γc + αβ
39,86	49,88	10,26	210	210	57	γc + αβ
40,00	45,00	15,00	185	192	—	γc + αβ
39,78	40,24	19,98	160	150	114	γc + αβ
40,00	35,00	25,00	286	321	50	γc + α + β
40,52	29,71	29,77	210	192	58	γc + α + β
40,00	15,00	45,00	189	192	70	γc + αβ
41,40	10,19	48,41	148	144	84	γc + αβ
50,04	29,60	20,36	210	232	107	γc + αβ
49,97	19,65	30,38	210	210	148	γc + αβ
50,00	15,00	35,00	175	175	—	αβ
50,00	7,00	43,00	175	175	—	αβ
55,00	25,00	20,00	175	175	—	αβ
55,00	15,00	30,00	286	286	—	αβ
58,76	29,97	11,27	175	175	—	αβ

Запись дифференциальных кривых нагревания проводили при помощи пиromетра Н. С. Курнакова. Нагревание проводили до 1000° со скоростью 7° в 1 мин. В результате настоящего исследования построены полиграфические разрезы тройной системы палладий — серебро — медь (фиг. 5), поверхность ликвидуса (фиг. 48) и установлено распределение фаз при различных температурах (фиг. 1).

Разрез с 10% палладия

В разрезе с 10% палладия ликвидус состоит из двух ветвей, пересекающихся в точке g , которая лежит на линии двойной эвтектики при 25,8% меди (фиг. 5). Трехфазная область $\gamma\text{с} + \alpha + \beta$ имеет вид треугольника, сильно растянутого по оси состава; вершина его g лежит на линии двойной эвтектики, а боковые стороны go и gi отделяют двухфазные области $\gamma\text{с} + \alpha$ и $\gamma\text{с} + \beta$ от трехфазной области $\gamma\text{с} + \alpha + \beta$. Основание этого треугольника простирается от 9,3 до 80,5% меди и отделяет трехфазную область $\gamma\text{с} + \alpha + \beta$ от двухфазной $\alpha + \beta$. Область твердого раствора меди в серебре (α) при температуре солидуса составляет 9,3% меди, а максимальная растворимость серебра в меди (β -твердый раствор) равна 9,5% Ag; с понижением температуры области твердых растворов α и β постепенно сокращаются.

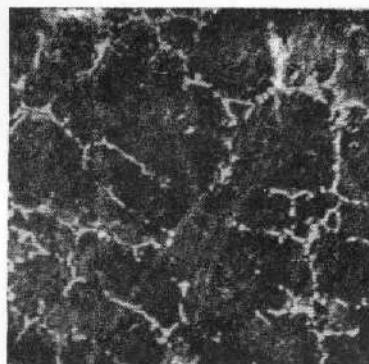
Перед изучением микроструктуры сплавы подвергали отжигу в вакууме при 750° в течение семи суток с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры в течение трех суток. Исследование микроструктуры показало, что все отожженные сплавы при комнатной температуре находятся в двухфазной области $\alpha + \beta$.

На микрофотографии сплава с 9,62% меди (фиг. 6) ясно видны очертания кристаллов твердого раствора меди в серебре [2], окрашивающихся в темный цвет при травлении раствором брома, и незначительное количество эвтектической смеси, расположенной в форме сетки по границам зерен.

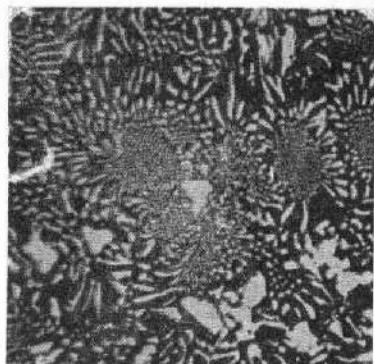
С повышением содержания меди количество эвтектической смеси увеличивается. Сплав с 30,07% меди (фиг. 7) близок к эвтектическому; от предыдущего сплава он отличается тем, что избыточной фазой здесь являются белые кристаллы твердого раствора серебра в меди (β) (травитель спиртовой раствор брома).

При дальнейшем увеличении концентрации меди в сплавах количество твердого раствора β постепенно возрастает, а количество эвтектической смеси уменьшается (фиг. 8 и 9). У сплава с 83% меди (фиг. 10) видны очертания кристаллов твердого раствора и мелкие зерна второй фазы, выделившейся вследствие уменьшения растворимости серебра в меди с понижением температуры.

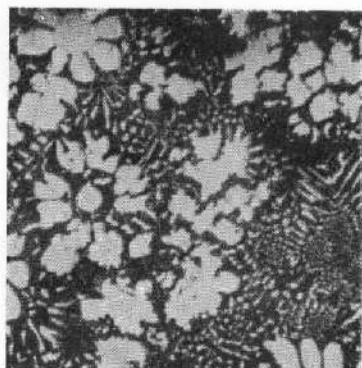
Для более точного определения положения границы между трехфазной областью $\gamma\text{с} + \alpha + \beta$ и двухфазной $\alpha + \beta$ (линия $0o^1$, фиг. 5) была исследована микроструктура сплавов после закалки при различных температурах; при этом было найдено, что при 800° сплавы данного разреза в пределах концентраций от 7 до 30,07% меди состоят из смеси твердых растворов $\alpha + \beta$ (фиг. 11); у сплавов с содержанием меди от 38,7% меди до 83%, кроме этих двух составляющих, имеется еще жидккая фаза, которая на шлифах обнаруживается в виде темных округлых включений (фиг. 12 и 13). Нижняя граница трехфазной области $\gamma\text{с} + \alpha + \beta$ имеет наклон к оси состава в сторону меди (от 833° для сплава с 9,62% меди к 793° для сплава с 80,26% меди).



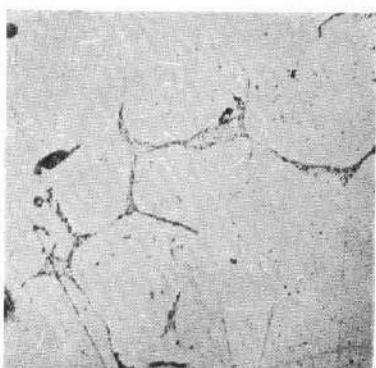
Фиг. 6. 10,46% — Pd; 79,92% — Ag;
9,62% — Cu, отожжен; $\times 150$



Фиг. 7. 10,05% — Pd; 59,88% — Ag;
30,07% — Cu, отожжен; $\times 150$



Фиг. 8. 10,54% — Pd; 50,73% — Ag;
38,73% — Cu, отожжен; $\times 150$



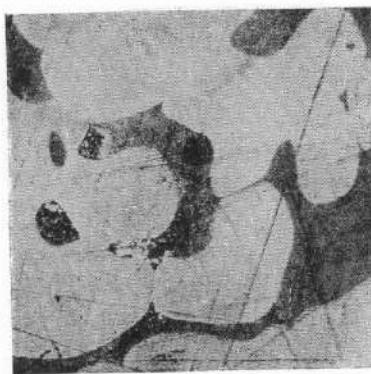
Фиг. 9. 10,47% — Pd; 9,27% — Ag;
80,26% — Cu, отожжен; $\times 300$



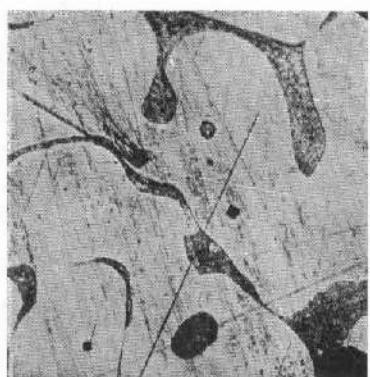
Фиг. 10. 10,00% — Pd; 7,00% — Ag;
83,00% — Cu, отожжен; $\times 100$



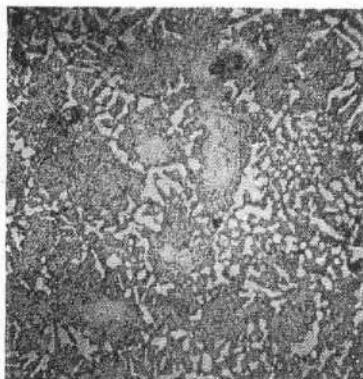
Фиг. 11. 10,08% — Pd; 70,11% — Ag;
19,81% — Cu, закален; $\times 300$



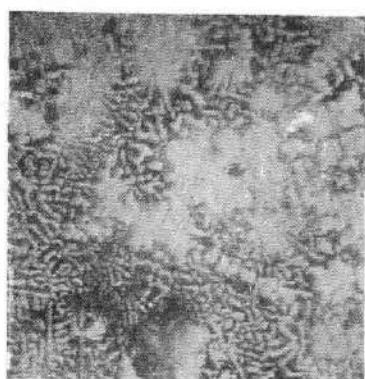
Фиг. 42. 10,93% — Pd; 20,56% — Ag;
68,51% — Cu, закален; 800°; \times 400



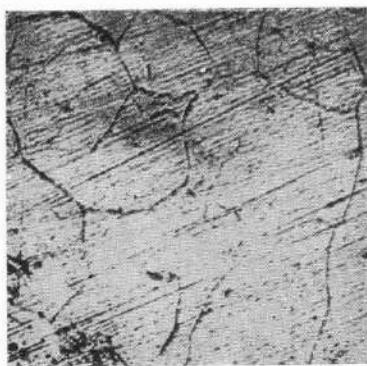
Фиг. 43. 10,00% — Pd; 15,00% — Ag;
75,00% — Cu, закален; 800°; \times 300



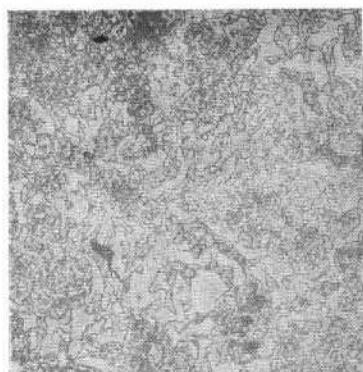
Фиг. 44. 20,28% — Pd; 59,74% — Ag;
19,98% — Cu, отожжен; \times 100



Фиг. 45. 20,67% — Pd; 48,92% — Ag;
30,41% — Cu, отожжен; \times 150

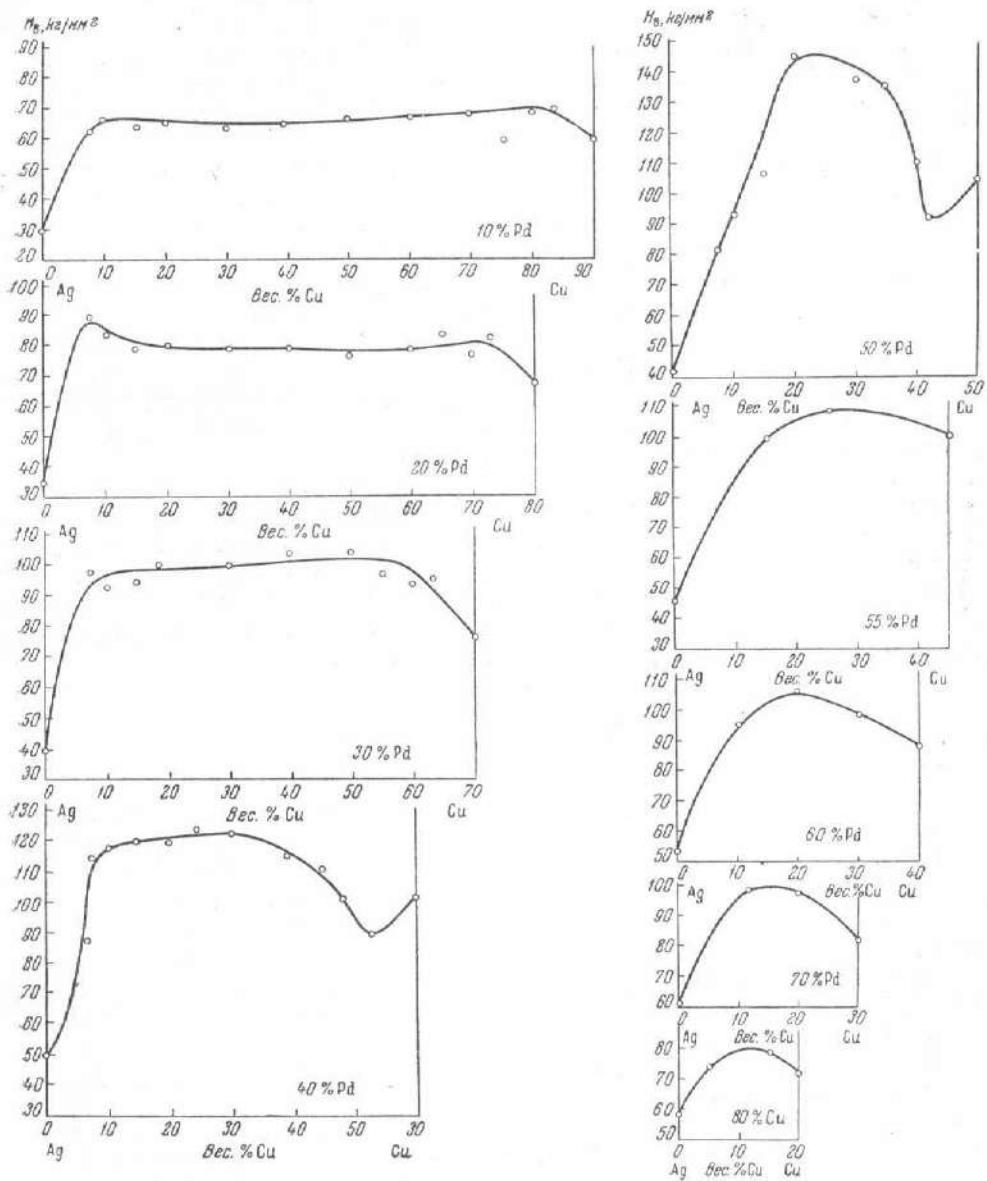


Фиг. 46. 19,82% — Pd; 69,66% — Ag;
10,52% — Cu, закален; 800°; \times 400



Фиг. 47. 20,28% — Pd; 59,74% — Ag;
19,98% — Cu, закален; 800°; \times 200

Твердость и удельное электросопротивление в области механической смеси $\alpha + \beta$ изменяются по слегка провисающей кривой и средней части диаграммы (фиг. 18, 19).



Фиг. 18. Диаграммы твердости по Бринеллю разрезов системы палладий — серебро — медь с постоянным содержанием палладия

Кривая температурного коэффициента удельного электросопротивления приведена на фиг. 20. Изучение свойств сплавов данного разреза после закалки в температурной области 400—700° не дало существенных изменений, повидимому, растворимость в ней мало изменяется с температурой.

Разрез с 20% палладия

Политермический разрез с 20% палладия (фиг. 5) имеет большое сходство по своему строению с разрезом 10% палладия. Отличие состоит в том, что с переходом к более высокому содержанию палладия двухфазная область сократилась,— здесь она существует в интервале концентраций от 10 до 69,5% меди. Линия двойной эвтектики проходит около 20,6% меди, что определяется пересечением ветвей ликвидуса и подтверждается изучением микроструктуры сплавов.

Сплавы данного разреза отжигали при 775° в течение семи суток и охлаждали до комнатной температуры в течение трех суток. Для проверки полученных данных был проведен повторный ступенчатый отжиг с выдержкой при 775° дополнительно в течение 40 час.; в дальнейшем сплавы выдерживали через каждые 100° в течение 6 час., после 275° сплавы охлаждали до комнатной температуры. Как показало исследование микроструктуры, вторичный отжиг дал практически тождественные результаты. В отожженном сплаве с 19,98% меди (фиг. 14), наряду с избыточным твердым раствором α , присутствует в большом количестве эвтектическая смесь; для отожженного сплава с 30,41% меди (фиг. 15) характерно наличие β -твердого раствора в качестве избыточной фазы.

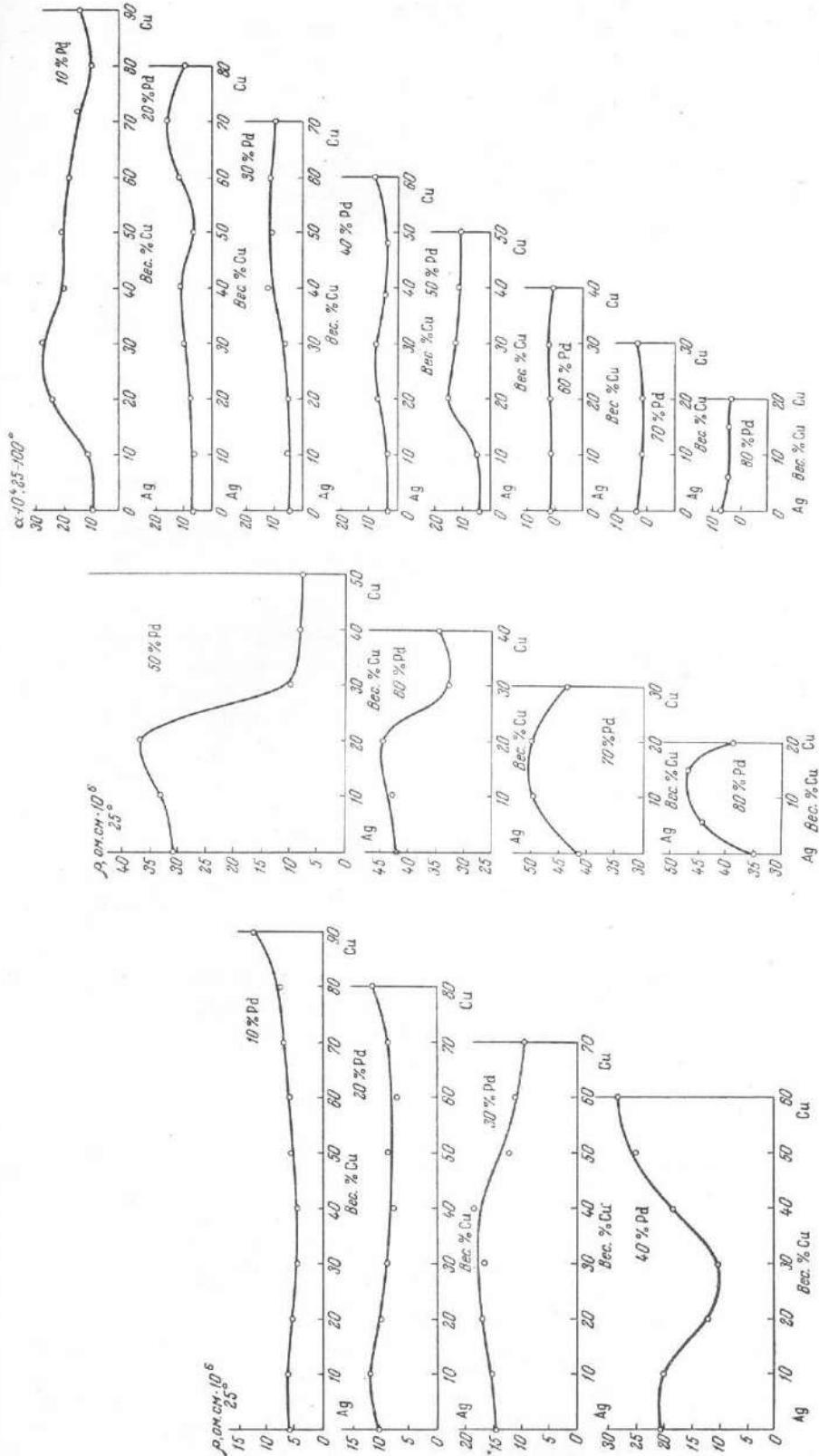
Сплавы с 7, 10,52 и 73% меди имели вторую фазу, выделившуюся в твердом состоянии при понижении температуры; после закалки при 800° они приобрели структуру, близкую к твердому раствору (фиг. 16), в то время как сплав с 19,98% меди сохранил свое двухфазное строение (фиг. 17). Изменение твердости, удельного электросопротивления и температурного коэффициента с изменением содержания меди имеет такой же характер, как и в разрезе с 10% палладия (фиг. 18, 19, 20).

Разрез с 30% палладия

Политермический разрез с 30% палладия имеет вид, аналогичный двум предыдущим разрезам (фиг. 5); здесь при 23% меди также наблюдается пересечение ветвей ликвидуса в точке, лежащей на линии двойной эвтектики. Нижняя граница трехфазной области простирается при температуре солидуса от 12,4 до 58% меди и имеет еще больший наклон в сторону сплавов, богатых медью. Отжиг сплавов был таким же, как и у предыдущего разреза. Результаты микроскопического исследования согласуются с данными термического анализа. Так, отожженный сплав с 7% меди имел структуру, характерную для твердого раствора; у сплава с 10,51% меди (фиг. 22) появились мелкие выделения, обусловленные уменьшением растворимости с понижением температуры. Закалка при 800° придает сплаву структуру, свойственную твердому раствору (фиг. 23).

При содержании меди 18,89% в сплаве имеется значительное количество эвтектической смеси (фиг. 24), которая сохраняется после закалки при 800° (фиг. 25). Сплав с 30,60% меди, наряду с эвтектической смесью, содержит в качестве избыточной фазы твердый раствор серебра в меди (фиг. 26).

В отожженном сплаве с 59,57% меди эвтектическая смесь присутствует в незначительном количестве. После закалки при 800° сплав приобретает структуру твердого раствора. Кривые изменения твердости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента сходны с кривыми соответствующих свойств предыдущих разрезов (фиг. 18, 19, 20).



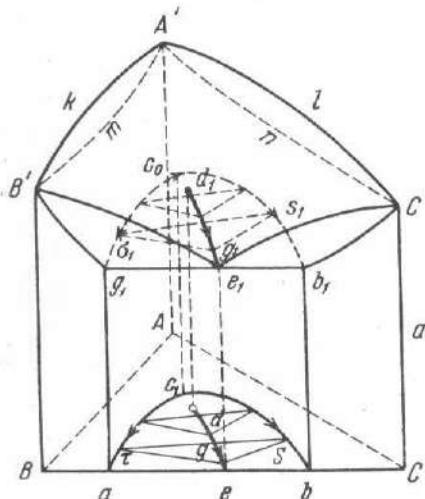
Фиг. 19. Диаграммы узельного электросопротивления разрезов системы палладий—серебро — медь с постоянным содержанием палладия

Фиг. 20. Диаграммы температурного коэффициента электросопротивления разрезов системы палладий—серебро — медь с постоянным содержанием палладия

Разрез с 40% палладия

Подлитермический разрез с 40% палладия значительно отличается от описанных выше (фиг. 5): линия ликвидуса изображается вогнутой плавной кривой, точка пересечения двойной эвтектической линии с вертикальной плоскостью сечения отсутствует. Вершина треугольника, стороны которого ограничивают трехфазную область $\text{жс} + \alpha + \beta$, лежит в данном разрезе ниже линии ликвидуса. Для объяснения кажущегося отсутствия связи трехфазной области $\text{жс} + \alpha + \beta$ с поверхностью ликвидуса обратимся к схематическому пространственному изображению диаграммы состояния тройной системы того же типа, что и палладий — серебро — медь (фиг. 21, здесь B и C — обозначают соответственно медь и серебро, A — палладий),

и проследим движение коннодного треугольника rgs от двойной эвтектической системы BC , где он совпадает с эвтектической линией, в тройную систему, при этом одна из вершин этого треугольника g остается на линии двойной эвтектики dc , а две другие — r и s — указывают состав насыщенных твердых растворов α и β , находящихся в равновесии с жидкой фазой жс . По мере приближения к палладиевому углу и сокращения двухфазной области $\alpha + \beta$ две последние вершины r и s постепенно сближаются и в пределе сливаются в критической точке c ; одновременно с этим третья вершина приходит в конечную точку линии двойной эвтектики d ; коннодный треугольник превращается в горизонтальную прямую dc , соединяющую две равновесные фазы: твердый раствор $\alpha\beta$ состава, отвечающего критической точке c , и жидкость состава, отвечающая конечной линии двойной эвтектики d . Пересечение этой коннодной линии вертикальной плоскостью даст вершину треугольника K , ограничивающего в разрезе с 40% палладия область $\text{жс} + \alpha + \beta$ (фиг. 5).



Фиг. 21. Пространственное изображение диаграммы состояния системы типа палладий — серебро — медь

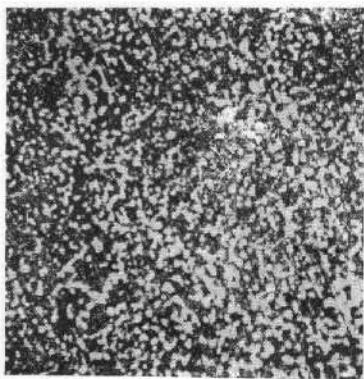
состава, отвечающего критической точке c , и жидкость состава, отвечающая конечной линии двойной эвтектики d . Пересечение этой коннодной линии вертикальной плоскостью дает вершину треугольника K , ограничивающего в разрезе с 40% палладия область $\text{жс} + \alpha + \beta$ (фиг. 5).

Трехфазная область $\text{жс} + \alpha + \beta$ по сравнению с предыдущими разрезами сильно сократилась по оси состава, простираясь от 15 до 46% меди, по оси же температур она сильно увеличилась.

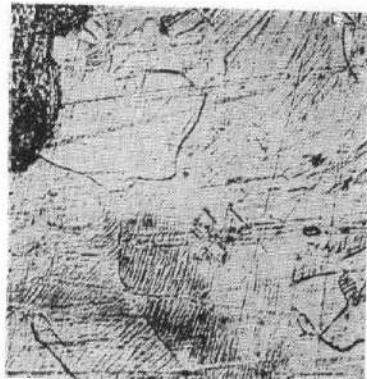
Для определения границ трехфазной области $\text{жс} + \alpha + \beta$, кроме термического анализа, были применены методы микротвердости, микроструктуры и дифференциальных кривых нагревания.

Определение микротвердости сплавов с 40% палладия после закалки при 900° (табл. 3) обнаружило в области концентраций от 15 до 39,1% меди три группы чисел твердости, которые отвечали трем фазам: двум твердым растворам α и β и фазе жс , находящейся при температуре закалки в жидком состоянии. При 975° эти три группы чисел сохранились лишь в области 25—29,77% меди (табл. 4).

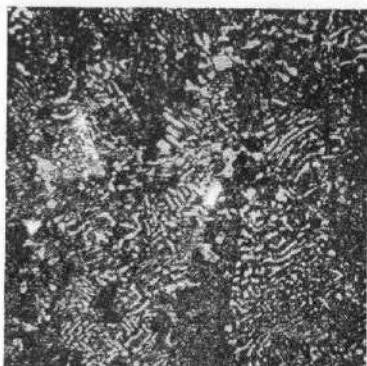
Аналогичные результаты дало микроскопическое исследование сплавов: после закалки при 900° на шлифах сплавов с 15—39,11% меди найдены два рода твердых растворов α и β и фаза жс , которая при этой



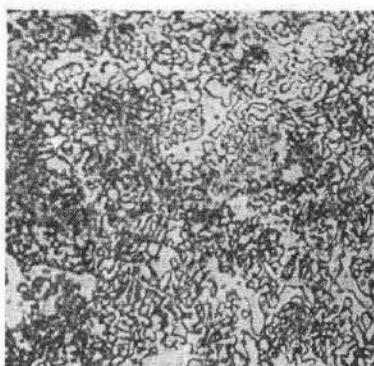
Фиг. 22. 29,66% — Pd; 59,83% — Ag;
10,51% — Cu, отожжен; $\times 100$



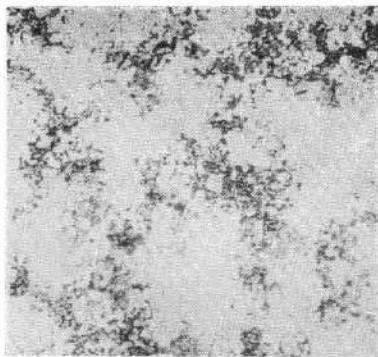
Фиг. 23. 29,66% — Pd; 59,83% — Ag;
10,51—Cu, закален; 800°; $\times 400$



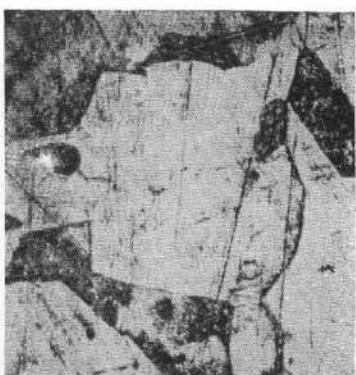
Фиг. 24. 30,63% — Pd; 50,48% — Ag;
18,89% — Cu, отожжен; $\times 100$



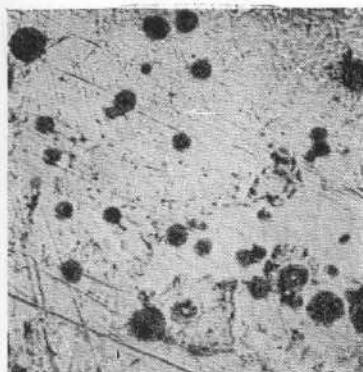
Фиг. 25. 30,63% — Pd; 50,48% — Ag;
18,89% — Cu, закален; 800°; $\times 400$



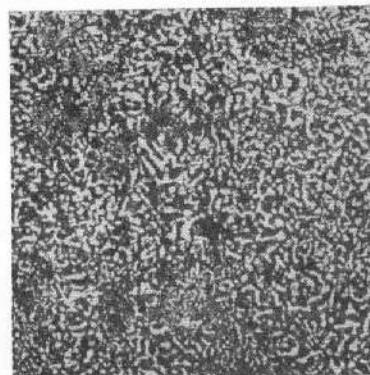
Фиг. 26. 30,41% — Pd; 39,29% — Ag;
30,60% — Cu, отожжен; $\times 100$



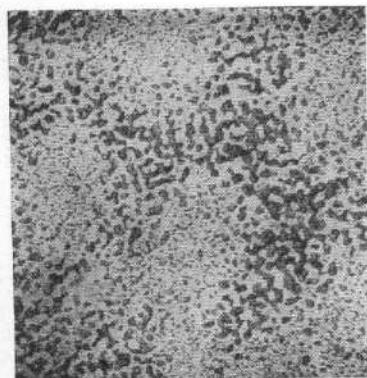
Фиг. 27. 40,00% — Pd; 35,00% — Ag;
25,00% — Cu, закален; 900°; $\times 400$



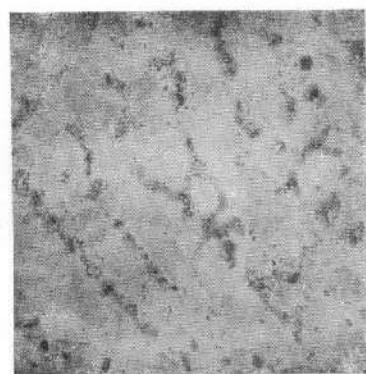
Фиг. 28. 40,00%—Pd; 15,00%—Ag;
45%—Cu, закален; 900°; $\times 400$



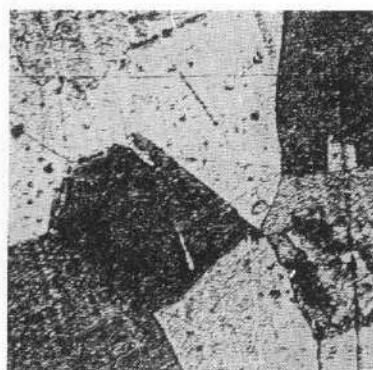
Фиг. 29. 39,78%—Pd; 40,24%—Ag;
19,98%—Cu, отожжен; $\times 200$



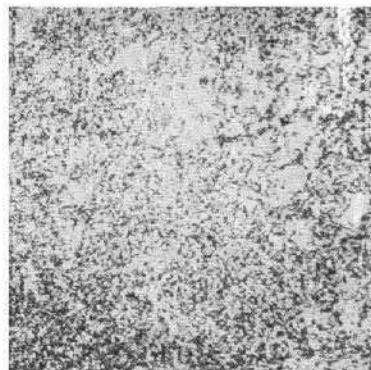
Фиг. 30. 40,52%—Pd; 29,71%—Ag;
29,77%—Cu, отожжен; $\times 300$



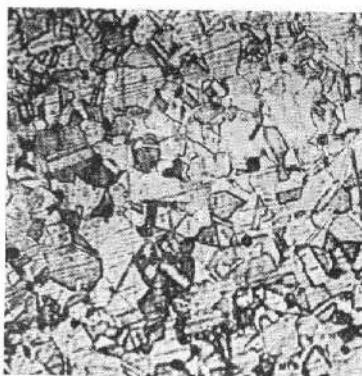
Фиг. 31. 40,78%—Pd; 20,44%—Ag;
39,41%—Cu, отожжен; $\times 100$



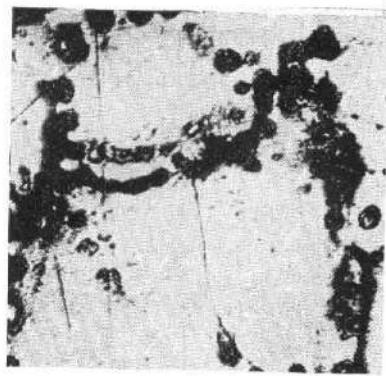
Фиг. 32. 41,40%—Pd; 10,19%—Ag;
48,41%—Cu, отожжен; $\times 100$



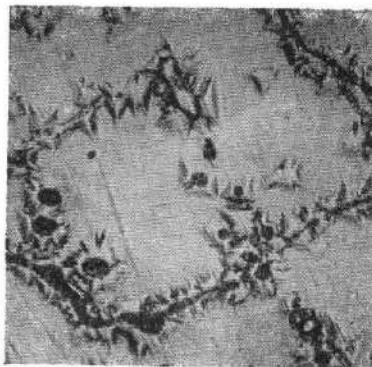
Фиг. 33. 49,97%—Pd; 19,65%—Ag;
30,39%—Cu, отожжен; $\times 300$



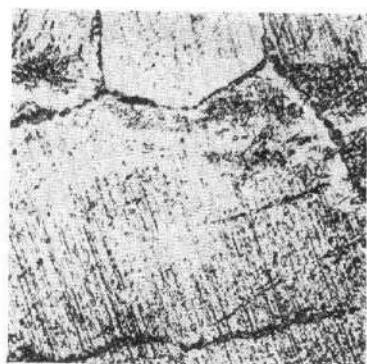
Фиг. 34. 49,97% — Pd; 19,65% — Ag;
30,38% — Cu, закален; 800°; × 400



Фиг. 35. 50,04% — Pd; 29,60% — Ag;
20,36% — Cu, закален; 975°; × 400



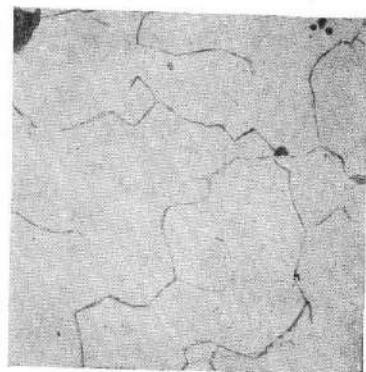
Фиг. 36. 49,97% — Pd; 19,65% — Ag;
30,39% — Cu, закален; 975°; × 400



Фиг. 37. 55,00% — Pd; 30,00% — Ag;
15,00% — Cu, отожжен; × 100



Фиг. 38. 55,00% — Pd; 30,00% — Ag;
15,00% — Cu, закален; 800°; × 400



Фиг. 39. 79,15% — Pd; 15,14% — Ag;
5,71% — Cu, отожжен; × 100

температуре находилась в форме капель в жидком состоянии (фиг. 27); сплав с 45% меди при 900° (фиг. 28) состоит лишь из двух фаз: твердого раствора $\alpha\beta$ и жидкой фазы γ и находится в двухфазной области $\gamma + \alpha\beta$ (фиг. 5).

После закалки при 975° наличие трех фаз установлено лишь в области концентраций от 25 до 29,71% меди.

Дифференциальные кривые нагревания обнаружили наличие термических эффектов, связанных с переходом при 990° из области $\gamma + \alpha + \beta$ в область $\gamma + \alpha\beta$ у сплавов с 19,98 и 39,11% меди; у последнего сплава отмечен также переход из области $\alpha + \beta$ в область $\gamma + \alpha + \beta$ при температуре 940°. На дифференциальных кривых нагревания имеются, кроме того, термические эффекты при 650—680° у сплава с 19,98% меди и при 615—625° у сплава с 39,11% меди. Эти остановки связаны, видимо, с наличием химического соединения Pd_3Cu_5 . Некоторое расхождение между данными кривых охлаждения и дифференциальных кривых нагревания (фиг. 5) естественно.

При исследовании микроструктуры отожженных сплавов было обнаружено значительное количество эвтектической смеси у сплавов с 19,98 и 29,77% меди (фиг. 29,30), ее присутствие связано, очевидно, с тем обстоятельством, что вершина трехфазной области $\gamma + \alpha + \beta$ лежит на конюне dc , один конец которой лежит в конечном пункте d линии двойной эвтектики (фиг. 21). Количество эвтектической смеси уменьшается с увеличением содержания меди в сплаве с 39,11% меди (фиг. 31) она располагается лишь по границам зерен твердого раствора β . Сплавы с 45, 48, 41 и 53% меди (фиг. 32) представляют собой уже твердые растворы. У сплавов с содержанием меди 15—45% эвтектическая смесь присутствует после закалки при 800°.

Нарушения в плавном ходе кривых твердости (фиг. 18), удельного электросопротивления (фиг. 20) и температурного коэффициента (фиг. 21) могут быть приписаны влиянию химического соединения Pd_3Cu_5 .

Разрез с 50% палладия

Политермический разрез с 50% палладия отличен от всех предыдущих (фиг. 5). Ликвидус и солидус изображаются здесь в виде плавных кривых, обращенных выпуклостью к оси состава, что свидетельствует об отсутствии линии двойной эвтектики и трехфазной области $\gamma + \alpha + \beta$. Широкий интервал между ликвидусом и солидусом обусловлен резким подъемом в данной области поверхности ликвидуса и солидуса.

Микроструктура отожженных сплавов обнаруживает присутствие выделений в твердом состоянии, которые после закалки при 800° исчезают (фиг. 33 и 34).

Сплавы остаются однофазными еще при 900°, но при повышении температуры до 975° появляется жидкая фаза, сплавы вступают в область двухфазного равновесия $\gamma + \alpha\beta$ (фиг. 35 и 36).

Определение микротвердости отдельных составляющих сплавов после закалки при 975° показало, что в области от 20,36 до 30,38% меди наряду с жидкой фазой γ имеется лишь один твердый раствор $\alpha\beta$.

С повышением концентрации меди в сплавах твердость сначала резко возрастает, достигает максимума около 25% меди и затем около 43% меди на кривой наблюдается минимум, обусловленный, повидимому, влиянием соединения Pd_3Cu_5 . На кривой удельного электросопротивления (фиг. 20) имеет место максимум около 20% меди, после резкого понижения электро-

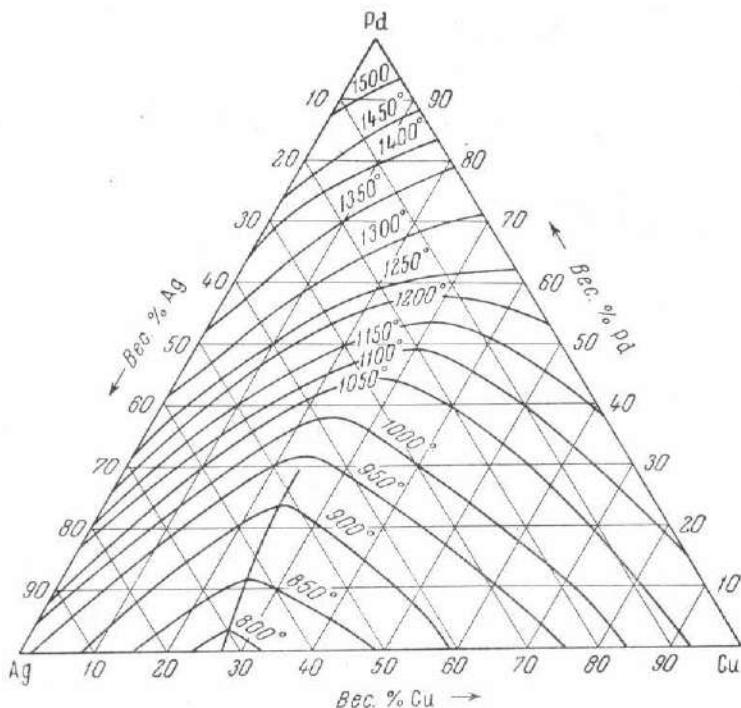
сопротивления на участке 20—30% меди наблюдается медленное плавное понижение. Аналогичный вид имеет кривая температурного коэффициента (фиг. 21).

Разрез с 55% палладия

Для более точного определения границы твердого раствора при комнатной температуре были исследованы твердость и микроструктура ряда сплавов с 55% палладия; установлено, что в области концентраций от 15 до 25% меди отожженные сплавы обнаруживают незначительное количество вторичных выделений по границам зерен и внутри них, которые обусловлены уменьшением растворимости с понижением температуры; после закалки при 800° эти выделения исчезают (фиг. 37, 38, 39). Закалка при более высоких температурах, включая 975°, не вызвала в структуре каких-либо изменений. Кривая твердости изображена на фиг. 18.

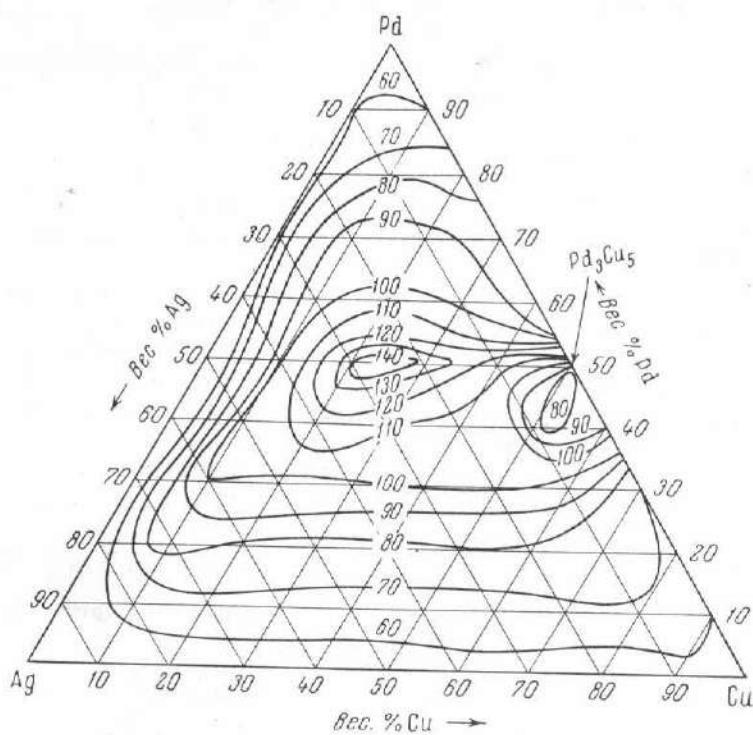
Разрез с 60—80% палладия

Кривые ликвидуса и солидуса полтермических разрезов данной области имеют форму, характерную для непрерывного ряда твердых растворов (фиг. 5). В полном соответствии с этими данными находится харак-

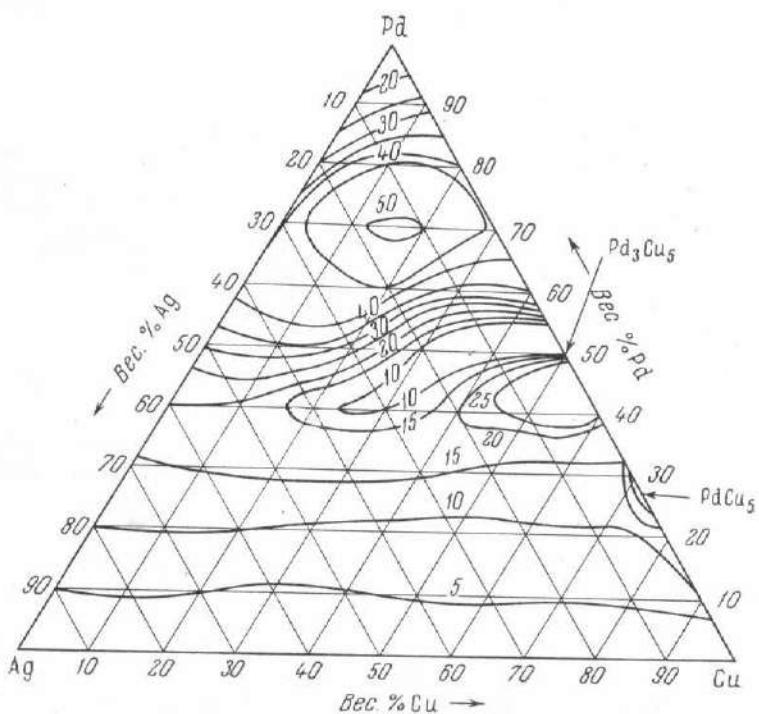


Фиг. 40. Изотермы поверхности ликвидуса системы палладий — серебро — медь

тер микроструктуры отожженных сплавов (фиг. 39) и изменение свойств в зависимости от состава (фиг. 18, 19, 20). Свойства сплавов данных разрезов не изменились после закалок при 400—700, 800, 900, 925 и 975°. [На основании термического анализа построены изотермы поверхности ликвидуса (фиг. 40)]. При температурах 800, 850, 900 и 950° они состоят из двух



Фиг. 41. Линии одинаковой твердости для сплавов системы палладий — серебро — медь



Фиг. 42. Линии одинакового удельного электросопротивления для сплавов системы палладий — серебро — медь

ветвей, пересекающихся на линии двойной эвтектики, которая доходит до разреза с 30% палладия; при более высокой концентрации палладия изотермы изображаются плавными кривыми с резким падением от двойной системы палладий — медь к системе палладий — серебро. Температура ликвидуса резко повышается с увеличением содержания палладия в сплавах. Изотермы ликвидуса сходны с данными, полученными Уайзом (фиг. 4), который, однако, не отметил протяженность линии двойной эвтектики.

Совокупность полученных выше данных позволила установить области распространения твердых растворов при различных температурах (фиг. 1). Область твердого раствора $\alpha\beta$ при комнатной температуре простирается от палладиевого угла до 56% палладия; от этой точки отходят области твердых растворов α и β , прилегающие к двойным системам палладий — серебро и палладий — медь, постепенно сокращаясь по мере приближения к двойной системе серебро — медь. Остальная часть концентрационного треугольника занята областью механической смеси $\alpha+\beta$.

С повышением температуры область твердых растворов значительно расширяется, достигая для твердого раствора $\alpha\beta$ при температуре солидуса 47% Pd.

Такое перемещение границы твердых растворов с изменением температуры послужило основанием для повышения механических свойств сплавов палладия с серебром и медью путем старения. Границы двухфазной области, установленные на основании настоящего исследования, отличаются от результатов, полученных Гландером (фиг. 3). Область $\alpha+\beta$, по его данным, при температуре солидуса доходит лишь до 33% палладия, а при 400° простирается до 65% палладия, линия двойной эвтектики доходит до 20% палладия. Расхождение это, очевидно, связано с тем, что по комплексу примененных методов наше исследование было более разносторонним.

Определение твердости отожженных тройных сплавов по различным разрезам дало возможность построить линии одинаковой твердости системы палладий — серебро — медь (фиг. 41). Твердость сплавов более резко повышается добавками меди, чем добавками серебра. В области 40% палладия твердость достигает наивысшего значения и уменьшается по мере приближения к палладию. Химические соединения $PdCu_5$ и Pd_3Cu_5 влияют на ход линий одинаковой твердости. Особенно сильное влияние оказывает соединение Pd_3Cu_5 , вокруг которого образуется область малых значений твердости.

На фиг. 42 дана диаграмма линий одинакового удельного электросопротивления при 25°. Оно резко повышается от стороны серебро — медь к палладиевому углу. Положение на треугольнике состава максимальных значений электросопротивления не совпадает с твердостью. Химическое соединение Pd_3Cu_5 оказывает сильное влияние на ход кривых одинакового электросопротивления; вокруг него образуется область малых значений, как и в случае линий одинаковой твердости.

ВЫВОДЫ

- Сплавы палладия с серебром и медью изучены в девяти политечнических разрезах с постоянным содержанием палладия от 10 до 80% следующими методами физико-химического анализа: термического анализа (кривые охлаждения и дифференциальные кривые нагревания), изучения микроструктуры после отжига и закалки при различных температурах,

тврдости по Бринеллю, микротврдости, удельного электросопротивления и его температурного коэффициента.

2. Полученные результаты позволили подробно разработать мало освещенный в литературе тип диаграммы состояний, когда два компонента образуют эвтектическую смесь ограниченных твердых растворов, а третий образует с ними непрерывный ряд твердых растворов, причем его температура плавления выше эвтектической температуры двойной диаграммы состояний первых двух компонентов.

3. Установлено, что линия двойной эвтектики, как результат пересечения двух отдельных поверхностей ликвидуса, исходит из эвтектической точки двойной системы серебро — медь и простирается внутрь тройной диаграммы состояний до 30% палладия; при более высоком содержании палладия, эти поверхности ликвидуса плавно переходят одна в другую.

4. Установлено, что полигермические разрезы в той части двухфазной области, где нет линии двойной эвтектики, имеют своеобразный характер, отличный от тех разрезов, где эта линия имеется. Линия ликвидуса изображается плавной кривой, вогнутой к оси состава, а трехфазная область изображается треугольником, вершина которого лежит ниже линии ликвидуса.

5. Показано, что кажущееся отсутствие связи трехфазной области с поверхностью ликвидуса обусловлено тем, что в данной области диаграммы состояний кониодный треугольник превратился в линию, соединяющую состав конечной точки линии двойной эвтектики с критической точкой поверхности твердых растворов.

6. Установлены границы твердых растворов при комнатной температуре и при температуре солидуса и показано, что взаимная растворимость серебра и меди увеличивается с повышением содержания палладия.

Область тройного твердого раствора при комнатной температуре простирается от палладийного угла до 56% палладия, от этой точки отходят области твердых растворов серебра в меди (β) и меди в серебре (α), постепенно сокращаясь с уменьшением в них содержания палладия. Палладий повышает температуру плавления сплавов и увеличивает взаимную растворимость серебра и меди.

7. По полигермическим разрезам построены диаграммы состав — свойство для тврдости и удельного электросопротивления и его температурного коэффициента и диаграммы одинаковых свойств. Показано, что эти свойства в области твердых растворов, богатых палладием, изменяются по кривым, характерным для непрерывного ряда твердых растворов в двойных системах. Переход из одной фазовой области в другую сопровождается изломами на кривых состав — свойство, причем это наиболее отчетливо заметно для тврдости и менее отчетливо — для удельного электросопротивления и его температурного коэффициента. Изменение свойств согласуется с закономерностями, установленными В. А. Немиловым для тройных систем. На характер изменения свойств тройных сплавов оказывают влияние двойные химические соединения $PdCu_5$ и Pd_3Cu_5 .

Поступило в редакцию
6 июля 1953 г.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Хансен. Структуры бинарных сплавов. М.—Л., ОНТИ, 1941, т. 1.
2. Е. Я. Роде. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1936, вып. 13, 167.
3. В. Г. Кузнецов. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, вып. 20, 5.

4. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Т. А. Видусова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 225.
5. Н. С. Курнаков, Н. А. Пушкин и М. Сенковский. ЖРФХО, 1910, 42, 733; Изв. СПб. Политехнического ин-та, 1910, 13, 347.
6. Н. В. Агеев. Химия металлических сплавов. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1941, 101.
7. N. W. Ageew и G. Sachs. Z. Phys., 1930, 63, 293.
8. N. W. Ageew, M. Nansen и C. Sachs. Z. phys., 1930, 66, 350.
9. П. С. Белоногов. Металлург. 1936, 6, 92.
10. F. Jones a. C. Sykes. J. Inst. Metals, 1939, 65, 419.
11. С. К. Сидоров. ЖЭТФ, 1946, 16, 629.
12. С. К. Сидоров. Изв. АН СССР, сер. физ., 1947, 11, 511.
13. А. Комар и И. Портнягин. ДАН СССР, 1948, 60, 365.
14. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 26.
15. А. А. Рудницкий. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 227.
16. E. Wise, N. Crowell a. J. Eash. Trans. Amer. Inst. Min., Met., Eng., Met. Division, 1932, 99, 363.
17. R. Vines a. E. Wise. Age Hardening Precisions Metals Alloys, 21. Annual conv. of Am. Soc. for Metals, Chicago, October, 1939.
18. F. Glander. Metallwirtschaft, 1939, 18, № 16, 1.
19. О. Е. Звягинцев. Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М., Металлургиздат, 1945, стр. 46.
20. E. Jänecke. Handbuch aller Legierungen. Leipzig, Scharloff, 1940, стр. 47.
21. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. Журн. прикл. химии, 1942, 15, № 3, 87.
22. E. Wise. Metals Handbook, Amer. Soc. Met., Clevland, 1948, pp. 1128, 1241.