

А. Т. ГРИГОРЬЕВ

СПЛАВЫ ПАЛЛАДИЯ С ЖЕЛЕЗОМ

Систематическое исследование сплавов палладия произведено лишь для очень небольшого количества бинарных систем. Наиболее полно исследованы сплавы палладия с золотом, серебром, медью, свинцом, сурьмой, натрием, платиной и никкелем.¹

Сплавы палладия с железом до последнего времени не подвергались исследованию; в литературе не имеется указаний не только на систематическое исследование, но даже на отдельные наблюдения, если не считать наблюдения J. Stodart и M. Faraday,² которые нашли, что незначительная добавка палладия к железу улучшает его механические свойства.

В настоящем исследовании сплавы палладия с железом были изучены методами плавкости, твердости, микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления.

I. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Для получения сплавов применялось мягкое железо в форме подковных гвоздей и губчатый палладий, приготовленный из технически чистого путем осаждения хлористого палладозамина, последующего прокаливания и восстановления водородом; полученный палладий охлаждался в струе угольной кислоты.

Сплавы готовились в двойном тигле, состоящем из двух морганитовых тиглей, вставленных один в другой; промежуток между ними заполнен был обожженным магнезитом. Нагревание производилось в электрической криптольной печи.

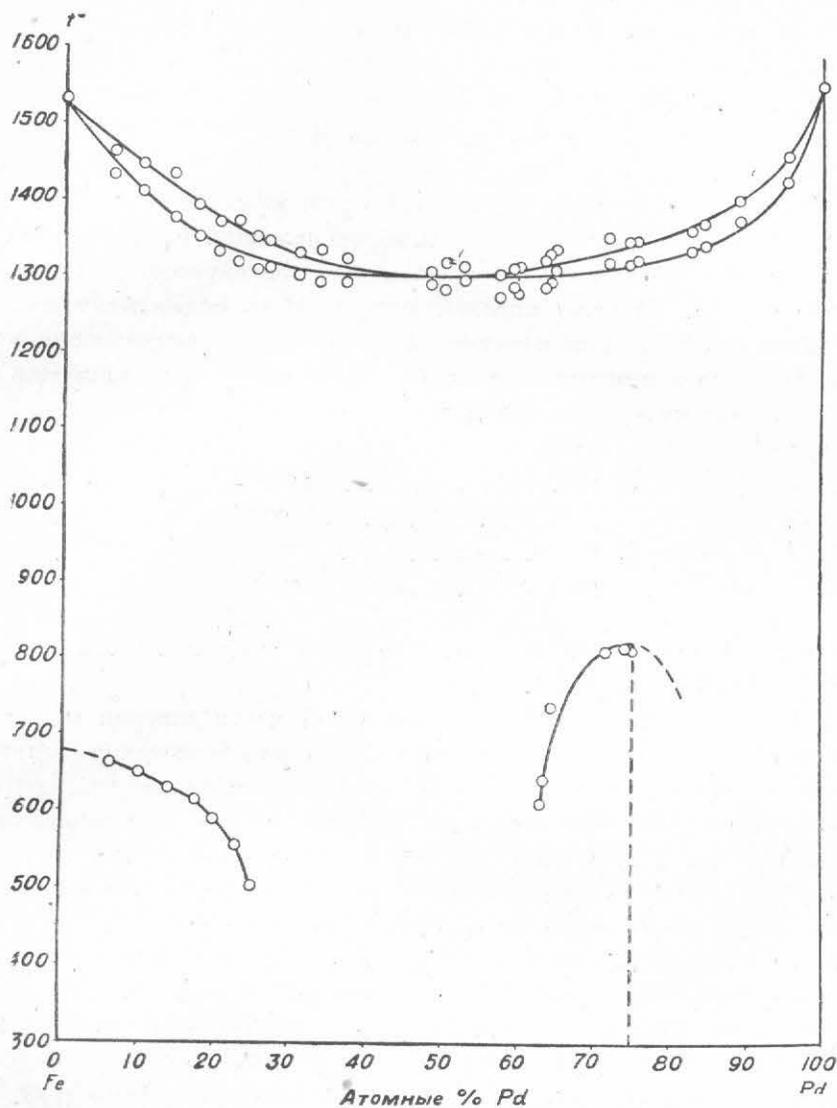
¹ См. библиографию: M. Sack. Zeitschr. f. anorg. Chem., **35**, 1903, 249; J. L. Howe а. Н. С. Holz. Bibliography of the Metals of the Platinum Group, 1919; а также последние работы: S. Holgersson u. E. Sedström. Ann. d. Phys., **75**, 1924, 143; C. Johanson u. J. O. Linde. Ann. d. Phys., **78**, 1925, 425 и **82**, 1927, 449; G. Borelius, C. H. Johanson u. J. O. Linde. Ann. d. Phys., **86**, 1928, 291.

² Ann. chim. phys., **21**, 1822, 62.

Таблица 1

Весовые % Pd	Атомные % Pd	Температуры кристаллизации сплавов		Превращения в твердом состоянии
		Начало кристаллизации	Конец кристаллизации	
0	0	1580	—	1411, 900, 770
12.01	6.68	1462	1431	668
17.76	10.18	1448	1410	647
23.83	14.10	1432	1374	626
28.60	17.37	1391	1347	609
32.90	20.02	1367	1331	588
35.92	22.73	1368	1315	556
38.96	25.09	1350	1303	501
40.70	26.48	1347	1305	—
45.47	30.43	1331	1300	—
48.84	33.38	1333	1291	—
52.65	36.85	1320	1292	—
64.23	48.52	1304	1290	—
65.77	50.20	1317	1282	—
67.87	52.57	1310	1296	—
71.68	57.05	1301	1273	—
72.96	58.60	1310	1285	—
73.58	59.37	1312	1277	—
76.25	62.75	1319	1287	605
76.30	62.81	1326	1292	648
77.20	63.98	1333	1308	732
82.73	71.54	1350	1318	810
84.29	73.79	1345	1315	809
84.70	74.39	1345	1318	805
89.61	81.90	1359	1332	—
90.59	83.47	1372	1344	—
93.58	88.43	1400	1373	—
97.64	95.60	1452	1425	—
100.00	100.00	1549	—	—

Кривые охлаждения сплавов записаны с помощью регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова¹ до температур 350—400°. Вес сплавов



Фиг. 1.

изменялся в пределах 50—60 г. Один миллиметр шкалы прибора отвечал 6.83—8.47°, в зависимости от величины введенного добавочного сопротивления.

¹ Ж. Р. Х. О., 36, 1904, 341; Zeitschr. f. anorg. Chem., 42, 1904, 184.

Получение кривых охлаждения сопряжено было со значительными трудностями: даже незначительное количество окислов железа очень быстро разъедало фарфоровые трубочки для изоляции термопар.

Возможность применения предохранительного слоя из сплава солей исключалась вследствие высокой температуры.

Приходилось избегать поэтому значительного перегревания сплавов и начинать запись при температурах, лишь немного превышающих начало их застывания.

После записи кривой, из расплавленного металла бралась проба на анализ, добавлялось рассчитанное количество палладия или железа и сплав выдерживался продолжительное время перед последующей записью кривой охлаждения. Во всех сплавах определялось содержание палладия выделением его цинком из солянокислого раствора, восстановлением прокаленного металла в водороде и охлаждением в струе углекислоты.

Градуирование производилось по следующим температурам плавления:

Ni	1452°
Ag	960.5°
Sb	630°
Zn	419.4°

Результаты термического анализа помещены в табл. 1 и графически изображены на фиг. 1.

Кривая плавкости образует в средней части диаграммы минимум и имеет характерную форму, указывающую на образование непрерывного ряда твердых растворов в сплавах палладия с железом. При дальнейшем понижении температуры на кривых охлаждения появляются две группы остановок, которые указывают на два рода превращений, сопровождающихся значительным термическим эффектом. Особенно большое выделение тепла наблюдается в сплавах богатых железом (от 6.68 до 25.09 ат. % Pd); с повышением содержания палладия температура превращения быстро понижается. Если соединить полученные точки кривой, то продолжение ее пересечет ось ординат несколько ниже 700°. Здесь имеет место, повидимому, переход железа из одной модификации в другую.

Аналогичное превращение наблюдали раньше Е. Исаас и Г. Тамманн в сплавах платины с железом.¹ Вторая группа остановок несколько слабее выражена, но все же наблюдается вполне отчетливо для сплавов от 62.81 до 74.39 ат. % Pd. Температурный максимум (810°) приходится на сплав с 74.39 ат. % Pd, близкий по составу к химическому соединению Pd₃Fe.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem., 55, 1907, 63.

II. ТВЕРДОСТЬ ПО БРИНЕЛЛЮ

Образцы для определения твердости весом 10 г приготовлены из тех же исходных материалов, что и для термического анализа; плавление производилось в морганитовых тиглях в печи высокой частоты, построенной Центральной радиолобораторией в Ленинграде.

Состав сплавов рассчитан, исходя из веса взятых палладия и железа и веса полученного королька, причем весь угар отнесен целиком на железо. Несколько аналитических определений показали, что это очень близко отвечает действительности. Некоторые (контрольные) сплавы приготовлены в вакууме также в печи высокой частоты.

Проба Бринелля производилась на 2-тонном прессе Амслера со стальным шариком 10 мм при нагрузках 100 и 200 кг.

Твердость вычислена по формуле:

$$H = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} [D - \sqrt{D^2 - d^2}]},$$

где P — нагрузка в кг, D — диаметр стального шарика в мм, d — диаметр отпечатка в мм. Твердость определена для сплавов литых, отожженных и закаленных. Отжиг сплавов производился в электрической печи под слоем хлористого бария; начиная с 950° температура в течение недели постепенно опускалась до 400° , после чего печь охлаждалась несколько быстрее.

Некоторые (контрольные) сплавы отжигались в вакууме: для этой цели они были помещены в длинную фарфоровую глазурованную, закрытую с одного конца трубку, отверстие трубки закрыто было резиновой пробкой со стеклянным, хорошо пришлифованным краном, через который периодически выкачивался воздух масляным насосом типа Геде. Противоположный конец фарфоровой трубки, где находились сплавы, нагревался в электрической печи. Для закалки сплавы задерживались под слоем хлористого бария в течение трех часов при 1000° , после чего сплавы со шлаком были быстро выброшены в воду.

Результаты испытаний на твердость по Бринеллю собраны в табл. 2 и графически изображены на фиг. 2 и 3.

Кривая твердости для отожженных сплавов, начиная от чистого железа, быстро поднимается вверх; даже если принять во внимание, что на диаграмме нанесена твердость для чистейшего железа, а применяемый материал содержал небольшие количества примесей, повышение твердости от прибавления небольших количеств палладия все же очень большое.

Максимум кривая достигает около 25 ат. % Pd (231.5 для отожженных и 296.0 для литых). С дальнейшим повышением содержания палладия

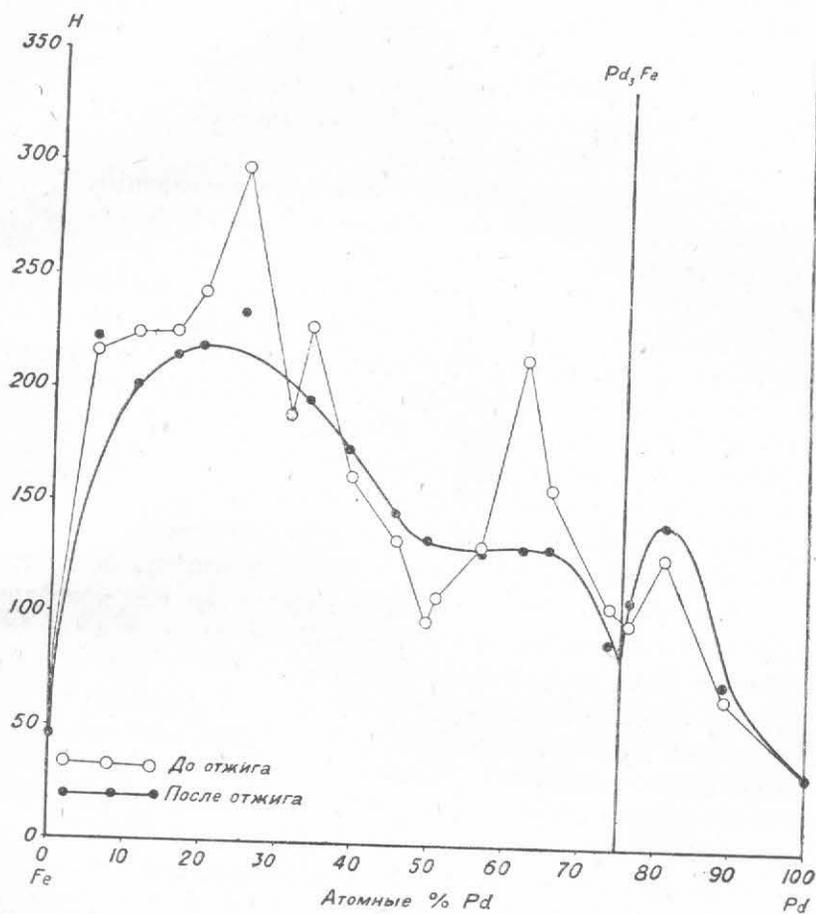
Весовые % Pd	Атомные % Pd	Твердость по Бринеллю		
		До отжига	После отжига	После закалки
0	0	—	45*	—
10.20	5.61	214.0	219.5	—
19.28	11.07	220.6	197.5	211.7
26.32	15.75	221.8	211.4	227.7
31.48	19.35	240.3	216.0	200.0
38.67	24.81	296.0	231.5	238.8
46.04	30.87	185.0	187.2	156.0
49.16	33.60	224.0	192.6	209.0
55.00	39.02	159.2	171.5	123.7
61.54	45.58	131.3	144.7	124.8
65.38	49.70	97.2	132.6	108.4
66.18	50.54	108.0	144.6	—
71.51	56.78	130.7	123.6	90.0
75.80	62.11	212.2	129.3	86.0
78.58	65.69	155.4	129.6	95.3
84.20	73.61	105.0	88.3	94.0
86.19	76.56	97.5	107.9	—
89.00	80.89	126.2	141.5	97.80
93.94	89.02	65.3	71.0	60.5
100.00	100.00	—	32.7**	—

твердость постепенно уменьшается, на участке от 50 до 65 ат. % Pd кривая проходит почти горизонтально, при атомном отношении 1 : 3 (75 ат. % Pd)

* Твердость для чистого железа взята из работы Н. С. Курнакова и С. Ф. Жемчужного (Изв. СПб. политехн. инст., 19, 1913, 323).

** Определена для палладия, с содержанием примесей 0.19%.

она обладает минимумом, снова повышается с переходом к сплавам еще более богатым палладием и затем опускается к чистому палладию. Появление определенно выраженного минимума на кривой твердости стоит в согласии с данными термического анализа и указывает на соединение Pd_3Fe , образовавшееся из твердого раствора при температуре около 810° . Кривая твердости для литых сплавов имеет в общем тот же характер,



Фиг. 2. Твердость по Бринеллю.

что и для отожженных, но различия в твердости отдельных участков кривой более резко выражены.

Отметим здесь, что на кривой твердости для литых сплавов появляется минимум при 50 ат. % Pd; после отжига твердость сплавов на этом участке увеличивается и кривая приобретает плавный характер. Следует упомянуть также, что многие из литых сплавов по своей твердости превосходят соответствующие сплавы после отжига или закалки.

На кривой твердости закаленных сплавов исчезает минимум, отвечающий химическому соединению Pd_3Fe , так как температура закалки лежит выше температуры его образования.

На протяжении примерно 55—75 ат. % Pd на кривой сохраняется горизонтальный участок; значение твердости для отдельных сплавов в области максимума подвергается значительным колебаниям.

III. МИКРОСТРУКТУРА

Для исследования микроструктуры применялись те же образцы, что и для определения твердости по Бринеллю, а в некоторых случаях образцы, специально для этого приготовленные.

Изучены были сплавы литые, отожженные и закаленные. Травление производилось на холоду разбавленной азотной кислотой.

В общем все сплавы, за исключением очень быстро охлажденных, на протяжении всей диаграммы обнаружили структуру, характерную для твердых растворов. После отжига или закалки сплавы приобретают полиэдрическую структуру, указывающую на образование непрерывного ряда твердых растворов; нарушения однородности вследствие термических превращений в сплавах заметить не удалось.

На табл. I изображены микрофот. (2 и 6) литых, быстро охлажденных сплавов, соответственно с 30.67 и 76.56 ат. % Pd.

Особенно характерна микрофот. 6, где дендриты не имеют резких очертаний, как обычно свойственно твердому раствору, не достигшему равновесия; вместе с тем, здесь уже намечено разделение на полиэдры, различно ориентированные относительно плоскости шлифа и поэтому с различной способностью подвергаться действию кислот.

На микрофот. 3 и 4 изображен сплав с 50.54 ат. % Pd; как видим, до и после отжига наблюдается микроструктура, характерная для твердого раствора; закалка сколько-нибудь существенных изменений также не вносит.

Микрофот. 5 и 1 изображают соответственно литой сплав с 65.16 ат. % Pd и отожженный с 5.61 ат. % Pd; в последнем случае наблюдается очень мелкая сетка полиэдрических кристаллов с черными точками неправильной формы (пустоты в сплаве).

IV. ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Для более полной характеристики сплавов палладия с железом и в особенности для дальнейшего изучения превращений в твердом состоянии пришлось обратиться к методу электропроводности. Приготовление образцов по методу Н. И. Степанова¹ в данном случае было бы затрудни-

¹ Ж. Р. Х. О., 40, 1908, 1448 и 44, 1912, 326; Zeitschr. f. anorg. Chem., 60, 1908, 209.

тельным вследствие высокой температуры плавления сплавов и относительно легкой окисляемости их.

С другой стороны, приготовление проволок протяжкой в волоочильной доске удалось осуществить лишь для сплавов с 89.02, 73.61 и 49.70 ат. % Pd. Сделана была поэтому попытка приготовить образцы сплавлением отдельных кусочков сплава в вакууме в фарфоровой трубочке диаметром 3 мм; такая трубочка находилась в кварцевой пробирке, откуда удалялся воздух с помощью масляного насоса. Кварцевая пробирка помещалась в печь высокой частоты, где происходило плавление и соединение кусочков сплава в один слиток. Получить таким образом плотные образцы не удалось: они почти всегда содержали газовые включения.

Пришлось поэтому ограничиться лишь определением температурного коэффициента электросопротивления, который был вычислен для температур 25 и 100° по формуле:

$$\alpha_{25-100} = \frac{R_{100} - R_{25}}{100R_{25} - 25R_{100}},$$

где R_{25} и R_{100} — сопротивление образца при 25 и 100°.

Все определения были произведены над литыми и отожженными образцами; отжиг происходил таким же способом и при той же температуре, как и для образцов на твердость по Бринеллю. Определение электросопротивления производилось в масляном термостате с электрическим подогревом при 25 и 100° с помощью двойного моста Томсона.

Полученные результаты сведены в табл. 3 и изображены на фиг. 3.

Кривая температурного коэффициента для литых сплавов не имеет закономерного характера; отметим здесь лишь два максимума: один, отвечающий сплаву с 49.7 ат. % Pd, в согласии с тем, что на кривой твердости для литых сплавов здесь наблюдается минимум; второй максимум наблюдается для сплава с 80.89 ат. % Pd и, следовательно, несколько смещен с ординаты 1 : 3. На кривой температурного коэффициента для отожженных образцов обращает на себя внимание прежде всего резко выраженный максимум, отвечающий химическому соединению Pd₃Fe. В области, отвечающей примерно 50 ат. % Pd, наблюдается также слабо выраженный максимум.

Все сплавы в средней части диаграммы обладают очень высоким температурным коэффициентом, который достигает, несмотря на образование твердого раствора, величин, отвечающих чистому железу, а для некоторых образцов и превосходящих его. Особенно высоким температурным коэффициентом электросопротивления обладает сплав, близкий по составу к химическому соединению Pd₃Fe (0.00855). Сплавы, очень богатые палладием или железом, не подвергались исследованию. Кривые на этих участках проведены поэтому пунктиром, причем форма их определялась тем соображением, что температурный коэффициент компонента понижается от прибавления примесей в случае образования твердых растворов.

Таблица 3

Весовые % Pd	Атомные % Pd	Температурный коэффициент электро- сопротивления α_{25-100}	
		До отжига	После отжига
0	0	—	0.00692*
81.43	19.35	0.00181	0.00897
46.04	30.87	0.00644	0.00642
61.54	45.58	0.00570	0.00670
65.88	49.70	0.00860	0.00697
71.51	56.78	0.00554	0.00664
75.80	62.11	0.00724	0.00749
78.58	65.69	0.00714	0.00805
84.20	73.61	0.00699	0.00855
89.00	80.89	0.01001	0.00713
93.94	89.02	0.00452	0.00496
100.00	100.00	—	0.00854**

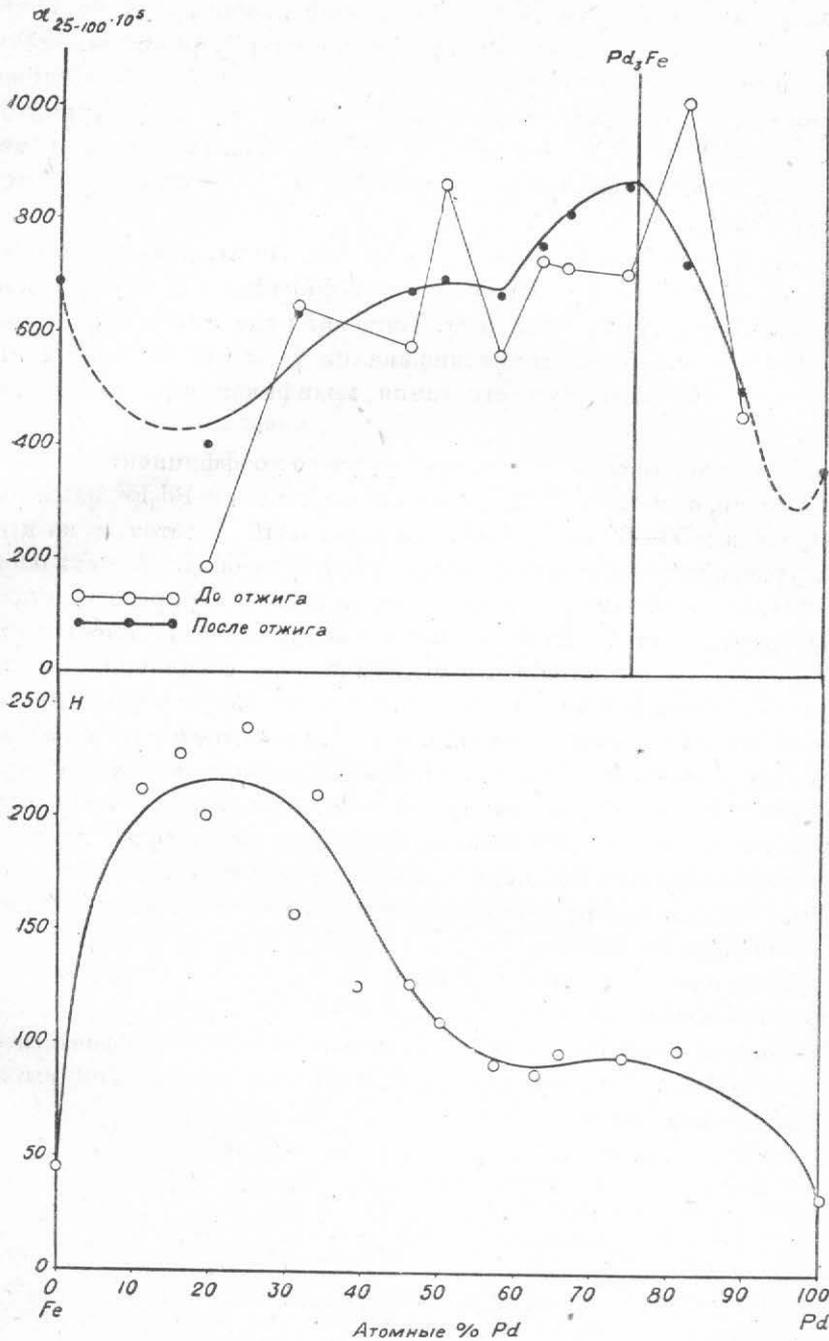
Сопоставляя данные термического анализа, твердости по Бринеллю, микроструктуры и температурного коэффициента, можно прийти к следующим выводам.

1) Сплавы палладия с железом при застывании образуют непрерывный ряд твердых растворов; диаграмма плавкости обладает пологим минимумом около 50 ат. % Pd.

2) При понижении температуры в сплавах, богатых палладием, наступает превращение твердого раствора в химическое соединение Pd_3Fe , сопровождающееся значительным выделением тепла. На кривых твердости и температурного коэффициента, в согласии с данными термического анализа, наблюдается соответствующая сингулярная точка. Форма этих кривых характерна для случая, когда химическое соединение образует

* Вычислен по данным П. Я. Сальдау („Метод электропроводности при высоких температурах“, 1917).

** Определен для палладия с содержанием примесей 0.19%.



Фиг. 8. Верхняя часть — температурный коэффициент электросопротивления.
Нижняя часть — твердость по Бринеллю после закалки.

с компонентами твердые растворы. Указанное превращение не сопровождается сколько-нибудь заметным изменением микроструктуры. Здесь мы имеем новый пример превращения твердого раствора в химическое соединение. Подобные же превращения найдены Н. С. Курнаковым, С. Ф. Жемчужным и М. Заседателевым¹ в сплавах золота с медью, Г. Г. Уравовым в сплавах магния с кадмием,² В. А. Немиловым в системе платина-железо³ и пр.

3) Термическое превращение в сплавах, богатых железом, связано очевидно с переходом железа из одной модификации в другую. Такой же случай имеем в работе E. Isaacs и G. Tammann,⁴ где аналогичное превращение объясняется переходом модификации γ в α почти на всем протяжении кривой. Область существования модификации β крайне незначительна.

4) На кривой твердости и температурного коэффициента, кроме сингулярной точки, отвечающей химическому соединению Pd_3Fe , наблюдается еще в пределах 50—60 ат. % Pd горизонтальный участок и на кривой температурного коэффициента, примерно в этой же области, очень плоский максимум. Форма указанных кривых не дает однако определенных указаний на природу сплавов на этом участке; видимо здесь не имеется сингулярной точки и, следовательно, нет химического соединения $PdFe$, как первоначально можно было бы предполагать по виду кривых для литых сплавов. Аномальное поведение кривых на этом участке стоит, повидимому, в связи с переходом железа из одной модификации в другую; кривая превращения разделяет диаграмму на две части, каждой модификации отвечает своя кривая твердости или температурного коэффициента, причем обе кривые непрерывно переходят одна в другую. Сохранение горизонтального участка на кривой закаленных сплавов представляет, вероятно, результат неполной закалки.

Определенное суждение по этому пункту может быть вынесено только после дополнительного исследования.

При выполнении настоящей работы я неизменно пользовался советами и указаниями Н. С. Курнакова; считаю приятным долгом выразить ему глубокую благодарность.

Ленинград.

Институт физико-химического анализа.
Химическая лаборатория Горного института.
(Поступило в Редакцию 1 февраля 1930 г.).

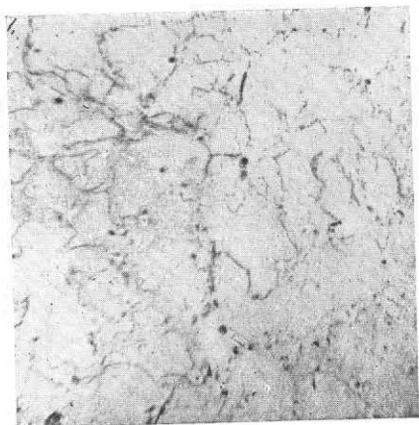
1 Изв. СПб. политехн. инст., 22, 1914, 485; Journ. Inst. Metals, 15, 1916, 305.

2 Изв. СПб. политехн. инст., 14, 1910, 675.

3 Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 7, 1929. 1.

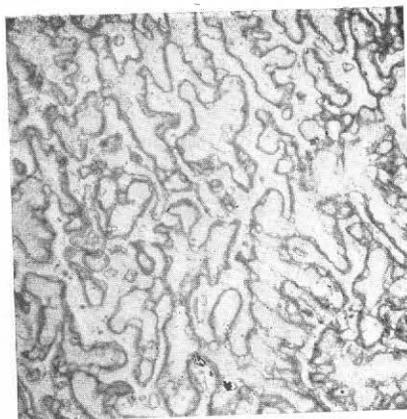
4 Zeitschr. f. anorg. Chem., 55, 1907, 63.

1



5.61% Pd. Отожженный.

2



80.67% Pd. До отжига.

3



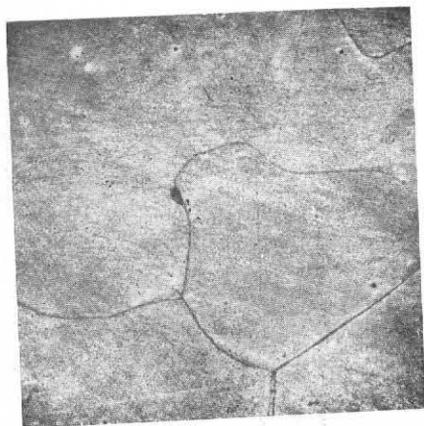
50.54% Pd. До отжига.

4



50.54% Pd. Отожженный.

5



65.16% Pd. До отжига.

6



76.56% Pd. До отжига.

Атомные % Pd. Для микрофот. 1 увелич. 140; для микрофот. 2—6 увелич. 75.