

В. А. НЕМИЛОВ и Н. М. ВОРОНОВ

О СПЛАВАХ ПЛАТИНЫ С СУРЬМОЙ

Первые литературные данные о сплавах платины с сурьмой относятся к 1819 г., когда Fox¹ пробовал сплавлять платину с другими металлами, в частности с сурьмой, в пламени паяльной трубы и наблюдал при этом образование сплава, сопровождавшееся значительным выделением тепла. При продолжительном нагревании сплава он становился ковким, но в нем оставалось очень незначительное количество сурьмы.

В 1909 г. К. Фридрих и А. Леру² исследовали систему платина—сурьма методами термического анализа и микроструктуры. В результате исследования авторы пришли к выводу о наличии в системе химических соединений PtSb_2 и Pt_5Sb_2 , причем устойчивое соединение PtSb_2 выделяется непосредственно из жидкого сплава, а соединение Pt_5Sb_2 образуется в твердом состоянии.

Кроме того, авторами высказано предположение о возможности наличия химического соединения PtSb (или твердого раствора), образующегося при взаимодействии PtSb_2 с остатками жидкости при содержании платины от 44.7 до 65 вес. % (33.3 до 54 ат. %). При более низких температурах соединение PtSb (или твердый раствор) распадается.

В 1929 г. L. Thomassen,³ исследуя кристаллическую структуру бинарных соединений платиновых металлов, нашел, что кристаллическая решетка соединения PtSb относится к типу решетки мышьяковистого никеля, и измерил ее параметры.

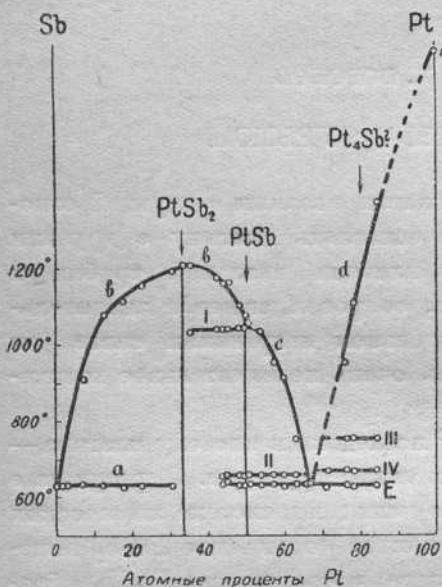
Нами произведено исследование системы платина—сурьма методами термического анализа, микроструктуры и частично методами твердости и электросопротивления. Материалами для приготовления сплавов служили губчатая платина, аффинированная Платиновым институтом, с содержанием примесей около 0.01%, и химически чистая сурьма фирмы Кальбаум.

¹ Ann. of Phil., 13, 1819, 467; Phil. Mag., 54, 1819, 72.

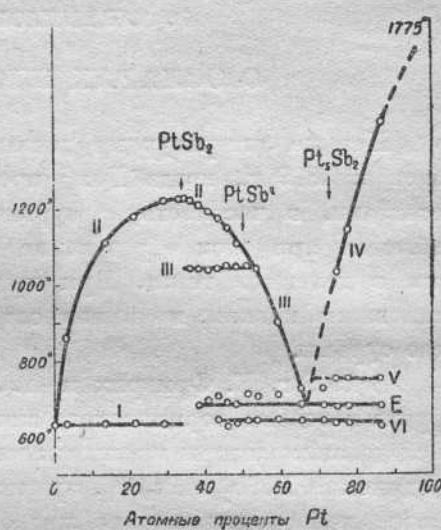
² Metallurgie, 6 1909, H. I; Journ. Chem. Soc., 96 ii, 1909; Chem. Zbl., 1909, i, 829.

³ Zeitschr. f. phys. Chem., 4, 1929, 277; Journ. Inst. Met., 42, 1929, 515.

Сплавы приготавлялись в криптолитной печи в глиноземных тиглях Гос. завода оптического стекла в Ленинграде. Плавка производилась без предохранительного шлака. Все сплавы анализировались, причем пробы для анализов, вследствие происходящей при застывании ликвации, брались из жидкого сплава путем насасывания в фарфоровые трубочки. При анализах определялось содержание платины. Навеска сплава растворя-



Фиг. 1.



Фиг. 2.

рялась в царской водке, повторным выпариванием с соляной кислотой удалялась азотная кислота. При растворении сухого остатка в слабой соляной кислоте и разбавлении водой выпадал осадок хлорокиси сурьмы, которая и отфильтровывалась. Путем повторного выпаривания и фильтрования осадка удалось выделить всю сурьму. Платина осаждалась в виде хлороплатината аммония и определялась обычным путем. Метод анализа был проверен на анализе механической смеси платины с сурьмой и дал вполне удовлетворительные результаты.

1. Термический анализ

Запись кривых охлаждения производилась при помощи регистрирующего пирометра системы акад. Н. С. Курнакова. Вес сплавов составлял окого 30 г, причем для каждого сплава бралась новая навеска.

Результаты термического анализа приведены в табл. 1 и на диаграмме фиг. 1; для сравнения на диаграмме фиг. 2 приведена диаграмма, полученная К. Фридрихом и А. Леру (состав в атомных процентах). Из сравнения обеих диаграмм видно, что наши данные в левой части диа-

Таблица 1

Атомные % Pt	Весовые % Pt	Начало кристал- лизации сплава	Эвтектика		Температура превращений			
			Темпер. кристал.	Продол- жительн.	I	II	III	IV
0	0	630	—	—	—	—	—	—
0.25	0.37	Не найдено	632	180	—	—	—	—
1.5	2.4	" "	630	118	—	—	—	—
3	4.7	" "	634	84	—	—	—	—
7.3	11.2	910	627	72	—	—	—	—
12.8	19.0	1080	635	60	—	—	—	—
17.9	26.0	1113	628	36	—	—	—	—
22.3	31.5	1157	630	24	—	—	—	—
30.8	41.7	1199	632	12	—	—	—	—
33.4	44.8	1210	—	—	—	—	—	—
35.2	46.6	1210	—	—	1082	—	—	—
42.5	54.2	1175	—	—	1040	—	—	—
43.6	55.3	1162	636	—	1037	659	—	—
44.35	56.1	1165	641	—	1040	658	—	—
48.3	60.0	1106	682	—	1043	664	—	—
49.4	61.0	1080	631	—	1040	660	—	—
50.4	52.0	1055	637	18	—	660	—	—
54.0	65.3	1035	631	30	—	658	—	—
57.0	68.0	952	635	48	—	667	—	—
60.0	70.5	916	627	72	—	661	—	—
63.0	73.2	746	635	96	—	659	—	—
65.5	75.3	—	635	144	—	—	—	—
66.3	75.9	—	638	168	—	—	—	—
71.4	80.0	Не найдено	624	96	—	—	Не найдено	670
76.5	83.9	951	631	48	—	—	755	672
78.5	85.4	1112	627	42	—	—	755	668
84.4	90.1	1380	630	12	—	—	747	672

граммы вполне совпадают с данными Фридриха и Леру. При прибавлении платины к сурьме температура начала застывания сплавов резко растет, достигая максимума при 1210° у сплава с содержанием 33.3 ат. % платины, соответствующего химическому соединению $PtSb_2$. Застывание сплавов этой области заканчивается на эвтектической линии *a*. Сплавы с содержанием платины до 33.3 ат. % представляют собой механическую смесь Sb и химического соединения $PtSb_2$, образуя эвтектику. Однако состав эвтектической точки лежит бесконечно близко к сурьме и поэтому

понижения температуры плавления сурьмы от прибавления к ней платины не наблюдается даже у сплава с содержанием 0.25 ат. % платины. В остальной части диаграммы полученные нами результаты значительно разнятся от результатов, полученных К. Фрилрихом и А. Леру.

В интервале концентраций от 33.3 до 50 ат. % Pt первоначально образовавшиеся кристаллы PtSb_2 при температуре около 1040° реагируют с жидкой фазой, образуя в результате новое химическое соединение PtSb , это следует из того, что продолжительность остановки у сплава с 50 ат. % платины на линии I наибольшая. В данном случае переходная точка на кривой liquidus точно соответствует составу химического соединения — случай сравнительно редкий, но не единичный (см. соединение PdSb_2).¹

Соединение PtSb , плавящееся с разложением при температуре около 1040° , претерпевает, как это видно из диаграммы, превращение при температуре 660° на прямой II. Какова природа этого превращения, выяснить не удалось. Эвтектика кристаллизуется при температуре 630° и соответствует содержанию платины 66.3 ат. %. Эвтектическая линия E, в левой своей части, должна была бы доходить только до 50 ат. % платины, однако, соответствующие остановки наблюдаются и у сплавов с содержанием 43.6 ат. % платины, повидимому, у этих сплавов реакция, происходящая при температуре 1040° по линии I, требует для своего завершения настолько продолжительное время, что практически это превращение полностью осуществить не удалось.

По правой ветви d кривой liquidus выделяется вещество более богатое платиной. В этой области диаграммы нам удалось произвести запись кривых охлаждения лишь до содержания платины 84.4 ат. % (90.1 вес. %), так как более богатые платиной сплавы обладают слишком высокой температурой плавления. Выделяющееся по линии d вещество, богатое платиной, при температуре около 750° (прямая III) реагирует с жидкой фазой.

Получающийся при этом продукт при дальнейшем охлаждении не является устойчивым и испытывает превращение при температуре около 670° (прямая IV). Сравнение продолжительности остановок при этой температуре у различных сплавов дает основание предполагать образование нового химического соединения Pt_3Sb , так как продолжительность остановки у сплава, отвечающего этому составу, является наибольшей.

2. Твердость

Надлежащим образом отшлифованные сплавы были подвергнуты отжигу при температуре 550° под слоем расплавленного бромистого лития в течение 12 суток. Твердость определялась по методу Бринелля

¹ А. Т. Григорьев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 7, 1929, 82.

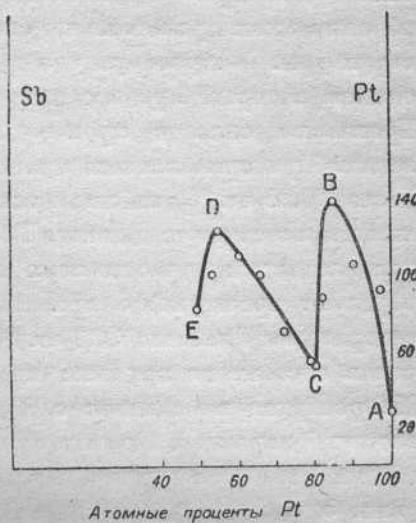
на прессе фирмы „Gesellschaft für Feinmechanik“, при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм.

Результаты измерений приведены в табл. 2 и на диаграмме фиг. 3.

Твердость сплавов с содержанием платины от 0 до 50 ат. % не могла быть определена вследствие крайней хрупкости сплавов, рассыпавшихся под прессом.

Прибавление сурьмы к платине вызывает быстрое повышение твердости, которая, достигая максимума в точке *B* (при 85 ат. % платины), затем понижается к сплаву с содержанием 80 ат. % платины, т. е. к химическому соединению Pt_4Sb (точка *C*).

Форма кривой *ABC* дает основание предполагать, что химическое соединение Pt_4Sb в твердом состоянии образует твердый раствор в платине. При дальнейшем прибавлении сурьмы твердость изменяется по прямой *CD* до содержания платины 55 ат. %. Это вполне естественно, так как при наличии механической смеси двух компонентов твердость и должна изменяться по прямой линии. Превращение химического соединения PtSb , происходящее при температуре 660° на прямой *II* (фиг. 1), природа которого не является выясненной, вызывает падение твердости по линии *DE* к 50 ат. % платины. Если бы превращение химического соединения PtSb вообще не имело места, то изгиба в точке *D* вообще бы не было и линия *CDE* представляла бы собой прямую.



Фиг. 3.

Таблица 2

Атомные % Pt	Весовые % Pt	Твердость по Бринеллю	Атомные % Pt	Весовые % Pt	Твердость по Бринеллю
49.4	61.0	82.8	78.5	85.4	56.3
52.9	64.3	101.9	80.2	86.6	53.0
54.0	65.3	124.4	82.0	88.0	89.0
60.0	70.5	111.7	84.4	90.1	140.1
65.5	75.3	101.9	90.0	93.5	106.0
71.4	80.0	71.5	97.0	98.1	92.8

3. Микроструктура

Для изучения микроструктуры служили в большинстве те же образцы сплавов, которые применялись для термического анализа. Некоторые образцы были приготовлены специально для изучения твердости и микроструктуры. Микроструктура изучалась на образцах до отжига и после отжига, который производился также, как и при определении твердости. Травление сплавов производилось разбавленным раствором царской водки. При прибавлении платины к сурье даже в минимальном количестве (0.25 ат. %) наблюдаются в поле сурьмы кристаллические выделения химического соединения PtSb_2 . При дальнейшем увеличении содержания платины количество этих выделений все увеличивается, причем они образуют чрезвычайно красивые причудливой формы кристаллы. При содержании платины 33.3 ат. % темное поле сурьмы исчезает и весь сплав состоит из крупных кристаллов химического соединения PtSb_2 . Микроструктура сплавов с большим содержанием платины имеет более сложный характер. Появляется новая фаза, принадлежащая химическому соединению PtSb , причем эта новая фаза, которая при содержании платины 50 ат. % должна была бы занимать все поле шлифа, испытывая превращение при температуре 660° (прямая II, фиг. 1), видоизменяется.

Сплав, содержащий 66.3 ат. % платины, представляет собой эвтектику. В сплавах с избыточным против эвтектического содержанием платины наблюдается появление новой белой составляющей, которая при содержании 80 ат. % платины занимает все поле. Микроструктура близких к платине сплавов имеет характер твердых растворов.

Микрофот. 1 относится к сплаву с 0.25 ат. % платины. Несмотря на столь малое содержание платины, этот сплав уже является заэвтектическим, видны белые звездочки химического соединения PtSb_2 .

Микрофот. 2 и 4 относятся к неотожженным сплавам с 48.3 и 49.4 ат. % платины. На них видна первоначально образовавшаяся темная фаза, окруженная белой фазой, более богатой платиной. Образование соединения PtSb происходит посредством диффузии жидкой фазы в ранее образовавшиеся кристаллы соединения PtSb_2 .

Микрофот. 3 и 5 относятся к тем же сплавам после отжига. Светлая фаза распределилась более равномерно, но преобладания ее незаметно; превращение в твердом состоянии (линия II фиг. 1) изменяет вид фазы, принадлежащей химическому соединению PtSb .

Микрофот. 6, относящаяся к неотожженному сплаву с 54 ат. % платины, имеет несколько иной вид. Здесь образование химического соединения PtSb произошло из жидкой фазы (ветвь с фиг. 1), поэтому у данного сплава не наблюдается того обволакивания кристаллов светлой фазой, которое имеет место на микрофот. 2 и 4. Тот же сплав с 54 ат. % платины после отжига (микрофот. 7) содержит белую фазу в виде оформленных белых зерен.

Микрофот. 8 изображает эвтектический сплав с 66.6 ат. % платины.

На микрофот. 9 (71.4 ат. % платины, после отжига) видна кроме остатка эвтектики белая фаза, более богатая платиной. Аналогично было строение сплава и до отжига.

На микрофот. 10 (отожженный сплав с 78.5 ат. % платины) количество белой фазы больше, чем у предыдущего сплава.

Микрофот. 11 и 12 относятся к сплаву с 80.2 ат. % платины до и после отжига. Отжиг этого сплава увеличил количество белой фазы, которая у отожженного сплава занимает все поле шлифа и принадлежит химическому соединению Pt_4Sb .

4. Электропроводность

Образцы для определения электропроводности сплавов изготавливались путем насасывания сплава в фарфоровую трубочку.¹ Приготовленные таким путем палочки, вследствие хрупкости их, с трудом удавалось извлечь из трубочки. Извлечение легче удавалось после предварительного обрызгивания еще раскаленной трубочки водой, растрескавшаяся трубочка легко отделялась от палочки. Высокие температуры плавления ряда сплавов явились препятствием к получению пригодных для измерения образцов, кроме того, чрезмерная хрупкость ряда образцов не давала возможности укрепить их в важими прибора.

Поэтому, к сожалению, не удалось получить полной диаграммы изменения электропроводности в функции состава.

После определения электросопротивления полученных образцов, образцы были подвергнуты отжигу при температуре 480° в течение 268 часов в вакууме.

Электросопротивление определялось при помощи двойного моста Томсона при температурах 25° и 100°.

Температурный коэффициент вычислялся по формуле

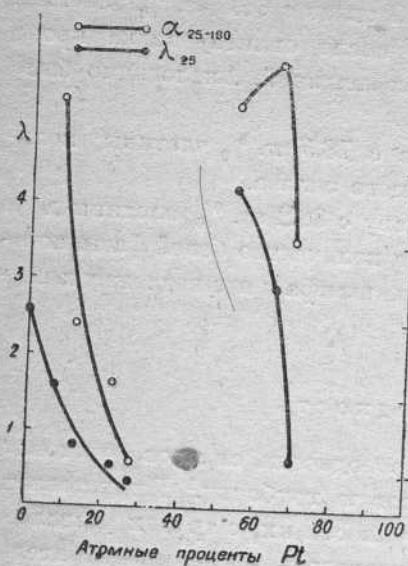
$$\alpha_{25-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100 \rho_{25} - 25 \rho_{100}},$$

где ρ — электросопротивление образца при соответствующих температурах.

Результаты измерений приведены в табл. 3 и на диаграмме фиг. 4.

При прибавлении платины к сурье электропроводность быстро падает, электросопротивление достигает при 27 ат. % платины весьма значительной величины 270 микром на 1 куб. см. Электропроводность изменяющаяся при наличии механической смеси по прямой линии, дает в действительности линию, несколько отличную от прямой; это объясняется по всей вероятности трудностью получить насасыванием при высоких температурах абсолютно плотные образцы.

¹ Н. И. Степанов. Электропроводность металлических сплавов. СПб., 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem., 60, 1908, 209.



Фиг. 4.

Электропроводность в интервале от 54 до 70 ат. % платины в области эвтектики также несколько отличается от прямой. В данном случае, правда, компоненты, образующие эвтектику, претерпевают превращения, могущие сильно влиять на ход кривой. Данные электропроводности, вследствие неполноты, а также трудности получить однородные, без ликвации, образцы, к сожалению, недостаточные для уверенных заключений о диаграмме состояний системы платина — сурьма. Следует отметить исключительно высокое электросопротивление некоторых сплавов, а также отрицательный температурный коэффициент у сплава с содержанием 27.4 ат. % платины.

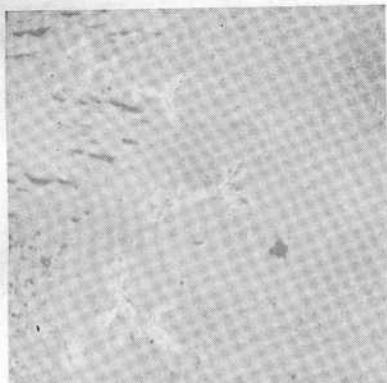
Таблица 3

Атомные % Pt	Весовые % Pt	Уд. сопротивление $\rho \cdot 10^{-6}$		Темпер. коэф.	Уд. электропроводность $\lambda \cdot 10^{-4}$	
		ρ_{25}	ρ_{100}		λ_{25}	λ_{100}
7.4	11.3	62.1	78.5	0.00386	1.609	1.335
12.8	19.0	124.3	132.6	0.000912	0.805	0.754
22.8	31.5	172.4	174.5	0.000160	0.580	0.573
27.4	38.2	270.3	251.5	-0.000907	0.362	0.898
54.0	65.8	28.8	30.1	0.00881	4.208	3.822
62.4	72.7	34.8	44.5	0.00438	2.918	2.247
70.0	78.9	150.8	172.8	0.00205	0.663	0.579

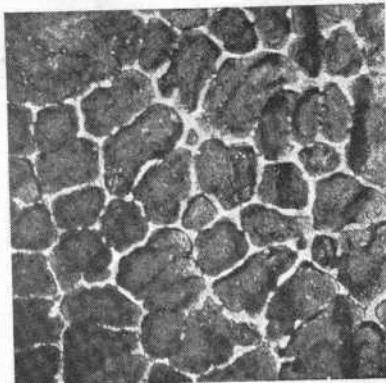
Сопоставление результатов, полученных применением методов термического анализа, твердости и микроструктуры, приводит к следующим результатам:

1. Подтверждается существование устойчивого химического соединения $PtSb_2$.

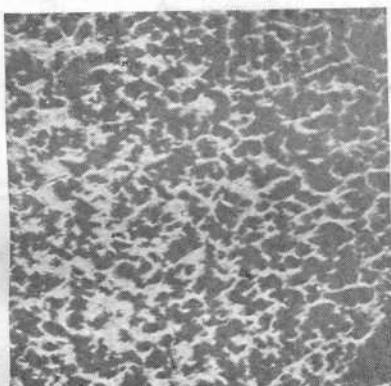
2. Существует химическое соединение $PtSb$, претерпевающее при температуре 660° превращение, природа которого не является окончательно выясненной.



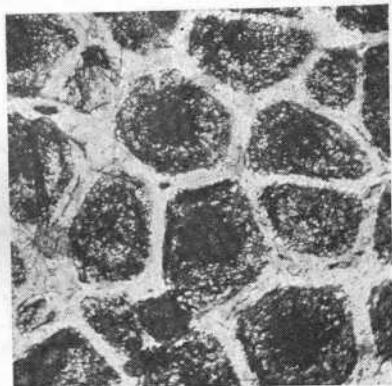
1. 0.25%. Литой. Увел. 75.



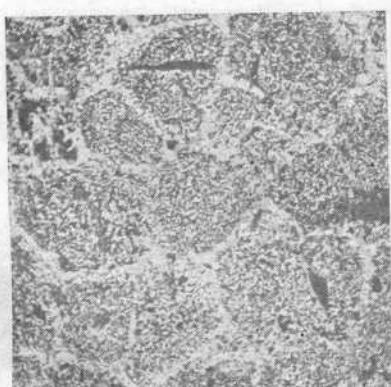
2. 48.8%. Литой. Увел. 75.



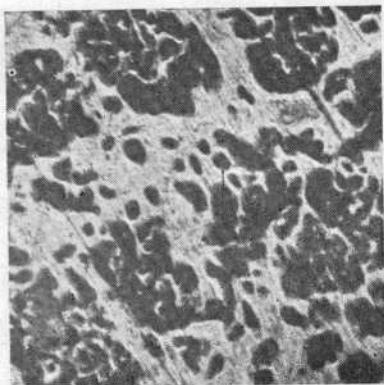
3. 48.3%. Отожж. Увел. 75.



4. 49.4%. Литой. Увел. 75.



5. 49.4%. Отожж. Увел. 75.

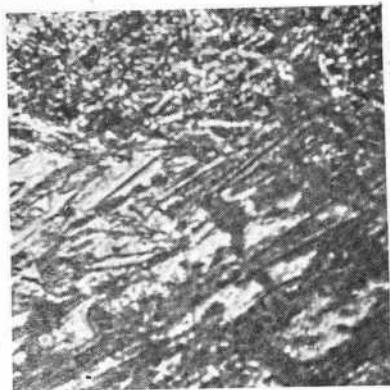


6. 54.0%. Литой. Увел. 220.

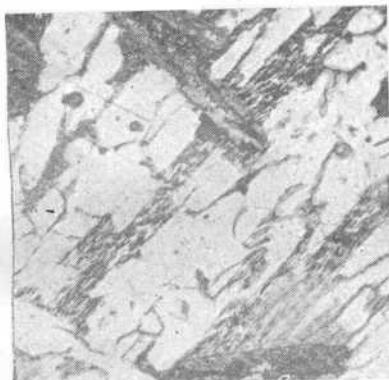
Атомные % Pt.



7. 54.0%. Отожж. Увел. 220.



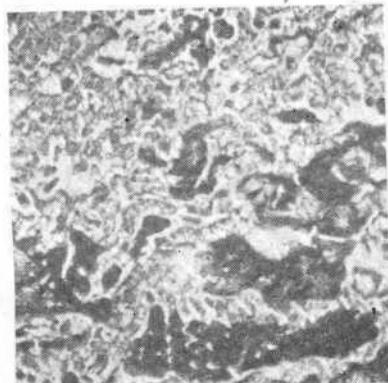
8. 66.3%. Отожж. Увел. 220.



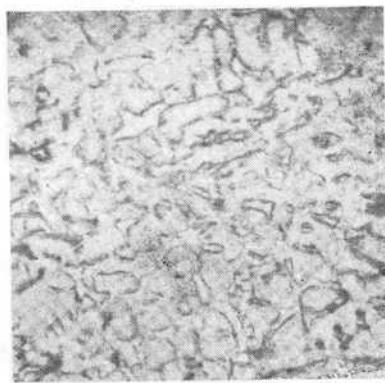
9. 71.4%. Отожж. Увел. 75.



10. 78.5%. Отожж. Увел. 75.



11. 80.2%. Литой. Увел. 220.



12. 80.2%. Отожж. Увел. 220.

Атомные % Pt.

3. Вероятно существование химического соединения Pt_4Sb , образующегося при температуре около 670° (прямая IV фиг. 1).

4. Существование химического соединения Pt_5Sb_2 , предложенное К. Фридрих и А. Леру, не подтвердилось.

5. Термическое превращение, имеющее место при температуре около 630° в правой части диаграммы, которое К. Фридрих и А. Леру считают превращением в твердом состоянии (прямая VI фиг. 2), повидимому, является эвтектической линией. Соответственно этому, эвтектическая линия диаграммы Фридрих и Леру в нашей диаграмме принимается как два самостоятельных превращения, причем на линии II (фиг. 1) происходит превращение химического соединения $PtSb$, а по линии IV образуется соединение Pt_4Sb .

6. Со стороны платины в твердом состоянии вероятно наличие твердого раствора.

(Поступило в Редакцию 23 января 1934 г.)
