

В. А. НЕМИЛОВ, А. А. РУДНИЦКИЙ и Р. С. ПОЛЯКОВА

О СПЛАВАХ ПАЛЛАДИЯ С ВОЛЬФРАМОМ

До сего времени в литературе не было никаких данных о природе сплавов палладия с вольфрамом.

В настоящем исследовании были подвергнуты изучению сплавы палладия с вольфрамом при содержании вольфрама до 22.6 вес. % (14.5 атомных) методами микроструктуры, твердости электросопротивления, его температурного коэффициента и термоэлектродвижущей силы в паре с платиной. Приготовление сплавов производилось в высокочастотной печи, в корундизовых тиглях. Попытки приготовить сплавы с большим содержанием вольфрама не увенчались успехом, так как сильное повышение температуры плавления сплавов при увеличении содержания вольфрама вызывало быстрое выгорание вольфрама. Исходными материалами служили аффинированный палладий с содержанием примесей около 0.01% и вольфрам с содержанием примесей до 0.5%. Вес сплавов составлял около 10 г.

Вследствие значительного угаря при плавке все сплавы были подвергнуты химическому анализу, который производился следующим методом.

Навеска в 0.5 г растворялась в царской водке (3 части соляной кислоты и 1 часть азотной); после растворения производилось трехкратное выпаривание с добавкой крепкой азотной кислоты. При этом происходило удаление соляной кислоты и окисление вольфрама в WO_3 . Влажный остаток после последнего выпаривания растворялся в горячей воде с добавкой нескольких капель крепкой азотной кислоты. Осадок WO_3 отфильтровывался, прокаливался и взвешивался. Из веса WO_3 вычислялось содержание вольфрама. После надлежащей подготовки сплавов для изучения микроструктуры сплавы были подвергнуты отжигу при 1200°.

Твердость отожженных сплавов определялась по методу Бринелля при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм. Результаты определения твердости приведены в табл. 1 и на фиг. 1. Как видно из диаграммы, по мере увеличения содержания вольфрама в палладии, твердость возрастает сначала довольно резко до 12 вес. % палладия, а в дальнейшем остается почти постоянной. Образцы в виде проволок для измерения электросопротивления и термоэлектродвижущей силы сплавов были приготовлены путем прокатки на ручном прокатном станке и протяжки. Приготовление проволок удалось осуществить лишь для сплавов с содержанием вольфрама до 12.21 вес. %, остальные сплавы были слишком хрупки и трескались при прокатке.

Электросопротивление образцов измерялось при 25 и 100° при помощи потенциометра. Температурный коэффициент электросопротивления вычислялся по формуле

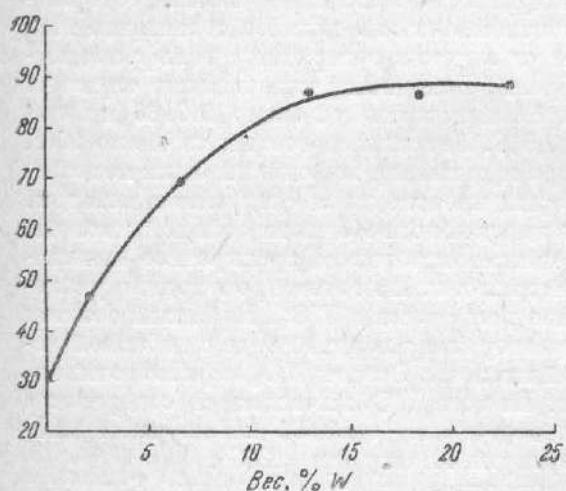
$$\alpha_{25-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100\rho_{25} - 25\rho_{100}},$$

где ρ_{100} и ρ_{25} — удельное электросопротивление при соответствующих температурах. Результаты измерений приведены в таблице и на фиг. 2. Элек-

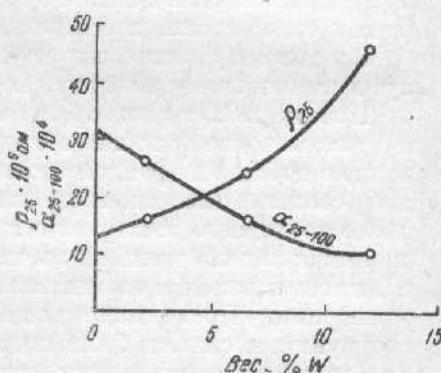
Свойства силы

| Содержание вольфрама вес. % | ат. % | Твердость по Бринеллю, кг на мм ² | Удельное сопротивление в ом·10 ⁴ | | Температурный коэффициент электросопротивл. $\alpha \cdot 10^4$ |
|--------------------------------|-------|--|---|-----------------------|--|
| | | | при 25° ρ_{25} | при 100° ρ_{100} | |
| 0 | 0 | 31.5 | 13.01 | 15.71 | 30.79 |
| 2.06 | 1.21 | 47.4 | 15.75 | 18.7 | 27.23 |
| 6.58 | 3.93 | 70.5 | 43.06 | 25.80 | 16.50 |
| 12.21 | 7.47 | — | 45.90 | 49.33 | 10.22 |
| 12.85 | 7.85 | 87.5 | | | |
| 18.40 | 11.50 | 86.5 | | | |
| 22.60 | 14.50 | 88.5 | | | |

тросопротивление при увеличении содержания вольфрама плавно увеличивается, а температурный коэффициент электросопротивления уменьшается, как это и должно быть при образовании твердых растворов в бинарных системах.



Фиг. 1. Твердость по Бринеллю

Фиг. 2 Удельное электросопротивление при 25° (ρ_{25}) и температурный коэффициент электросопротивления α_{25-100}

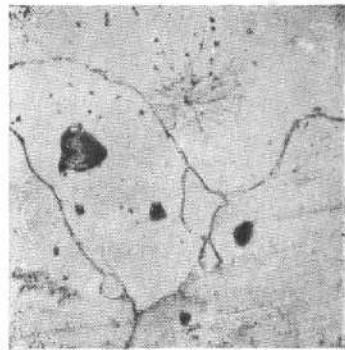
Термоэлектродвижущая сила сплавов определялась в паре с платиной при температуре холодного спая 0°, а горячего — от 100 до 1000°. Измерения производились при помощи потенциометра. Результаты приведены в таблице и на фиг. 3.

Термоэлектродвижущая сила у палладия отрицательна, у сплава с 2.06% вольфрама — близка к нулю, при увеличении содержания вольфрама становится положительной, достигая при 1000° 23 мв у сплава с 12.21% вольфрама.

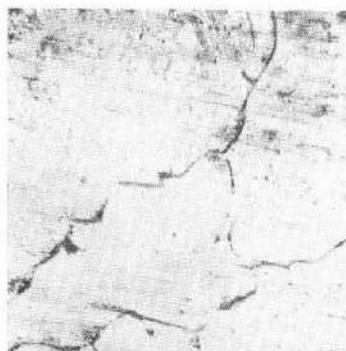
Микроструктура сплавов исследовалась для отожженного состояния. Травление производилось царской водкой. На фиг. 4—7 представлена микроструктура сплавов с содержанием 6.58; 12.85; 18.40 и 22.60 вес. % вольфрама. Все сплавы являются твердыми растворами.



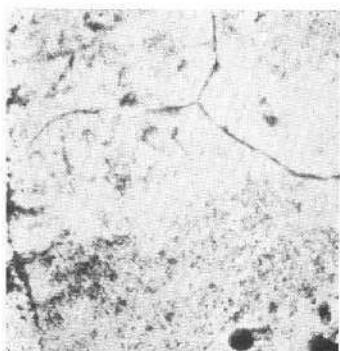
Фиг. 4. 6.58 вес.% W. \times 200



Фиг. 5. 12.85 вес.% W. \times 200



Фиг. 6. 18.40 вес.% W. \times 150

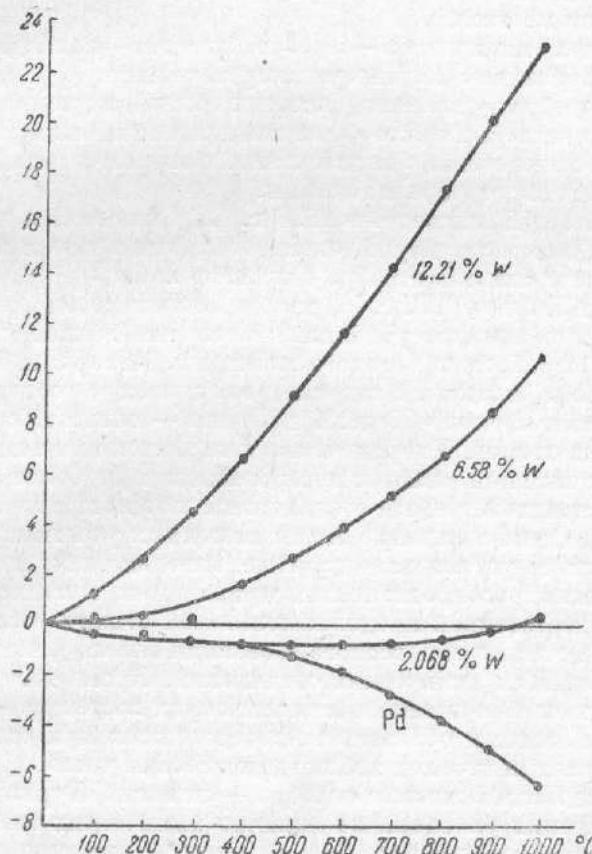


Фиг. 7. 22.6 вес.% W. \times 150

в в палладия

Таблица 1

| Термоэлектродвижущая сила в мв в паре с платиной, при температуре горячего сплава | | | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| 100° | 200° | 300° | 400° | 500° | 600° | 700° | 800° | 900° | 1000° | |
| -0.05 | -0.19 | -0.43 | -0.68 | -1.12 | -1.76 | -2.68 | -3.67 | -4.83 | -6.15 | |
| -0.18 | -0.36 | -0.57 | -0.69 | -0.79 | -0.80 | -0.70 | -0.55 | -0.14 | 0.25 | |
| 0.26 | 0.61 | 1.17 | 1.84 | 2.77 | 3.90 | 5.24 | 6.61 | 8.5 | 10.79 | |
| 1.10 | 2.63 | 4.63 | 6.77 | 9.18 | 11.80 | 14.71 | 17.43 | 20.55 | 23.19 | |



Фиг. 3. Термоэлектродвижущая сила сплавов в паре с платиной

ВЫВОДЫ

Исследование твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента, термоэлектродвижущей силы и микроструктуры сплавов палладия с вольфрамом, с содержанием вольфрама до 22.6 вес. % (14.5 атомных), показало, что все эти сплавы являются твердыми растворами.

Поступило в редакцию
31 января 1947 г.