

А. Т. ГРИГОРЬЕВ, Т. А. СТРУНИНА и А. С. АДАМОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВОВ ПАЛЛАДИЯ С КРЕМНИЕМ

В литературе имеется мало сведений о соединениях платиновых металлов с кремнием. В этом отношении можно указать на исследование сплава рутения с кремнием (82,4 вес. % кремния), проведенное Муассаном и Маншо [1] в 1903 г. Обработкой сплава едкой щелочью и смесью плавиковой и азотной кислот авторам удалось выделить из сплава химическое соединение $RuSi$. Лебо и Новицкий [2] в 1907 г. и одновременно с ними Вигуру [3] провели исследование некоторых сплавов платины с кремнием. Авторы установили наличие химического соединения $PtSi$. Более подробно и тщательно система платина — кремний была изучена в 1936 г. Н. М. Вороновым [4]. Методами термического анализа, микроструктуры и частично методами твердости, электросопротивления и термоэлектродвижущей силы автором была впервые установлена диаграмма плавкости системы.

По сплавам палладия с кремнием ориентировочное исследование было сделано Буссенго [5] в 1876 г., приготовившим сплав с 4 вес. % кремния. Более систематическое исследование сплавов палладия с кремнием было проведено Лебо и Жолибуа [6] в 1908 г. Авторы методами термического анализа и микроструктуры обнаружили в системе палладий — кремний наличие двух химических соединений: $PdSi$ с температурой плавления, равной 1400° , и Pd_2Si , которое плавилось при 900° . Диаграмма плавкости в целом не исследована, микрофотографии в работе не представлены.

Так как более детальное изучение силицидов палладия представляет теоретический интерес, а исследование сплавов с небольшими добавками кремния может быть полезным и для практических целей, нами было предпринято новое исследование системы палладий — кремний.

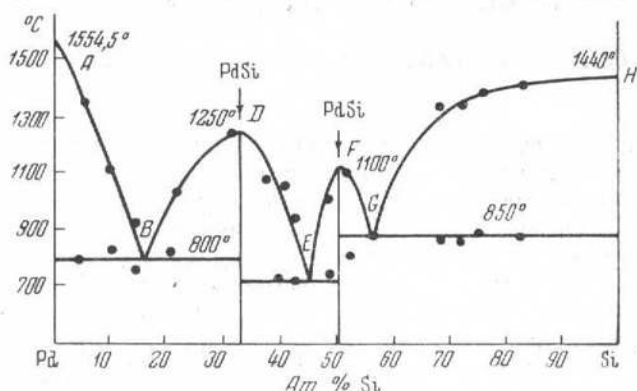
Методами термического анализа микроструктуры и частично твердости по Виккерсу были изучены сплавы палладия с кремнием с содержанием кремния от 7,2 до 82,01 ат. %. Для приготовления сплавов применялись палладий, осажденный муравьинокислым натрием из солянокислого раствора, и кремний с содержанием железа 0,95 вес. %. Сплавы весом 15 г готовились в корундизовых тиглях под слоем хлористого бария в криптольной печи. Все они после записи кривых охлаждения подвергались химическому анализу, который проводился следующим образом. Навеска сплава, тщательно измельченная, растворялась при нагревании в царской водке. При этом палладий переходил в раствор, а кремний оставался в мелкодисперсном состоянии, частично окисляясь до SiO_2 . Раствор дважды выпаривался почти досуха с соляной кислотой для удаления окислов азота. Остаток после выпаривания обрабатывался дистиллированной водой,

фильтровался и из раствора выделялся палладий восстановлением муравьинокислым натрием по реакции



Реакция велась в нейтральной среде в присутствии уксуснокислого натрия. Палладий отфильтровывался и высушивался при 118–120°. Кремний определялся по разности.

Термический анализ сплавов проводился при помощи пиromетра Курнакова и платино-платинородиевой термопары. Результаты термического анализа и состав сплавов даны в табл. 1. Как видно из диаграммы фиг. 1, построенной на основании данных термического анализа, добавление кремния к палладию резко снижает температуру плавления палладия (кривая *AB*): при добавке 4,25 вес. % кремния (14,4 ат. %) температура плавления снижается от 1554 до 908°. При 33,3 ат. % кремния кривая плавкости образует максимум (точка *D*) при 1250°, отвечающий температуре плавления химического соединения Pd_2Si . В области концентраций кремния от 0 до 33,3 ат. % образуется механическая смесь из палладия и химического соединения Pd_2Si . Температура эвтектической

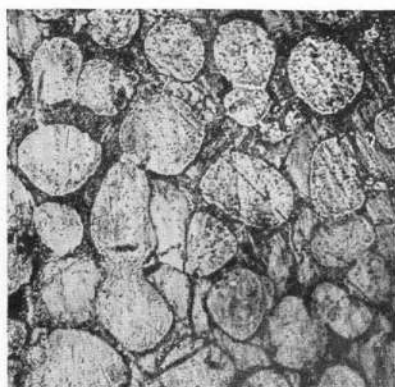


Фиг. 1. Диаграмма плавкости системы палладий — кремний

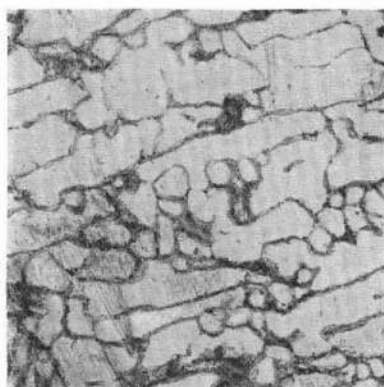
линии равна 800°, а эвтектическая точка *B* соответствует 16 ат. % кремния. При дальнейшем увеличении содержания кремния (свыше 33,3 ат. %) кривая плавкости постепенно снижается и достигает 720°, образуя при этой температуре эвтектическую смесь химических соединений Pd_2Si и PdSi ; последнее соединение плавится при 1100° (точка *F*). Эвтектическая точка *E* соответствует 45 ат. % кремния. На участке диаграммы от 50 ат. % кремния до чистого кремния образуется механическая смесь из химического соединения PdSi и кремния. Эвтектическая температура в этой области равна 850°, а эвтектическая точка *G* отвечает 58 ат. % кремния.

Таблица 1

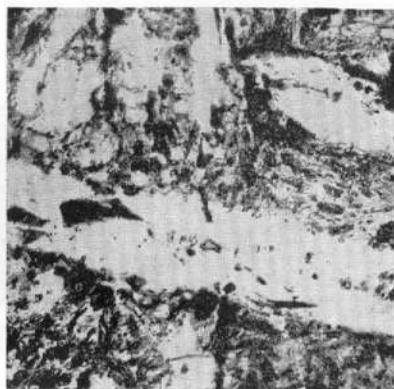
Si		Температура, °C		Si		Температура, °C	
вес. %	ат. %	1-я остановка	2-я остановка	вес. %	ат. %	1-я остановка	2-я остановка
2,00	7,20	1387	783	20,15	48,96	994	733
2,90	10,20	1109	831	22,21	52,05	1074	790
4,25	14,44	908	726	25,81	56,95	892	—
7,07	22,50	1019	810	38,13	68,20	1330	852
11,0	31,97	1240	—	40,00	71,72	1343	852
13,28	36,81	1051	—	43,96	74,88	1381	890
14,70	39,58	1048	724	54,52	82,01	1429	861
15,61	42,31	928	745				



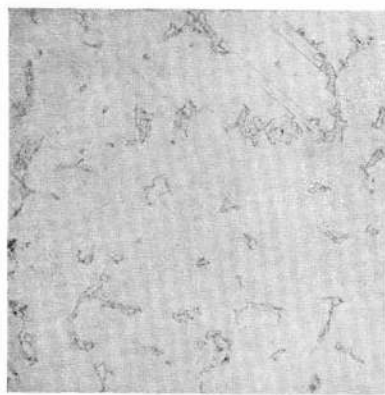
Фиг. 2. 7,2 ат.% Si, литой,
×200



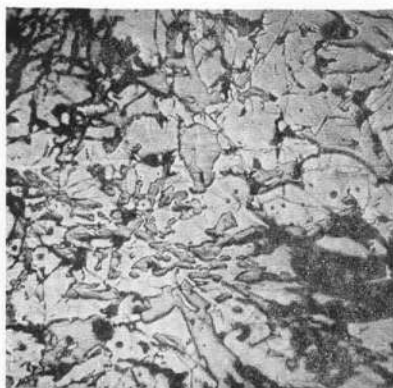
Фиг. 3. 10,2 ат.% Si, отожжен;
×100



Фиг. 4. 14,44 ат.% Si, литой,
×50



Фиг. 5. 32,00 ат.% Si, отожжен;
×100



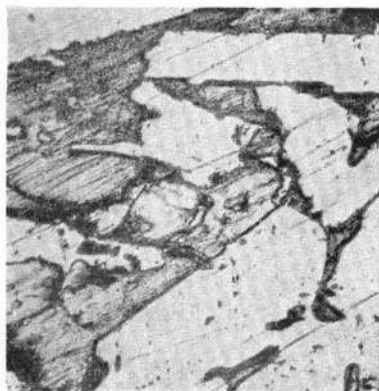
Фиг. 6. 39,58 ат.% Si, отожжен;
×50



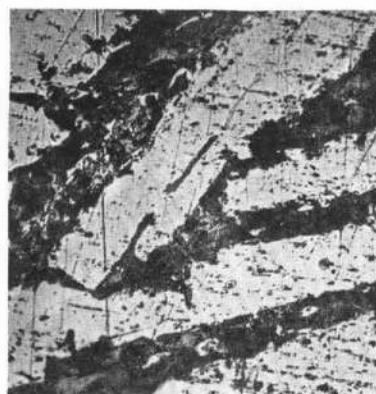
Фиг. 7. 42,31 ат.% Si, отожжен;
×50



Фиг. 8. 48,96 ат. % Si, отожжен;
× 50



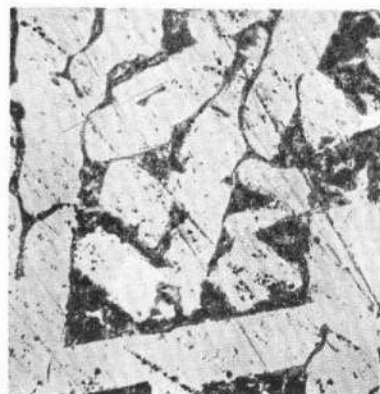
Фиг. 9. 56,96 ат. % Si, отожжен;
× 100



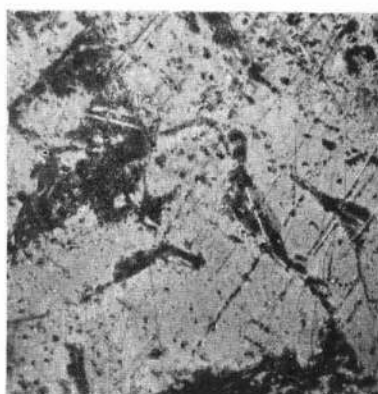
Фиг. 10. 68,20 ат. % Si, отожжен;
× 50



Фиг. 11. 71,72 ат. % Si, отожжен;
× 50



Фиг. 12. 74,88 ат. % Si, отожжен;
× 50



Фиг. 13. 82,01 ат. % Si, отожжен;
× 50

Полученные нами данные для температур плавления химических соединений Pd_2Si (1250°) и PdSi (1100°), как видим, значительно отличаются от данных Лебо и Жолибуа [6], которые получили для этих соединений соответственно 1400 и 900° .

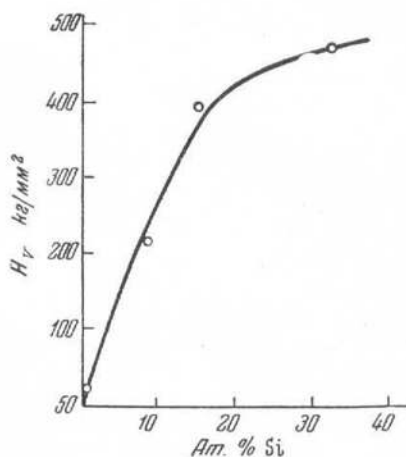
Микроструктура сплавов исследована в литом и отожженном состоянии. Отжиг сплавов проводился в трубчатой печи в вакууме, начиная с 600° в течение семи дней.

Через каждые 12 час. температура снижалась на 50° . Травление шлифов проводилось 20%-ным раствором царской водки при нагревании. Микроструктура сплавов приведена на фиг. 2—13.

На фиг. 2, изображающей структуру литого сплава с 7,2 ат. % Si (2 вес. %), мы видим, что уже при относительно малых добавках кремния появляется заметное количество эвтектики, состоящей из палладия и химического соединения Pd_2Si и залегающей между округлыми первичными выделениями палладия. С повышением содержания кремния количество эвтектики

Таблица 2

Палладий		Твердость по Виккерсу R_V
ат. %	вес. %	
0	0	50
7,20	2,00	234,5
14,40	4,25	394,5
32,00	11,00	465,0



Фиг. 14. Твердость по Виккерсу сплавов системы палладий — кремний

тики увеличивается, что можно видеть на фиг. 3 и 4. Черные пятна на фиг. 4 и на некоторых последующих фотографиях представляют собой пустоты. Отожженный сплав с 32 ат. % Si состоит почти целиком из химического соединения, лишь с небольшими включениями эвтектики из палладия и химического соединения Pd_2Si (фиг. 5).

На фиг. 6 и 7 изображена микроструктура сплавов с 39,58 и 42,31 ат. % Si. Здесь первично выделяется химическое соединение Pd_2Si , а эвтектика состоит из смеси соединений Pd_2Si и PdSi . Сплав с 48,96 ат. % кремния состоит почти целиком из соединения PdSi и содержит лишь незначительные включения эвтектики (фиг. 8). На фиг. 9 представлена микроструктура отожженного сплава с 56,95 ат. % Si; по своему составу сплав лежит вблизи эвтектики, но характер выделений кремния совсем не соответствует эвтектической структуре. В литературе имеются, однако, указания, что такие крупные выделения кремния встречаются и в других его сплавах. В качестве примера можно указать на книги Андерсона [7] и Фусса [8].

На фиг. 10 белые крупные кристаллы представляют первичные выделения кремния, а промежутки между ними заняты эвтектикой из химического соединения PdSi и кремния. При шлифовании и полировании кристаллы эвтектической смеси часто выкрашиваются, вследствие чего на фото появляются темные пятна пустот. С увеличением содержания кремния в сплавах количество эвтектики постепенно уменьшается, а количество выделений кремния возрастает (фиг. 11—13).

Попытка исследовать твердость сплавов по методу Бринелля не удалась вследствие большой хрупкости сплавов. По методу же Виккерса удалось провести ориентировочное определение твердости сплавов с содержанием палладия до 32 ат. % кремния. Твердость измерялась при нагрузке 10 кг. Результаты измерения твердости приведены в табл. 2 и изображены на фиг. 14. Как видно из кривой, наиболее резкое возрастание твердости сплавов наблюдается при первых добавках кремния; в дальнейшем скорость подъема этой кривой несколько замедляется. Некоторое несоответствие кривой твердости с диаграммой плавкости обусловлено недостатком точек и пористостью сплавов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы сплавы палладия с кремнием в пределах от 7,2 до 82,01 ат. % кремния методами термического анализа, микроструктуры и частично твердости.

2. На основании данных термического анализа, подтвержденных микроструктурой, построена диаграмма плавкости системы палладий — кремний. Подтверждено наличие химических соединений PdSi с температурой плавления 1100° и Pd_2Si с температурой плавления 1250° .

3. Измерена по методу Виккерса твердость сплавов с содержанием кремния до 32 ат. %.

Поступило в редакцию
1 июля 1951 г.

Московский
Государственный Университет
им. М. В. Ломоносова

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Moissan e. W. Manchot. C. r., 1903, 137, 229.
2. P. Lebeau, e. A. Novitzky. C. r., 1907, 145, 241; Chem. Soc., 1907, 92, 785.
3. E. Vigouroux. C. r., 1896, 123, 117.
4. Н. М. Воронов. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1936, 13, 145.
5. Boussingault. Ann. Chim. Phys., 1876, (5), VIII, 265.
6. P. Lebeau, P. Jolibois. C. r., 1908, 146, 1028.
7. R. Anderson. The metallurgy of aluminium and aluminium alloys. N.-Y., 1925, 243.
8. Фусс. Металлография алюминия и его сплавов. М.—Л., ОНТИ, 1937, стр. 74, 81.