

В. А. НЕМИЛОВ и Н. М. ВОРОНОВ

О СПЛАВАХ ПЛАТИНЫ С РОДИЕМ¹

Применение сплава платины с 10% родия в паре с чистой платиной, предложенное для измерения высоких температур H. Le-Chatelier в 1887 г.² вызвало ряд исследований свойств этих термопар, а также термоэлектрических свойств сплавов платины с различным содержанием родия в паре с платиной. L. Holborn и W. Wien в 1892 г.³ в весьма обстоятельной работе произвели сравнение показаний термопары Ле-Шателье с показаниями воздушного термометра. Этими же авторами произведено исследование электродвижущих сил термопар с различным содержанием родия в платино-родиевой ветви (до 40% родия), а также термопары, состоящей из платиновой и чистородиевой проволок. L. Müller в 1930 г.⁴ применяя предложенный им метод измерения высоких температур при помощи регистрации токов фотоэлемента, исследовал кривые плавкости сплавов платины с рядом других элементов, в том числе и родием.

Кривая плавкости системы, полученная L. Müller, приведена на фиг. 1.

На основании формы кривой плавкости (*Liquidus*) автор высказывает предположение, что система Pt—Rh представляет собой непрерывный ряд твердых растворов.

Нами произведено исследование системы платина-родий методами твердости, микроструктуры, электросопротивления, его температурного коэффициента и термоэлектродвижущей силы.

Материалами для приготовления сплавов служили губчатая платина, аффинированная в Платиновом институте, с содержанием примесей около 0.1%, и губчатый родий, аффинированный Гос. Аффинажным заводом в Свердловске с содержанием примесей около 0.38%. Сплавы весом

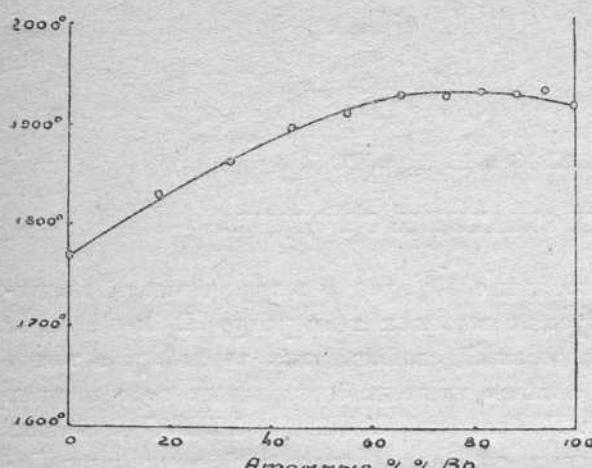
¹ Настоящая работа в значительной степени была выполнена на средства Наркомтяжпрома, полученные через СОПС АН.

² Journ. de Phys., (2), 6, 1887, 29.

³ Ann. d. Physik, 47, 1892, 107.

⁴ Ann. d. Physik, 399, 1930, 5, Folge 7.

в 20 г приготавлялись в глиноземистых тиглях Гос. завода оптического стекла в Ленинграде в высокочастотной печи в вакууме. Необходимость применения вакуума вызывалась стремлением получить плотные беспузыристые слитки.



Фиг. 1.

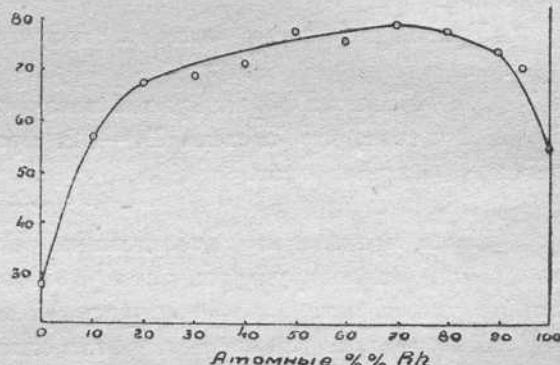
Сплавление в воздушной атмосфере давало неплотные слитки с пузырями. Сплавы с содержанием ртуть 40 ат. % выше получались без пузырей лишь при повторной переплавке полученных образцов в вакууме. Сплавы не анализировались, так как разница в весе между взятой навеской и полученным сплавом не превышала 0.15%.

1. Твердость

После надлежащей шлифовки все сплавы были подвергнуты отжигу в электрической печи Геренса при температуре 1200° в течение 100 часов. Однако, вследствие того, что микроструктура многих сплавов указала на неполное выравнивание концентраций твердых растворов, сплавы были подвергнуты отжигу в течение полутора часов в высокочастотной печи в вакууме при температурах около 1600°.

Твердость определялась по методу Бринелля на прессе фирмы „Gesellschaft für Feinmechanik“.

Вычисление твердости производилось по формуле:



Фиг. 2.

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

где P — нагрузка на шарик в кг, равная 250 кг, S — поверхность отпечатка в кв. мм, D — диаметр шарика в мм, равный 10 мм, d — диаметр отпечатка на образце в мм, измеренный при помощи микроскопа.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и на диаграмме фиг. 2.

Таблица 1

Атомные % Rh	Весовые % Rh	Твердость по Бринеллю отожженных сплавов	Атомные % Rh	Весовые % Rh	Твердость по Бринеллю отожженных сплавов
0	0	28.00	60	44.16	75.88
10	5.53	56.87	70	55.81	78.88
20	11.64	67.73	80	67.83	77.60
30	18.48	68.93	90	82.59	73.47
40	26.00	71.41	95	90.92	70.74
50	34.52	77.60	100	100	54.91

Вид кривой твердости, дугообразной формы, с пологим максимумом, указывает на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов.

2. Микроструктура

Те же образцы, которые применялись для определения твердости, были применены и для изучения микроструктуры. В качестве протравителя для сплавов с содержанием родия до 40 ат. % служила несколько разбавленная кипящая царская водка. Продолжительность кипячения в царской водке для получения достаточно ясной структуры увеличивалась с увеличением содержания родия. Этим методом удалось протравить только сплавы с содержанием родия до 40 ат. %. Сплав с 50 ат. % родия даже при продолжительном кипячении в царской водке не показал разъединения полированной поверхности. Поэтому для сплавов, более богатых родием, был применен протравитель — смесь расплавленных кислого сернокислого калия и хлористого натрия. Этот же протравитель был применен и для чистого родия.

Микроструктура всех сплавов указывает на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов.

Сплавы с содержанием родия до 40 ат. %, не подвергавшиеся вторичной переплавке, в литом и отожженном в течение 100 часов при 1200° состоянии, дают картину невыравнившихся твердых растворов; только отжиг этих сплавов в высокочастотной печи, при температуре около 1600° даже в течение сравнительно непродолжительного времени превратил, образцы в конгломерат крупных кристаллов типичного твердого раствора вполне выравнившейся концентрации.

Сплавы с содержанием родия больше 40 ат. %, подвергнутые вторичной переплавке в вакууме, с целью получения беспузыристых слитков, вследствие весьма медленного охлаждения при этой переплавке, даже

в неотожженном состоянии дают структуру вполне равновесного твердого раствора. Структура этих сплавов отжигом при 1200° и 1600° совершенно не изменяется.

Микрофот. 1 относится к литому сплаву с содержанием родия 10 ат. %. Не выравнившийся твердый раствор этого сплава после отжига в течение 100 часов при температуре 1200° несколько выравнивается (микрофот. 2). Однако полное выравнивание твердого раствора происходит только после отжига при 1600° (микрофот. 3). То же самое явление постепенного выравнивания твердого раствора наблюдается и у сплава с 20 ат. % родия (микрофот. 4, 5 и 6).

Микрофот. 7—11 относятся к сплавам с содержанием родия 40—95 ат. %. Все эти сплавы были подвергнуты вторичной переплавке в вакууме с очень медленным охлаждением и даже без дополнительного отжига представляют вполне выравнившиеся твердые растворы.

Микрофот. 12 относится к чистому родию, сплавленному и медленно охлажденному в вакууме.

3. Электропроводность

Образцы для электросопротивления приготавлялись из тех же сплавов, которые служили для изучения твердости и микроструктуры. Отпиленный кусочек сплава призматической формы весом около 2 г прокатывался на ручном прокатном станке, затем с частыми промежуточными отжигами протягивался через волочильную доску. Таким путем удалось приготовить образцы проволок с содержанием родия до 60 ат. %. Сплавы с большим содержанием родия при прокатке давали трещины и получить образцы достаточной для определения электропроводности длины не удалось.

Готовые проволоки для уничтожения наклепа отжигались при температуре 1200° в течение суток.

Электросопротивление образцов определялось при помощи двойного моста Томсона при температурах 25° и 100°. Термостатом служил сосуд, наполненный вазелиновым маслом, с электрическим подогревателем. Температурный коэффициент электросопротивления вычислялся по формуле:

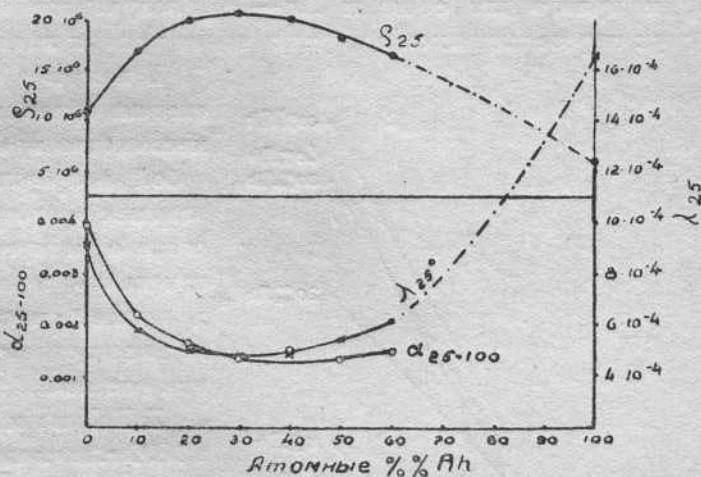
$$\alpha_{25-100} = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100 \rho_{25} - 25 \rho_{100}},$$

где ρ_{100} и ρ_{25} удельное электросопротивление образца при соответствующих температурах.

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

Кривые электросопротивления, температурного коэффициента его и электропроводности, дугообразной формы, с пологим минимумом у кризиса электропроводности и температурного коэффициента и пологим

максимумом у кривой электросопротивления, являются характерными для непрерывного ряда твердых растворов, вполне подтверждая данные, полученные методами твердости и микроструктуры.



Фиг. 3.

Таблица 2

Атомные % Rh	Весовые % Rh	Удельное электросопротивление $\rho \cdot 10^6$		Температурн. коэффициент электро- сопротивления α_{25-100}	Удельная электропроводность $\lambda \cdot 10^{-4}$	
		25°	100°		25°	100°
0	0	10.88	18.79	0.00892	9.19	7.25
10	5.58	16.97	19.64	0.0221	5.89	5.09
20	11.64	19.69	22.08	0.00165	5.09	4.54
30	18.48	20.40	22.42	0.00136	4.90	4.46
40	26.00	19.83	22.07	0.00156	5.04	4.53
50	34.52	17.95	19.70	0.00184	5.57	5.08
60	44.16	16.35	18.09	0.00147	6.12	5.53
100	100	6.02 ¹	—	—	16.6 ¹	—

4. Термоэлектродвигущая сила

Диаграмма состав-свойство для термоэлектродвигущей силы, в случае наличия в системе непрерывного ряда твердых растворов, изображается в большинстве случаев в виде дугообразной, плавной, без точек перегиба, кривой.² Однако на ряде исследованных систем, образующих

¹ Величины удельного электросопротивления и электропроводности чистого родия взяты по данным Jaeger и Disselhorst.

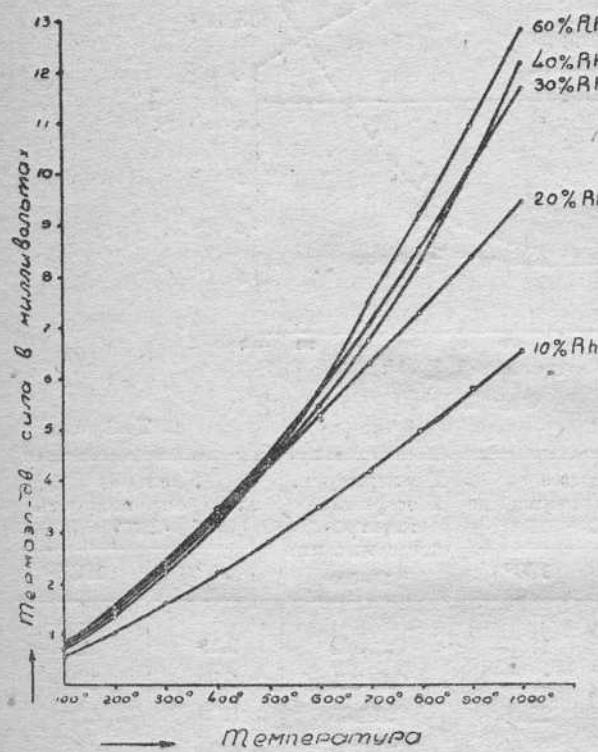
² E. Rudolfi. Thermoelktrizität der Legierungen. Zeitschr. f. Anorg. Chem., 67, 1910, 65.

непрерывный ряд твердых растворов, эта закономерность не подтверждается. К таким системам относятся, например, системы палладий — золото и висмут — сурьма. Кривая для системы Bi — Sb, полученная Н. Н. Тутуриным,¹ и кривая для системы Au — Pd, полученная W. Geibel,² состоят из двух пересекающихся под углом почти прямых линий.

Вследствие того, что система платина — родий несомненно представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, представило интерес изучить изменение термоэлектродвигущей силы платинородиевых сплавов в функции состава.

Z. Holborn и W. Wien³ в 1892 г. исследовали термоэлектродвигущие силы некоторых платинородиевых сплавов и чистого родия в паре с платиной.

Полученные ими данные укладываются на дугообразной кривой, причем, по мере увеличения родия в сплаве, термоэлектродвигущая силарастет, достигая максимума у термопары с чистым родием.



Фиг. 4.

Образцы для определения термоэлектродвигущей силы в виде проволок длиной около 30 см, диаметром 0.7 мм, приготавливались вышеописанным (см. III. Электропроводность) методом. Все образцы были подвергнуты отжигу в печи Гереуса в течение 22 часов при температуре 1100°.

Определение величины термоэлектродвигущей силы образцов в паре с химически чистой платиной производилось при помощи потенциометра фирмы Cambridge Instrument Company.

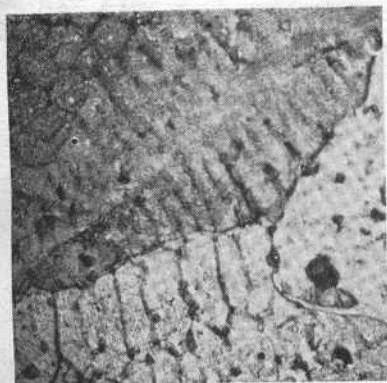
В качестве нульинструмента служил зеркальный гальванометр.

Спаянный конец исследуемой термопары помещался в фарфоровый наконечник, в котором одновременно помещался и конец заранее

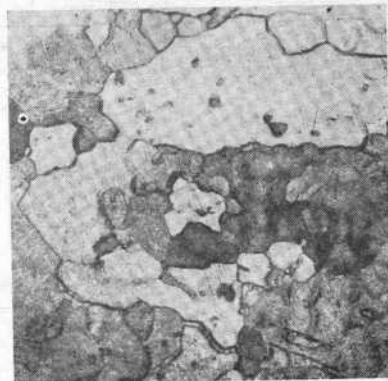
¹ Н. Н. Тутуриев. Приложение термоэлектроптических явлений к анализу металлических сплавов. СПб., 1909.

² Zeitschr. f. Anorg. Chem., 69, 1911, 38.

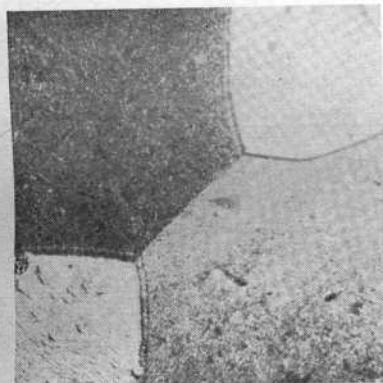
³ Ann. d. Physik, 47, 1892, 107.



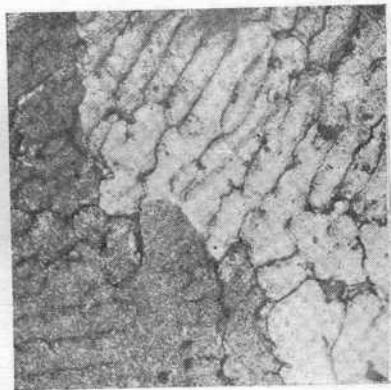
1. 10%. Литой.



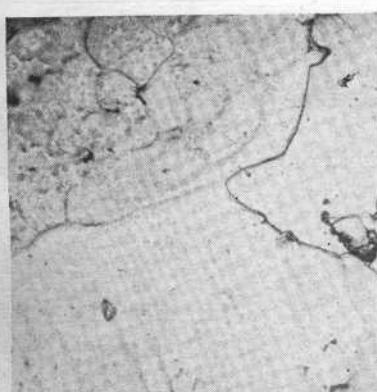
2. 10%. Отожж. 1200°.



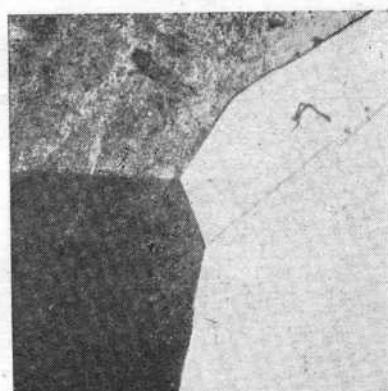
3. 10%. Отожж. 1600°.



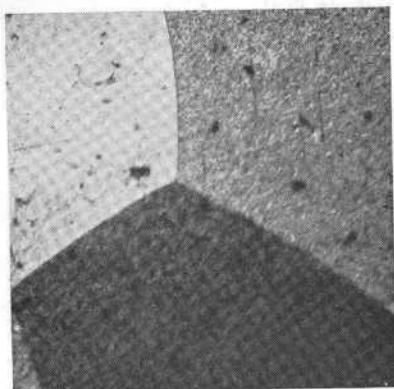
4. 20%. Литой.



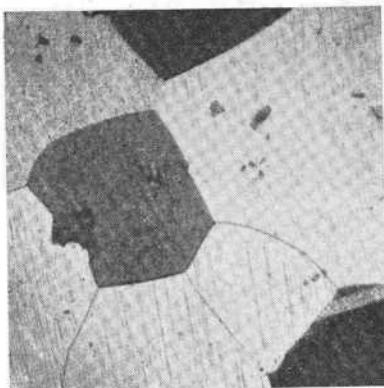
5. 20%. Отожж. 1200°.



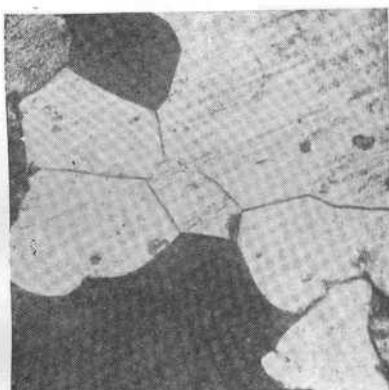
6. 20%. Отожж. 1600°.



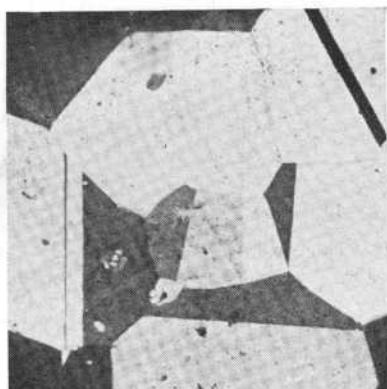
7. 40%. Отожж. 1200°.



8. 50%. Отожж. 1200°.



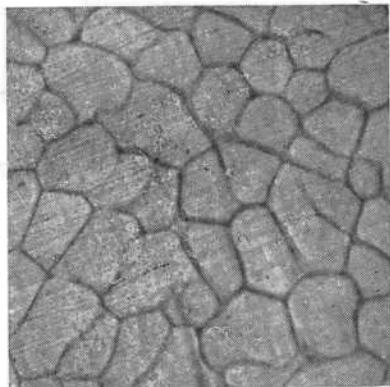
9. 80%. Отожж. 1200°.



10. 90%. Отожж. 1200°.



11. 95%. Отожж. 1200°.



12. 100%. Литой.

Атомные % Rh. Увеличение 75.

градуированной термопары, соединенной с гальванометром, служащей для измерения температуры. Необходимые температуры горячего спая получались при помощи печи сопротивления, в которую помещался горячий спай. Холодные концы термопар помещались в тающий лед и при помощи медных проволок соединялись с потенциометром.

Термоэлектродвижущие силы были определены для исследуемых сплавов в интервале температур от 100° до 1000° , через каждые 100° . Полученные результаты приведены в табл. 3 и на диаграммах фиг. 4 и 5.

Приведенные результаты в общем совпадают с результатами, полученными L. Holborn и W. Wien. Изотермы термоэлектродвижущих сил системы образуют плавные дугообразные кривые, причем величина термоэлектродвижущих сил непрерывно растет по мере увеличения содержания родия в сплаве, достигая максимума для чистого родия.

Фиг. 5.

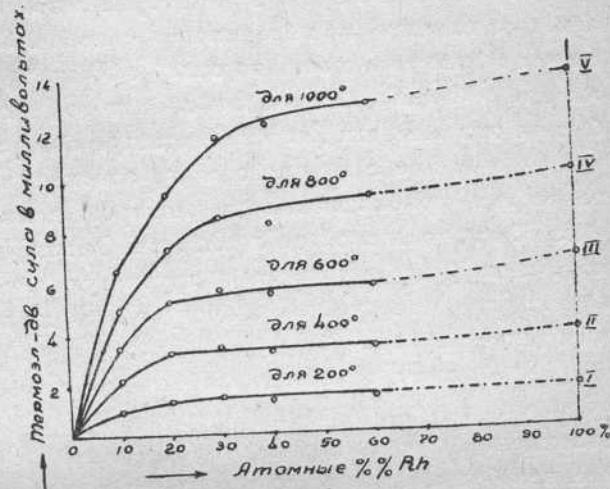


Таблица 3

Темпера- тура горячего спая	Термоэлектродвижущая сила в милливольтах						
	10 ат. % Rh	20 ат. % Rh	30 ат. % Rh	40 ат. % Rh	40 ат. % Rh ¹	60 ат. % Rh	100 % Rh ²
100°	0.52	0.63	0.69	0.60	0.60	0.67	0.64
200	1.02	1.41	1.49	1.28	1.27	1.42	1.54
300	1.60	2.25	2.40	2.19	2.15	2.29	2.88
400	2.18	3.25	3.42	3.16	3.08	3.33	3.78
500	2.79	4.28	4.49	4.25	4.26	4.46	5.12
600	3.45	5.23	5.68	5.43	5.40	5.74	6.58
700	4.15	6.25	7.01	6.72	6.71	7.46	8.19
800	4.93	7.28	8.51	8.15	8.29	9.19	9.93
900	5.74	8.35	10.07	10.05	10.09	10.91	11.80
1000	6.55	9.46	11.67	12.10	12.16	12.78	13.77

¹ Второй образец сплава с 40 ат. % Rh.² Данные для чистого родия взяты из работы Holborn и Day. Ann. d. Physik, 2, 1900, 505.

5. Коррозия сплавов

Действие кислот на сплавы платины с родием ничтожно. Даже царская водка при кипячении действует на полированные поверхности сплавов только при содержании родия до 40 ат. % (26 вес. %).

Кислород воздуха в некотором интервале температур оказывает заметное влияние на поверхность сплавов. Уже во время приготовления сплавов было замечено, что сплав с 30 ат. % родия при медленном охлаждении обладает окислившейся матовой поверхностью; тот же сплав, быстро охлажденный, имеет блестящую поверхность.

Путем прокатки проволок на плоских вальцах были приготовлены пластинки приблизительных размеров: длиной около 15 см, шириной около 3 мм, толщиной около 0,25 мм. Отшлифованные наждачной бумагой пластинки были помещены в трубчатую горизонтальную печь сопротивления, где при свободном доступе воздуха выдерживались при различных температурах.

Все пластинки, выдержаные при температуре 750° в течение 66 часов, за исключением пластиинки с 10% родия, несмотря на быстрое охлаждение, оказались немного окисленными; окисление было тем заметнее, чем больше родия содержал сплав, причем наблюдалось измеримое увеличение веса.

Затем пластинки были подвергнуты нагреванию при 1150° в течение 116 часов, после чего были быстро охлаждены на воздухе. При этом все пластинки оказались блестящими, взвешивание показало очень незначительное изменение веса по сравнению с первоначальным.

Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Состав пластиинки ат. % Rh	Поверхность в кв. см	Вес пластинки в г		
		до отжига	после отжига при 750°	после отжига при 1150°
10	8.5	1.3906	1.3906	1.3905
20	9.6	1.4830	1.4831	1.4829
30	11.0	2.0192	2.0193	2.0192
40	7.7	1.2312	1.2318	1.2312
50	4.8	0.8160	0.8164	0.8162
60	5.9	0.9600	0.9606	0.9603

Различное влияние кислорода воздуха на платинородиевые сплавы при различных температурах, повидимому, может быть объяснено тем, что при температурах около 750° происходит окисление родия. При

более высоких температурах кислородные соединения родия диссоциируют, выделяя кислород. Это окисление, вполне естественно, наблюдается наиболее сильно у сплавов, богатых родием.

Все примененные методы исследования системы платина — родий с несомненностью указывают на наличие в этой системе непрерывного ряда твердых растворов.

Чрезвычайно малая окисляемость платинородиевых сплавов при высоких температурах и большая сопротивляемость действию различных химических реагентов делают эти сплавы весьма ценными для ряда практических целей. Платина — платино-родиевые термопары нашли себе обширное применение не только в лабораторной практике, но и в целом ряде заводских установок, где, несмотря на значительную стоимость термопар, неизменяемость их свойств во времени и стойкость при высоких температурах заставляют предпочтать их более дешевым термопарам из меди-константана, железа-никрома и т. д.

Сплавы платины с родием являются также весьма ценным материалом для печей сопротивления, давая возможность при небольшой длине обмотки давать значительное сопротивление. Для этой цели наиболее подходящими являются сплавы с 30—50 ат. % родия (18.5 до 34.5 вес. %), обладающие температурой плавления почти 1900° и свободно могущие выдерживать рабочую температуру до 1600° . Сплавы с большим содержанием родия представляют столь значительные затруднения при механической обработке, что применение их для этой цели едва ли целесообразно.

(Поступило в Редакцию 1 июля 1933 г.)
