

Е. Я. РОДЕ

О СПЛАВАХ ПАЛЛАДИЯ С СЕРЕБРОМ

Исследованию физико-химической природы сплавов палладия с серебром посвящен целый ряд работ. Первые наблюдения над этими сплавами принадлежат Fischer (1), который установил, что при сплавлении палладия с серебром не наблюдается вспышки. Graham (2) показал, что способность палладия абсорбировать водород при прибавлении к нему серебра уменьшается, но в значительно меньшей степени, чем при прибавлении меди. Согласно Chenevix (3) сплав из равных частей серебра и палладия — серого цвета, тверже серебра, но мягче железа, уд. вес его равен 11.29. G. Wertheim (4) определил коэффициент эластичности сплава, содержащего 40% Ag и 60% Pd. В работах A. Matthiessen и C. Vogt (5), I. Mac Gregor и C. Knott (6) и I. Dewar и I. Fleming (7) была исследована проводимость некоторых сплавов при различных температурах и в работе C. Knott и I. Mac Gregor (8) изучены термоэлектрические свойства этих сплавов.

Диаграмма плавкости сплавов палладия с серебром получена Ruer (9). Сплавы эти дают по Ruer непрерывный ряд твердых растворов. W. Geibel (10) исследовал электропроводность, температурный коэффициент, со-противление разрыву и термоэлектродвижущую силу сплавов в паре с платиной при 900°.

Общий ход полученных кривых указывает на существование непрерывного ряда твердых растворов.

Минимум электропроводности, температурного коэффициента и термоэлектродвижущей силы лежит при 40 ат. % Ag и не совпадает с максимумом в 50 ат. % Ag кривой сопротивления разрыву. Кривая термоэлектродвижущей силы в противоположность трем остальным кривым не имеет непрерывного хода, а представляет две почти прямые линии с точкой пересечения около 40 ат. % Ag. Точки, отвечающие сопротивлению разрыва, весьма плохо ложатся на непрерывной кривой. Необходимо отметить также, что сплав в 40 ат. % Ag имеет весьма низкое значение для температурного коэффициента, резко отличающееся от таковых для соседних сплавов. Термическая проводимость этих сплавов была исследована Schultze (11); E. Sedström (12) нашел, что сплавы палладия с серебром дают совершенно другой тип кривой термоэлектрических сил, чем «Kettenlinien». Кривые эти в середине мешкообразно расширены и вытянуты. Уже ранее Sieverts (13) показал, что абсорбция водорода для сплавов с 40 ат. % Ag имеет максимум. По Krüger и Ehmer (14) светоэлектрическая восприимчивость у этих сплавов также имеет максимум. Кривые зависимости

последнего свойства от концентрации имеют характер, аналогичный ходу кривой термоэлектродвижущих сил, полученной Sedström.

Рентгенографические исследования сплавов палладия с серебром, произведенные I. W. Mc. Keehan (15), F. Krüger и A. Sacklowski (16) и W. Stenzel и I. Weerts (17) также указывают на существование в системе палладий-серебро непрерывного ряда твердых растворов. В последнее время F. Krüger и G. Gehm (18) для выяснения состояния растворенного водорода в этих сплавах произвели рентгенографические исследования констант решеток и электропроводности как чистых сплавов палладия с серебром, так и сплавов, насыщенных водородом. Кривая электропроводности непрерывна, характерная для твердых растворов, как это уже ранее было найдено W. Geibel (19) A. Coehn и H. Jurgens (20). Растворимость водорода в этих сплавах при небольших концентрациях серебра весьма велика, иногда даже больше, чем в чистом палладии, затем при содержании около 70% Ag падает до нуля. Исследования эти показали, что при поглощении водорода сплавы эти ведут себя аналогично чистому палладию, т. е. в известной области концентраций наблюдается существование двух решеток, отвечающих двум твердым растворам предельной концентрации водорода в сплавах.

В настоящем исследовании сплавы палладия с серебром были изучены методами плавкости, твердости и микроструктуры. Так как данные термического анализа показали почти полное совпадение с результатами работы Ruer, то данные эти здесь не приведены.

ТВЕРДОСТЬ

Исходными материалами для приготовления сплавов служили губчатый палладий, приготовленный из технически чистого двукратным осаждением в виде палладозамина, и химически чистое серебро. Сплавы весом около 15—20 г приготавливались плавлением в морганитовых тиглях в печи высокой частоты. При охлаждении расплавленных сплавов в момент застывания у некоторых наблюдается заметное выделение газа. Химический анализ сплавов, приготовленных по расчету из элементов, показали, что при плавлении почти не происходит потери и улетучивания вещества.

После надлежащей подготовки было произведено определение твердости шариковой пробой Бринелля на прессе Амслера со стальным шариком диаметром в 10 мм.

Твердость вычислялась по формуле:

$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} - (D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ кг/мм}^2,$$

где P — нагрузка на шарик в килограммах, S — поверхность отпечатка в мм^2 , D — диаметр шарика (10 мм), d — диаметр отпечатка в мм.

Исследованию были подвергнуты как литые, так и отожженные сплавы. Так как на числа твердости неотожженных сплавов влияют как быстрота охлаждения, так и наклеп, получаемый сплавами при шлифовании, то эти числа здесь не приведены.

Для устранения влияния наклепа, а также завершения превращений в твердом состоянии, если таковые имеют место и выравниваются концентрацией твердых растворов, сплавы были подвергнуты отжигу. Отжиг производился в электрической печи типа Гереуса с платиновой обмоткой в течение двух суток при температуре около 800°. Заметного окисления сплавов при этом не происходило.

После отжига у сплавов была определена твердость при нагрузке $P = 250$ кг. Результаты испытаний приведены в табл. 1 в столбце 4 и на диаграмме (фиг. 1).

Таблица 1

№ п.п.	Атомные %		Твердость по Бринеллю в кг/мм ²		
	Pd	Ag	Сплавы, по- лученные плавлением на воздухе, отожженные	Сплавы, переплавленные и выдержаные в вакууме	
			Литые	Отожжен- ные	
0	0	100	24.80 ¹	24.80	24.80
1	9.46	90.54	32.02	30.84	29.64
2	18.56	81.43	29.53	34.75	31.58
3	26.56	73.44	38.08	41.34—42.1	41.34
4	31.96	68.04	32.55	37.98	36.01
5	35.25	64.74	37.45	42.10	40.71
6	39.50	60.50	39.79	45.87	42.22
7	45.06	54.94	46.53	50.21	43.84
8	50.76	49.24	44.90	43.84	42.90
9	62.80	37.20	44.96	58.09	52.35
10	71.00	29.00	41.45	60.75	56.64
11	87.15	12.85	54.50	54.50	43.97
12	100.00	—	32.70 ²	32.70	32.70

Полученные числа для твердости сплавов, отожженных и приготовленных плавлением на воздухе, как видно из фиг. 1, не укладываются на какой-либо определенной кривой, и расположение их в функции состава меняется весьма неправильно.

Объяснить это можно неоднородностью сплавов, наличием в них пустот вследствие поглощения газов. Это подтверждается исследованием микроструктуры этих сплавов (см. ниже).

Затем сплавы были переплавлены и выдержаны некоторое время в вакууме в расплавленном состоянии. Заметного выделения газов при застывании таких сплавов уже не наблюдалось. Числа твердости таких неотожженных (литых) сплавов при нагрузке на шарик $P=250$ кг приведены в табл. 1 в столбце 5 и на фиг. 1 (пунктирная кривая).

Полученные таким образом числа твердости расположены уже более правильно, причем максимум твердости был получен у сплава в 71.0 ат. % Pd.

¹ По данным Н. С. Курнакова, Н. Пушкиной и М. Сенковского Изв. СПб. Политехн. инст., 18, 362 (1931).

² По данным А. Т. Григорьева, Изв. Инст. по изуч. платины и др. благор. металлов, 8, 30 (1931).

После этого сплавы эти были отожжены в вакууме в электрической печи при температуре около 800° в течение одних суток. Результаты испытаний отожженных сплавов приведены в табл. 1, столбец 6 и на фиг. 1 (сплошная кривая).

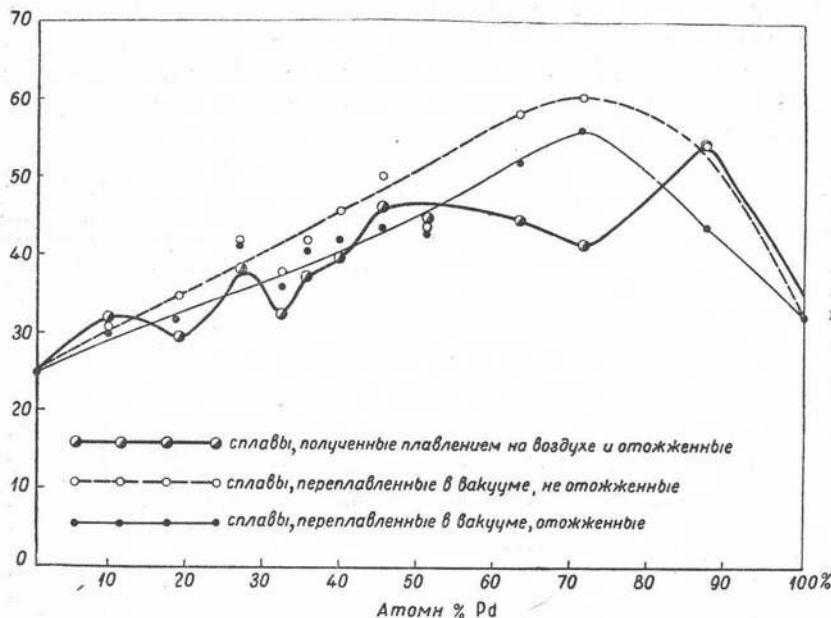


Рис. 1.

Сравнение полученных данных для чисел твердости отожженных сплавов с таковыми для литых показывает небольшое уменьшение твердости при отжиге, причем общий характер кривой твердости остался тот же.

Полученные числа твердости для сплавов, приготовленных плавлением в вакууме, в общем показывают непрерывное изменение твердости при изменении состава сплавов, хотя числа твердости не вполне точно укладываются на плавной непрерывной кривой, свойственной непрерывному ряду твердых растворов. Объяснить это можно некоторой неоднородностью сплавов, так как не исключена возможность частичной абсорбции газов из морганитовой массы тигля, в которой производилось плавление в вакууме.

МИКРОСТРУКТУРА

Для изучения микроструктуры служили те же сплавы, что и для изучения твердости. Изучены микроструктуры как у литых сплавов, так и отожженных при 800° .

Структура всех сплавов до отжига и после — твердые растворы. Полученные микрофотографии приведены на прилагаемых табл. I и II. На табл. I, фото 1—6, приведены снимки неотожженных сплавов. Травление сплавов производилось разбавленной азотной кислотой и в некоторых случаях — слабой царской водкой.

ТАБЛИЦА I

Литые (не отожженные) сплавы

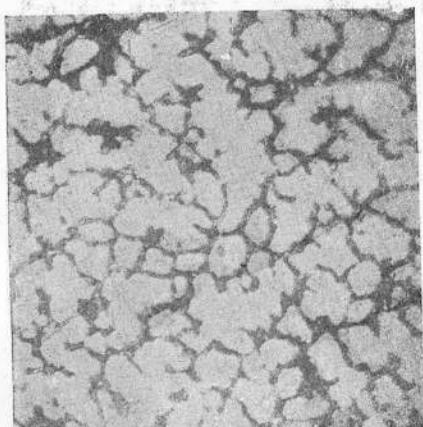


Фото 1. 9.46% Pd

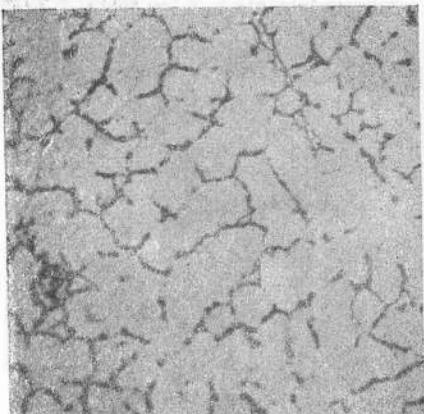


Фото 2. 18.56 % Pd

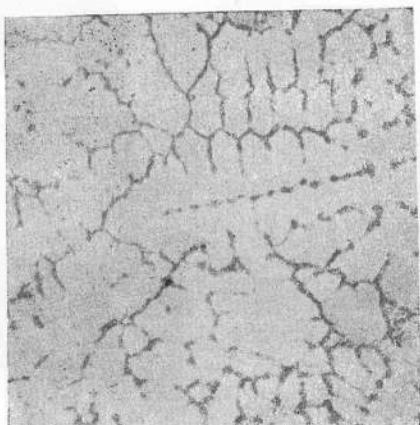


Фото 3. 31.96% Pd

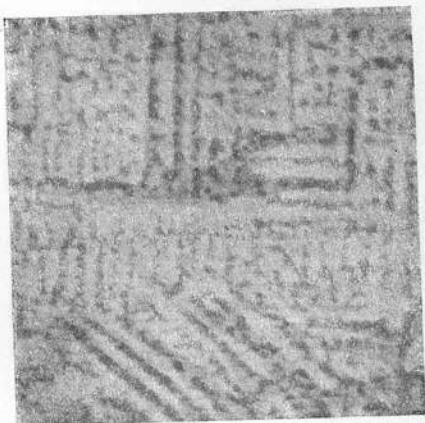


Фото 4. 45.07% Pd

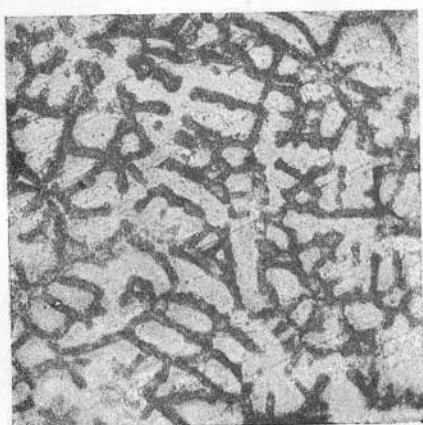


Фото 5. 50.76% Pd

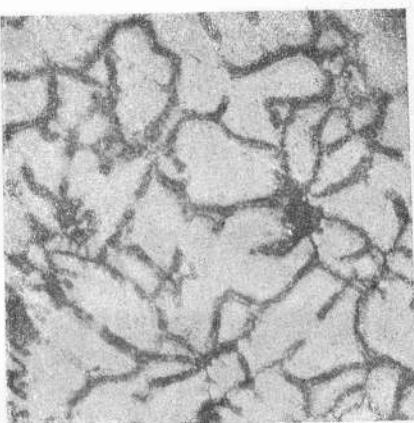


Фото 6. 62.80% Pd

Атомные проценты Pd. Увеличение 75

ТАБЛИЦА II

Отожженные сплавы



Фото 7. 9.46%₀ Pd. Ув. 140

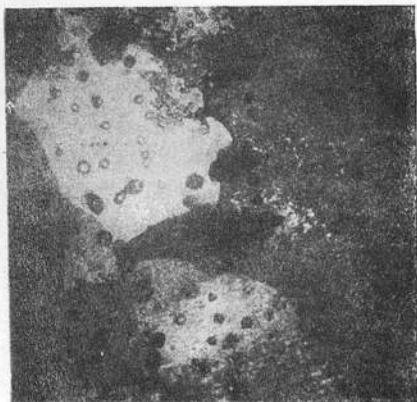


Фото 8. 31.96%₀ Pd. Ув. 75

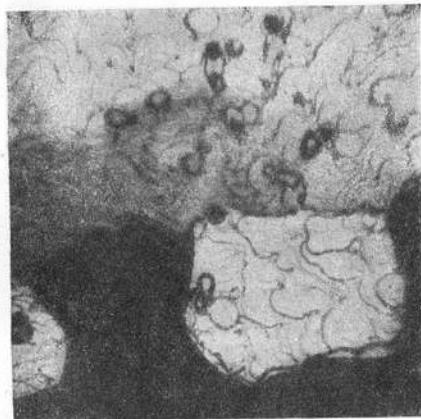


Фото 9. 39.5%₀ Pd. Ув. 140. Не травлен

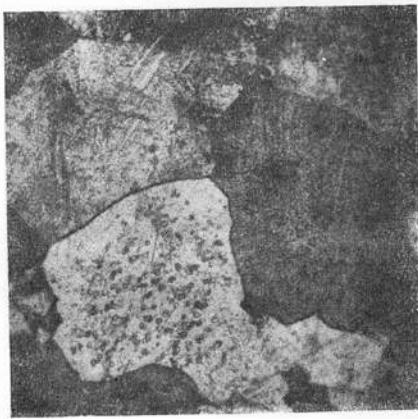


Фото 10. 62.8%₀ Pd. Ув. 75



Фото 11. 71.0%₀ Pd. Ув. 75

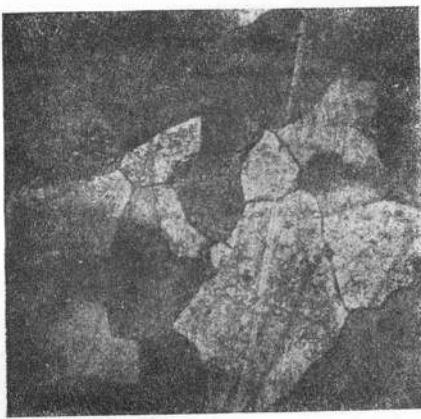


Фото 12. 87.5%₀ Pd Ув. 75

Атомные проценты Pd

При отжиге сплавы совершенно не окислялись, и структура некоторых сплавов сделалась крупнокристаллической. Снимки отожженных сплавов приведены на табл. II, фото 7—12. На фото 9 видна полученная крупнокристаллическая структура, видная даже невооруженным глазом. На некоторых сплавах, напр. фото 8, 9, 10, ясно видны черные точки (пустоты), которыми пронизана масса сплава вследствие выделения поглощенных газов. Наличием крупнокристаллической структуры и пустот в сплавах и объясняется неправильное расположение чисел твердости отожженных сплавов, о котором было упомянуто выше. На фотоснимках сплавов, приготовленных и отожженных в вакууме, пустот не замечено.

Таким образом как данные термического анализа, так и изучение твердости и микроструктуры в соответствии с рентгенографическими и другими исследованиями электропроводности сплавов палладия с серебром указывают на образование непрерывного ряда твердых растворов в этой системе. Наблюдаемые уклонения в непрерывном ходе кривых свойств этих сплавов объясняются неоднородностью этих сплавов, наличием в них пустот, что особенно сильно оказывается на сплавах, приготовленных обычным путем на воздухе.

Поступило в редакцию 10 мая 1934 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer. Schweigg. Journ., 51, 192 (1827).
2. Graham. Pogg. Annal., 138, 49 (1868).
3. Chenevix. Neues allg. Journ. der Chemie von A. F. Gehlen, 1, 174 (1803).
4. Wertheim. Pogg. Annal. Ergänzungsb., 2, 73 (1848).
5. A. Matthiessen u. C. Vogt. Pogg. Annal., 122, 19 (1864).
6. I. Mac Gregor u. C. Knott. Trans. Royal Soc. Edinb., 29, 559 (1880).
7. I. Dewar u. I. Gleaming. Phil Mag., 5, 321 (1879).
8. C. Knott. I. Mac Gregor. Trans. Royal Soc. Edinb., 28, 321 (1879).
9. Ruhr. Ztschr. f. anorg. Chem., 51, 375 (1906).
10. W. Geibel. Ztschr. f. anorg. Chem., 70, 240 (1911).
11. Schultze. Phys. Ztschr., 12, 1028 (1911).
12. E. Sedström. Некоторые свойства металлических смешанных кристаллов, диссертация, 1924.
13. Sieverts. Ztschr. f. anorg. Chem., 32, 329 (1915).
14. Krüger u. Ehmer. Ztschr. f. Physik, 4, 1 (1923).
15. I. W. McC. Keehan. Phys. Rev. 20, 424 (1922).
16. F. Krüger u. A. Sacklowsk. Anm. d. Physik (4) 78, 72 (1925).
17. W. Stenzel u. I. Weerts. Festschr. z. fünfzigjähr. Besteheung d. Platin-Schmelze G. Siebert G. M. B. H. Hanau-Main, 288 (1931).
18. F. Krüger u. G. Gehm. Ann. d. Physik, 5, 16, 190 (1933).
19. W. Geibel. Loc. cit.
20. A. Coehn u. H. Jürgens. Ztschr. f. Physik., 71, 179 (1931).