

А. Т. ГРИГОРЬЕВ

О СПЛАВАХ ПАЛЛАДИЯ С НИККЕЛЕМ

Первые наблюдения над сплавами палладия с никкелем были произведены Clarke в 1819 г.;¹ сплавы, приготовленные в пламени гремучего газа были ковкие и хорошо принимали полировку; по мнению исследователя они могли найти применение в ювелирном деле и для приготовления зеркал для телескопов.

Позднее были описаны сплавы, содержащие палладий и никкель, как нержавеющие и пригодные для приготовления некоторых научных приборов.²

Первое систематическое исследование сплавов палладия с никкелем произвел F. Heinrich;³ полученная им диаграмма плавкости характерна для сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов; solidus и liquidus соприкасаются в очень плоском минимуме между 40 и 60% вес. Pd. Изучение микроструктуры подтвердило данные термического анализа.

Было изучено также влияние температуры на магнитные свойства сплавов; установлено, что никкель при нагревании до 365° теряет способность к намагничиванию и снова приобретает ее при охлаждении до 328°.

В сплавах с увеличением содержания палладия наблюдается постепенное понижение температур превращения, медленное до 40% вес. Pd и более быстрое для сплавов, богатых палладием; одновременно уменьшается также и способность к намагничиванию, так что сплав с 87% на магнитную стрелку оказывал лишь слабое действие.

Позднее W. Fraenkel и A. Stern⁴ при изучении тройной системы Au-Pd-Ni снова получили кривую плавкости сплавов палладия с никкелем и исследовали микроструктуру этих сплавов. Данные F. Hein-

¹ Gilbert's Ann. d. Physik, 62, 1819, 359.

² Chem. News, 58, 1888, 100; Dingl. polyt. Jahrb., 264, 1887, 634; 270, 1888, 143.

³ Zeitschr. f. anorg. Chem., 83, 1913, 322.

⁴ Zeitschr. f. anorg. Chem., 166, 1927, 160.

rich¹ были подтверждены, определен более точно минимум кривой плавкости и избегнуты наблюдавшиеся ранее значительные переохлаждения.

При выполнении настоящего исследования были применены методы твердости по Бринеллю, микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления.

ТВЕРДОСТЬ

Исходными материалами для приготовления сплавов служил электролитический никкель и губчатый палладий, очищенный двукратным осаждением в виде палладозамина; прокаленный палладий восстановлен в струе водорода и охлажден в струе угольной кислоты. Образцы весом 10 г приготовлены были в электрической криптольной печи в мургановом тигле, вставленном в такой же тигель больших размеров; промежуток между тиглями заполнялся обожженным магнезитом.

Угар в большинстве случаев был незначителен, отклонение от рассчитанного состава, как показал анализ нескольких образцов, обусловлен был потерей никкеля.

Проба Бринелля произведена была со стальным шариком в 10 мм для литых и отожженных сплавов; в первом случае испытание производилось на двухтонном прессе Амслера при нагрузке в 200 кг, во втором случае — на прессе фирмы Gesellschaft für fein Mechanik при нагрузке в 250 кг.

Диаметр отпечатка измерен был по нескольким направлениям с помощью измерительного микроскопа Цейсса.

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 и d — диаметр отпечатка в мм.

Сплавы отожжены были в электрической печи типа Гереус в вакууме в длинной фарфоровой глазурированной трубке, закрытой с одного конца. В открытый конец трубки вставлена была резиновая пробка со стеклянным, хорошо пришлифованным краном. Во время отжига из трубки периодически выкачивался воздух масляным насосом типа Геде.

Отжиг начат был с 750° и производился с постепенным понижением температуры в течение 150 часов.

Полученные числа Бринелля приведены в табл. 1.

На фиг. 1 нанесена диаграмма твердости для отожженных сплавов — сплошной линией и для литых — пунктирной.

Таблица 1

Весовые % Pd	Атомные % Pd	Твердость по Бринеллю	
		До отжига	После отжига
0	0	—	62.8*
10.00	5.76	80.0	76.0
20.08	12.14	97.0	95.7
26.54	16.58	98.2	97.7
31.60	20.26	103.2	106.8
38.04	25.24	123.0	115.0
47.96	33.65	137.7	127.3
55.29	40.49	148.0	139.0
60.18	45.35	152.5	146.7
64.82	50.33	154.3	149.0
68.91	55.51	158.2	154.5
73.69	60.64	167.5	156.0
79.02	67.64	143.0	152.3
81.51	70.80	139.2	144.0
84.92	75.60	120.2	130.0
88.46	80.83	113.2	112.5
95.00	91.30	70.3	70.7
100.00	100.00	—	32.7**

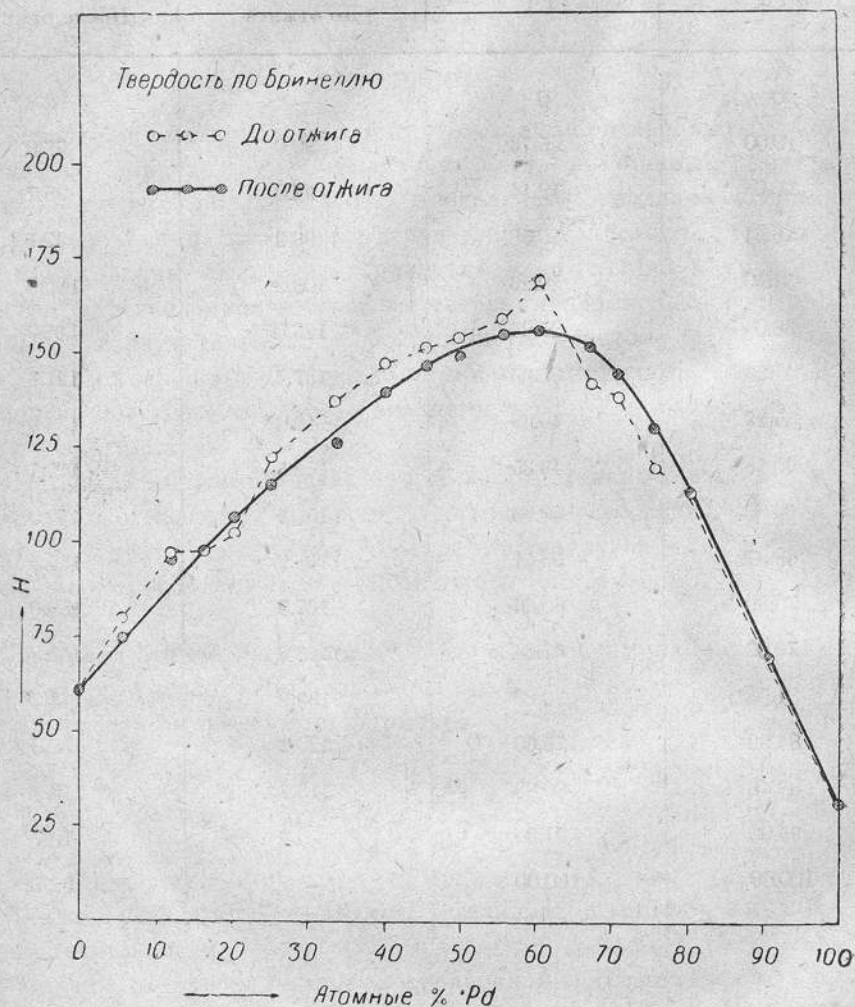
Кривые для литых и отожженных сплавов мало отличаются друг от друга и имеют форму, характерную для непрерывного ряда твердых растворов.

Лишь в области от 10 до 20% ат. Pd наблюдается для литых сплавов замедленный подъем кривой твердости. Для отожженных сплавов кривая имеет плавную форму; от закономерного хода кривой отклоняется лишь одна точка, отвечающая сплаву с 12.14% ат. Pd.

* Н. Курнаков и Я. Рапке. Ж. Р. Х. О., 46, 1914, 380; Zeitschr. f. anorg. Chem., 87, 1914, 269.

** Для палладия с содержанием примесей — 0.19%.

Подъем кривой твердости происходит быстрее со стороны палладия и несколько медленнее со стороны никкеля, максимум твердости—156.0—приходится на сплав с 60.64% ат. Pd.



Фиг. 1.

МИКРОСТРУКТУРА

Образцы для определения твердости по Бринеллю послужили также и для изучения микроструктуры сплавов палладия с никкелем.

Наблюдения произведены были над образцами в литом и отожженном состоянии и в отдельных случаях также над образцами после закалки при 600°. Травление производилось разбавленной царской водкой.

Микрофотографии сплавов представлены на табл. I и II; из них неоднороден литой сплав с 12.14% ат. Pd (микрофот. 1), после отжига шлиф приобретает однородную структуру.

Все последующие микрофотографии представляют полиэдрическую структуру различных сплавов, как это свойственно непрерывному ряду твердых растворов.

Среди представленных микрофотографий необходимо особенно отметить микрофот. 5, изображающую микроструктуру литого сплава с 25.24% ат. Pd. Здесь наблюдается распадение на очень мелкие полиэдры крупного зерна твердого раствора, которое занимает почти все поле изображения.

После отжига получена структура, сходная по величине зерна со структурой сплава с 16.58% ат. Pd (микрофот. 3), вторичный отжиг несколько видоизменил величину зерна (микрофот. 6).

Сплав с 16.58% ат. Pd, первоначально неоднородный, после отжига обнаружил весьма тонкую структуру; в закаленном сплаве получились более крупные полиэдры (микрофот. 4), вторичный отжиг в структуру закаленного сплава существенных изменений не внес.

Сопоставляя микрофотографии сплавов различного состава, можно заметить, что сплавы в первой половине диаграммы после отжига обладают более мелкой кристаллической структурой, нежели сплавы очень богатые палладием (микрофот. 11 и 12); можно заметить при этом, что мелкие полиэдры — результат распадаения крупных полиэдров при отжиге (ср. микрофот. 5 и 6, а также 7 и 8).

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Приготовление образцов для определения электропроводности по методу Н. И. Степанова¹ оказалось затруднительным, вследствие высокой температуры плавления сплавов; с другой стороны, приготовить проволоки оказалось возможным лишь для нескольких сплавов, большинство образцов уже при прокатке давало трещины. Пришлось обратиться к сплавлению отдельных кусочков образца в вакууме в фарфоровой трубке, закрытой с одного конца. Такая трубочка соединялась с насосом и помещалась в печь высокой частоты, где происходило плавление и соединение отдельных частей сплава в один слиток. Полученные образцы нередко содержали газовые включения и послужили только для определения температурного коэффициента.

Все наблюдения произведены были над образцами, отожженными в вакууме при тех же условиях, как и образцы для определения твердости по Бринеллю.

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

Определение электросопротивления производилось в масляном термостате с электрическим подогревом при 25 и 100° с помощью двойного моста Томсона. Температурный коэффициент вычислен по формуле:

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

где ρ_{100} и ρ_{25} — показания на мосте Томсона.

Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

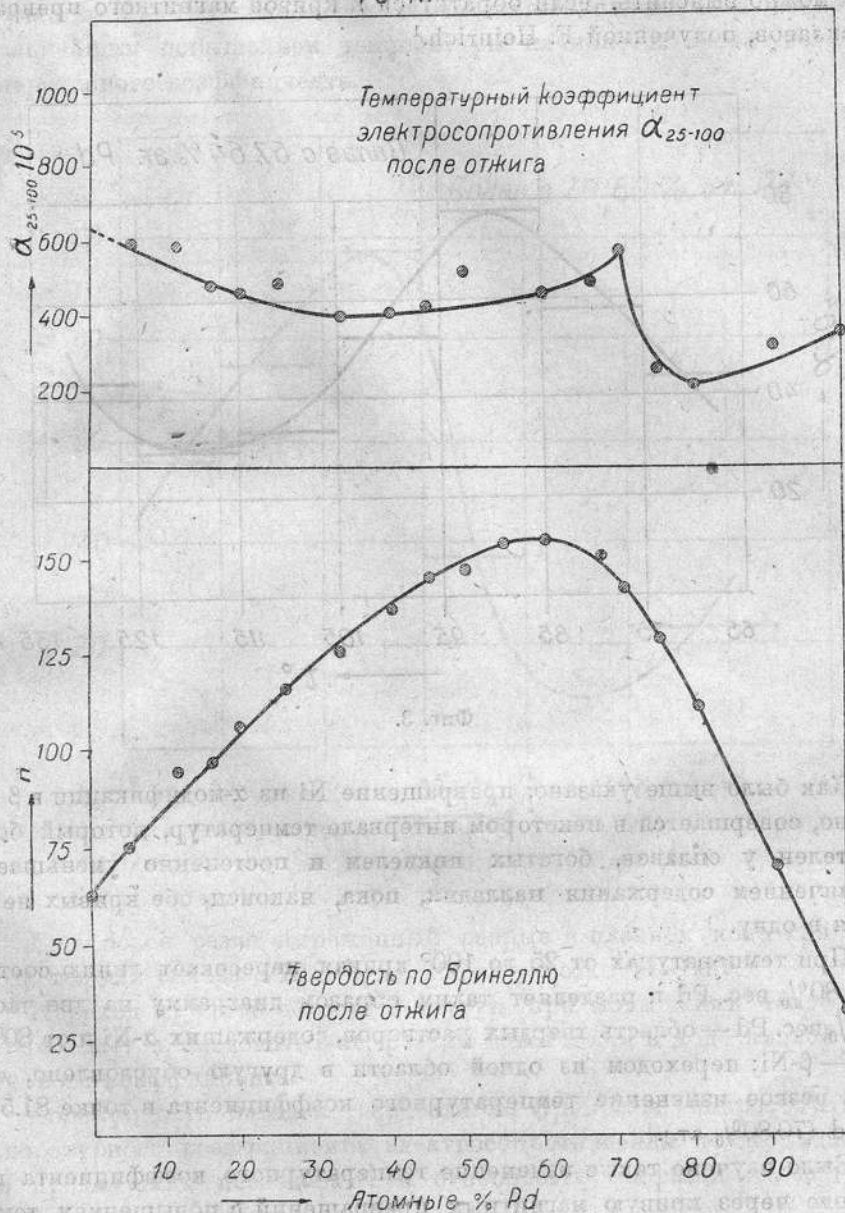
Весовые % Pd	Атомные % Pd	Температурный коэффициент электросопротивления α_{25-100}
10.00	5.76	0.00584
20.08	12.14	0.00580
26.54	16.58	0.00474
31.60	20.26	0.00457
38.04	25.24	0.00486
47.96	33.65	0.00393
55.29	40.49	0.00411
60.18	45.35	0.00424
64.82	50.33	0.00529
73.69	60.64	0.00462
79.02	67.64	0.00495
81.51	70.80	0.00576
84.92	75.60	0.00262
88.46	80.83	0.00215
95.00	91.30	0.00324
100.00	100.00	0.00354

Графическое изображение результатов дает верхняя часть фиг. 2

Кривая температурного коэффициента от чистого никкеля до 4.76% ат. Pd проведена пунктиром в предположении, что первые прибавки палладия вызовут понижение температурного коэффициента.

Начиная от 5.76% ат. Pd, кривая понижается, образует минимум и достигает максимальной величины 0.00576 для сплава с 70.80% ат. Pd.

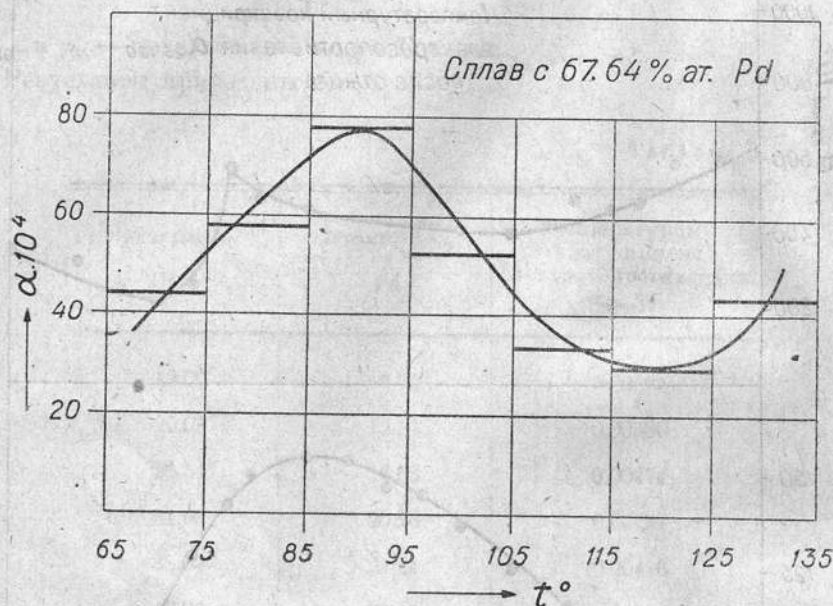
Pd-Ni



Фиг. 2.

Затем наступает резкое понижение величины температурного коэффициента и до палладия кривая продолжается плавно, имея вид, характерный для непрерывного ряда твердых растворов.

Полученное острие на кривой температурного коэффициента не отвечает рациональному отношению компонентов (70,80% ат. Pd) и совершенно не отмечено на кривой твердости по Бринеллю. Значение этой точки можно выяснить, если обратиться к кривой магнитного превращения сплавов, полученной F. Heinrich.¹



Фиг. 3.

Как было выше указано, превращение Ni из α -модификации в β или обратно, совершается в некотором интервале температур, который более значителен у сплавов, богатых никкелем и постепенно уменьшается с увеличением содержания палладия, пока, наконец, обе кривых не сольются в одну.

При температурах от 25 до 100° кривая пересекает линию состава около 80% вес. Pd и разделяет таким образом диаграмму на две части: до 80% вес. Pd — область твердых растворов, содержащих α -Ni и от 80% и выше — β -Ni; переходом из одной области в другую обусловлено, очевидно, резкое изменение температурного коэффициента в точке 81.51% вес. Pd (70.80% ат.).

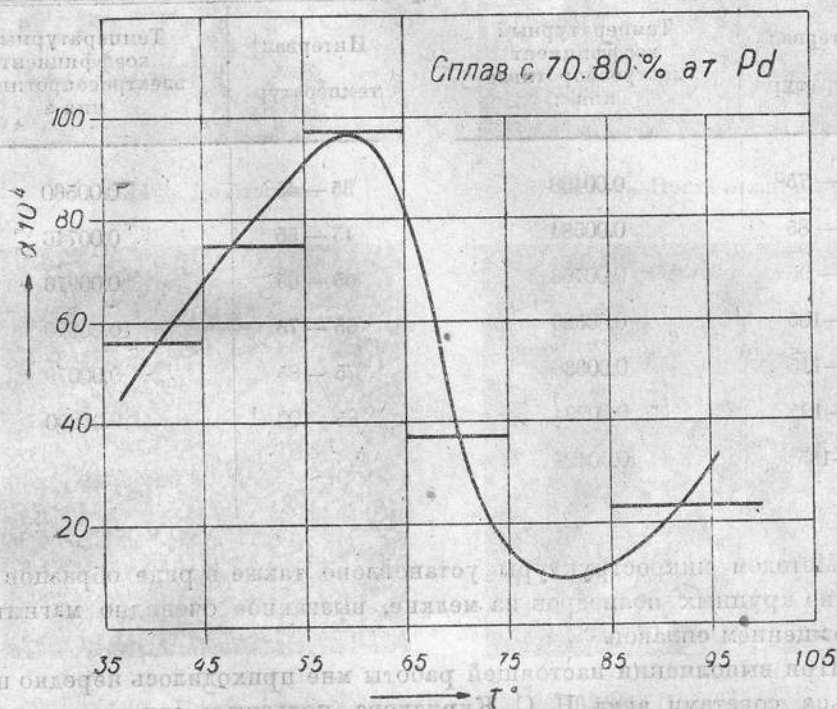
Было изучено также изменение температурного коэффициента при переходе через кривую магнитных превращений с повышением температуры.

С этой целью для двух сплавов с 67.64 и 70.80% ат. Pd был определен температурный коэффициент через каждые 10°.

¹ Zeitschr. f. anorg. Chem., **83**, 1913, 822.

Полученные результаты сведены в табл. 3 и 4 и графически изображены на фиг. 3 и 4.

Для сплава с 67.64% ат. Pd наблюдается подъем кривой, который на участке 90—120° сменяется значительным понижением, после чего с дальнейшим повышением температуры начинается снова увеличение температурного коэффициента.



Фиг. 4.

Еще более резко выраженный разрыв в плавном ходе кривой наблюдается для сплава с 70.80% ат. Pd на участке 60—80°.

Переход из одной области в другую при повышении температуры сопровождается, следовательно, резким изменением в ходе кривой температурного коэффициента.

Совокупность методов твердости по Бринеллю, микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления подтверждает данные предыдущих исследователей относительно образования непрерывного ряда твердых растворов.

Резкое нарушение плавного хода кривой температурного коэффициента при 70.80% ат. Pd обусловлено переходом из области α в область β , или обратно, при изменении состава.

С изменением температуры для двух сплавов (67.74 и 70.80% ат. Pd), разрыв в плавном ходе кривой температурного коэффициента обусловлен

переходом через область магнитного превращения сплавов. Аналогичные явления детально изучены А. Крупковским¹ в системе Cu-Ni.

На кривой твердости по Бринеллю не отмечен резкий излом кривой температурного коэффициента при 70.80%.

Таблица 3

Таблица 4

Интервал температур	Температурный коэффициент электросопротивления α
65 — 75°	0.00438
75 — 85	0.00584
85 — 95	0.00766
95 — 105	0.00525
105 — 115	0.00836
115 — 125	0.00294
125 — 135	0.00429

Интервал температур	Температурный коэффициент электросопротивления α
35 — 45°	0.00560
45 — 55	0.00746
55 — 65	0.00976
65 — 75	0.00870
75 — 85	0.00079
85 — 100	0.00230

Методом микроструктуры установлено также в ряде образцов распадение крупных полиэдров на мелкие, вызванное очевидно магнитным превращением сплавов.

При выполнении настоящей работы мне приходилось нередко пользоваться советами акад. Н. С. Курнакова, пользуясь случаем высказать ему свою искреннюю признательность.

Ленинград.

Химическая лаборатория Горного института

Июль 1931 г.

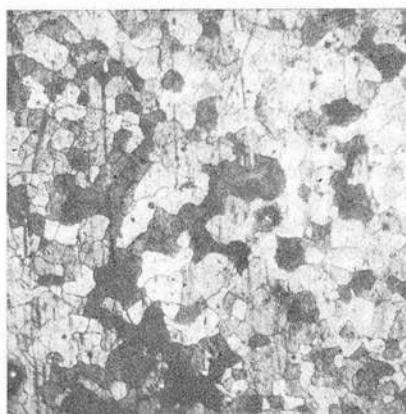
¹ Revue de Mét., 26, 1929, 131.

1



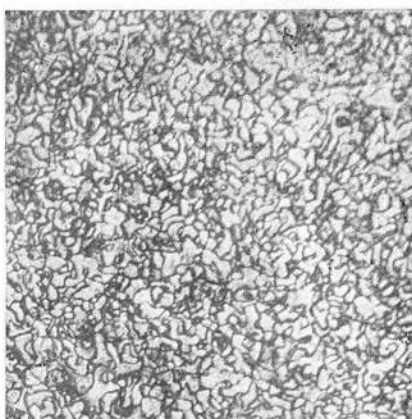
12.14%. До отжига.

2



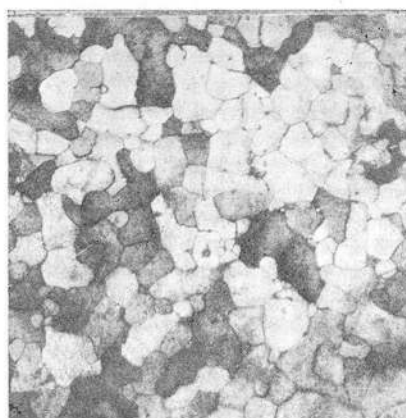
12.14%. После отжига.

3



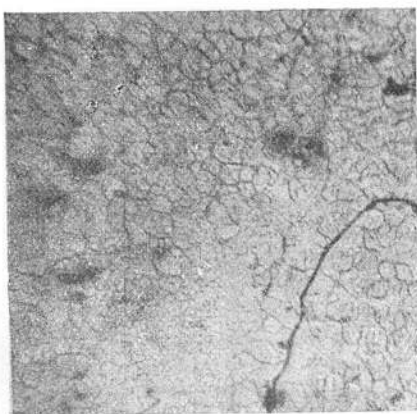
16.58%. После отжига.

4



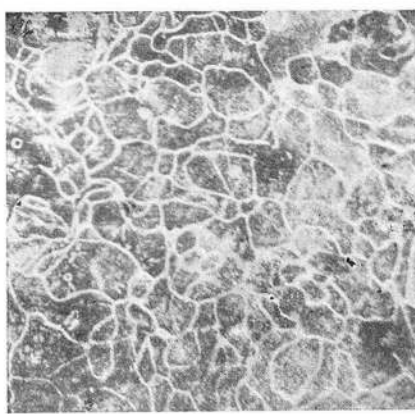
16.58%. После закалки.

5



25.24%. До отжига.

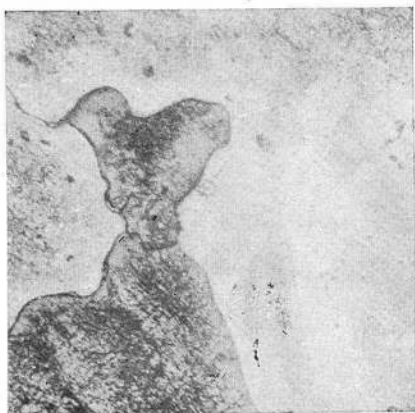
6



25.24%. После отжига.

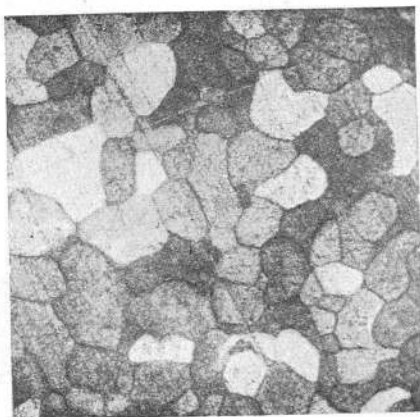
Атомные %/о Pd. Для микрофот. 1 — 4 и 6 увелич. 75;
для микрофот. 5 увелич. 140.

7



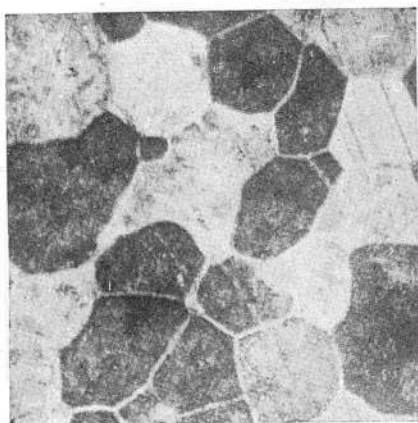
40.49%. До отжига.

8



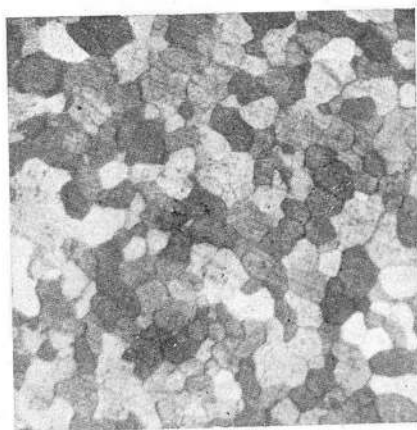
40.49%. После отжига.

9



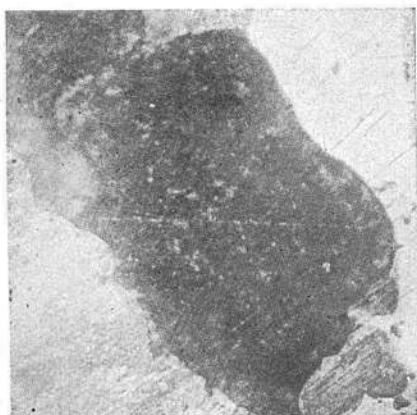
45.35%. После отжига.

10



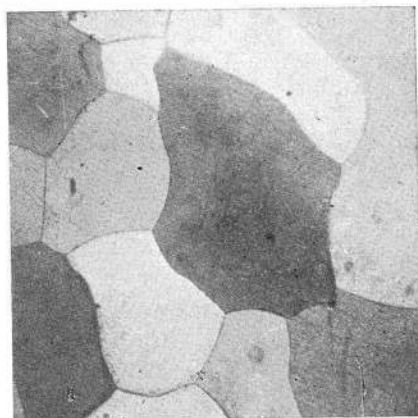
50.33%. После отжига.

11



60.64%. После отжига.

12



80.83%. После отжига.

Атомные % Pd. Увеличение 75.