

Твердость, микроструктура и электропроводность сплавов платины с серебром.

Н. С. Курнакова и В. А. Немилова.

Сплавы платины, имеющей первенствующее значение в ряду благородных металлов, до сего времени мало изучены. Matthiessen¹⁾ в 1867 году, при определении электропроводности сплавов платины с серебром, нашел изгиб кривой при содержании 33,3% Pt, а также поворот кривой удлинения, но не считает этот факт достаточной причиной признать в этой точке химическое соединение. Thompson и Miller²⁾ в 1906 году произвели микроскопическое и химическое исследование сплавов платины с серебром, а также исследование электропроводности. Было изучено пять сплавов, с максимальным содержанием Pt в 57,05 вес. %. Thompson и Miller указывают на то, что при быстром охлаждении сплава с содержанием Pt 31,46 вес. % наблюдаются светлые включения, не появляющиеся при медленном. При содержании Pt 37,89% включения остаются и при медленном охлаждении. Электросопротивление растет с увеличением содержания платины. Также растет и удельный вес и твердость, достигающая при содержании Pt—57,05 вес. % наибольшей величины. Исследователи полагают, что около этой точки лежит химическое соединение, вызывающее растворимость платины из сплавов в азотной кислоте.

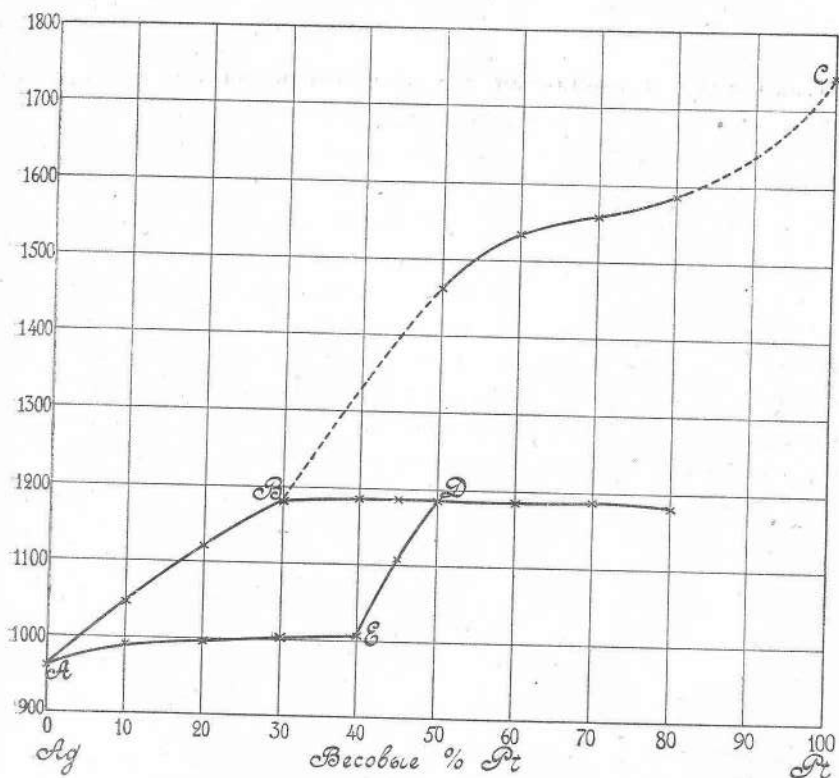
Подробное исследование микроструктуры и кривой плавкости произвел Doeringckel³⁾ Диаграмма плавкости, полученная Doeringckel'ем, приведена на фиг. 1.

1) Journ. Chem. Soc. 5. 20 201 (1867).

2) Journ. Amer. Chem. Soc. 5. 28 1115 (1906).

3) Zeit. anorg. Chem. 54, 83, 1907.

Кривая ABC соединяет температуры первичной кристаллизации, в точке В имеется изгиб. Дальше на кривой в интервале содержания от 32 до 50% кривая показана пунктиром, так как на кривых охлаждения не наблюдалось остановок. Когда температура опускается до 1184°, выпавшие по линии СВ первичные кристаллы реагируют с жидкой фазой состава В с образованием кристаллов D. От D до чистого серебра замечается непрерывный



Фиг. 1.

ряд смешанных кристаллов. Doeringer указывает на резкое отличие микроскопического строения сплавов с содержанием платины больше 50% вес. от сплавов с 45 вес. % и меньше. В сплавах с содержанием 50 вес. % Pt и больше имеются две структурных составляющих, одна — более богатая платиной, другая — соответствующая составу D, при чем однородность не достигается отжигом при 1150° в течение шести часов. При

одержании Pt до 45% после отжига включения почти исчезают, при содержании до 30% не появляются даже при быстром охлаждении. Вследствие различия микроструктуры сплавов с содержанием до 45 вес. % платины и выше 50 вес. %, Doering-скел допускает в точке D возможность химического соединения Pt Ag₂ (47,5 вес. % Pt), но достаточных оснований для этого предположения не имеется.

1. Твердость и временное сопротивление разрыву.

Исходными материалами для приготовления сплавов служили чистое серебро и платина с содержанием примесей до 0,3%. Для получения высокой температуры служила криптольная электрическая печь. Плавка производилась в морганитовых тиглях, обмотанных асбестовой ниткой, которые вставлялись в другие большего размера, служившие им футляром. Сплавы с содержанием Pt больше 70 атомн. % (80 вес. %) готовились на гремучем газе. Угар составлял около 1%, при чем согласно произведенных анализов может быть без большой погрешности целиком отнесен за счет серебра¹⁾. Приготовленные сплавы, весом от 20 до 50 грамм, подвергались надлежащей шлифовке и затем испытывались на твердость шариковой пробой Бринелля при нагрузке 500 кгр. на прессе системы „Альфа“ (Aktiebolaget Alpha, Stockholm).

Твердость вычислялась по формуле:

$$H = \frac{P}{\frac{\pi D}{2} (D - \sqrt{D^2 - d^2})} = \frac{P}{S} \text{ кгр/мм}^2, \text{ где}$$

P — нагрузка на шарик в килограммах = 500.

S — поверхность отпечатка в мм².

D — диаметр шарика = 10 мм.

d — диаметр отпечатка в мм.

Кривая твердости неотожженных сплавов не представляет особого интереса, так как неполная однородность слоев твердых растворов литых сплавов искажает действительную величину твердости.

¹⁾ Например сплав № 8 имеет состав, вычисленный по шихте, принимая во внимание угар Pt — 40,25, по анализу 40,14; сплав № 15 — состав по шихте Pt — 86,16, по анализу — 86,19% и т. д.

Затем все сплавы были отожжены в печи сопротивления с никелевой обмоткой, при температуре около 650° в течение 3-х суток. Твердость определялась на том же прессе, при той же нагрузке. В дальнейшем все сплавы были подвергнуты отжигу в течение 48 часов в печи с обмоткой из платиновой проволоки, при чем сплавы с содержанием Pt до 40 вес. % отжигались при 950° , остальные — при 1050° . Результаты испытаний твердости приведены в таблице I и изображены на фигуре 2.

Т а б л и ц а I.

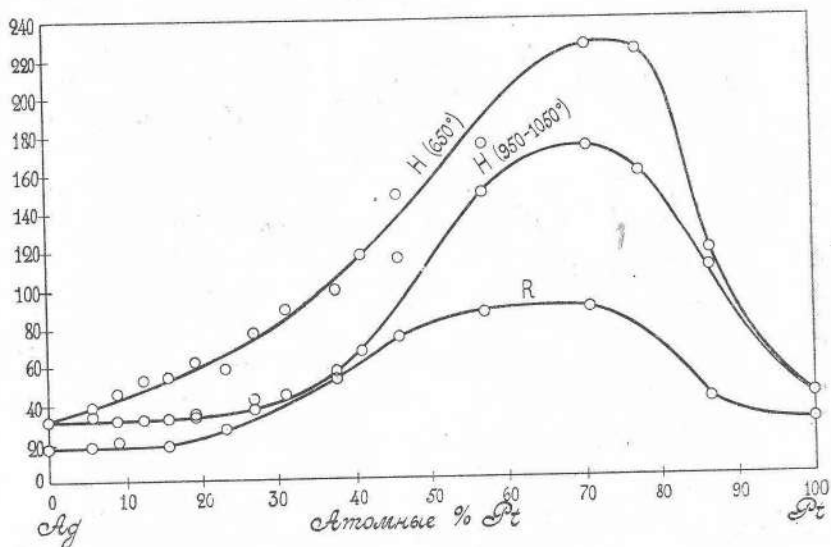
№ сплава.	Содержание платины		Твердость по Бринеллю в кгс/мм ² (Н).		Временное сопротивление разрыву (R). в кгс/мм ² .
	атомные %.	весовые %.	Сплавы отожженные при 650° .	Сплавы отожженные при 950° и 1050° .	
1	0	0	32,3	—	18,04
2	5,89	10,17	39,3	34,2	19,05
3	9,10	15,34	46,0	32,5	21,09
4	12,76	20,93	52,9	32,8	—
5	15,88	25,47	55,1	32,7	18,47
6	19,55	30,55	62,0	35,1	34,22
7	23,38	35,58	58,8	27,8	—
8	27,04	40,14	77,7	37,0	42,58
9	31,43	45,34	89,7	44,4	—
10	37,74	52,31	99,0	56,4	52,16
11	41,07	55,78	116,3	67,1	—
12	46,01	60,66	148,1	114,5	74,06
13	57,32	70,85	174,0	148,1	86,02
14	71,06	81,63	225,9	173,1	88,35
15	77,52	86,19	223,0	159,6	—
16	86,74	92,21	118,4	109,1	40,80
17	100	100	42,8	42,8	28,56

Как видно из диаграммы, твердость сплавов достигает максимума в области сплавов, содержащих около 70 атомн. % платины, при чем увеличение твердости со стороны платины значительно быстрее, чем со стороны серебра. Твердость сплавов, богатых серебром, отожженных при 950° , при увеличении содер-

жания платины возрастает настолько медленно, что в пределах точности измерений кривая представляет почти горизонтальную линию.

Численных данных определения твердости в литературе до сего времени не имеется. Thompson и Miller в своей работе указывают лишь, что твердость по мере прибавления платины к серебру возрастает, достигая при 57% Pt наибольшей величины, но более богатые платиной сплавы не были исследованы.

Doerinckel отмечает, что в твердости сплавов с 10, 20 и 30 вес. % Pt почти не наблюдается разницы (тоже следует и по данным настоящей работы): „они едва ли тверже компонентов;



Фиг. 2.

начиная с 40 вес. % Pt твердость возрастает медленно и при 70% немного превосходит твердость известкового шпата“.

На диаграмме твердости, никаких указаний на химические соединения ни около 57 вес. % Pt (Thompson и Miller), ни около 47,5 вес. % Pt (Doerinckel) не имеется.

Временное сопротивление разрыву было определено на проволоках, служивших для определения электросопротивления (приготовление их описано в дальнейшем). Образцы подвергались разрыву на станке, предназначенном для испытания тонких проволок, с разрывающим усилием не больше 50 кгр. (фирмы Louis Schopper, Leipzig).

Результаты испытаний приведены в таблице I и на диаграмме фиг. 2.

Характер кривой тот же, что и у кривой твердости, при чем в сплавах с содержанием Pt от 27 до 40 ат. % (от 40 до 55 вес. %) кривая временного сопротивления почти совпадает с кривой твердости, в остальной части проходит ниже ее.

2. Микроструктура.

После надлежащей шлифовки и травления разбавленной царской водкой, сплавы подвергались изучению под микроскопом, при увеличении равном 77. Структура литых сплавов с содержанием Pt до 23,38 ат. % (35,58 вес. %) представляет собою твердые растворы с не успевшей выравняться концентрацией отдельных слоев. При увеличении содержания платины в литых препаратах появляются светлые включения, количество которых непрерывно растет и при содержании Pt 77,52 ат. % (86,19 вес. %) эти включения занимают почти все поле зрения. Литые сплавы, еще более богатые платиной, опять являются твердыми растворами с невыравнявшейся концентрацией слоев.

После отжига при температуре около 650° в течении трех суток, сплавы вновь были подвергнуты шлифовке и исследованию. При этом сплавы с содержанием платины до 23,38 ат. % (35,58 вес. %) сделались более однородными, вследствие того, что началось выравнивание концентраций слоев твердых растворов; остальные сплавы изменились мало, хотя светлые включения в шлифах с содержанием Pt от 27 до 40 ат. % (от 40 до 56 вес. %) приняли более округленную форму.

После вторичного отжига при 950° сплавов с содержанием платины до 27,04 ат. % (40,14 вес. %) и при 1050° остальных, в течении 2 суток, структура изменилась более значительно. В шлифах, заключающих до 23,38 ат. % (35,58 вес. %) платины, получился вполне выравнившийся однородный раствор этого металла в серебре; (α —раствор) в сплаве с 27,04 ат. % Pt (40,14 вес. %) уже начинают появляться светлые включения твердого раствора серебра в платине или β —раствора. По мере увеличения содержания платины число последних включений постепенно возрастает и при 77,52 ат. % (86,19 вес. %) Pt заметно только очень незначительное количество оставшегося твердого α —раствора, наибольшую же часть составляет β —рас-

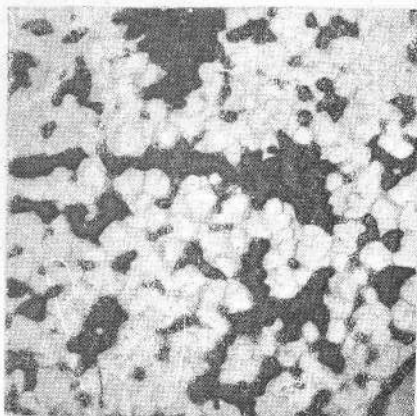
твор. Сплавы, еще более богатые платиной являются совершенно однородными и состоят из β —фазы.

На фот. I неотожженного и несколько перетравленного шлифа с содержанием Pt 46,01 ат. % (60,66 вес. %) на фоне более темного твердого α —раствора платины в серебре, видны светлые включения твердого β —раствора серебра в платине. В образце с содержанием Pt 71,06 ат. % или 81,63 вес. % (фот. II) большую часть поля зрения занимает β —раствор; промежутки заполнены небольшим количеством α —фазы. Фот. III относится к сплаву с содержанием Pt 23,38 ат. % (35,58 вес. %), и претожженный при 950° и представляет совершенно однородный твердый β —раствор. В препарате (с 27,04 ат. % Pt (фот. IV), на фоне твердого раствора платины в серебре, начинают появляться небольшие включения β —раствора, количество которых в сплаве с содержанием 46,01 ат. % Pt (фот. V) значительно увеличилось. Фот. VI изображает однородный β —раствор сплава с 86,74 ат. Pt, подвергнутого отжигу при 1050°.

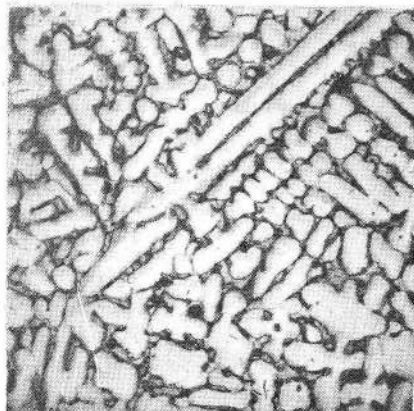
3. Электропроводность.

Сплавы, служившие для изучения твердости и микроструктуры, служили так же для приготовления проволок. Приготовление проволок из сплавов с содержанием Pt до 15 ат. % (около 25 вес. %) не представляет особых затруднений. Из сплавов выпиливались бруски квадратного сечения, которые прокатывались на ручном прокатном станке, затем протягивались в проволоку, сначала через стальную волоочильную доску, затем через алмазы до диаметра 0,75 — 1 мм. Приготовить проволоки из сплавов с содержанием от 19 до 60 ат. % (от 30 до 70 вес.) путем прокатки выпиленных брусков не представлялось возможным, образцы трескались при первых же пропусках через прокатные валки. Трещины появлялись очевидно вследствие того, что выпилить из сплава бруски правильной формы затруднительно и при прокатке появлялись неравномерные напряжения в разных частях образца. При приготовлении проволок из этих образцов был применен метод насасывания в трубочки по способу Н. И. Степанова¹⁾, при чем полученные налочки (большею частью короткие, вследствие высокой тем-

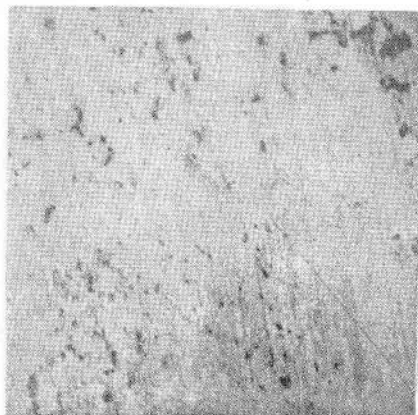
¹⁾ Н. И. Степанов: Электропроводность металлических сплавов С.-Петербург, 1911 г. Zeit. anorg. Chem., 60, 209 (1908).



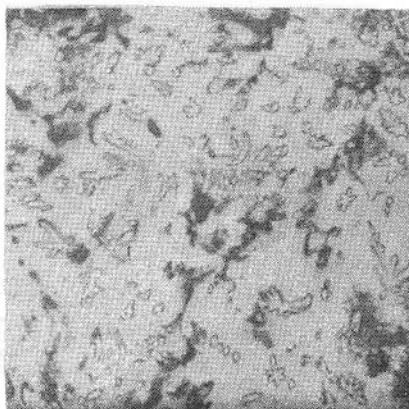
I. 46,01 % Pt. Неотож.



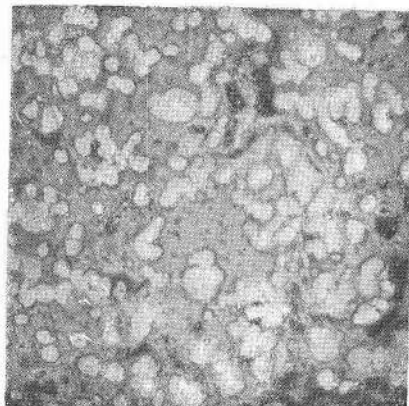
II. 71,06 % Pt. Неотож.



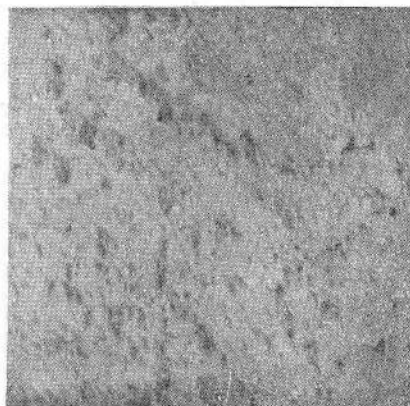
III. 23,38 % Pt. Отож. 950°.



IV. 27,04 % Pt. Отож. 950°.

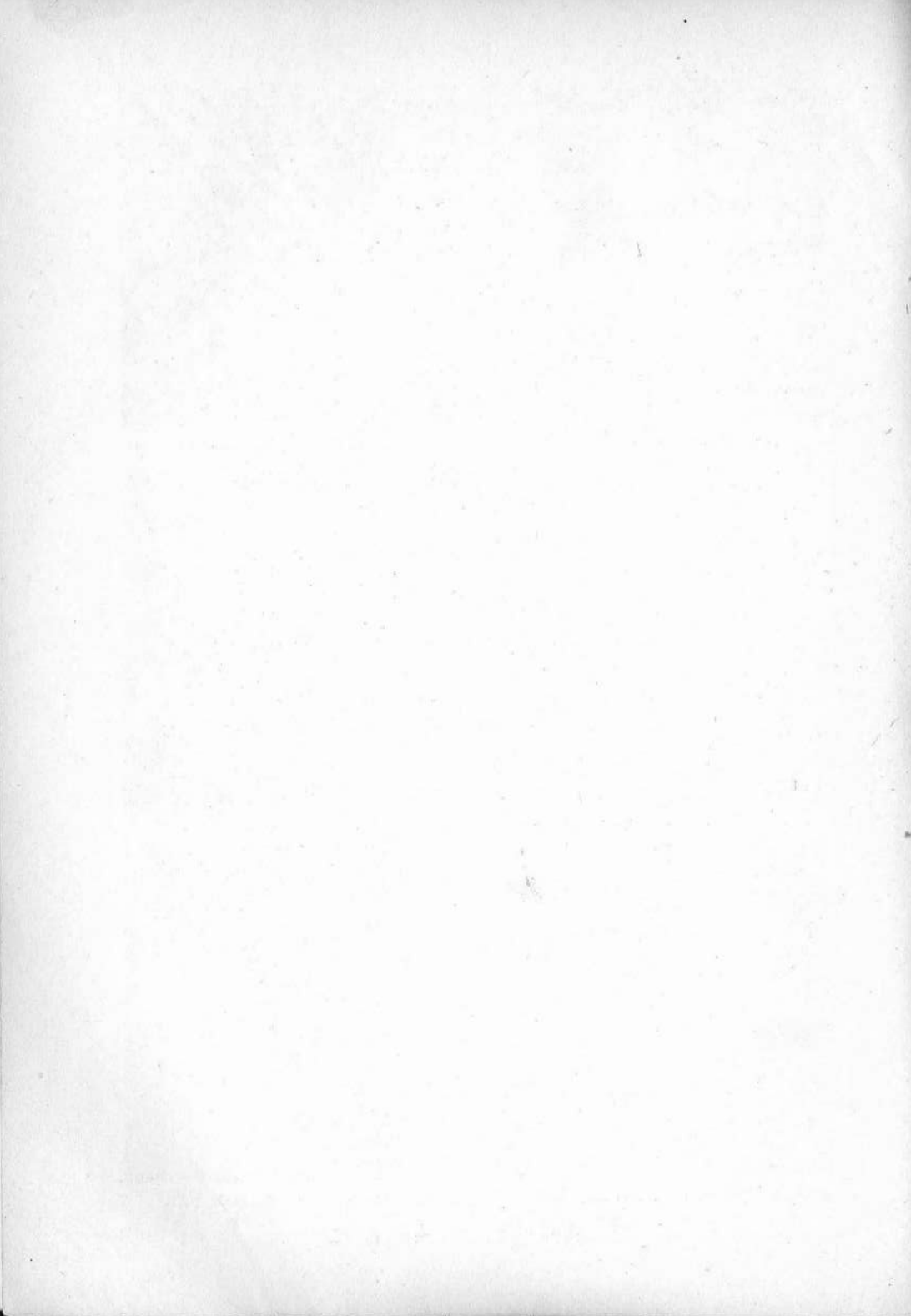


V. 46,01 % Pt. Отож. 1050°.

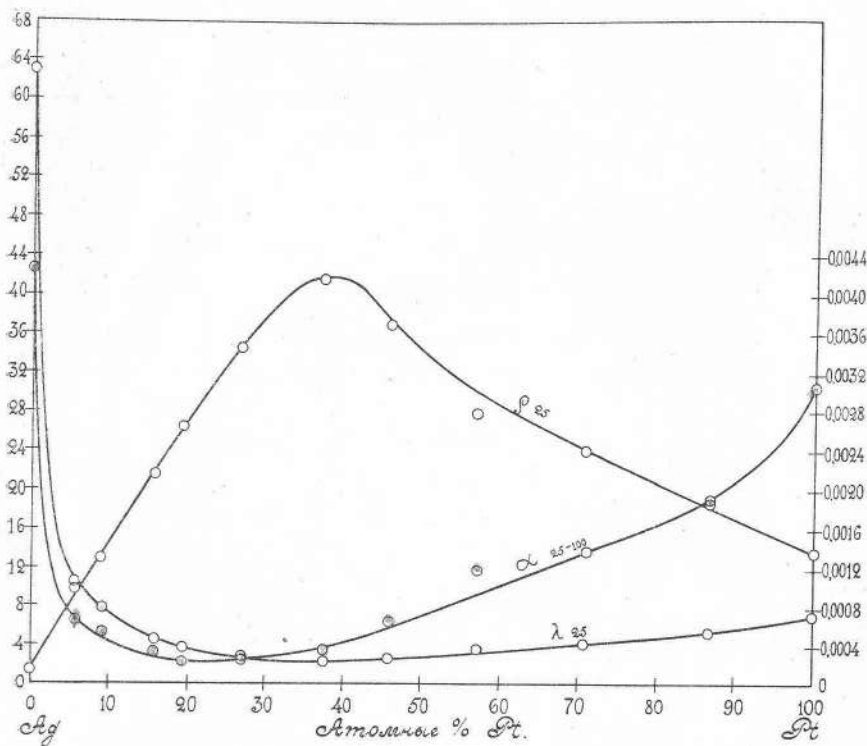


VI. 86,74 % Pt. Отож. 1050°.

Атомные % Pt. Увеличение 77.



пературы плавления сплавов и быстрого их застывания в фарфоровой трубочке) прокатывались на прокатном станке довольно удовлетворительно, и в дальнейшем протягивались обычным способом. Проволоки с содержанием Pt больше 80 ат. % (70 вес. %) прокатывались легко из выпиленных брусков. Для снятия наклепа, полученного при прокатке и волочении,



Фиг. 3.

проволоки подвергались отжигу в течение 24 часов при температуре около 650°.

Измерение длины, диаметра и электросопротивления образцов производились по способам, описанным уже ранее ¹⁾. Измерения производились при $t^{\circ} 25^{\circ}$ и 100° .

¹⁾ Н. Курнаков, Н. Пушин и М. Сенковский. Изв. СПб. Пол. Инст. 13 (1910) — Н. Курнаков, С. Жемчужный и М. Заседателев. Изв. СПб. Пол. Инст. 22, 485 (1914); Inst. of Metals, vol. 15 (1916).

Результаты испытаний приведены в таблице II и на диаграмме фиг. 3. Удельное сопротивление выражено в микроомах на 1 куб. см. сплава, температурный коэффициент вычислен по формуле:

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100\rho_{25} - 25\rho_{100}}.$$

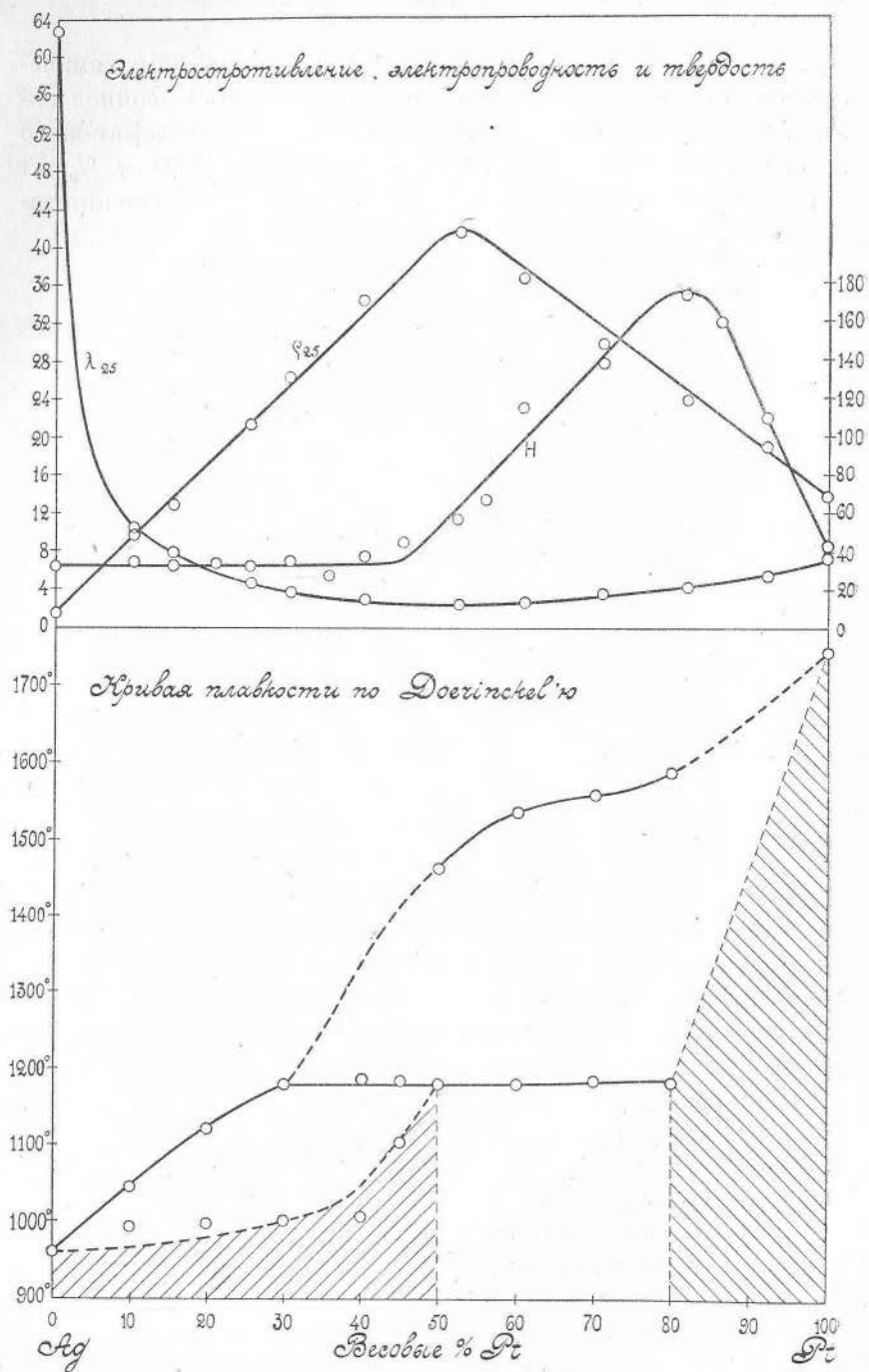
Таблица II.

№ сплавов.	Содержание Pt в %		Удельное сопротивление $\rho \times 10^6$.		Удельная электропроводность $\lambda \times 10^{-4}$.		Температурный коэффициент сопротивления α_{25-100}
	атомные.	весовые.	ρ_{25}	ρ_{100}	λ_{25}	λ_{100}	
1	0	0	1,588	2,048	62,973	48,828	0,004278
2	5,89	10,17	9,601	10,061	10,415	9,939	0,000649
3	9,10	15,34	12,805	13,303	7,809	7,517	0,000525
5	15,88	25,47	21,306	21,823	4,693	4,582	0,000326
6	19,55	30,55	26,258	26,691	3,808	3,746	0,000221
8	27,04	40,14	34,207	34,917	2,923	2,864	0,000279
10	37,74	52,31	41,355	42,389	2,418	2,359	0,000336
12	46,01	60,66	36,732	38,484	2,722	2,598	0,000646
13	57,32	70,85	27,742	30,098	3,605	3,322	0,001165
14	71,06	81,63	23,940	26,335	4,177	3,797	0,001380
16	86,74	92,21	18,830	21,360	5,311	4,682	0,001876
17	100	100	13,715	16,632	7,291	6,012	0,003052

Кривые электропроводности и температурного коэффициента, так же, как и кривые твердости, не дают никаких оснований предполагать наличие какого-либо химического соединения.

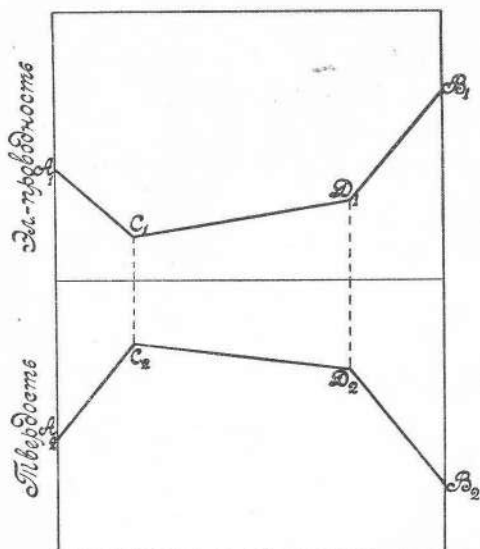
На диаграмме фиг. 4 изображены кривые твердости, электросопротивления и электропроводности, выраженные в весовых %, а также кривая плавкости по Doerinskel'ю, дополненная на основании данных настоящей работы.

Рассматривая кривые твердости и электропроводности, а также микроструктуру сплавов, следует признать, что система



Фиг. 4.

Pt—Ag должна быть отнесена к III главному типу химического взаимодействия между компонентами А и В двойной системы¹⁾ (фиг. 5), при чем точки C_1 и C_2 в данном случае лежат около 36 ат. % Pt (50% вес.), а точки D_1 и D_2 около 70 ат. % Pt (80 вес. %). Точка C_1 ясно выражена на кривой электросопроти-



Фиг. 5.

вления, а точки C_2 и D_2 на кривой твердости. Данные микроструктуры в общем подтверждают данные твердости и электропроводности.

Таким образом в левой части диаграммы мы имеем твердый раствор платины в серебре, в правой твердый раствор серебра в платине, в средней, в области разрыва (36—70% ат. или 50—80% вес. Pt)—механическую смесь обоих твердых растворов.

Ленинград.
Химическая лаборатория
Горного Института.

¹⁾ Н. Курнаков и С. Жемчужный. Ж. Р. Метал. О. 1913, № 3; Изв. СПб. Пол. Инст. 9, 415 (1908).