

В. А. НЕМИЛОВ и Т. А. ВИДУСОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ПЛАТИНА —
МЕДЬ — НИКЕЛЬ

Систематического исследования тройной системы, образованной платиной, медью и никелем, до сего времени произведено не было. Бинарные системы Pt—Cu, Pt—Ni, Cu—Ni исследованы довольно подробно.

Сплавы платины с медью привлекали внимание исследователей еще с конца XVIII столетия. Мусин-Пушкин в 1798 г. (1), Гелуи в 1873 г. (2) и Johnson и Matthey в 1885 г. (3), исследуя свойства отдельных сплавов меди с платиной, установили пригодность их для некоторых практических целей.

Первые попытки систематического исследования системы Pt—Cu относятся к 1907 г., когда Doerincel (4), произведя методом термического анализа и микроструктуры исследование сплавов, содержащих до 70 вес. % платины (около 43% атомных), пришел к заключению, что в исследованной области сплавы представляют непрерывный ряд твердых растворов.

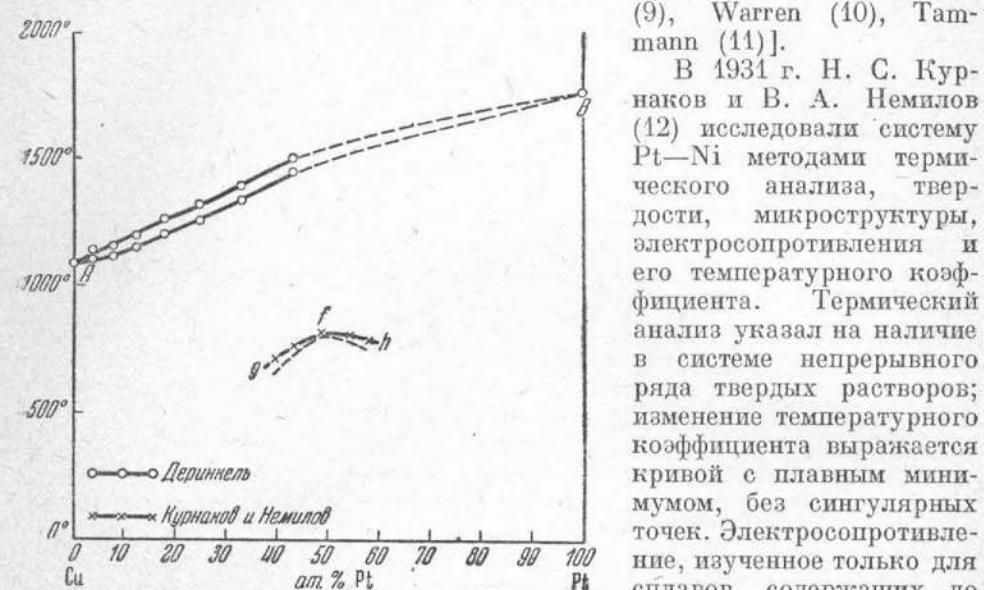
Sedström (5) в 1924 г. исследовал термоэлектродвижущую силу и электросопротивление сплавов платины с медью, содержащих до 40 ат. % Pt, и на основании кривой электросопротивления предположил наличие разрыва в ряде твердых растворов в области 10—20 ат. % Pt.

Johansson и Linde (6) в 1927 г. подробно исследовали систему рентгенографически и установили в области около 50 ат. % Pt в отожженных сплавах наличие тригональной фазы упорядоченного строения и неупорядоченную структуру у закаленных сплавов. В области около 25 ат. % Pt теми же авторами установлена в отожженных сплавах упорядоченная кубическая, с центрированными гранями, структура, у закаленных — неупорядоченная. Приводя весьма подробно опытные данные, исследователи не делают, однако, на основании их каких-либо заключений о диаграмме состояний системы.

Н. С. Курнаков и В. А. Немилов (7), произведя систематическое исследование системы Pt—Cu методами твердости, электросопротивления, микроструктуры, температурного коэффициента электросопротивления и термического анализа, установили существование химического соединения PtCu, образующегося из твердого раствора при понижении температуры (около 807°). Отсутствие заметного термического эффекта при охлаждении твердых растворов в области 25 ат. % Pt, а также признаков распадения твердого раствора при изучении микроструктуры, несмотря на явные изгибы кривых свойств (твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента), заставило авторов воздержаться от утверждения существования химического соединения PtCu₃, образующегося при охлаждении твердого раствора. Однако, сопоставляя данные рентгеновского анализа, полученные Johansson и Linde (6), данные магнитного исследования, полученные Seemann (8) в 1932 г., с данными Курнакова и Немилова (7), нельзя не признать, что непрерывный ряд твердых растворов, образуемый при высоких температурах медью с пла-

тиной, при понижении температуры распадается с образованием двух определенных химических соединений PtCu и PtCu_3 . Диаграмма равновесий системы Pt—Cu приведена на фиг. 1.

Другая бинарная система, ограничивающая треугольник исследуемой тройной, именно система Pt—Ni, была подвергнута систематическому исследованию только в 1931 г. До этого времени в литературе имеются лишь отрывочные данные, касающиеся отдельных сплавов [Lampadius (9), Warren (10), Tammann (11)].



Фиг. 1. Диаграмма состояний системы Cu—Pt.

ния никеля к платине. Кривая твердости, однако, обладая плавным максимумом, характерным для непрерывного ряда твердых растворов, имеет в области 20—25 ат. % Pt волнобразный изгиб, который авторы отнесли за счет разрыва сплошности ряда твердых растворов.

В 1938 г. появилась работа A. Kussmann и H. Nitka (13), посвященная магнитным и рентгенографическим исследованиям сплавов платины с никелем. Подтверждая для высоких температур полное совпадение с данными Курнакова и Немилова, авторы констатировали превращение в твердом состоянии (у твердого раствора с 25 ат. % Pt), происходящее при 450° и заключающееся в образовании упорядоченной решетки при охлаждении и неупорядоченной — при нагревании. Авторы определяют это превращение, как образование химического соединения PtNi_3 . Вероятно, изгиб кривой твердости в области 20—25 ат. % Pt, наблюдавшийся Курнаковым и Немиловым, связан с тем же превращением, тем более, что Курнаков и Немилов при изучении микроструктуры отожженных и закаленных сплавов в области около 20 ат. % Pt наблюдали у отожженных образцов распадение крупных кристаллов твердого раствора на более мелкие.

Несомненно, что вопрос о существовании химического соединения PtNi_3 подлежит дальнейшему тщательному исследованию. Диаграмма состояний системы никель—платина приведена на фиг. 2.

Третья бинарная система — медь—никель — исследована весьма подробно.

Feussner в 1895 г. (14) исследовал электросопротивление и его температурный коэффициент для сплавов меди с никелем. В 1896 г. Gautier (15), исследуя диаграмму плавкости и установив, что она состоит из двух

В 1931 г. Н. С. Курнаков и В. А. Немилов (12) исследовали систему Pt—Ni методами термического анализа, твердости, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента. Термический анализ указал на наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов; изменение температурного коэффициента выражается кривой с плавным минимумом, без сингулярных точек. Электросопротивление, изученное только для сплавов, содержащих до 39 ат. % Ni, плавно повышалось по мере прибавле-

ния никеля к платине. Кривая твердости, однако, обладая плавным максимумом, характерным для непрерывного ряда твердых растворов,

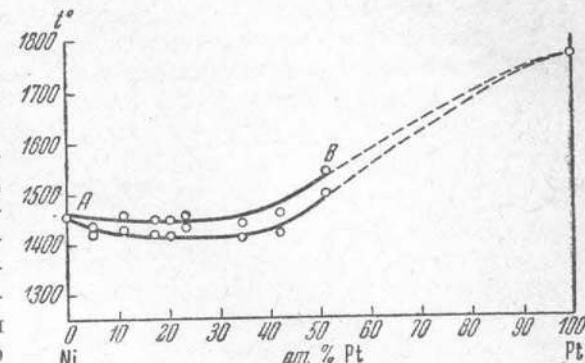
пересекающихся ветвей, предположил наличие химического соединения или двух родов твердых растворов. Исследование отдельных сплавов принадлежит Neusock и Neville и относится к 1897 г. (16).

Весьма подробное систематическое исследование системы было произведено в 1906 г. Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным (17). Исследуя кривые охлаждения сплавов, микроструктуру и электропроводность, авторы установили наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов. Изучая твердость той же системы в 1908 г., Курнаков и Жемчужный подтвердили полученные ими ранее другими методами результаты. Производившиеся позднее исследования методами магнитного и рентгеновского анализа полностью подтвердили данные, полученные Курнаковым и Жемчужным.

Рентгеновские исследования, производившиеся Е. С. Bain (18), Е. А. Owen (19), H. Lange (20), A. Sacklovsky (21), S. Holgersen (22), L. Vegard и H. Dale (23), установили наличие в системе непрерывного ряда твердых растворов, имеющих кубическую плоскоцентрированную решетку компонентов.

Несмотря на то, что кривые электросопротивления, исследованные Feussner (24), Sedström (25), Krupkovsky (26), являются плавными кривыми, без изгибов и сингулярных точек, кривые температурного коэффициента электросопротивления, исследованные теми же авторами, а также кривые температурного коэффициента термоэлектродвижущей силы не обладают плавным ходом кривых, свойственным типичным твердым растворам.

В области магнитных превращений в никелевой стороне кривые обладают изгибами. Однако при температурах выше температур магнитных превращений кривые всех свойств плавны, не имеют из-



Фиг. 2. Диаграмма состояний системы Ni—Pt.



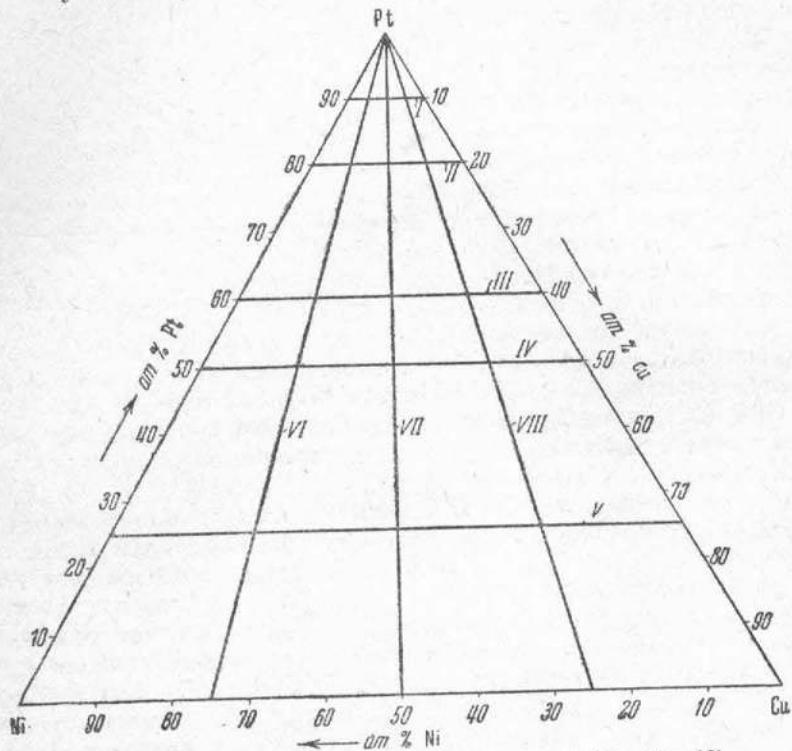
Фиг. 3. Диаграмма состояний системы Cu—Ni.

гибов и сингулярных точек [F. Bash (27) и др.].

Предположение Chevenard (28) о существовании химического соединения CuNi не подтвердилось весьма подробным исследованием, произведенным Krupkovsky (26), который тщательно изучил систему медь—никель различными методами, в том числе магнитным, и электросопротивления при высоких и низких (до -250°) температурах. Весьма по-

дробными исследованиями автор установил наличие непрерывного ряда твердых растворов, отсутствие химического соединения CuNi, а также аллотропическое превращение α -Cu в β -Cu при температурах около -100° . Диаграмма состояний, дополненная данными Krupkovsky, приведена на фиг. 3.

Нами произведено исследование некоторых разрезов системы Pt—Cu—Ni методами термического анализа (там, где это возможно по температурным условиям), твердости по Бринеллю, электросопротивления



Фиг. 4. Разрезы диаграммы тройной системы Pt—Cu—Ni.

и его температурного коэффициента и микроструктуры. У сплавов, богатых платиной, были исследованы также временное сопротивление разрыву, удлинение и термоэлектродвижущая сила.

В дальнейшем приведены результаты исследования следующих разрезов тройной диаграммы Pt—Cu—Ni (фиг. 4):

Разрез I. Содержание платины постоянно и равно 90 ат. % (от 90 ат. % Pt, 10 ат. % Ni к 90 ат. % Pt, 10 ат. % Cu).

Разрез II. Содержание платины постоянно и равно 80 ат. % (от 80 ат. % Pt, 20 ат. % Ni к 80 ат. % Pt, 20 ат. % Cu).

Разрез III. Содержание платины постоянно и равно 60 ат. % (от 60 ат. % Pt, 40 ат. % Ni к 60 ат. % Pt, 40 ат. % Cu).

Разрез IV. Содержание платины постоянно и равно 50 ат. % (от 50 ат. % Pt, 50 ат. % Ni к 50 ат. % Pt, 50 ат. % Cu).

Разрез V. Содержание платины постоянно и равно 25 ат. % (от 25 ат. % Pt, 75 ат. % Ni к 25 ат. % Pt, 75 ат. % Cu).

Разрез VI. Постоянно отношение $\frac{\text{ат. \% Ni}}{\text{ат. \% Cu}} = \frac{75}{25} = \frac{3}{1}$

(от Pt к 75 ат. % Ni, 25 ат. % Cu).

Разрез VII. Постоянно отношение $\frac{\text{ат. \% Ni}}{\text{ат. \% Cu}} = \frac{50}{50} = \frac{1}{1}$

(от Pt к 50 ат. % Ni, 50 ат. % Cu).

Разрез VIII. Постоянно отношение $\frac{\text{ат. \% Ni}}{\text{ат. \% Cu}} = \frac{25}{75} = \frac{1}{3}$ (от Pt к 25 ат. % Ni, 75 ат. % Cu).

Изучению были подвергнуты сплавы разрезов I, II, III, IV и V, по которым были построены диаграммы состав—свойство для разрезов VI, VII и VIII. Таким образом, наибольшее внимание было обращено на исследование сплавов, богатых платиной, а также на разрезы, в которых находятся химические соединения PtCu, PtCu₃ и предположенное A. Kussmann и H. Nitka (13) химическое соединение PtNi₃.

В качестве исходных материалов для приготовления сплавов применялись губчатая платина, содержащая до 0.01% примесей, электролитическая медь и зернистый никель фирмы Кальбаум. Приготовление сплавов производилось в высокочастотной печи, в шамотовых тиглях, причем во избежание окисления плавка велась под слоем буры. Вследствие быстрого застывания сплавов в высокочастотной печи при термическом анализе, которому были подвергнуты сплавы с не слишком высокой температурой плавления, исследуемые готовые сплавы расплавлялись в криптоновой печи в алундовых тиглях; навеска сплавов составляла при этом 30—40 г. Запись кривых охлаждения производилась при помощи Pt|Pt-Rh термопары и регистрирующего пиromетра системы Н. С. Курнакова. Градуировка производилась по чистым никелю, серебру и сурьме. Твердость определялась по методу Бринелля на автоматическом прессе при диаметре шарика 10 мм и нагрузке 250 кг. Термическая обработка, которой подвергались сплавы перед определением твердости, указана в дальнейшем, при описании исследования отдельных разрезов. Электросопротивление было изучено при помощи моста Томсона, при 25 и 100°. Термоэлектродвижущая сила была определена для сплавов платинового угла. Измерение производилось в паре с чистой платиной при помощи потенциометра фирмы Cambridge Co. при 200, 400, 600, 800, 1000 и 1200°. Временное сопротивление разрыву и удлинение определялись на проволоках диаметром 1 мм и длиной 200 мм на приборе Шоппера. Все сплавы были проанализированы, причем определялись платина, медь и никель.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗОВ I (90 ат. % Pt), II (80 ат. % Pt) и III (60 ат. % Pt)

Вследствие высокой температуры плавления к этой группе сплавов не мог быть применен термический анализ. Сплавы были исследованы методами микроструктуры, твердости по Бринеллю, временного сопротивления разрыву и удлинения, электросопротивления и его температурного коэффициента. Кроме того, была определена термоэлектродвижущая сила в паре с платиной при температурах от 200 до 1200°; холодные концы проволок помещались в тающий лед.

При исследовании свойств все сплавы были подвергнуты предварительному отжигу при 1100° в течение двух суток в вакууме и затем медленно охлаждены. После исследования твердости и микроструктуры из сплавов изготавливались проволоки, которые для снятия механического наклена отжигались в течение нескольких часов при 870°.

В разрезе III (60 ат. % Pt) из-за невозможности изготовить достаточной длины проволоки временное сопротивление разрыву, удлинение и термоэлектродвижущую силу удалось определить лишь у двух образцов. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2 и на диаграммах фиг. 5—7.

Таблица 1

Атомные %			Весовые %			Твердость по Бринеллю кг/см ²	Временное сопротивление разрыву кг/мм	Удлинение A в %	Электросопротивление в мΩ		Температурный коэффициент электросопротивления σ ₂₅₋₁₀₀
Pt	Cu	Ni	Pt	Cu	Ni				при 25°	при 100°	
90.32 ¹	0.00	9.86	96.88	0.00	3.12	94.6	47.6	4.7	19.29	22.39	0.0022500
90.00	2.50	7.50	96.71	0.87	2.42	86.0	—	—	—	—	—
90.92	4.74	4.34	97.00	1.65	1.39	90.0	34.5	23.4	28.11	31.29	0.0015700
90.00	7.50	2.50	96.58	2.62	0.81	75.0	—	—	—	—	—
90.00 ¹	10.00	0.00	96.52	3.48	0.00	82.0	35.3	18.5	32.00	35.50	0.0015130
81.14 ²	0.00	18.86	93.47	0.00	6.53	136.1	63.7	7.0	25.77	28.90	0.0016900
80.00	2.50	17.50	92.76	0.95	6.11	104.4	—	—	—	—	—
81.11	5.59	13.30	93.50	2.10	4.61	82.5	42.6	18.7	37.05	40.14	0.0011400
80.00	7.50	12.50	92.85	2.83	4.36	87.5	—	—	—	—	—
81.36	8.54	10.10	93.45	3.20	3.50	88.0	42.7	20.7	43.09	45.26	0.0006867
80.00	12.50	7.50	92.68	4.72	2.61	90.5	—	—	—	—	—
80.90	14.80	4.30	93.10	5.55	1.50	90.0	42.9	18.7	49.74	51.35	0.0004349
80.00	17.50	2.50	92.59	6.59	0.87	74.0	—	—	—	—	—
81.58 ¹	18.42	0.00	93.15	6.85	0.00	72.8	50.5	19.2	46.34	47.67	0.0003860
61.66 ¹	0.00	39.36	84.25	0.00	15.75	208.5	—	—	32.97	35.69	0.0011300
60.13	10.30	28.57	83.09	5.08	11.90	137.5	—	—	—	—	0.0005008
60.82	21.49	17.69	83.26	9.58	7.28	116.5	67.7	20.4	61.05	63.35	0.0004541
60.22	31.46	8.32	82.70	14.07	3.44	105.0	62.6	21.3	73.06	73.87	0.0001486
60.41 ¹	39.59	0.00	82.41	17.59	0.00	101.21	—	—	45.16	46.88	0.0005130

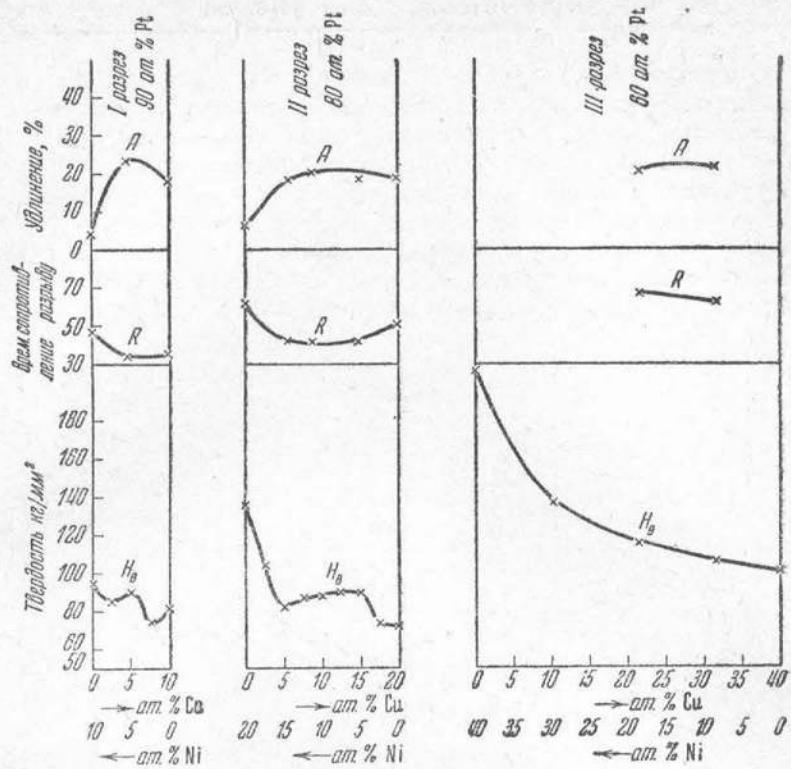
¹ По данным Н. С. Курнакова и В. А. Немилова [(7) и (12)].² По данным А. А. Рудницкого.

Таблица 2

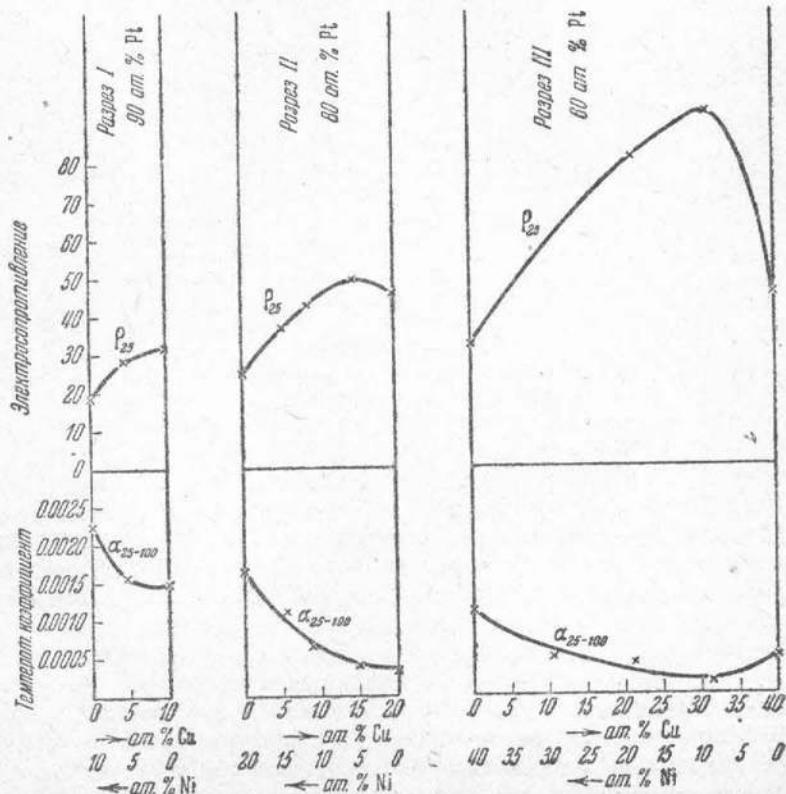
Атомные %			Весовые %			Термоэлектродвигущая сила в мВ при t° горячего спая					
Pt	Cu	Ni	Pt	Cu	Ni	200°	400°	600°	800°	1000°	1200°
91.42	0.00	8.58	97.16	0.00	2.75	1.900	3.930	5.560	7.190	8.600	9.850
90.92	4.74	4.34	97.00	1.65	1.39	0.990	2.140	3.160	4.190	5.190	6.120
91.06 ¹	8.94	0.00	96.90	3.10	0.00	0.440	1.110	1.820	2.490	3.410	4.330
82.50	0.00	17.50	94.01	0.00	6.02	2.910	5.720	8.450	11.030	13.190	15.200
81.11	5.59	13.30	93.50	2.10	4.61	1.842	4.001	5.867	7.843	9.667	11.471
81.36	8.54	10.10	93.45	3.20	3.50	1.300	2.832	4.282	5.908	7.485	9.700
80.90	14.80	4.30	93.10	5.55	1.50	0.788	1.802	2.867	4.220	5.223	6.491
81.58 ¹	18.42	0.00	93.15	6.85	0.00	0.530	1.375	2.300	3.300	4.550	5.900
60.82	21.49	17.69	83.26	9.58	7.28	1.108	2.512	4.062	5.723	7.328	8.928
60.22	31.46	8.32	82.70	14.07	3.44	0.687	1.708	2.723	3.792	4.799	5.808

¹ По данным А. А. Рудницкого.

Рассматривая формы кривых свойств трех разрезов платинового угла, мы видим, что эти свойства изменяются далеко не всегда по тем законам, которые установлены для твердых растворов в бинарных системах. В платиновом углу тройной системы, где мы имеем, несомненно, область тройных твердых растворов в разрезах с постоянным содержанием платины



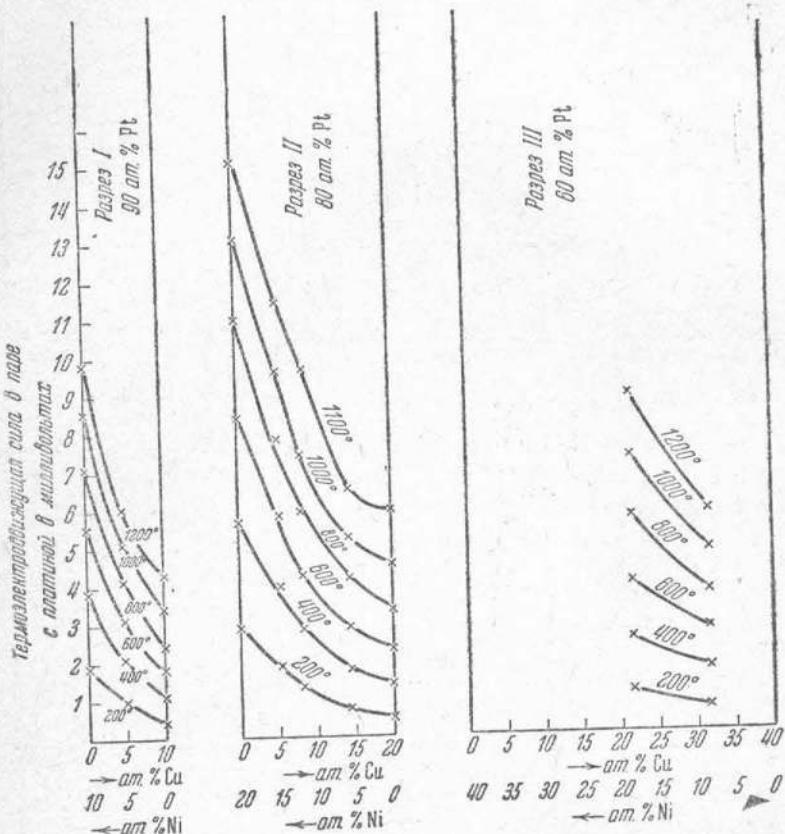
Фиг. 5. Разрезы I, II и III системы Pt—Cu—Ni. Твердость, временное сопротивление разрыву и удлинение.



Фиг. 6. Разрезы I, II и III системы Pt—Cu—Ni. Электросопротивление и температурный коэффициент.

в каждом, причем изменяется содержание меди и никеля, мы не имеем обычных для кривых твердости пологих максимумов внутри разреза. На фиг. 5 в диаграмме, относящейся к содержаниям платины 90, 80 и 60 ат. %, при 90 и 80% Pt мы имеем некоторое понижение, а затем повышение твердости в центре разрезов, а при 60 % Pt твердость плавно понижается по кривой от никелевой стороны к медной.

Временное сопротивление разрыву изменяется в разрезах с 90 и 80 ат. % Pt по кривым вогнутым, а не выпуклым, как это обычно для систем бинарных твердых растворов (в разрезе III имеется слишком мало дан-



Фиг. 7. Разрезы I, II и III системы Pt—Cu—Ni. Термоэлектродвижущая сила в паре с Pt.

ных для суждения о форме кривых временного сопротивления и удлинения). Удлинение как в разрезе I, так и в разрезе II (фиг. 5) обладает максимумами в средине разрезов.

Электросопротивление изменяется по плавным кривым с пологими максимумами в разрезах II (80 ат. % Pt) и III (60 ат. % Pt). Температурный коэффициент электросопротивления изменяется во всех случаях плавно; в разрезах I (90 ат. % Pt) и II (80 ат. % Pt) кривые непрерывно понижаются от никелевой стороны к медной; в разрезе III (60 ат. % Pt) наблюдается привычная для бинарных систем форма кривой изменения температурного коэффициента, с пологим минимумом. Из кривых для термоэлектродвижущей силы в паре с платиной (фиг. 7) видно, что прибавляемый к платине никель гораздо сильнее повышает термоэлектродвижущую силу, чем медь; изотермы термоэлектродвижущей силы под-

нимаются от медной стороны к никелевой. Однако абсолютная величина термоэлектродвигущих сил не настолько велика, чтобы эти сплавы могли представлять интерес в качестве термопар.

Исследование микроструктуры подтвердило наличие в сплавах I, II и III разрезов твердых растворов (фиг. 21).

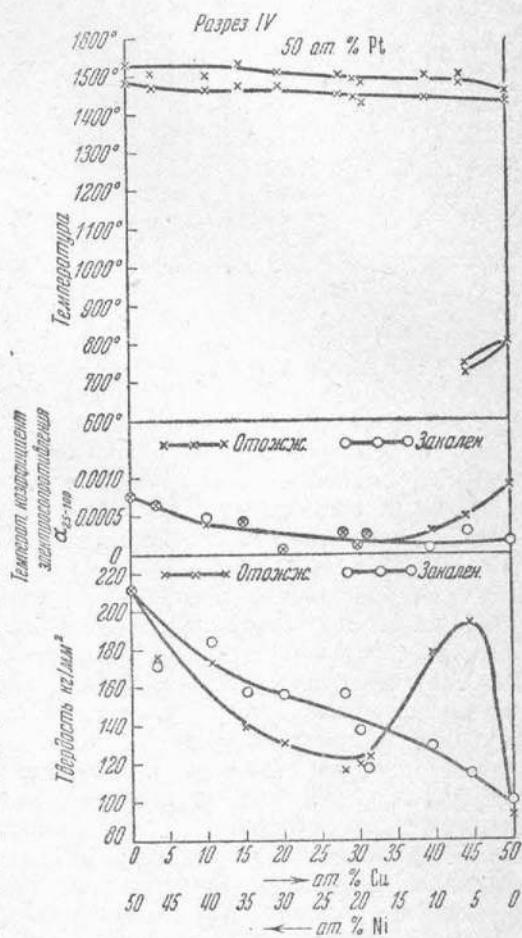
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗА IV (50 ат. % Pt)

Сплавы разреза с постоянным содержанием платины (50 ат. % Pt) были изучены методами термического анализа, твердости, температурного коэффициента электросопротивления и микроструктуры. Малая тягучесть и некоторая хрупкость сплавов этого разреза лишили возможности изготовить образцы в виде хороших проволок и определить их удельное электросопротивление; пришлось ограничиться определением температурного коэффициента электросопротивления, который, как известно, от формы образца не зависит.

В то время как сплав платины с 50 ат. % Cu обрабатывается вполне удовлетворительно, замена части меди никелем сильно ухудшает обрабатываемость сплавов.

Результаты исследования приведены в табл. 3 и на диаграмме фиг. 8. Сплав 50 ат. % Pt с 50 ат. % Cu при высоких температурах представляет собой твердый раствор (7). При понижении температуры, около 802°, происходит упорядочение решетки и образование химического соединения PtCu, отмечаемое в бинарной системе Pt—Cu термическим эффектом и сингулярными точками на кривых свойств (7). Наличие химического соединения PtCu оказывается и в тройной системе, правда, в довольно ограниченной области.

Связанные с образованием соединения PtCu превращения удалось наблюдать (методом термического анализа) только до сплава с 45 ат. % Cu и 5 ат. % Ni. Твердость и температурный коэффициент электросопротивления были изучены на сплавах отожженных и закаленных. Отжиг производился при 1000° в электрической печи в вакууме; при этой температуре сплавы выдерживались в течение двух суток для полного выравнивания концентраций, после чего температура медленно, в течение 24 час., опускалась до 775—730°; при этой температуре сплавы выдерживались 24 часа, после чего медленно охлаждались. Закалка сплавов была произведена при температуре 900°, при которой сплавы предварительно выдер-



Фиг. 8. Разрез IV. Твердость, температурный коэффициент, электросопротивление.

Атомные %			Весовые %			Термический	
Pt	Cu	Ni	Pt	Cu	Ni	I остановка	
						начало	конец
50.90 ¹	0.00	49.10	77.52	0.00	22.48	1537°	1492°
51.38	0.00	48.62	77.85	0.00	22.15	—	—
55.33	5.55	41.12	80.45	1.68	17.90	1510°	1475°
51.65	10.31	38.04	77.70	5.05	17.20	1500°	1469°
50.20	15.00	34.80	76.75	7.48	16.00	1534°	1479°
51.44	20.16	28.40	77.30	9.87	13.30	1517°	1478°
51.79	28.16	20.05	77.30	13.70	9.00	1506°	1463°
54.08	29.76	19.16	76.72	14.54	8.65	1497°	1452°
50.86	31.24	17.90	76.50	15.30	8.10	1489°	1438°
50.60	39.65	9.75	76.00	19.40	4.40	1502°	1438°
50.92	44.23	4.85	76.10	21.52	2.18	1506°	1489°
49.35	50.65	0.00	74.82	25.18	0.00	1452°	1432°
50.86 ¹	49.14	0.00	76.07	23.93	0.00	—	—

¹ По данным Н. С. Курнакова и В. А. Немилова [(7) и (12)].

живались в течение 2—3 час. Как видно из диаграммы фиг. 8, кривые свойств закаленных и отожженных сплавов заметно отличаются в области, близкой к соединению PtCu. В то время как твердость у отожженных сплавов, понижаясь от никелевой стороны к медной, достигает при 25 ат. % Ni и 25 ат. % Cu пологого минимума, а при дальнейшем увеличении содержания меди резко растет и дает пологий максимум, после чего падает к химическому соединению PtCu, твердость закаленных сплавов плавно понижается от никелевой стороны к медной.

Температурный коэффициент электросопротивления отожженных сплавов, понижаясь от никелевой стороны к медной, переходя через пологий минимум, заметно растет к химическому соединению PtCu. Температурный коэффициент закаленных сплавов непрерывно понижается от никелевой к медной стороне. Микроструктура сплавов характерна для твердых растворов; только в отожженном сплаве с 44.23 ат. % Cu, наиболее близком к 50 ат. % Cu, заметны следы распадения твердого раствора (фиг. 22), так резко выраженного в двойном сплаве PtCu.

Тот же сплав в закаленном состоянии (фиг. 23) является типичным твердым раствором. При дальнейшем уменьшении меди и увеличении никеля в сплавах этого разреза никаких следов распадения твердого раствора не наблюдается. Так, сплав с 39.65 ат. % Cu как в отожженном состоянии (фиг. 24), так и в закаленном (фиг. 25) обладает совершенно одинаковой структурой твердого раствора; сплав с 31.24 ат. % Cu (фиг. 26) — также типичный твердый раствор.

Таким образом, разрез IV с постоянным содержанием платины (50 ат. %) в закаленном состоянии представляет собой непрерывный ряд твердых растворов; в отожженном состоянии с платино-никелевой стороны мы имеем твердые растворы, с платино-медной стороны на кривых свойств и на микроструктуре заметно наличие химического соединения PtCu, образующего твердые растворы с твердым раствором платины — никель.

Таблица 3

анализ		Твердость по Бринеллю		Температурный коэффициент электросопротивления образцов	
II остановка		отожженных	закаленных	отожженных	закаленных
начало	конец				
—	—	213.42	213.42	0.0007550	0.0007550
—	—	175.0	172.0	0.0006485	0.0006624
—	—	174.0	184.5	0.0004145	0.0004457
—	—	140.0	157.0	0.0004416	0.0003926
—	—	132.0	156.0	0.0000503	0.00009389
—	—	117.5	156.0	0.0002558	0.0002798
—	—	121.0	137.5	0.0001604	0.0001276
—	—	124.0	117.5	0.0002574	0.0002270
—	—	177.5	124.5	0.0002839	0.0000985
746°	734°	195.5	114.5	0.0004951	0.0003542
802°	—	—	—	—	0.0001240
—	—	92.8	99.47	0.0009310	—

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗА V (25 ат. % Pt)

Сплавы этого разреза были исследованы методами термического анализа, твердости, микроструктуры, электросопротивления и его температурного коэффициента. Образцы для изучения электросопротивления получались путем насасывания жидкого сплава в фарфоровые трубочки. При этом получались достаточно правильной формы цилиндрические палочки, которые после легкой обработки наждачной бумагой могли служить для измерения электросопротивления. Для проверки влияния химического соединения PtCu_3 , существующего в отожженных сплавах, электросопротивление, твердость и микроструктура были исследованы как в отожженном, так и в закаленном состояниях. Вследствие того, что отжиг в течение двух суток при температуре 940° оказался недостаточным, не давал полного выравнивания концентраций твердых растворов, был установлен следующий режим отжига сплавов этого разреза: выдерживание сплавов при температуре 1000° в течение двух суток, снижение температуры до 710°, выдерживание при этой температуре в течение четырех суток, дальнейшая выдержка при 610° в течение суток и затем охлаждение вместе с печью. Выдержки при 740 и 610° производились с целью дать достаточное время для превращения в сплавах, близких к соединению PtCu_3 , установленному несомненно, и PtNi_3 , существование которого было предположено Kussmann и Nitka (13).

Результаты исследования приводятся в табл. 4 и на диаграмме фиг. 9. Диаграмма плавкости представляет собой кривую, характерную для случая образования ряда твердых растворов. Никаких термических эффектов у сплавов, близких к PtCu_3 и PtNi_3 , в твердом состоянии наблюдалось не было, несмотря на увеличение навесок. Как это наблюдалось и раньше Н. С. Курнаковым и В. А. Немиловым (7), образование соединения PtCu_3 сопровождается, повидимому, столь небольшим термическим эффектом, что он даже при помощи регистрирующего пирометра не может быть обнаружен.

Электросопротивление как отожженных, так и закаленных сплавов изменяется по дугообразным кривым аналогичной формы, только электро-

Атомные %			Весовые %			Термический анализ	
Pt	Cu	Ni	Pt	Cu	Ni	начало остановки	конец остановки
23.44 ¹	0.00	76.56	50.45	0.00	49.55	1452°	1446°
25.92	4.42	69.66	53.66	2.98	43.55	1417°	1377°
25.92	15.51	58.57	53.30	10.38	36.20	1412°	1389°
25.91	24.53	49.56	53.20	16.40	30.59	1407°	1377°
25.16	34.84	40.00	51.90	23.40	24.80	1392°	1353°
25.40	47.26	27.34	51.92	31.44	16.80	1325°	1294°
25.15	54.16	20.69	51.34	36.00	12.70	1320°	1290°
25.72	65.86	8.42	51.82	43.18	5.10	1309°	1297°
26.85	68.44	4.71	53.15	44.08	2.80	1316°	1284°
25.83 ¹	74.17	0.00	51.67	48.33	0.00	—	—

¹ По данным Н. С. Курнакова и В. А. Немилова [(7) и (12)].

сопротивление отожженных сплавов, лежащих близко к химическому соединению PtCu_3 , меньше, чем тех же сплавов в закаленном состоянии. Форма кривых указывает на то, что и в отожженном и в закаленном состояниях мы имеем непрерывный ряд твердых растворов. Кривые температурного коэффициента имеют характерную для твердых растворов выпуклую к оси абсцисс, плавную форму. Кривые твердости не обладают привычной для бинарных твердых растворов симбатной с электросопротивлением дугообразной формой, твердость понижается от платиноникелевой стороны к платино-медной почти плавно и почти одинаково (в пределах ошибки измерений) и у отожженных и у закаленных сплавов. Твердость химического соединения PtCu_3 немного ниже, чем у того же сплава в закаленном состоянии.

Микроструктура большинства сплавов как в закаленном, так и в отожженном состояниях типична для твердых растворов; только сплавы, близко лежащие к платино-медной стороне (с 4.68 и 8.42 ат. % Ni), обладают своеобразной структурой растрескавшихся кристаллитов. Возможно, что эта структура вызывается близостью химического соединения PtCu_3 ; растрескивание происходит при образовании химического соединения из твердого раствора и при дальнейшей закалке того же сплава не исчезает.

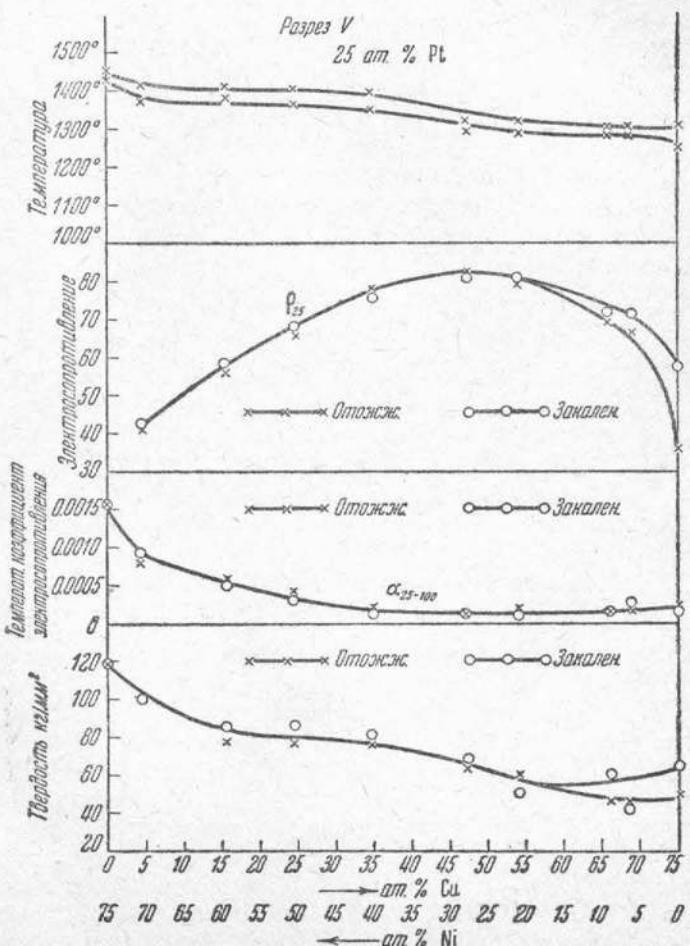
На фиг. 27, относящейся к отожженному сплаву с 68.35 ат. % Cu, внутри кристаллитов заметны трещины, наличие которых, по всей вероятности, может быть отнесено за счет изменения объема при образовании в твердом состоянии химического соединения PtCu_3 . В отожженном сплаве с 65.88 ат. % Cu это растрескивание заметно еще более резко (фиг. 28); закалка того же сплава не вызывает исчезновения трещин (фиг. 29).

При дальнейшем уменьшении содержания меди и увеличении содержания никеля сплавы разреза с постоянным содержанием платины 25 ат. % являются типичными твердыми растворами (фиг. 30: 54.17 ат. % Cu; фиг. 31: 47.26 ат. % Cu; фиг. 32: 15.51 ат. % Cu).

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что разрез V, с постоянным содержанием платины 25 ат. %, в за-

Таблица 4

Твердость образцов по Бринеллю		Электросопротивление (в $\mu\Omega$) образцов				Температурный коэффициент электросопротивления образцов	
отожженных	закаленных	отожженных		закаленных		отожженных	закаленных
		ρ_{25}	ρ_{100}	ρ_{25}	ρ_{100}	α_{25-100}	α_{25-100}
119.7	119.7	—	—	—	—	0.0015900	—
—	100.0	41.59	44.05	42.42	45.29	0.0008025	0.0009229
78.0	84.0	56.73	59.31	58.82	60.94	0.0006021	0.0004865
75.5	85.5	67.23	69.06	67.80	69.23	0.0003663	0.0002832
77.0	80.2	78.09	79.17	75.84	76.98	0.0001852	0.0002014
62.5	67.0	83.07	83.81	81.69	82.51	0.0001191	0.0001343
60.0	49.5	79.11	79.94	80.59	81.20	0.0001404	0.0001012
47.0	59.0	68.85	69.74	71.95	72.96	0.0001731	0.0001880
44.0	42.5	66.41	67.39	72.09	73.37	0.0001608	0.0002381
49.7	65.3	36.17	37.18	57.50	58.40	0.0003730	0.0002090

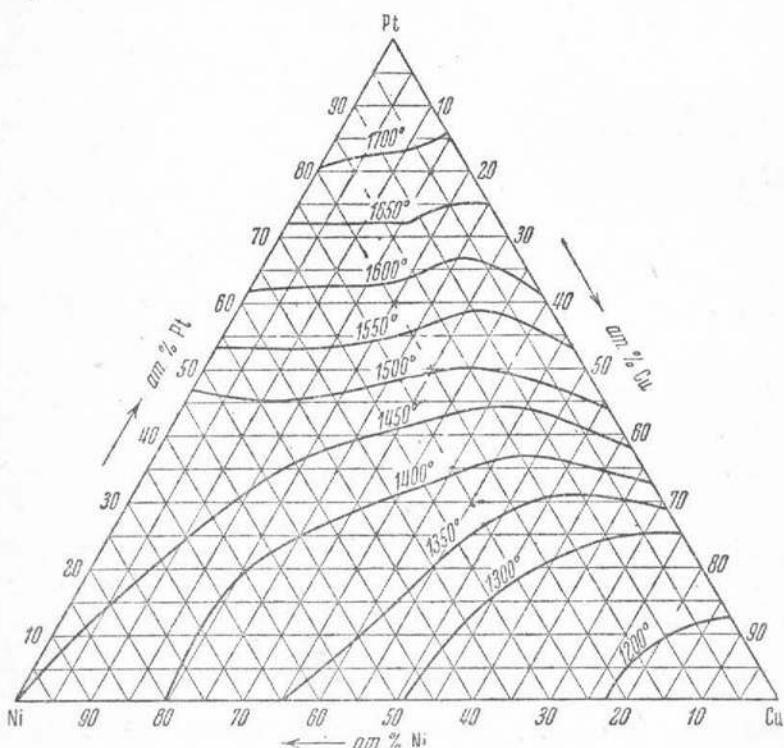


Фиг. 9. Разрез V. Твердость, электросопротивление и температурный коэффициент.

каленном состоянии представляет собой непрерывный ряд тройных твердых растворов, образованных двойными — платино-медным и платино-никелевым; в отожженном состоянии наблюдается также ряд твердых растворов, образованных химическим соединением PtCu_3 с двойным платино-никелевым твердым раствором или, может быть, с химическим соединением PtNi_3 , если оно существует.

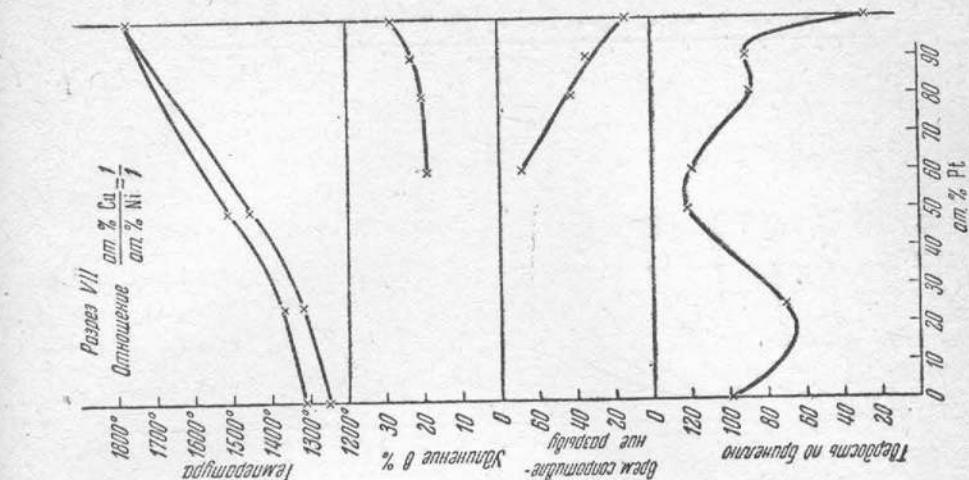
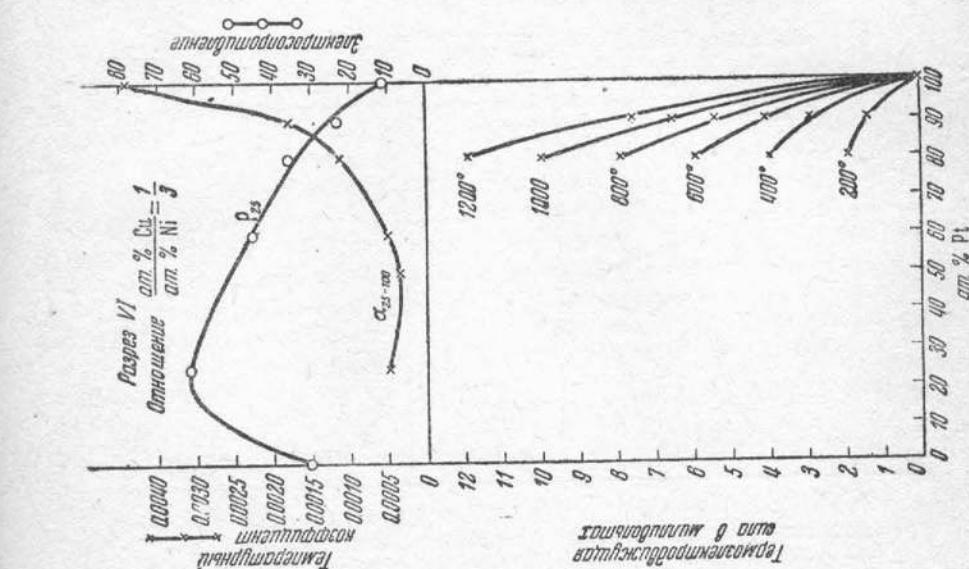
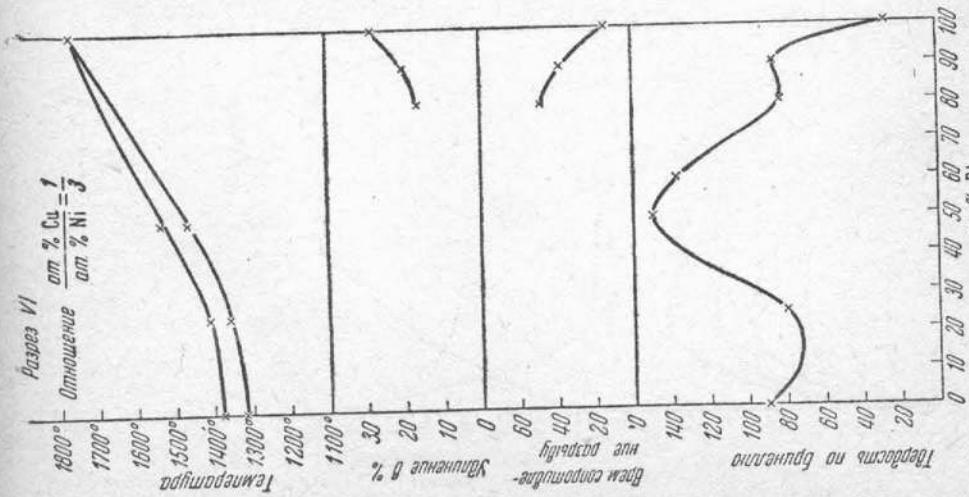
ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРЕЗОВ VI, VII И VIII

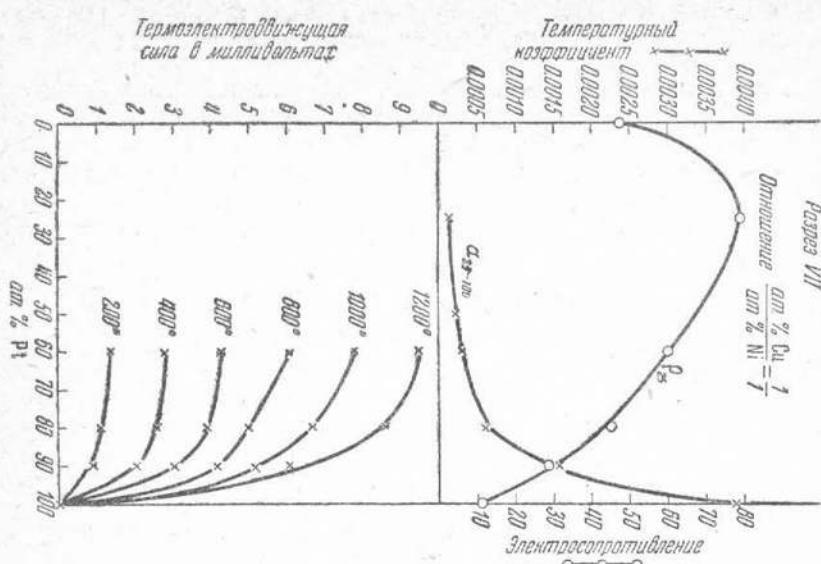
На основании приведенных выше экспериментальных данных построены диаграммы свойств для разрезов VI, VII и VIII. Все диаграммы построены для отожженных сплавов. Разрез VI с постоянным отношением $\frac{\text{ат. \% Cu}}{\text{ат. \% Ni}} = 1 : 3$ обладает диаграммой плавкости, обычной для раз-



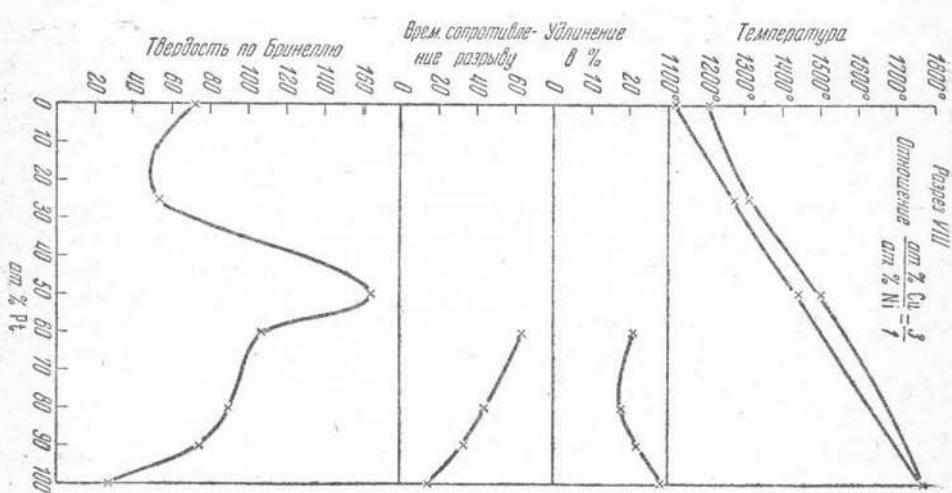
Фиг. 16. Изотермы температур плавления.

реза тройной системы, образующей твердые растворы (фиг. 10). Удлинение и временное сопротивление разрыву определены только у трех сплавов; по мере прибавления меди и никеля к платине удлинение плавно уменьшается, а сопротивление разрыву увеличивается (фиг. 10). Кривая твердости (фиг. 10) имеет необычный для твердых растворов вид. Идя от платины, твердость сначала повышается, достигает максимума у 90 ат. % Pt, затем падает к 80 ат. % Pt, после чего снова плавно увеличивается, давая пологий максимум в центре разреза, а затем опять плавно понижается, давая минимум, и вновь повышается к медно-никелевой стороне. Что такая форма кривой не случайна и не может быть объяснена экспериментальными ошибками, вытекает из того, что и следующие два разреза — VII и VIII — обладают такой же формой кривых твердости. Кривые электросопротивления и его температурного коэффициента

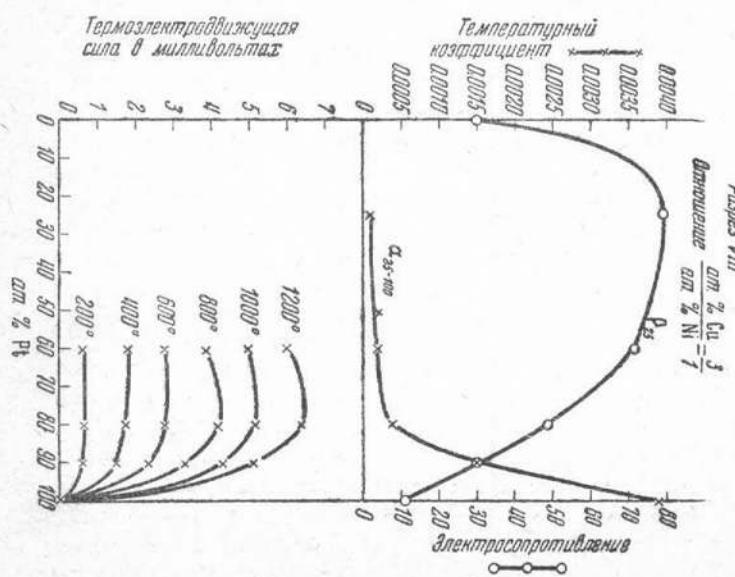




Фиг. 13. Разрез VI. Термоэлектродвижущая сила, электросопротивление и температурный коэффициент.



Фиг. 14. Разрез VIII. Твердость, время сопротивления разрыву и удлинение.



Фиг. 15. Разрез VIII. Термоэлектродвижущая сила, электросопротивление и температурный коэффициент.

(фиг. 11) имеют обычный для твердых растворов вид. Кривые термоэлектродвижущей силы в паре с платиной (фиг. 11) указывают на резкое возрастание термоэлектродвижущей силы по мере прибавления к платине меди и никеля. При сравнении кривых электродвижущей силы для разреза VI с соответствующими диаграммами для разрезов VII и VIII видно, что никель значительно сильнее влияет на увеличение электродвижущей силы, чем медь.

Диаграммы свойств для разреза VII с отношением $\frac{\text{ат. \% Cu}}{\text{ат. \% Ni}} = 1:1$ — центрального вертикального разреза тройной диаграммы (фиг. 12 и 13) — мало отличаются по своему характеру от соответствующих кривых для разреза VI. Максимум кривой твердости в центре разреза в этом случае лежит при меньших величинах, чем в разрезе VI, электросопротивление возрастает более быстро и достигает большей абсолютной величины, а термоэлектродвижущая сила дает менее крутые кривые (сказывается влияние большего содержания меди).

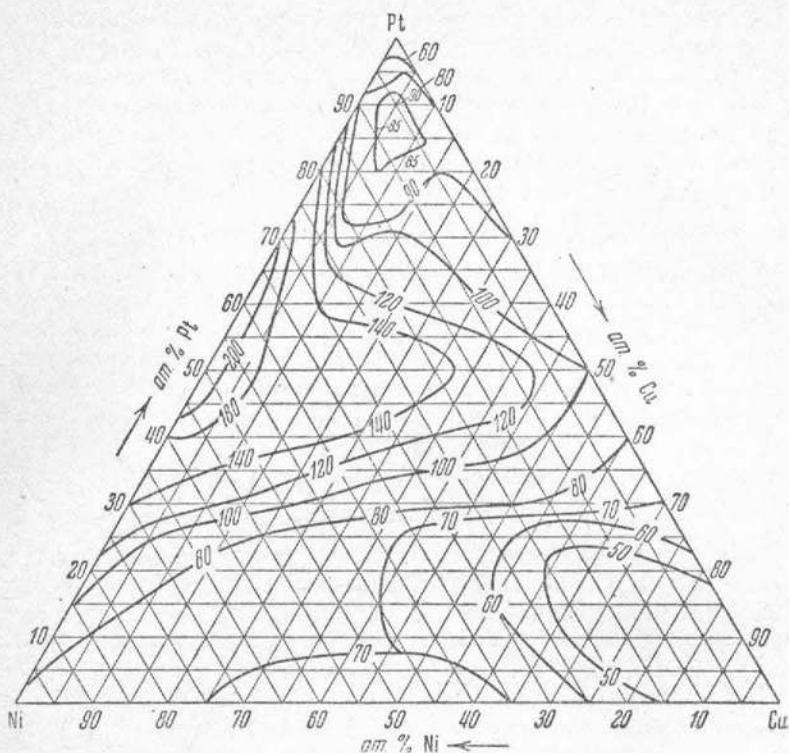
Диаграммы свойств разреза VIII (фиг. 14 и 15) с отношением $\frac{\text{ат. \% Cu}}{\text{ат. \% Ni}} = 3:1$ аналогичны диаграммам предыдущих разрезов. По своим абсолютным величинам твердость сплавов этого разреза ближе к твердости разреза VI, чем VII, и больше, чем у разреза VII; таким образом, в тройной диаграмме в платиновом углу твердость сначала значительно возрастает от платино-никелевой к платино-медной стороне, давая в середине угла некоторое понижение.

Сопоставляя кривые свойств разрезов VI, VII и VIII, следует признать, что область тройной диаграммы, ограниченная этими разрезами, представляет собой область твердых растворов. Некоторое сомнение вызывают кривые твердости, имеющие не совсем обычный для твердых растворов характер. Однако минимумы на кривых твердости в области 80 ат. % Pt, имеющиеся на всех трех разрезах, не могут быть признаны сингулярными точками, так как на кривых других свойств эти точки не обнаруживаются.

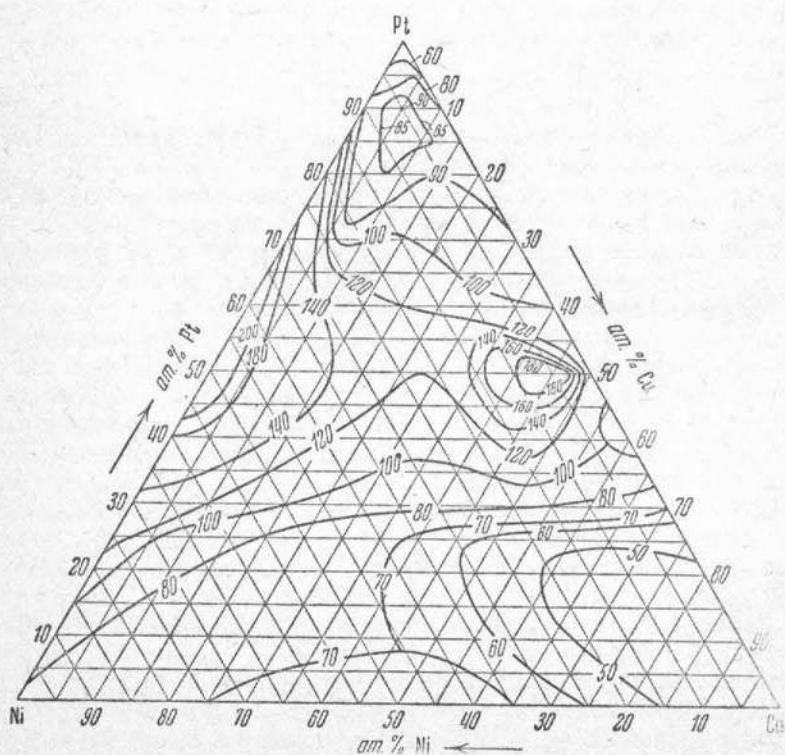
Для характеристики изменения свойств в тройной диаграмме приведены диаграммы фиг. 16—20.

Характер изотерм температуры плавления тройных сплавов (фиг. 16) указывает, как этого и следовало ожидать, на то, что при охлаждении в тройной системе образуются непрерывные твердые растворы.

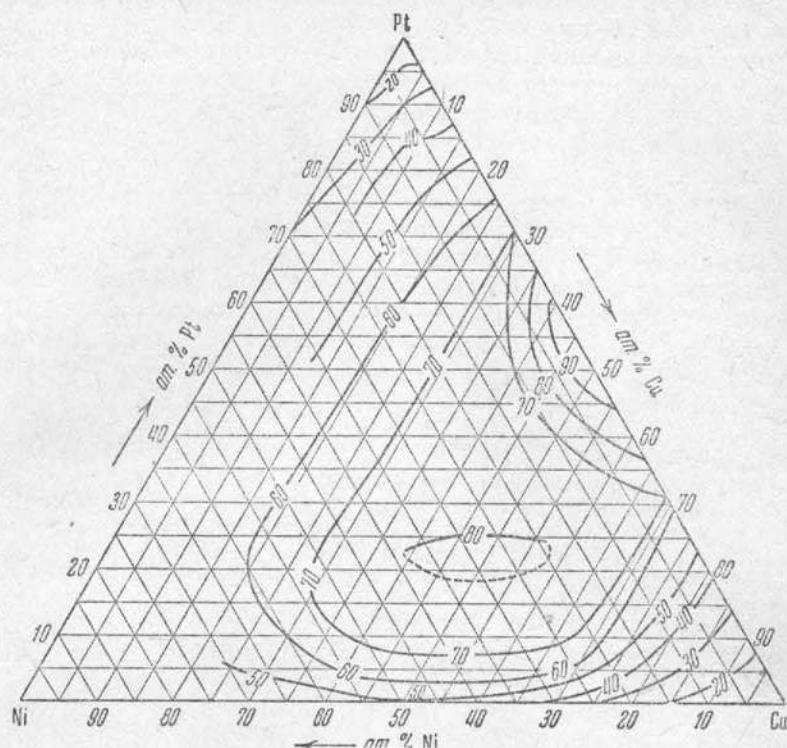
На фиг. 17 изображены кривые одинаковой твердости для сплавов в закаленном состоянии. За исключением платинового угла, диаграмма не представляет никаких особенностей. От платино-никелевой стороны твердость плавно понижается к медному углу. Изосклеры платинового угла довольно своеобразны. Как это уже можно было видеть из кривых твердости разрезов VI, VII и VIII (фиг. 10, 12 и 14), в области 80 ат. % Pt, 10 ат. % Ni и 10 ат. % Cu на поверхности твердости имеется как бы седло; от этой области твердость растет как в сторону платинового угла, так и к медно-никелевой стороне, понижаясь к платино-никелевой и платино-медной сторонам. Фиг. 18, на которой дается твердость отожженных сплавов, похожа на фиг. 17 закаленных сплавов; лишь в области, прилегающей к платино-медной стороне тройной диаграммы, имеются усложнения, вызванные наличием химических соединений PtCu и PtCu₃, образующихся при охлаждении, путем распадения твердых растворов. Диаграмма фиг. 19 относится к электросопротивлению при 25° закаленных сплавов, диаграмма фиг. 20 — к электросопротивлению при 25° отожженных сплавов. В области платинового угла и левой части диаграммы имеется полная аналогия; в части, прилегающей к платино-медной сто-



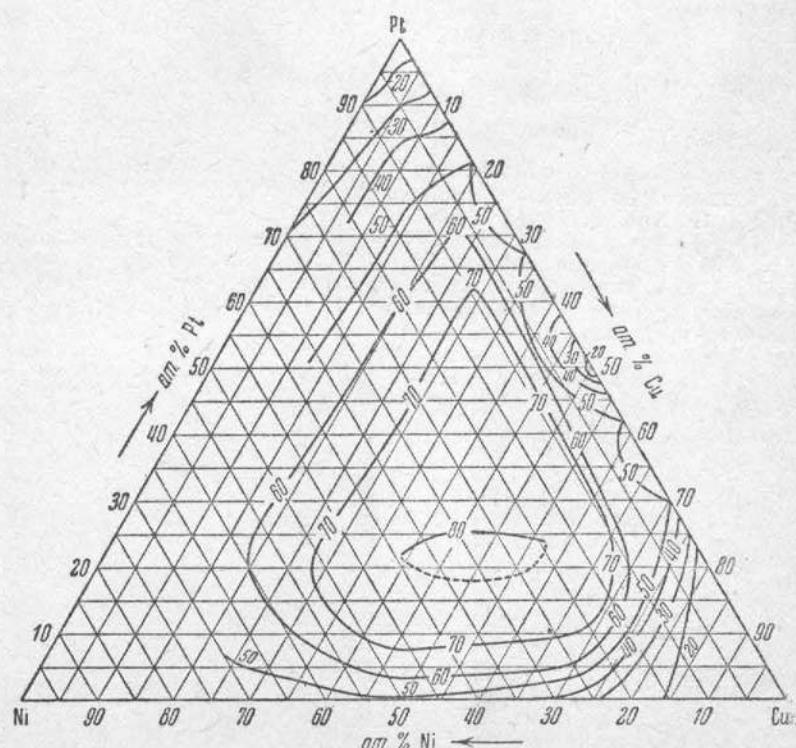
Фиг. 17. Твердость закаленных сплавов.



Фиг. 18. Твердость отожженных сплавов.



Фиг. 19. Электросопротивление закаленных сплавов.



Фиг. 20. Электросопротивление отожженных сплавов.

роне треугольника, заметна разница, вызываемая наличием в отожженных сплавах химических соединений PtCu и PtCu₃.

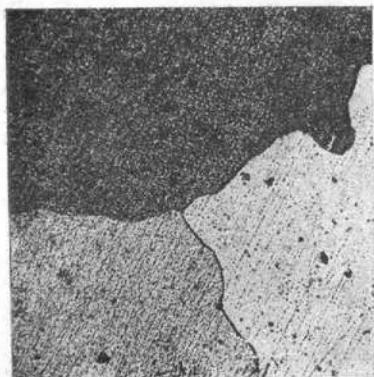
Исследованием тройной системы Pt—Cu—Ni установлено, что сплавы, входящие в систему, представляют собой как в закаленном, так и в отожженном состоянии твердые растворы. В области диаграммы, прилегающей к платино-медной стороне, в отожженном состоянии наблюдается влияние химических соединений PtCu и PtCu₃. Каких-либо тройных химических соединений платины с медью и никелем не образуется. Изучение свойств различных разрезов диаграммы показало, что свойства в разрезах тройных систем, образующих твердые растворы, не всегда изменяются по законам, установленным для двойных систем. Однако для установления закономерностей, имеющих место в металлических тройных твердых растворах, необходимо систематическое исследование физических свойств большого числа тройных систем, еще не осуществленное.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moussin-Pouschkin. Ann. d. Chim., 28, 85 (1798).
2. Гелупи. Ber. d. deutsch. chem. Ges., 6, 42 (1873); ЖРХО, 5 (1873).
3. Johnson a. Matthey. Chem. Zentralblatt, 813 (1885).
4. Doerincckel. Z. anorg. Chem., 54 (1907).
5. Sedström E. Einige physikalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle. Diss. Stockholm, 1924.
6. Johansson u. Lindé. Ann. d. Phys., 82, 449 (1927).
7. Курнаков Н. С. и Немилов В. А. Изв. Инст. по изучению платины, 8, 5 (1931); Z. anorg. Chem., 210, 1 (1933).
8. Seemann. Z. Metallkunde, 24, 299 (1932).
9. Lampadius. J. Chem. Phys., 10 (1814).
10. Warren. Dingl. polyt. J., 1891, 72.
11. Tammann. Z. anorg. Chem., 142 (1925).
12. Курнаков Н. С. и Немилов В. А. Изв. Инст. по изучению платины, 8, 17 (1931). и Z. anorg. Chem., 210, 13 (1933).
13. Kusmann A. u. Nitka H. Phys. Ztschr., 39, № 9 (1938).
14. Feussner. Verh. deutsch. phys. Ges., 10, 109 (1921). Wiss. Abhandl. b. phys. techn. Reichsanstalt, 2, 503 (1895).
15. Gautier. Bull. Soc. Encour. Ind. nat., 1, 1309 (1896).
16. Неусокка. Neville. Phil. Trans. [A], 189, 69 (1897).
17. Курнаков Н. С. и Жемчужный С. Ф. Изв. СПб. политехн. инст., VI, 559 (1906).
18. Bain E. C. Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 68, 635 (1923).
19. Owen E. A. Proc. Phys. Soc. London, 36, 28 (1923).
20. Lange H. Ann. d. Phys., 76, 482 (1925).
21. Sacklovsky A. Ann. d. Phys., 77, 260 (1925).
22. Holgerssen S. Ann. d. Phys., 79, 46 (1926).
23. Vegard L. u. Dale H. Z. Krist., 67, 154 (1928).
24. Feussner. Verh. deutsch. phys. Ges., 10, 109 (1921).
25. Sedström E. Ann. d. Phys., 59, 134 (1919).
26. Курнаковский. Rev. d. Metall., 26, 131, 193 (1929).
27. Bash F. Trans. Amer. Inst. Min. Eng., 64, 239 (1921).
28. Chevenard. Chaleur et Industrie, 4 Juli, 1923.

Поступило в редакцию 16 сентября 1939 г.

Таблица I. Микроструктура сплавов Pt—Cu—Ni. $\times 83$



Фиг. 21. Pt — 59.52 ат. %; Cu — 44.45 ат. %; Ni — 29.04 ат. %; отожж.



Фиг. 22. Pt — 50.94 ат. %; Cu — 44.23 ат. %; Ni — 4.85 ат. %; отожж.



Фиг. 23. Pt — 50.94 ат. %; Cu — 44.23 ат. %; Ni — 4.85 ат. %; закален.



Фиг. 24. Pt — 50.61 ат. %; Cu — 39.65 ат. %; Ni — 9.74 ат. %; отожж.



Фиг. 25. Pt — 50.61 ат. %; Cu — 39.65 ат. %; Ni — 9.74 ат. %; закален.

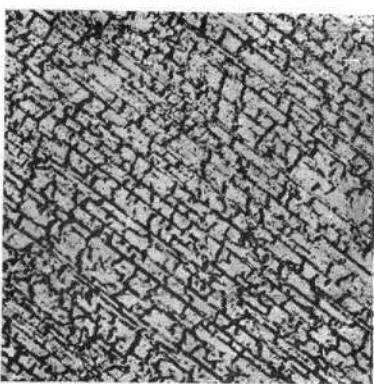


Фиг. 26. Pt — 50.87 ат. %; Cu — 31.24 ат. %; Ni — 12.91 ат. %.

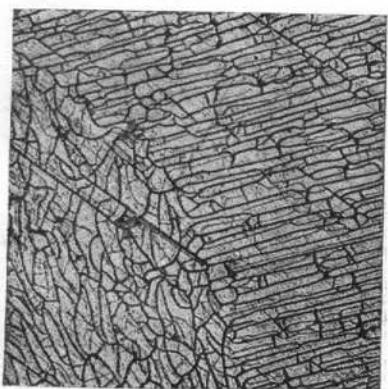
Таблица II. Микроструктура сплавов Pt—Cu—Ni. $\times 100$.



Фиг. 27. Pt — 26.87 ат. %; Cu — 68.35 ат. %; Ni — 4.68 ат. %; отожж.



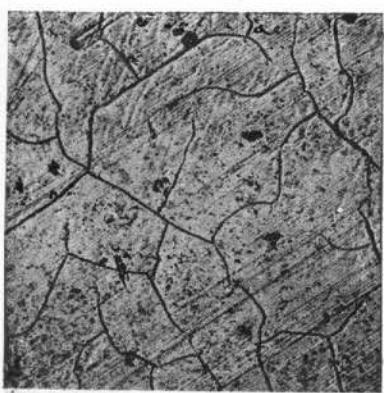
Фиг. 28. Pt — 25.74 ат. %; Cu — 65.88 ат. %; Ni — 8.42 ат. %; отожж.



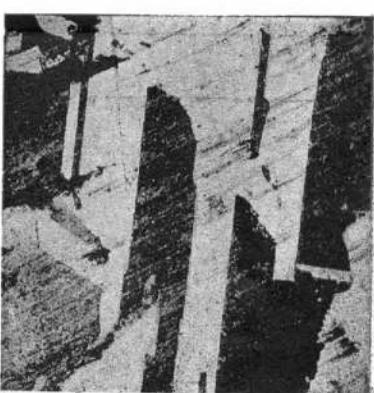
Фиг. 29. Pt — 25.74 ат. %; Cu — 65.88 ат. %; Ni — 8.42 ат. %; закален.



Фиг. 30. Pt — 25.15 ат. %; Cu — 54.17 ат. %; Ni — 20.69 ат. %; отожж.



Фиг. 31. Pt — 25.41 ат. %; Cu — 47.26 ат. %; Ni — 27.34 ат. %; отожж.



Фиг. 32. Pt — 25.92 ат. %; Cu — 15.51 ат. %; Ni — 58.58 ат. %; отожж.