

О сплавах платины с иридием.

В. А. Немилов.

Интерес к сплавам платины с иридием возник уже давно. В 1838 г. Gaudin¹ производил опыты плавления платины и ее сплавов в пламени гремучего газа и указал на сплав платины с 10% иридия, вследствие своей твердости и неокисляемости хорошо пригодный для изготовления зеркал. В 1859 г. русский академик Б. С. Якоби² во время своего пребывания в Париже исследовал пригодность сплавов платины с иридием (с сод. Ir до 20%) для приготовления медалей, при чем отметил способность этих сплавов подвергаться прокатке на холоду, значительную их твердость и слабую растворимость в царской водке, которая на сплавы с сод. Ir в 20% почти не действует. Sainte-Claire Deville и Debray в 1873 г.³ и Fizeau в 1874 г.⁴ занимались исследованием коэффициента расширения некоторых сплавов платины с иридием. Н. Le Chatelier в 1886 г.⁵ указал на существование аллотропического превращения в сплаве платины с 20% иридия при красном калении, при чем происходит поглощение теплоты, но не дал экспериментального подтверждения. Steinmann в 1900 г.⁶ произвел определение термоэлектродвижущих сил сплавов платины с иридием, с содержанием иридия до 40%. В 1910 г. Geibel⁷ исследовал электродвижущую силу термопар платина — платиноиридиевые сплавы, с содержанием иридия до 35%, электропроводность этих сплавов и временное сопротивление разрыву. Geibel установил равномерное уменьшение электропроводности по

¹ С. г. 6, 862 (1838); J. prakt. Chem., 16, 55, 1839.

² О платинѣ и употреблении ея в видѣ монеты. СПб. 1860; С. г., 49, 896, 1859; J. prakt. Chem., 80, 499, 1860; Chem. News, 1, 23, 1860.

³ Jsb. Chem., 291, 1873; Gazz. chim. ital. 4, 1874.

⁴ С. г., 78, 1205, 1874; Jsb. Chem., 70, 1874.

⁵ Bull. soc. chim., [2] 45 482, 1886.

⁶ С. г., 130, 819, 1900; J. Chem. Soc. 78 ii, 523, 1900.

⁷ Z. anorg. Chem., 69 и 70, 1910.

мере увеличения содержания иридия и увеличение временного сопротивления разрыву и сделал вывод, что сплавы платины с иридием, в исследованном им интервале, представляют собою ряд твердых растворов.

При выполнении настоящей работы были подвергнуты изучению следующие свойства сплавов: 1) твердость и временное сопротивление разрыву, 2) микроструктура, 3) электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления.

1. Твердость.

Исходными материалами для приготовления сплавов служили губчатая платина с содержанием примесей до 0,3% и губчатый иридий фирмы Гереус; для сплавов с малым содержанием иридия применялась чистая платина с содержанием сотых % примесей. После взятия навески для приготовления сплава, металлы перемешивались и запрессовывались в таблетки. Сплавы, весом от 10 до 20 грамм, приготавливались в пламени гремучего газа. Изменения состава после плавки, как показали несколько поверочных анализов, почти не наблюдалось (так, напр., зашихтовано 20% Ir, по анализу 20,15% Ir, и т. д.).

Сплавы, после надлежащей шлифовки, были подвергнуты испытанию на твердость шариковой пробой Бринелля на прессе А. Г. Гагарина. Вычисление чисел твердости производилось по формуле:

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

где P — нагрузка на шарик в килограммах,

S — поверхность отпечатка в мм²,

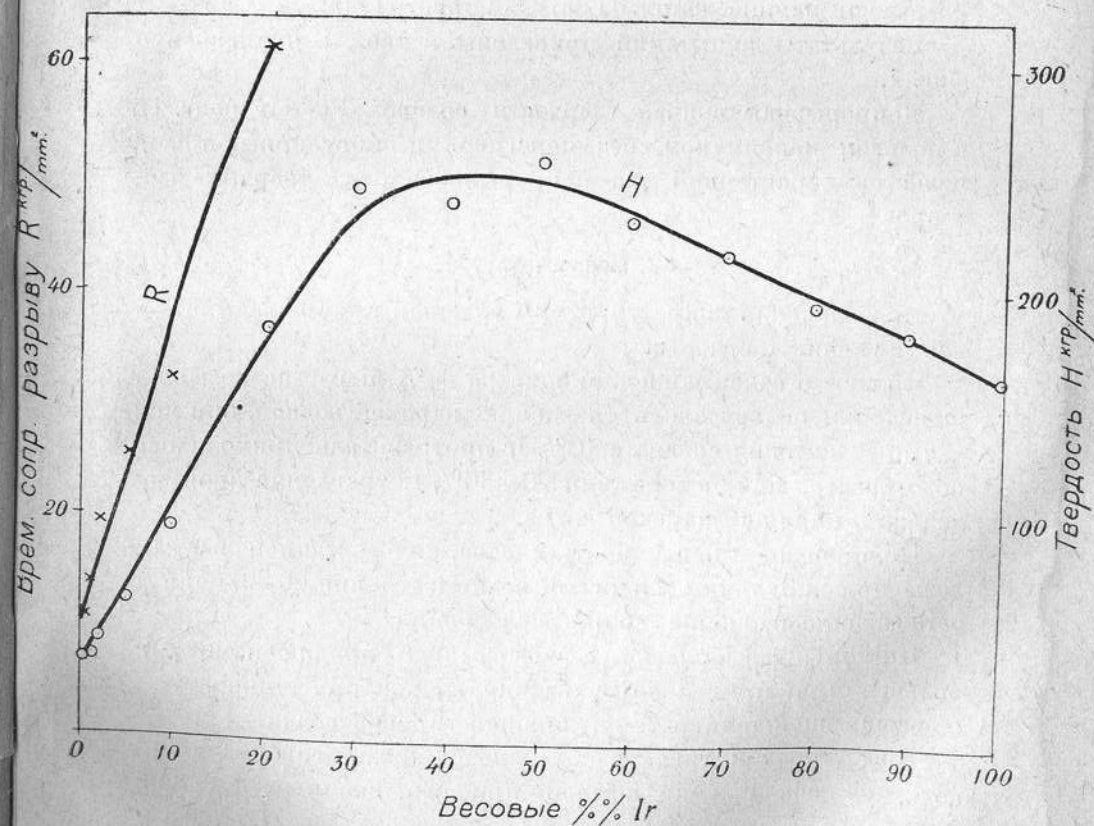
D — диаметр шарика = 9,52 мм,

d — диаметр отпечатка в мм.

Числа твердости неотожженных (литых) сплавов получаются всегда в несколько искаженном виде как вследствие быстроты охлаждения, при которой не успевает произойти выравнивание концентраций твердых растворов, так и вследствие наклепа, получаемого сплавами при шлифовании их напильником и наждачной бумагой. Поэтому числа твердости для неотожженных сплавов не представляют особого интереса и здесь не приведены.

ТАБЛИЦА 1.

Сод. Ir в весов. %	Твердость по Бринеллю Н кг/мм ²	Временное сопротивл. разрыву R кг/мм ²	Сод. Ir в весов. %	Твердость по Бринеллю Н кг/мм ²	Временное сопротивл. разрыву R кг/мм ²
0,25	34,10	10,6	40	239,50	—
1	35,46	13,9	50	256,40	—
2	43,91	19,2	60	231,22	—
5	61,64	25,5	70	216,41	—
10	94,67	32,2	80	194,85	—
20	182,71	61,3	90	182,31	—
30	244,05	—	100	163,10	—



Фиг. 1.

Все сплавы были подвергнуты отжигу при температуре 1100° в печи Гереуса с платиновой обмоткой в течение десяти суток. После отжига, у сплавов вновь была определена твердость, при нагрузке $P=500$ кг. Результаты испытаний приведены в таблице 1 и на диаграмме фиг. 1.

Временное сопротивление разрыву было определено на проволоках, служивших для определения удельного электро-сопротивления и температурного коэффициента (приготовление их описано в гл. 3); так как холодная прокатка и приготовление проволок, по мере увеличения содержания иридия, все более и более затруднительна, то определение врем. сопр. разрыву было произведено только у сплавов с содержанием иридия до 20% .

В качестве прибора для испытаний на разрыв служила разрывная машина фирмы Louis Schopper (Leipzig).

Результаты испытаний приведены в табл. 1 и диаграмме фиг. 1.

Непрерывная кривая твердости сплавов Pt—Ir (фиг. 1), с пологом максимумом, без перегибов и сингулярных точек, является характерной для непрерывного ряда твердых растворов¹.

2. Микроструктура.

Для изучения микроструктуры служили те же сплавы, что и для изучения твердости.

Сплавы с содержанием иридия до 30% , после надлежащей шлифовки, подвергались травлению царской водкой, при чем для протравления сплава с 10% Ir протравитель приходилось подогревать, при содержании $20-30\%$ Ir травление производилось в кипящей царской водке.

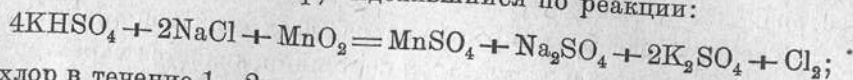
Полированная поверхность сплава, с содержанием 40% Ir, даже при кипячении в царской водке в течение $20-30$ минут оставалась совершенно непротравленной.

Поэтому, для сплавов, с содержанием иридия в 40% и больше, было применено травление хлором при температуре, превышающей температуру кипящей царской водки.

В фарфоровом тигле расплавлялась кислая сернокалиевая соль, по расплавлении которой прибавлялись перекись мар-

¹ Н. Курнаковъ и С. Жемчужный. Ж. Р. Металлург. О-ва, № 3, 1918; Изв. СПб. Полит. Инст., 9, 415, 1908.

ганца и поваренная соль. В расплавленную смесь солей опускался сплав и хлор, выделявшийся по реакции:



хлор в течение 1—2 минут вызывал необходимое для изучения микроструктуры травление полированной поверхности. Фотографирование сплавов производилось при увеличении микроскопа 77.

Изучение микроструктуры производилось у литых сплавов (неотожженных) и после отжига при 1100° в течение десяти суток. Во время отжига сплавы почти не окислились, при чем на матовой поверхности некоторых сплавов, непосредственно после отжига (без шлифовки и травления), даже невооруженным глазом можно было видеть отдельные, крупные кристаллы. Несколько таких образцов было сфотографировано (фот. 5 и 8, табл. IV).

Структура всех сплавов, до отжига и после, — твердые растворы. Отжиг изменяет структуру сравнительно мало, происходит только некоторое выравнивание концентраций твердых растворов. Это выравнивание концентраций у сплавов богатых иридием (40 и более % Ir), при температуре 1100°, происходит не вполне; возможно, что, применяя более высокую температуру отжига, удалось бы достигнуть более равномерной структуры. На фот. 1, сплава с сод. 0,25% Ir, ясно видны границы трех крупных зерен твердого раствора. Такие же зерна, но более мелкие, ясно видны на фот. 2, сплава с 2% Ir (отожженного, шлифованного и протравленного¹). Сплав с 10% Ir (фот. 3) — однородный твердый раствор. У отоженного сплава с 20% Ir (фот. 4) видна граница двух крупных кристаллов. Границы крупных кристаллов твердого раствора ясно видны на фот. 5 и 6, сплава с 30% Ir; особенно ясно они выделяются на нешлифованном после отжига и нетравленном сплаве (фот. 5). Сравнивая фот. 7 и 9 (табл. V), сплава с 50% Ir, можно видеть влияние отжига, после которого границы дендритов несколько сглаживаются. Фот. 8, нешлифованного после отжига и нетравленного сплава с сод. 50% Ir, с различно ориентированными крупными кристаллами, напоминает фот. 5, сплава с сод. 30% Ir. На фот. 10, (60% Ir) и 11 (90% Ir), схожих между собой, видны дендриты твердого раствора, не вполне выравненные

¹ Сплавы, сфотографированные после отжига без шлифовки и травления, отмечены на фотографиях как нешлифованные.

отжигом. У сплавленного иридия (фот. 12) видны полигональные зерна.

Таким образом, микроструктура всех сплавов платины с иридием, в литом и отожженном состоянии, является характерной для твердых растворов.

3. Электросопротивление и температурный коэффициент электросопротивления.

Из сплавов, служивших для изучения твердости и микроструктуры, выпиливались брусочки, подвергавшиеся прокатке на ручном прокатном станке и затем протяжке через волочильную доску в проволоки диам. 1—1,5 мм. К сожалению, подвергнуть прокатке и протяжке удалось только сплавы с содержанием иридия до 20%; сплавы, с сод. 30% Ir и больше, при холодной прокатке давали трещины, и приготовить из них проволоки не удалось. Таким образом, из сплавов, с содержанием иридия до 20%, были приготовлены проволоки и определено их удельное электросопротивление при температурах 25° и 100° и вычислен температурный коэффициент электросопротивления в интервале 25—100°.

У сплавов, с содержанием иридия 30% и больше, был определен лишь температурный коэффициент электросопротивления, для определения которого могут служить образцы любой формы¹. Из этих сплавов готовились сплавы-палочки следующим образом: в куске известняка выдавливалось продолговатое углубление в форме лодочки, в которое укладывались нарубленные кусочки приготовленного заранее сплава определенного состава; по расплавлению кусочков в пламени гремучего газа, сплав принимал форму углубления. Полученные таким путем сплавы-палочки, достаточной для укрепления их в зажимы длины, и служили для определения температурного коэффициента. Измерения производились при помощи двойного моста Томсона. Образцы с зажимами помещались в масляный термостат. Для проволок температурный коэффициент электросопротивления вычислялся по формуле:

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

¹ В. А. Немилов. Твердость, микроструктура и темпер. коэф. электросопротивления сплавов платины с железом. См. стр. 1 этого выпуска.

где ρ_{25} и ρ_{100} — удельные электросопротивления данного образца при соответствующих температурах; для сплавов-палочек — по формуле:

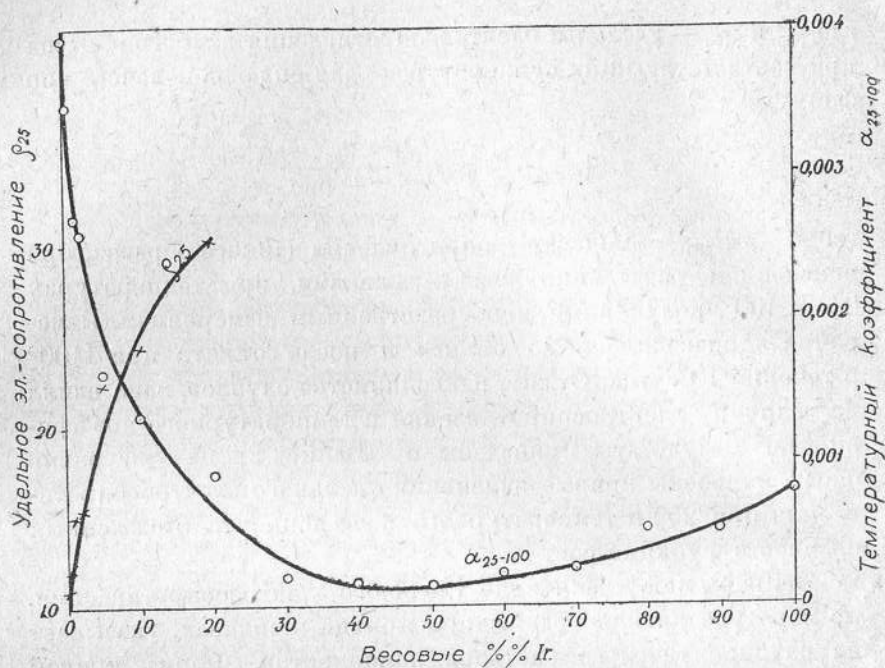
$$\alpha_{25-100} = \frac{R_{100} - R_{25}}{100 R_{25} - 25 R_{100}},$$

где R_{25} и R_{100} — омические сопротивления данного образца, при неизменном расстоянии между зажимами, при температурах 25° и 100°, полученные непосредственным измерением. Измерения производились до отжига и после отжига при 1100° в течение 10 суток. Отжиг, в большинстве случаев, мало влиял на величину электросопротивления и температурного коэффициента. Результаты приведены в таблице 2; на диаграмме фиг. 2 нанесены кривые изменения удельного электросопротивления при 25° и температурного коэффициента отожженных сплавов в функции состава.

Непрерывное увеличение удельного электросопротивления, по мере увеличения содержания иридия в сплавах, указывает на наличие твердого раствора компонентов. Форма кривой температурного коэффициента, с непрерывным понижением, по мере прибавления одного компонента к другому, с пологим

ТАБЛИЦА 2.

Весовые % Ir	Неотожженные образцы			Отожженные образцы		
	$\rho_{25} \times 10^6$	$\rho_{100} \times 10^6$	α_{25-100}	$\rho_{25} \times 10^6$	$\rho_{100} \times 10^6$	α_{25-100}
0,25	11,948	14,888	0,003507	11,941	14,807	0,003478
1	14,894	17,590	0,002568	14,955	17,789	0,002697
2	14,792	17,605	0,002707	15,289	18,074	0,002585
5	22,773	25,376	0,001584	22,318	24,928	0,001622
10	24,849	26,705	0,001333	24,412	26,763	0,001326
20	30,635	32,710	0,0008996	30,352	32,361	0,0009024
30	—	—	0,0002841	—	—	0,0001849
40	—	—	0,0001544	—	—	0,0001404
50	—	—	0,00004154	—	—	0,0001354
60	—	—	0,000345	—	—	0,0002197
70	—	—	0,0002595	—	—	0,000242
80	—	—	0,0004575	—	—	0,0005209
90	—	—	0,0008197	—	—	0,0005101
100	—	—	0,0006721	—	—	0,0007929



Фиг. 2.

минимумом, без перегибов и сингулярных точек, характерна для непрерывного ряда твердых растворов¹.

Сравнивая результаты всех трех примененных методов исследования—твердости, микроструктуры и температурного коэффициента электросопротивления,—следует признать, что все три метода в полном согласии указывают на наличие в системе платина—иридий непрерывного ряда твердых растворов.

В заключение, считаю приятным долгом выразить свою глубокую признательность академику Н. С. Курнакову за предложенную тему и ряд ценных указаний при выполнении настоящей работы.

Ленинград. Платиновый Институт.
Химическая Лаборатория
Горного Института.

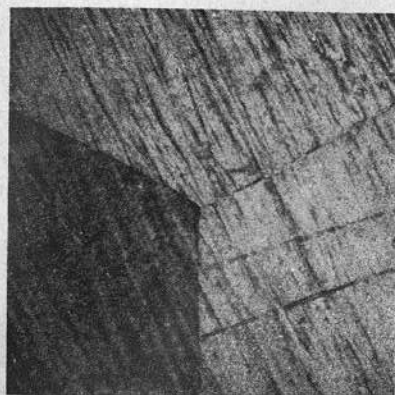
(Поступило в редакцию 24 августа 1928 г.).

¹ Н. И. Степановъ. Электропроводность металлических сплавов. СПб. 1911; Z. anorg. Ch., 60, 200, 1908.

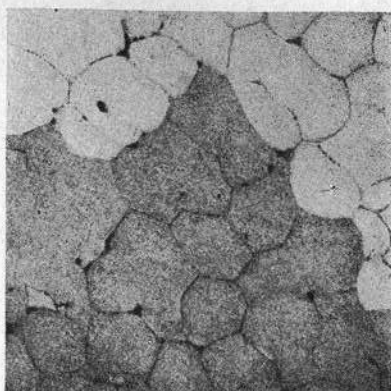
Табл. IV.

Известия Инст. по изуч. платины и др. блан. мет., в. 7.

В. А. Немилов. О сплавах платины с иридием.



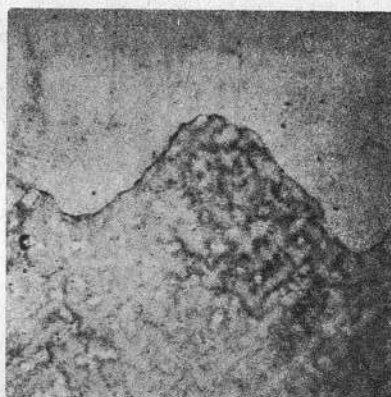
№1. 0,25% Ir. Литой



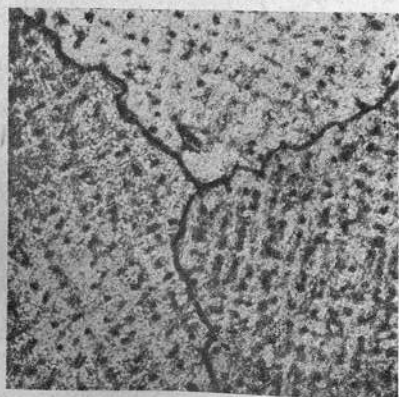
№2. 2% Ir. Отож.



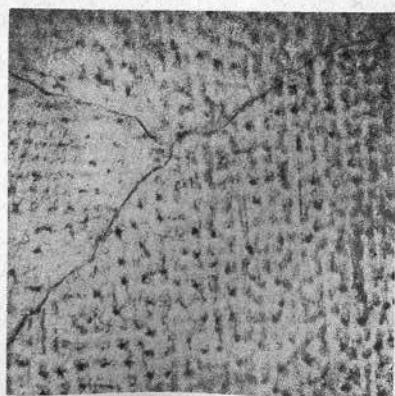
№3. 10% Ir. Отож.



№4. 20% Ir. Отож.

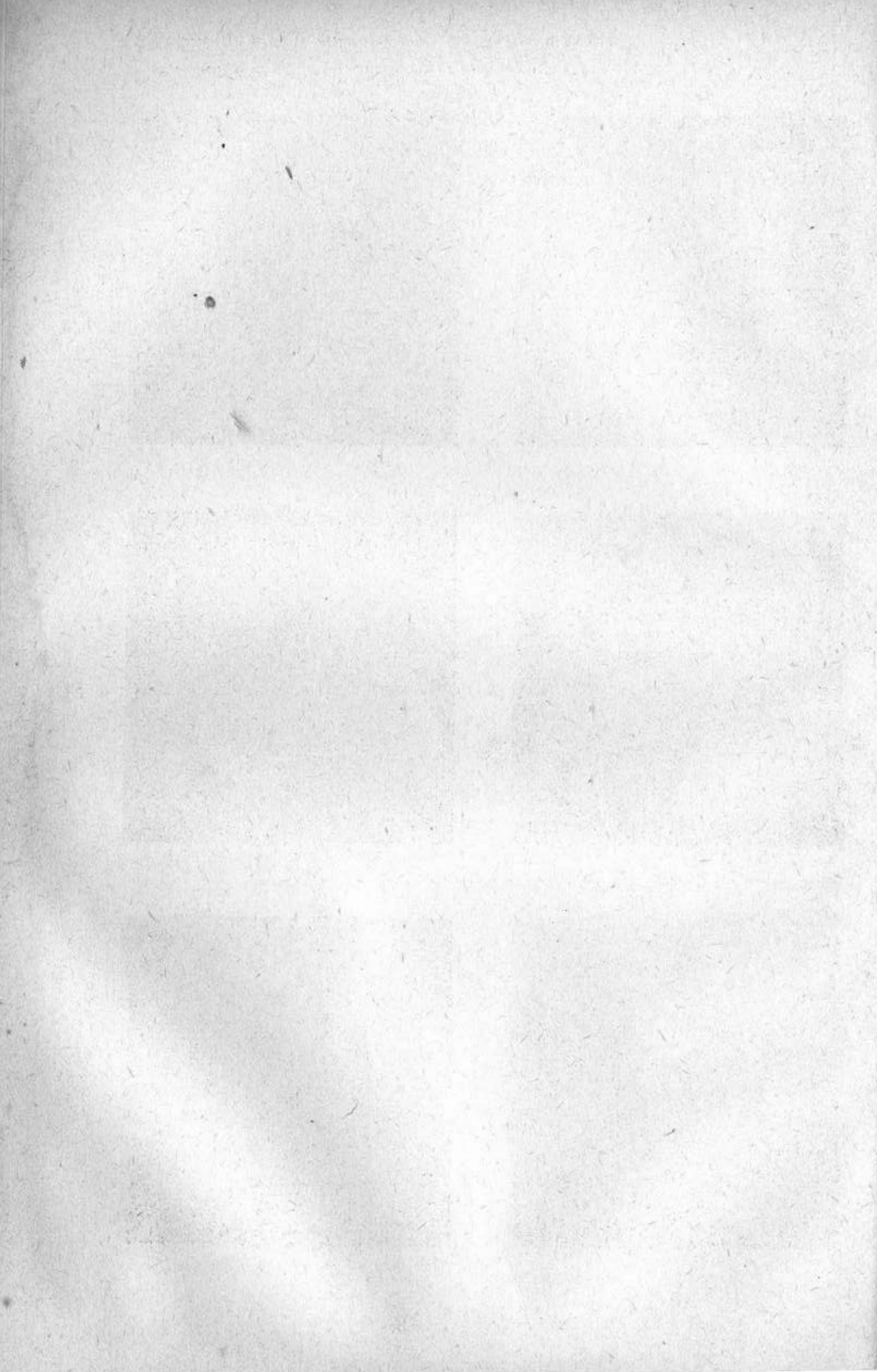


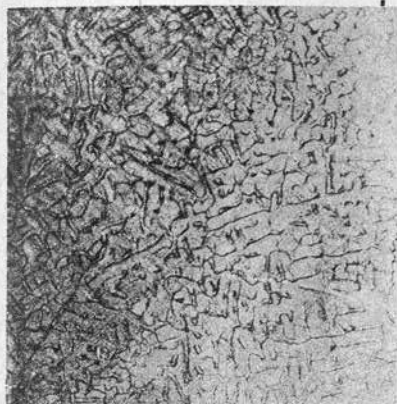
№5. 30% Ir. Отож. нешлиф.



№6. 30% Ir. Отож.

Весовые % Ir. Увелич. 77

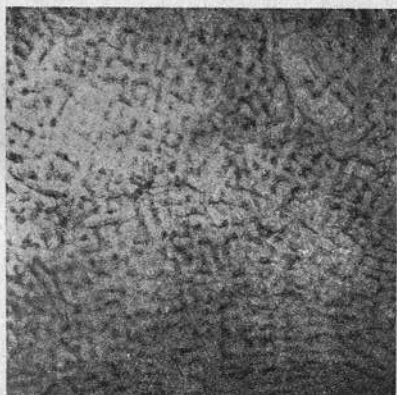




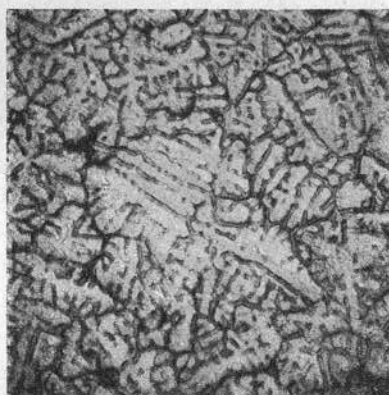
№7. 50% Ir. Литой



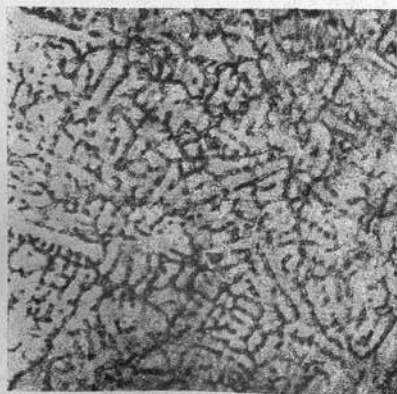
№8. 50% Ir. Отож. нешлиф.



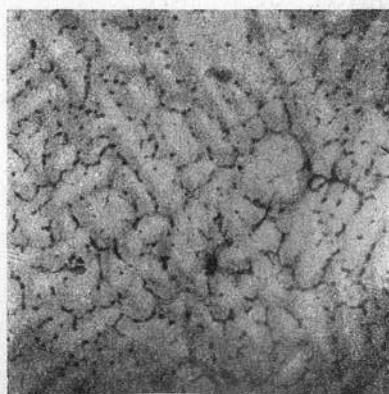
№9. 50% Ir. Отож.



№10. 60% Ir. Отож.



№11. 90% Ir. Отож.



№12. 100% Ir. Отож.

