

В. А. НЕМИЛОВ и Н. М. ВОРОНОВ

### СПЛАВЫ ПЛАТИНЫ С МОЛИБДЕНОМ

Сплавы платины с молибденом до сего времени не были подвергнуты систематическому исследованию. В литературе имеются указания только на отдельные патентные сплавы, в состав которых входят платина и молибден. Так, например, предложен сплав для вечных перьев следующего состава (1): 60% Mo, 10% W, 10% Pt и 20% сплава меди с никелем. Фирмой Филлипс взят патент на сплавы с 65—85% Pt, остальное — Mo или W, хорошо сопротивляющиеся действию царской водки (2).

Нами произведено исследование сплавов платины с молибденом методами твердости, микроструктуры, электросопротивления и термоэлектродвижущей силы в паре с платиной. Для приготовления сплавов применялись губчатая платина с содержанием примесей до 0.01% и молибден с содержанием примесей около 0.01%.

Приготовление сплавов производилось в печи высокой частоты, в вакууме. Вследствие высокой температуры плавления сплавов только сплавы с содержанием молибдена до 15 весовых процентов могли быть приготовлены в тиглях; при большем содержании молибдена, во избежание расплавления тиглей, пришлось применять морганитовые калели. Несмотря на то, что плавка производилась в вакууме, угар молибдена был довольно значительным, вследствие чего все сплавы пришлось проанализировать. Ход анализа был следующий: навеска сплава растворялась в царской водке, затем для удаления азотной кислоты производилось повторное выпаривание с соляной кислотой.

После разбавления полученного сиропообразного раствора производилось отфильтровывание нерастворимых в воде окислов молибдена. В фильтрате осаждалась платина в виде хлороплатината аммония, который отфильтровывался и прокаливался. Полученная губчатая платина обрабатывалась (при 250—300°) сухим хлористым водородом до постоянного веса, при этом остатки окислов молибдена удалялись из губчатой платины в виде летучих хлоридов.

Таким образом определялось содержание платины; содержание молибдена определялось по разности. Метод анализа был проверен на смесях

губчатой платины с молибденом, причем ошибка анализа не превышала 0.1% молибдена.

Был приготовлен ряд сплавов с содержанием молибдена до 58.9 атомных процентов (41.3 вес. процентов); вследствие высокой температуры плавления, сплавов с большим содержанием молибдена приготовить не удалось.

### 1. Твердость

Все сплавы были подвергнуты отжигу при температуре 1300° в течение 170 час. Для предохранения от окисления отжиг производился под слоем расплавленного стекла.

Эта мера являлась совершенно необходимой, так как сплавы с содержанием молибдена больше 40 атомных процентов после отжига при 1200° в течение 36 час. на воздухе рассыпались в порошок. После выдержки при 1300° в течение 170 час. было произведено медленное охлаждение в течение 24 час.

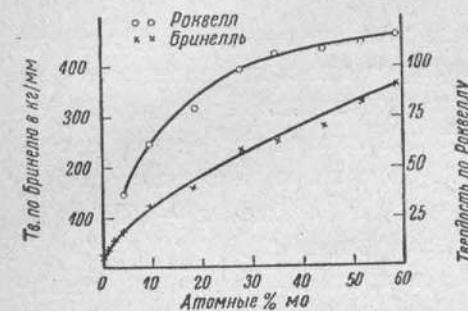
После отжига была определена твердость по Бринеллю при нагрузке

500 кг и по Роквеллу — шкала В.

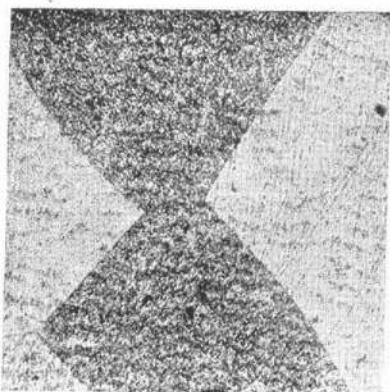
Результаты приведены в табл. 1 и на диаграмме (фиг. 1).

Таблица 1

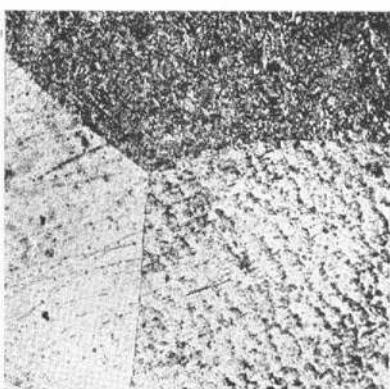
| Атомные<br>% Mo | Весовые %<br>Mo | Твердость<br>по Бри-<br>неллю | Твердость<br>по Роквел-<br>лу, шкала<br>B |
|-----------------|-----------------|-------------------------------|---|
| 0               | 0               | 26.8                          | —   |
| 1.0             | 0.5             | 38.2                          | —   |
| 2.2             | 1.1             | 56.0                          | —   |
| 3.8             | 1.9             | 65.1                          | —   |
| 4.4             | 2.2             | 77.6                          | 37  |
| 9.5             | 4.9             | 123.7                         | 67  |
| 18.4            | 10.0            | 159.2                         | 80  |
| 27.9            | 15.7            | 235.0                         | 99  |
| 35.1            | 21.0            | 250.0                         | 106                                       |
| 44.2            | 28.1            | 281.4                         | 108                                       |
| 52.0            | 34.8            | 326.5                         | 111                                       |
| 58.9            | 41.3            | 360.2                         | 115                                       |



Фиг. 1.



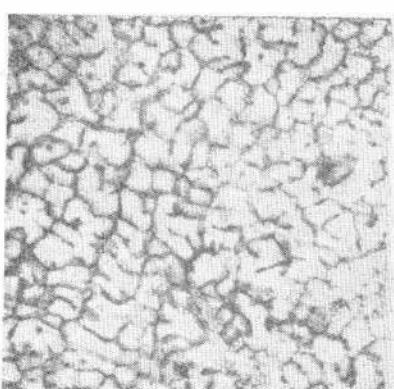
1. 2.2%. Отож. Увелич. 137.



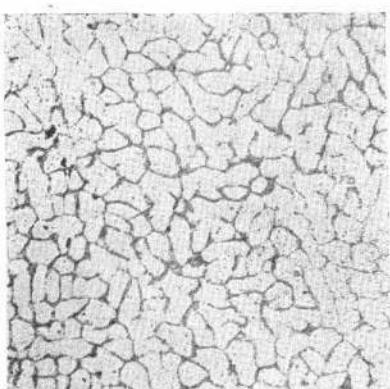
2. 9.5%. Отож. Увелич. 137.



3. 44.2%. Отож. Увелич. 77.

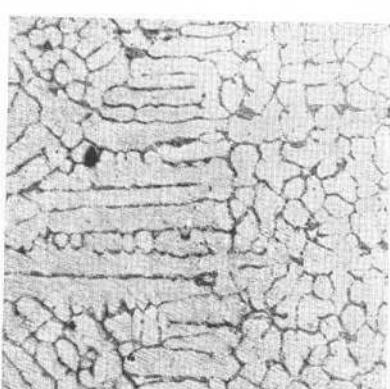


4. 52.0%. Литой. Увелич. 77.



5. 52.0%. Отож. Увелич. 77.

Сплавы платины с молибденом.



6. 58.9%. Отож. Увелич. 77.

Непрерывное увеличение твердости сплавов по мере прибавления молибдена к платине — причем кривая твердости имеет характерную дугообразную форму — с несомненностью указывает на наличие в системе, в исследованной области (до 58.9 атомных процентов Mo), непрерывного ряда твердых растворов.

## 2. Микроструктура

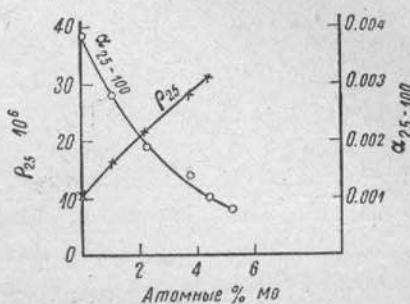
Сплавы, применявшиеся для изучения твердости, служили также и для изучения микроструктуры. Травление шлифов сплавов с содержанием молибдена до 44 атомных процентов производилось разбавленной царской водкой, так как в отдельности соляная и азотная кислоты на сплавы не действуют. Травление сплавов с большим содержанием молибдена производилось крепкой азотной кислотой. Микроструктура литых (неотожженных) сплавов в большинстве случаев является характерной для невыровнявшихся твердых растворов. Отжиг выравнивает концентрации твердых растворов, давая характерные полигональные зерна, однако для сплавов с большим содержанием молибдена температура отжига в 1300°, повидимому, является для этого не вполне достаточной.

На фото 1—6 приведена микроструктура ряда сплавов. Данные микроструктуры с несомненностью подтверждают данные, полученные методом твердости, и указывают на наличие непрерывного ряда твердых растворов в исследованной области.

## 3. Электросопротивление и термоэлектродвижущая сила

Сплавы, служившие для определения твердости и микроструктуры, были применены и для изготовления образцов для измерения электросопротивления и электродвижущей силы. Однако, хрупкость сплавов с запасительным содержанием молибдена не дала возможности изготовить необходимые образцы из всех имевшихся сплавов.

Удалось приготовить проволоки диаметром 1.2 мм из сплавов с содержанием молибдена до 4.4 атомных процента. У проволоки из сплава с содержанием 5.2 атомных процента, неправильной формы, представилось возможным только определить температурный коэффициент электросопротивления, как известно, не зависящий от формы образца. Перед измерениями проволоки были подвергнуты отжигу при температуре 1100° в течение 30 час. для снятия наклена. Результаты измерений электросопротивления и его температурного коэффициента в интервале 25—100° приведены в табл. 2 и на диаграмме (фиг. 2).



Фиг. 2.

Таблица 2

| Атомные %<br>Mo | Весовые %<br>Mo | Удельное электросопротивление $\rho \cdot 10^{-6}$ |       | Температурный коэф.<br>электросопротивления<br>$\alpha_{25-100^\circ}$ |
|-----------------|-----------------|--|-------|--|
|                 |                 | 25°  | 100°  |  |
| 0               | 0               | 10.88  | 43.79 | 0.00392  |
| 1.0             | 0.5             | 16.44  | 49.19 | 0.00285  |
| 2.2             | 1.1             | 21.30  | 24.30 | 0.00197  |
| 3.8             | 1.9             | 28.24  | 31.09 | 0.00139  |
| 4.4             | 2.2             | 31.50  | 33.84 | 0.00101  |
| 5.2             | 2.65            | —  | —     | 0.00091  |

При прибавлении молибдена к платине, как это и должно быть при образовании твердых растворов, электросопротивление плавно возрастает, а температурный коэффициент его падает.

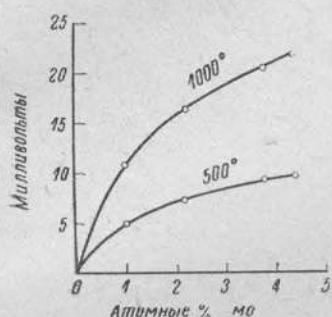
Измерение термоэлектродвижущей силы по отношению к чистой платине производилось на проволоках диаметром 0.6 мм и длиною около 70 см, отожженных для снятия наклепа. Прибором для измерений служил потенциометр фирмы Cambridge Co. Температура холодного спая была 20°, температура горячего спая изменялась от 100 до 1000°.

Результаты измерений приведены в табл. 3 и на диаграммах (рис. 3 и 4).

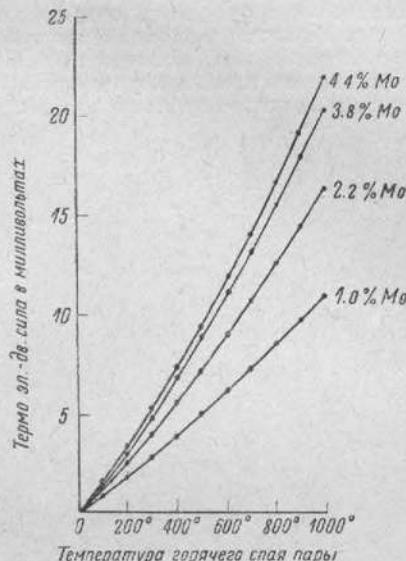
Таблица 3  
Термоэлектродвижущая сила в милливольтах

| Темпера-<br>тура<br>горячего<br>спая | Количество атомных процентов Mo |       |       |       |
|--------------------------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|
|                                      | 1.0                             | 2.2   | 3.8   | 4.4   |
| 100                                  | 0.80                            | 1.23  | 1.55  | 1.72  |
| 200                                  | 1.75                            | 2.71  | 3.20  | 3.31  |
| 300                                  | 2.80                            | 4.24  | 5.08  | 5.44  |
| 400                                  | 3.95                            | 5.85  | 7.15  | 7.72  |
| 500                                  | 5.12                            | 7.35  | 9.20  | 9.85  |
| 600                                  | 6.23                            | 9.10  | 11.33 | 12.20 |
| 700                                  | 7.31                            | 10.85 | 13.51 | 14.53 |
| 800                                  | 8.61                            | 12.57 | 15.62 | 16.70 |
| 900                                  | 9.80                            | 14.32 | 17.85 | 19.14 |
| 1000                                 | 10.95                           | 16.3  | 20.20 | 21.70 |

На фиг. 3 представлена зависимость термоэлектродвижущей силы от состава для двух температур горячего спая, 500 и 1000°, на фиг. 4 — термоэлектродвижущая сила для отдельных сплавов в паре с платиной в функции температуры горячего спая. Дугообразная форма кривых термоэлектро-



Фиг. 3.



Фиг. 4.

движущей силы (фиг. 3) характерна для большинства случаев непрерывного ряда твердых растворов.

Небольшое содержание молибдена в сплаве вызывает значительную электродвижущую силу для этого сплава в паре с платиной, однако применять сплавы платины с молибденом для изготовления термопар и измерения высоких температур едва ли является целесообразным, так как при отжиге платиномолибденовой проволоки на воздухе в течение 36 час. при 1400° вследствие выгорания молибдена значительно понижается ее термоэлектродвижущая сила.

Дугообразная форма кривых твердости, характерная полиздрическая однофазная структура сплавов, дугообразной формы кривые электросопротивления и термоэлектродвижущей силы с несомненностью указывают на наличие в системе, в исследованной области (до 60 атомных процентов Mo) непрерывного ряда твердых растворов.

Институт неорганической химии  
Академии Наук СССР,  
Москва.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Alterthum. Ztschr. anorg. Chem., 42, 2 (1929).
2. Dicker. Brit. C. A. B., 1932, 69.

Примечание редакции. Как видно из приведенных таблиц свойств сплавов платины с молибденом, они не могут в настоящее время иметь технического значения. Редакция считает все же нужным напечатать работу Н. М. Воронова, т. к. сопоставление свойств сплавов в системе Pt—Mo со свойствами других платиновых сплавов, систематически изучаемых в Институте общей и неорганической химии, имеет существенное научное значение.