

## О сплавах палладия с сурьмой.

А. Т. Григорьев.

Исследованию физико-химической природы сплавов палладия с сурьмой посвящено до сего времени очень небольшое количество работ. Из отдельных наблюдений в литературе имеется работа Fische'ra<sup>1</sup>, который нашел, что палладий и сурьма образуют со вспышкой плавкое, хрупкое соединение. Roessler<sup>2</sup>, сплавляя 20 г Sb с 0,5 г Pd и обрабатывая полученный королек смесью азотной и винной кислоты, нашел, что остающийся нерастворимый серый порошок приближается по своему составу к соединению PdSb<sub>2</sub>. Единственное систематическое исследование системы палладий—сурьма произведено было в 1912 г. W. Sander'ом<sup>3</sup>.

На основании термического анализа и изучения микроструктуры он пришел к выводу, что палладий с сурьмой дает следующий ряд химических соединений:

1. PdSb<sub>2</sub>—плавится с разложением при 675° и образует с сурьмой эвтектическую смесь, застывающую окончательно при температуре 585°.

2. PdSb—отвечает максимуму на диаграмме плавкости, плавится при 805° и также дает эвтектическую смесь с твердым раствором, образованным химическим соединением Pd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> и сурьмой.

3. Pd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> (59,6 вес. % Pd)—способно, согласно W. Sander'у, образовать твердый раствор, с одной стороны, с сурьмой до 57,5 вес. % Pd, а с другой, — с палладием до 61,5 вес. % Pd. При

<sup>1</sup> Gmelin-Kraut, 2, 1252.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 9, 31, 1895.

<sup>3</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 75, 97, 1912.

температуре  $530^{\circ}$  происходит превращение  $\alpha$   $\text{Pd}_3\text{Sb}_3$  в  $\beta$   $\text{Pd}_3\text{Sb}_3$  или обратно.

4. Химическое соединение  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  отмечено максимумом на диаграмме плавкости; плавится при  $1218^{\circ}$ , с избытком сурьмы образует твердый раствор в пределах  $68,5-72,5$  %<sub>0</sub> вес. Pd, при  $950^{\circ}$  претерпевает превращение из  $\alpha$ -модификации в  $\beta$  или обратно.

В твердом состоянии палладий способен растворить до 15 вес. % Sb. Все сплавы, состав которых заключается между ординатой химического соединения  $\text{Pd}_3\text{Sb}$  и твердым раствором предельной концентрации (85 вес. % Pd), после застывания представляют эвтектические смеси этих двух компонентов; температура застывания эвтектики лежит при  $1070^{\circ}$ .

Полученные W. Sander'ом результаты термического анализа нанесены на фиг. 1 (отмечены крестиками); средняя часть его диаграммы плавкости, от 50 до 75 ат. % Pd, в большем масштабе изображена на фиг. 2.

В настоящем исследовании сплавы палладия с сурьмой были подвергнуты сравнительному изучению методами плавкости, микроструктуры, а в средней части диаграммы также и методом электропроводности.

### Термический анализ.

Для приготовления сплавов служили химич. чистая сурьма марки Kahlbaum и губчатый палладий. Плавление производилось в криптольной печи в графитовом тигле под слоем древесного угольного порошка для получения сплавов с невысоким содержанием палладия; начиная с  $67-70$  вес. %, сплавы готовились в морганитовом тигле без предохранительного слоя. Кривые охлаждения записаны с помощью регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова<sup>1</sup> до температуры  $300-400^{\circ}$ . Вес сплавов колебался в пределах  $55-65$  г. После записи кривой к расплавленному сплаву добавлялось необходимое количество сурьмы или палладия для получения желаемого состава, сплав выдерживался продолжительное время при высокой температуре, перед началом записи для анализа зачерпывалось некоторое количество вещества.

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О., 36, 341, 1905; Zeitschr. f. anorg. Chem., 42, 184, 1904.

Для определения палладия в сплаве, навеска растворялась в царской водке, избыток азотной кислоты удалялся выпариванием с соляной кислотой, к холодному раствору добавлялся крепкий раствор винной кислоты для удержания сурьмы в растворе, после разбавления водой палладий осаждался диметилглиоксимом. Промытый и высушенный осадок осторожно прокаливался сначала в закрытом фарфоровом тигле, а затем при доступе воздуха. Палладий восстанавливался до металла прокаливанием в водороде и охлаждался в атмосфере углекислоты.

Градуирование производилось по температурам плавления чистых металлов:

Pb .....	327,4°
Zn .....	419,4°
Sb.....	630°
Ag .....	960,5°
Ni.....	1452°.

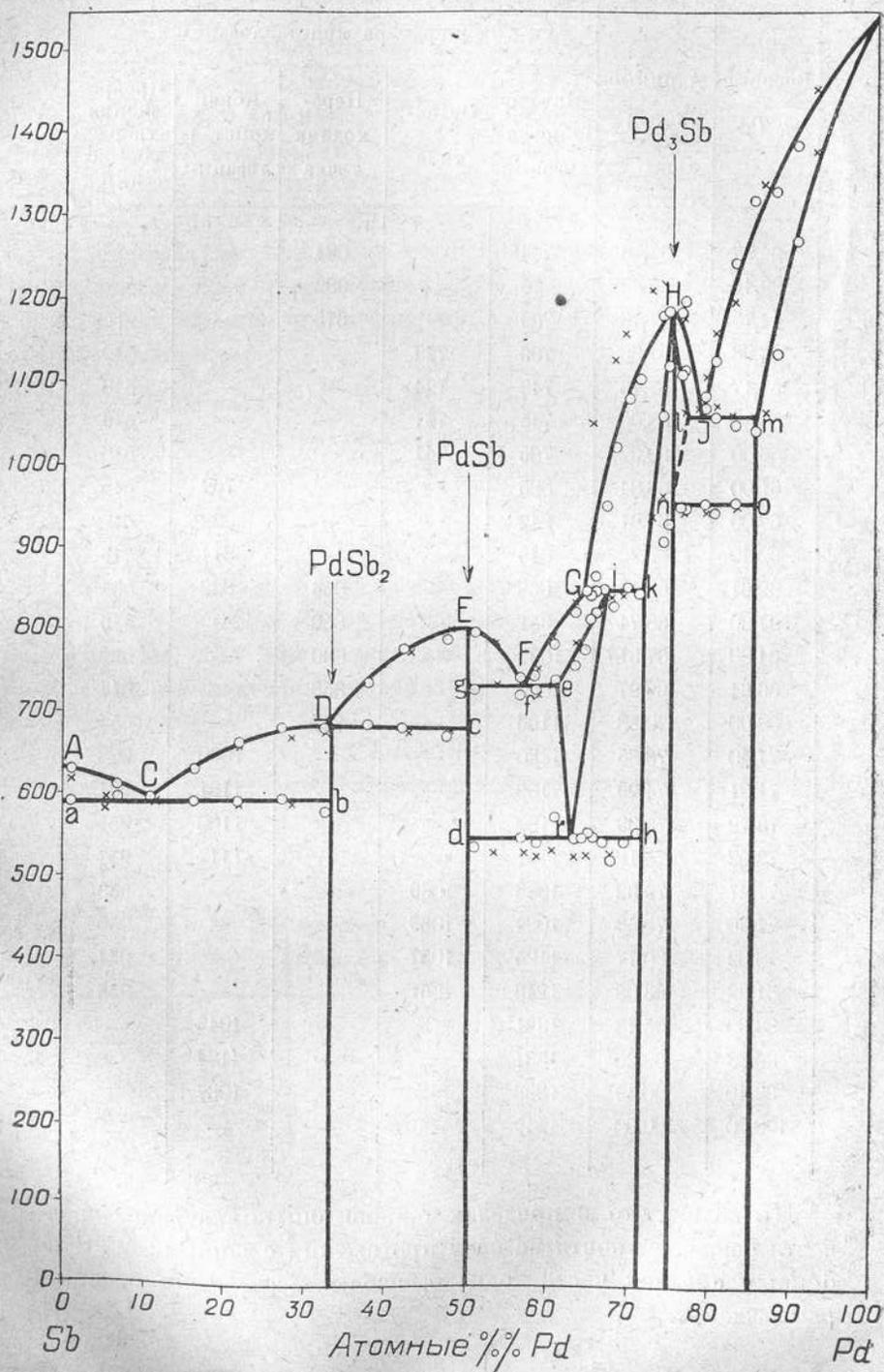
Полученные результаты термического анализа собраны в табл. 1 и графически изображены на фиг. 1 и 2 (отмечены кружками), для сравнения нанесены также и результаты W. Sander'a (отмечены крестиками).

ТАБЛИЦА 1.

Весовые % Pd	Атомные % Pd	Температура кристаллизации				
		Начало кристал- лизации	Эвтек- тика	Пере- ходная точка	Конец кристал- лизации	Превра- щения в твердом состоя- нии
0	0	680	—	—	—	—
1,00	1,13	680	598	—	—	—
6,05	6,78	611	594	—	—	—
9,65	10,76	598	598	—	—	—
14,78	16,32	680	591	—	—	—
19,51	21,48	657	590	—	—	—
25,65	27,50	680	595	—	—	—
30,08	32,68	680	580	—	—	—

Весовые % Pd	Атомные % Pd	Температура кристаллизации				
		Начало кристал- лизации	Эвтек- тика	Пере- ходная точка	Конец кристал- лизации	Превра- щения в твердом состоя- нии
34,97	37,76	734	—	684	—	—
39,46	42,38	776	—	682	—	—
44,75	47,76	789	—	675	—	—
48,28	51,30	799	729	—	—	540
54,17	57,16	743	724	—	—	548
55,03	58,00	745	731	—	—	546
58,00	60,92	785	741	—	—	576
61,00	63,84	825	—	—	762	549
62,00	64,81	849	—	—	822	549
62,40	65,22	845	—	—	814	546
62,67	65,45	868	—	853	822	554
64,00	66,74	951	—	850	—	546
64,80	67,51	1022	—	830	—	522
66,64	69,27	1080	—	853	—	544
68,00	70,58	1106	—	847	—	554
71,40	73,85	1180	—	—	1060	908
71,91	74,29	1182	—	—	1121	931
73,72	75,99	1182	—	—	1100	951
73,92	76,19	1191	—	—	1117	951
77,27	79,32	1086	1069	—	—	953
77,60	79,63	1084	1069	—	—	955
78,82	80,77	1125	1057	—	—	944
81,32	83,08	1243	1051	—	—	955
83,92	85,48	1321	—	—	1043	—
86,88	88,20	1331	—	—	1134	—
89,40	90,49	1383	—	—	1267	—
100,00	100,00	1549	—	—	—	—

Мы видим, что в пределах ошибок опыта диаграмма плавкости совпадает почти на всем протяжении с данными W. Sander'a; в средней части, однако, наблюдается очень большое расхождение.



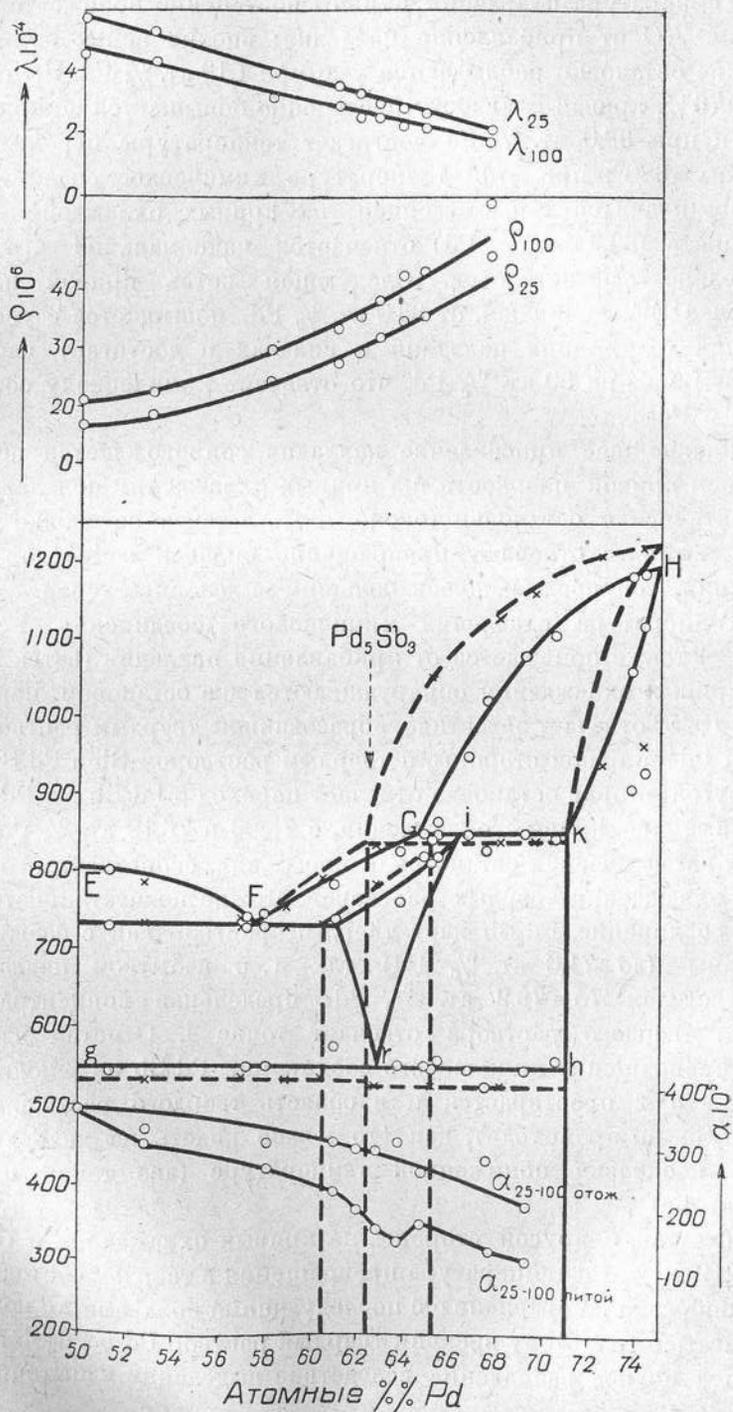
Фиг. 1.

Температура плавления сурьмы постепенно понижается по линии AC от прибавления палладия; вполне ясные эвтектические остановки наблюдаются уже при 1,13 ат. % Pd. Начиная с 10,76%, кривая плавкости постепенно повышается по кривой CD и при 33,0 ат. % Pd достигает температуры переходной точки = 680°; при этой температуре химическое соединение PdSb<sub>2</sub> плавится с разложением; на кривых охлаждения его ордината (33,3 ат. % Pd) отмечается максимальной продолжительностью остановок. Следующая ветвь кривой плавкости DEF, начинаясь от 33,0 ат. % Pd, повышается с увеличением содержания палладия в сплавах и достигает своего максимума при 50 ат. % Pd, что отвечает химическому соединению PdSb.

Дальнейшее прибавление палладия сопровождается понижением кривой плавкости, на кривых охлаждения появляются эвтектические остановки (около 730°), а также остановки при 545°, которые отмечают превращение сплавов в твердом состоянии, сопровождающееся большим выделением тепла.

Температура плавления химического соединения Pd<sub>3</sub>Sb (1182°) также понижается от прибавления палладия (ветвь HI); на кривых охлаждения обнаруживаются две остановки: первая при 1065° отвечает эвтектике, образованной твердым раствором Sb в Pd—с одной стороны, и твердым раствором Sb в Pd<sub>3</sub>Sb—с другой; вторая остановка отмечает переход β Pd<sub>3</sub>Sb в α Pd<sub>3</sub>Sb. Первые две кривых охлаждения, с 75,99 и 76,19 ат. % Pd, не дают эвтектических остановок, а имеют вид, свойственный кривым охлаждения твердых растворов. Можно полагать, поэтому, что соединение Pd<sub>3</sub>Sb дает твердый раствор как с избытком сурьмы (до 71,0 ат. % Pd), так и с избытком палладия в пределах 75—76,2 ат. % Pd; предельная концентрация этого твердого раствора отвечает точке l. Отметим здесь, что превращение химического соединения Pd<sub>3</sub>Sb из β-модификации в α простирается и в область твердого раствора Sb в Pd<sub>3</sub>Sb, но происходит, как это можно видеть на диаграмме, при несколько пониженной температуре (две точки ниже линии по)

Так как, с другой стороны, на кривых охлаждения с 75,99 и 76,19 ат. % Pd температура превращения в твердом состоянии не понижена по сравнению с последующими сплавами, то можно полагать, что к этому времени твердый раствор Pd в Pd<sub>3</sub>Sb перенес полное распадение вследствие выделения избыточного



Фиг. 2

палладия в форме твердого раствора Pd в Pd<sub>3</sub>Sb по линии растворимости In, нанесенной на диаграмме пунктиром (фиг. 1).

Температура плавления химического соединения Pd<sub>3</sub>Sb понижается от прибавления сурьмы, кривая выделения первых кристаллов соединения (GH) располагается на диаграмме значительно ниже по сравнению с кривой, полученной W. Sander'ом; для некоторых сплавов разница достигает 200° и больше. Чтобы выяснить вопрос, не имеет ли здесь место переохлаждение, были получены сначала кривые охлаждения с прививкой, которые не дали заметной разницы, а затем кривые нагревания сплавов в той области, где имеется наибольшее расхождение (63,84 и 64,81 ат. % Pd).

Выяснилось при этом, что температура превращения в твердом состоянии несколько переместилась вверх, достигнув величины 560—576°, вместо обычной при охлаждении (545°). Точки, отвечающие liquidus'у и полученные при записи кривых нагревания, оказались, однако, лежащими несколько ниже тех, которые получены при охлаждении, так, напр., вместо 825° (для сплава с 63,84 ат. % Pd) получено 810° и вместо 849° (64,81 ат. % Pd) получено 828°.

При установленном таким образом положении кривых плавкости (см. фиг. 2) ордината химического соединения Pd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub> не попадает на горизонтальную линию переходной точки, а пересекает liquidus и solidus твердого раствора (GF и ei), который с химическим соединением PdSb дает эвтектику при 58 ат. % Pd.

Для детального выяснения природы превращения в твердом состоянии, которое наблюдается для всех сплавов в пределах от 50 до 71 ат. % Pd, а также для решения вопроса о самом существовании химического соединения Pd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, пришлось обратиться к другим методам исследования и, в первую очередь, к изучению микроструктуры, а затем и электропроводности.

### Микроструктура сплавов палладия с сурьмой.

Для исследования микроструктуры служили в некоторых случаях сплавы, оставшиеся после записи кривых охлаждения, а по большей части — специально для этого приготовленные.

В последнем случае плавление производилось под слоем хлористого кальция, чтобы получить точно желаемый состав: в расплавленный хлористый кальций прибавлялся сначала

отвешенный губчатый палладий, а затем сурьма. Выдержанный некоторое время при высокой температуре сплав медленно охлаждался затем вместе с печью.

Травление приготовленных шлифов производилось разбавленной царской водкой.

После того как справедливость выводов о строении диаграммы в пределах 0—50% и 75—100 ат. % Pd целым рядом шлифов была подтверждена, пришлось обратиться к детальному изучению участка от 50 до 75 ат. % Pd.

Исследованию подвергались литые, отожженные, а в некоторых случаях также и закаленные сплавы. Отжиг сплавов производился под слоем легкоплавкого шлака из хлористого лития и хлористого калия с небольшой прибавкой хлористого кальция с тем, чтобы шлак при температуре отжига оставался жидким, но не испарялся слишком быстро; все сплавы отжигались при 500° в течение 80 часов. Для контроля некоторые сплавы были отожжены в течение нескольких часов под слоем угольного порошка.

Закалка производилась при 650°, выдержанные при этой температуре в течение  $3\frac{1}{2}$  ч. под угольным порошком сплавы закаливались в ледяной воде.

На табл. VIII и IX приведены микрофотографии сплавов из средней части диаграммы (фиг. 2).

Литые сплавы с 62,77 ат. % Pd (59,9 вес. %) и 63,84 ат. % Pd (61 вес. %), фотогр. 5 и 6, имеют строение сходное с тем, которое описано W. Sander'ом: здесь имеется то же чередование блестящих игол с серыми (в данном случае неоднородными) полосами. После отжига эта структура, однако, резко меняется: пластинчатое строение сменяется типичной картиной, свойственной эвтектическим смесям. Сплав с 62,77 ат. % Pd (фотогр. 8) представляет эвтектику, где изредка встречается незначительное количество избыточного темноокрашенного компонента; тот же компонент в большем количестве встречается в сплаве с 62,09 ат. % Pd (фотогр. 7).

Наоборот, сплав с 63,84 ат. %, или 61 вес. %, Pd (фотогр. 9) содержит избыток другой, более светлой составляющей.

Сплавы, отвечающие по составу химическому соединению  $Pd_5Sb_3$  (62,5 ат. %, или 59,6 вес. %, Pd), и близкие к нему оказываются, таким образом, неоднородными. Этим исключается возможность существования соединения  $Pd_5Sb_3$  в отожженных спла-

вах. Если принять во внимание, что выше температуры превращения ( $545^{\circ}$ ) сплавы в этой части диаграммы имеют однородную структуру, свойственную твердому раствору (см. фотогр. 3 и 4), то превращение при  $545^{\circ}$  можно объяснить как эвтектическое распадение твердого раствора на два компонента: химическое соединение PdSb (темная составляющая) и твердый раствор предельной концентрации 71 ат. % Pd (светлая составляющая), отвечающий на диаграмме точке k. После застывания, при температуре переходной точки ( $850^{\circ}$ ), сплавы, состав которых заключается между точками i и k, представляют механическую смесь двух твердых растворов предельной концентрации: 66,25 и 71 ат. % Pd (63,5 и 68,5 вес. %). Первый компонент при понижении температуры претерпевает распадение сначала вследствие выделения второй составляющей по линии растворимости ir, а затем при  $545^{\circ}$ — вследствие эвтектического распада.

При переходе к сплавам с более высоким содержанием палладия относительное количество первой составляющей (66,25 ат. % Pd) постепенно убывает, а вместе с этим уменьшается и количество эвтектоида в сплавах, как это можно видеть на микрофотографиях 10 и 12.

На фотогр. 11 изображена микроструктура сплава с 66,45 ат. % Pd (63,7 вес. %), закаленного при  $650^{\circ}$ ,— светлая составляющая принадлежит первично выделившимся кристаллам твердого раствора с 71 ат. % Pd при температуре переходной точки, полосчатое строение полиэдра с правой стороны шлифа обязано частичному выделению того же твердого раствора по линии растворимости ir, вследствие недостаточной закалки.

Микрофотография 1 изображает эвтектику, образованную химическим соединением PdSb, с одной стороны, и твердым раствором предельной концентрации с 61 ат. % Pd, с другой. Отдельные составляющие эвтектику имеют значительно большие размеры при некотором повышении содержания палладия в сплавах (фотогр. 2); здесь происходит, повидимому, слияние отдельных частичек; на светлом фоне можно, впрочем, заметить скопления также эвтектики и более тонкого строения.

#### Электропроводность системы палладий—сурьма.

Образцы для определения электропроводности сплавов в пределах 50—75 ат. % Pd готовились по методу Н. И. Сте-

панова<sup>1</sup> насасыванием в стеклянные, а в некоторых случаях — также в фарфоровые трубочки. Сплавы приготавливались под слоем хлористого кальция в криптольной печи в фарфоровом тигле, который вставлялся в графитовый тигель. Все сплавы на этом участке оказались в высшей степени хрупкими, и для отделения их от стеклянной или фарфоровой оболочки приходилось еще раскаленные трубочки смачивать быстро холодной водой. Покрытое бесчисленными трещинами стекло легко снималось при этом с палочек.

Определение электропроводности производилось с помощью двойного моста Томсона<sup>2</sup> в вазелиновом термостате при 25° и 100°.

Удельное электросопротивление вычислено в омах на 1 кв. см сплава по формуле

$$\rho = \frac{\pi d^2}{4} \cdot \frac{R}{l},$$

где R — показание моста Томсона, l — расстояние между ножами зажимов, а d — диаметр образца.

Удельная электропроводность  $\lambda = \frac{1}{\rho}$ , а температурный коэффициент сопротивления определен по формуле:

$$\alpha_{25-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100 \cdot \rho_{25} - 25 \cdot \rho_{100}}.$$

Отжиг сплавов производился в запаянных стеклянных трубочках при 375° в электрической трубчатой печи в продолжение 75 ч. Повторный отжиг некоторых сплавов при 475° в течение 12 часов не обнаружил в изменении электропроводности, по сравнению с первым отжигом, сколько-нибудь существенного различия.

В табл. 2 и 3 приведены полученные результаты для литых и отожженных сплавов, а на фиг. 2 они изображены графически.

На кривой температурного коэффициента литых сплавов (данные нанесены точками) необходимо отметить резкое понижение в средней ее части (61—65 ат. % Pd), которое обязано, очевидно, наличию твердого раствора, нераспавшегося при 545° на свои компоненты, вследствие резкого охлаждения палочек при их приготовлении (см. выше).

<sup>1</sup> Ж. Р. Х. О., 40, 1448, 1908; 44, 826, 1912. Zeitschr. f. anorg. Chem., 60, 209, 1908.

<sup>2</sup> Подробное описание методики см. Н. Пушинъ и М. Максименко. Ж. Р. Х. О., 41, 500, 1909; Н. И. Степановъ. Ж. Р. Х. О., 44, 910, 1912.

ТАБЛИЦА 2.  
Сплавы в литом состоянии.

Весовые % Pd	Атомные % Pd	Удельное электро- сопротивление $\rho \cdot 10^6$		Удельная электро- проводность $\lambda \cdot 10^{-4}$		Темпера- турный коэф- фициент сопротивления $\alpha_{25-100}$
		25°	100°	25°	100°	
46,70	49,73	18,58	23,24	5,38	4,30	0,00365
50,17	53,14	20,43	24,89	4,88	4,02	0,00369
55,16	58,13	28,58	33,93	3,51	2,95	0,00269
58,00	60,92	27,79	33,03	3,60	3,03	0,00268
59,20	62,09	39,95	45,76	2,50	2,19	0,00204
60,00	62,87	48,95	54,97	2,04	1,82	0,00171
61,00	63,84	46,16	51,28	2,17	1,95	0,00154
62,00	64,81	45,40	51,21	2,20	1,95	0,00178
65,00	67,70	59,26	65,06	1,69	1,54	0,00135
66,66	69,23	75,82	82,57	1,32	1,21	0,00122

Изменение удельного электросопротивления и электропроводности, а также температурного коэффициента, в отожженных сплавах происходит плавно и не обнаруживает наличия сингулярной точки на ординате химического соединения  $Pd_5Sb_3$ , как это и нужно было ожидать после изучения микроструктуры.

ТАБЛИЦА 3.  
Отожженные сплавы.

Весовые % Pd	Атомные % Pd	Удельное электро- сопротивление $\rho \cdot 10^6$		Удельная электро- проводность $\lambda \cdot 10^{-4}$		Темпера- турный коэф- фициент сопротивления $\alpha_{25-100}$
		25°	100°	25°	100°	
46,70	49,73	17,35	21,76	5,76	4,60	0,00370
50,17	53,14	18,65	22,89	5,36	4,37	0,00323
55,16	58,13	24,96	30,36	4,01	3,29	0,00311
58,00	60,92	27,80	33,87	3,60	2,95	0,00314
59,20	62,09	29,58	35,90	3,38	2,79	0,00307
60,00	62,87	32,34	39,09	3,09	2,56	0,00300
61,00	63,84	35,21	43,10	2,84	2,32	0,00323
62,00	64,81	36,26	43,64	2,76	2,29	0,00291
65,00	67,70	46,35	55,60	2,16	1,80	0,00285
66,66	69,23	—	—	—	—	0,00204

Необходимо отметить, что данные для удельного электро-сопротивления и температурного коэффициента не располагаются строго по прямой линии, а по некоторой кривой линии, кривизна которой, однако, незначительна.

Сопоставляя результаты сравнительного изучения плавкости, микроструктуры и электропроводности, приходим к выводу, что в строении отожженных сплавов палладия с сурьмой в пределах 50—71 ат. % Pd принимают участие две составляющих: химическое соединение PdSb и твердый раствор (сурьмы в Pd<sub>3</sub>Sb) предельной концентрации 71 ат. % Pd. В сплавах с 58,17 ат. % Pd эти два компонента образуют эвтектику, а при увеличении содержания палладия до 62,87 ат. % Pd — эвтектоид. Превращение в твердом состоянии при 545°, сопровождающееся большим выделением тепла, представляет эвтектоидное распадение твердого раствора. Существование химического соединения Pd<sub>5</sub>Sb<sub>3</sub>, таким образом, ничем не подтверждается.

Небезынтересно отметить аналогию в строении диаграммы в системах Pd—Sb и C—Fe; в последнем случае также имеется эвтектоидное распадение твердого раствора, который при содержании 1,7% C входит компонентом в эвтектику (4,3% C). Литые сплавы с 62,77 и 63,84 ат. % Pd (фотогр. 5 и 6) обладают микроструктурой, сходной с мартенситовой структурой железо-углеродистых сплавов. Здесь налицо такие же длинные иглы, расположенные параллельно по нескольким направлениям.

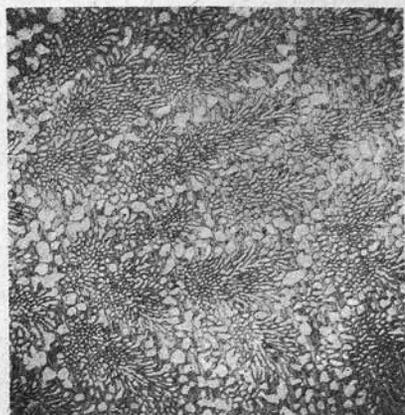
Сходное строение диаграммы равновесия наблюдается и в некоторых других системах, особенно хорошо подобное же эвтектоидное распадение изучено на примере системы Al—Zn за последнее время целым рядом исследователей<sup>1</sup>.

В заключение считаю приятным долгом принести глубокую благодарность акад. Н. С. Курнакову, советами и указаниями которого я неизменно пользовался при выполнении этой работы.

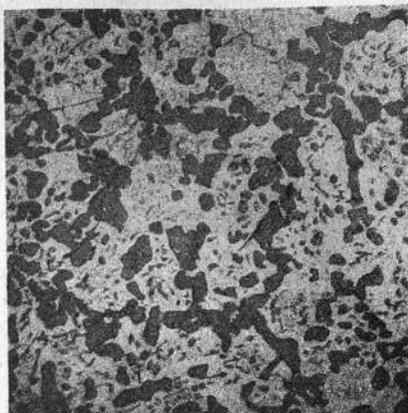
Ленинград.  
Химическая Лаборатория  
Горного Института.

(Поступило в редакцию 10 сентября 1928 г.).

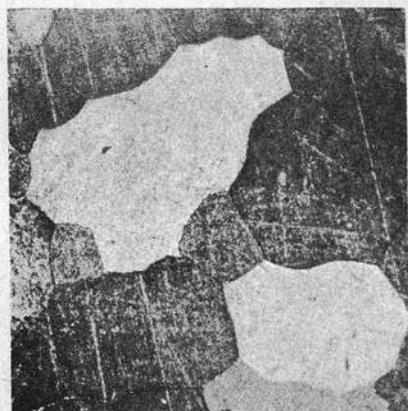
<sup>1</sup> D. Hanson and Marie Gayler. J. Inst. Metals, 27, 267, 1924; T. Tanabe. J. Inst. Metals, 32, 415, 1924; Tomimatu Ysihara. J. Inst. Metals, 33, 78, 1925.



Фиг. 1. 58,17% ат. Pd.  $\times 75$   
После отжига



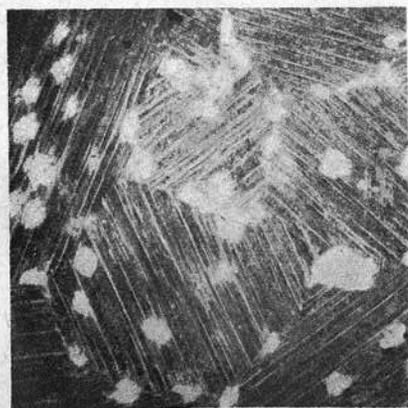
Фиг. 2. 59,68% ат. Pd.  $\times 75$   
После отжига



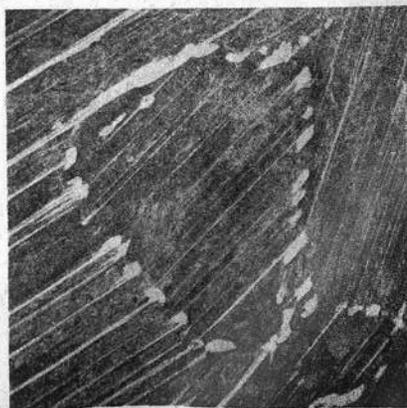
Фиг. 3. 62,5% ат. Pd.  $\times 75$   
После закалки



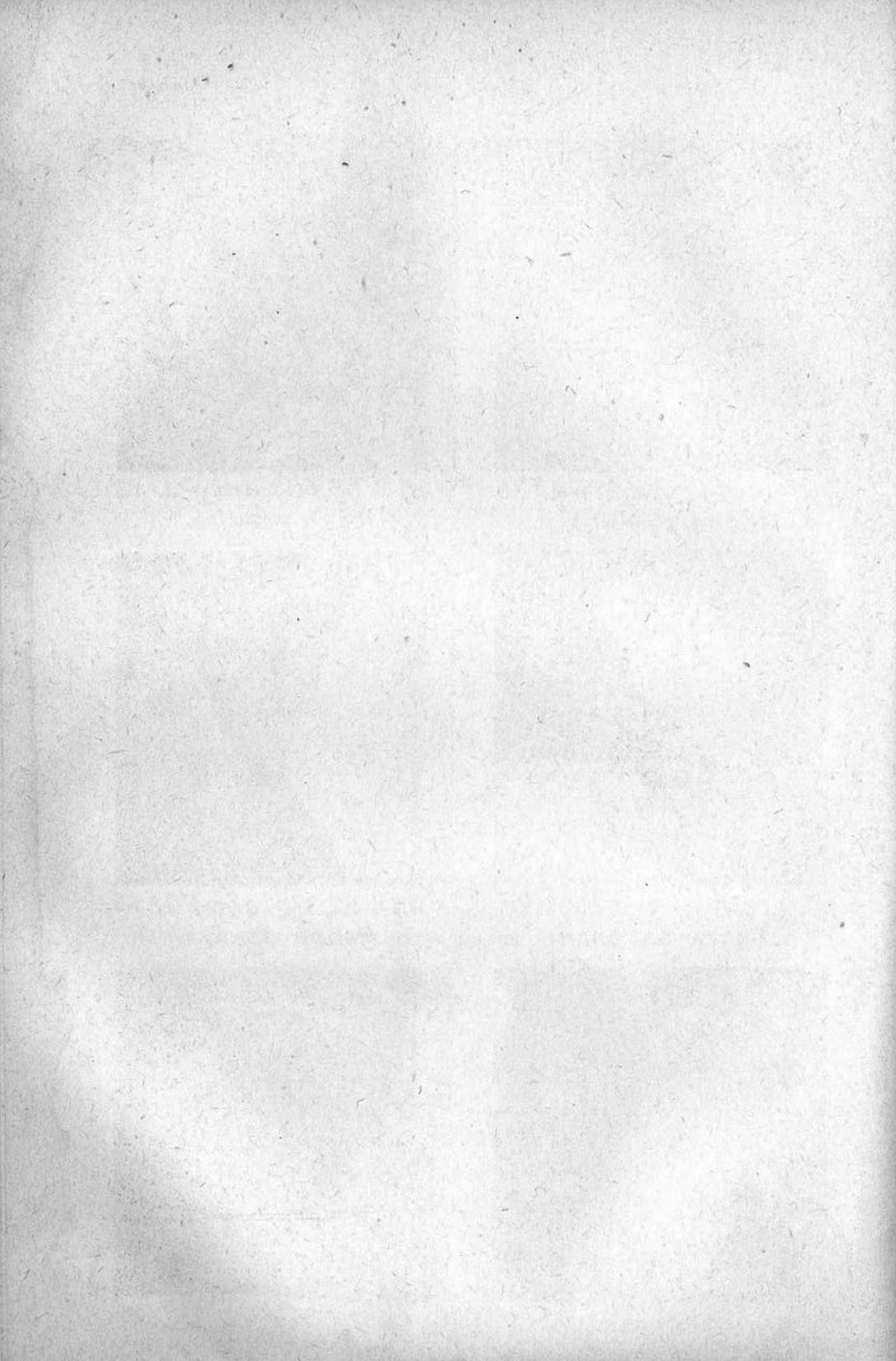
Фиг. 4. 62,87% ат. Pd.  $\times 75$   
После закалки

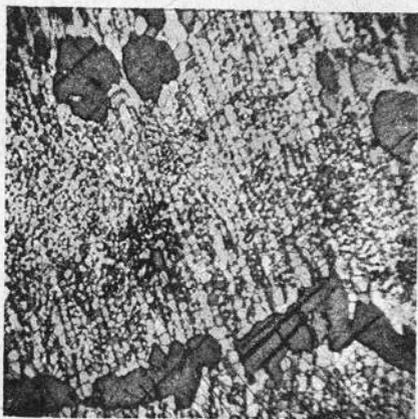


Фиг. 5. 62,77% ат. Pd.  $\times 75$   
До отжига

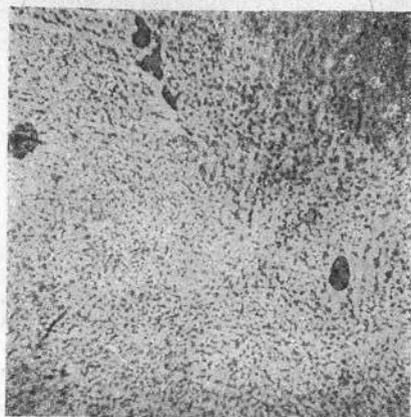


Фиг. 6. 63,84% ат. Pd.  $\times 75$   
До отжига

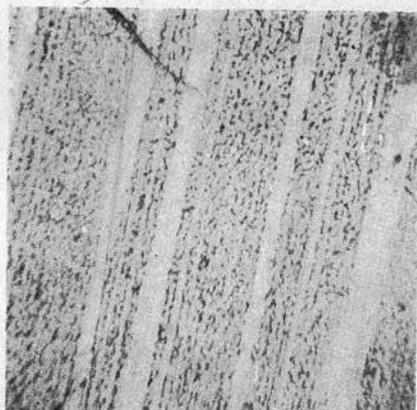




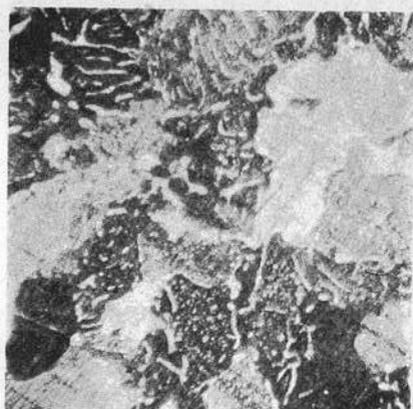
Фиг. 7. 62,09% ат. Pd.  $\times 150$   
После отжига



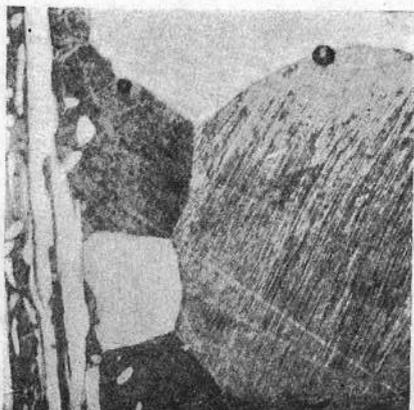
Фиг. 8. 62,77% ат. Pd.  $\times 150$   
После отжига



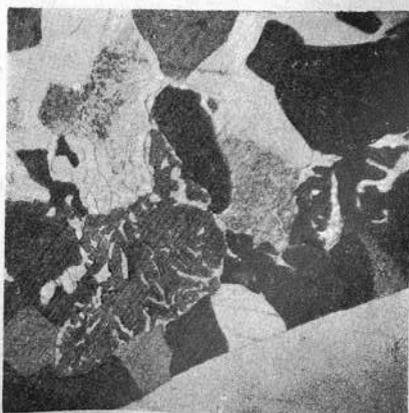
Фиг. 9. 63,84% ат. Pd.  $\times 150$   
После отжига



Фиг. 10. 65,29% ат. Pd.  $\times 150$   
После отжига



Фиг. 11. 66,45% ат. Pd.  $\times 75$   
После закалки



Фиг. 12. 67,7% ат. Pd.  $\times 150$   
После закалки

