

Н. С. КУРНАКОВ и В. А. НЕМИЛОВ

О СПЛАВАХ ПЛАТИНЫ С НИККЕЛЕМ

Первые попытки к изучению сплавов платины с никкелем относятся к 1814 г., когда Lampadius¹ в пламени гремучего газа приготовил сплав из равных весовых частей платины и никкеля и исследовал его магнитные свойства. Следующее литературное упоминание о сплавах платины с никкелем относится лишь к 1891 г., когда Warren² предложил применить для изготовления тиглей для химических лабораторий сплав, состоящий из 60 частей платины, 35 частей никкеля, 2 частей золота и 3 частей железа. В 1925 г. G. Tammann³ исследовал влияние различных реагентов, кислот и солей на сплавы, богатые никкелем (до 0.3 ат. % Pt), причем установил границу воздействия (Einwirkungsgrenze) в 0.25 ат. % Pt, что соответствует $\frac{2}{8}$ мол. % Pt. Более богатые платиной сплавы исследованию не подвергались.

Нами произведено систематическое исследование сплавов платины с никкелем применением методов: термического анализа, твердости, микроструктуры, электросопротивления и температурного коэффициента электросопротивления.

Материалами для приготовления сплавов служили электролитический никкель и аффинированная Платиновым институтом платина с содержанием примесей в количестве сотых долей %. Приготовление сплавов с содержанием платины до 50 ат. % (76.8 вес. %) производилось в криптольной печи; сплавы с большим содержанием платины приготовлялись в печи высокой частоты.⁴ Плавка производилась в морганитовых тиглях, причем в криптольной печи, во избежание науглероживания

¹ Journ. f. Chem. u. Phys., 10, 1814.

² Dingl. polyt. Journ., 1891, 72.

³ Zeitschr. f. anorg. Chem., 142, 1925.

⁴ Изготовления Центральной радиолaborатории треста Электросвязь в Ленинграде.



металла, промежуток между морганитовым тиглем и наружным графитовым тиглем-футляром засыпался толченым магнезитом.

Вес сплавов для изучения твердости и микроструктуры составлял около 20 г; для термического анализа применялись сплавы весом около 50 г каждый. Все исследованные сплавы были проанализированы, причем определялось содержание платины.

І. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследованию были подвергнуты сплавы с содержанием платины до 50 ат. %. Прибором для расплавления сплавов служила криптольная печь. Запись кривых охлаждения производилась платино-родниковой термопарой при помощи регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова.¹ Некоторый изгиб кривой твердости отожженных сплавов (см. гл. „Твердость“), при содержании платины около 20 ат. %, заставил предполагать возможность превращения в твердом состоянии; однако, кривые охлаждения сплавов этой области не дали указаний на превращения в твердом состоянии. Результаты термического анализа приведены в табл. 1 и на фиг. 1.

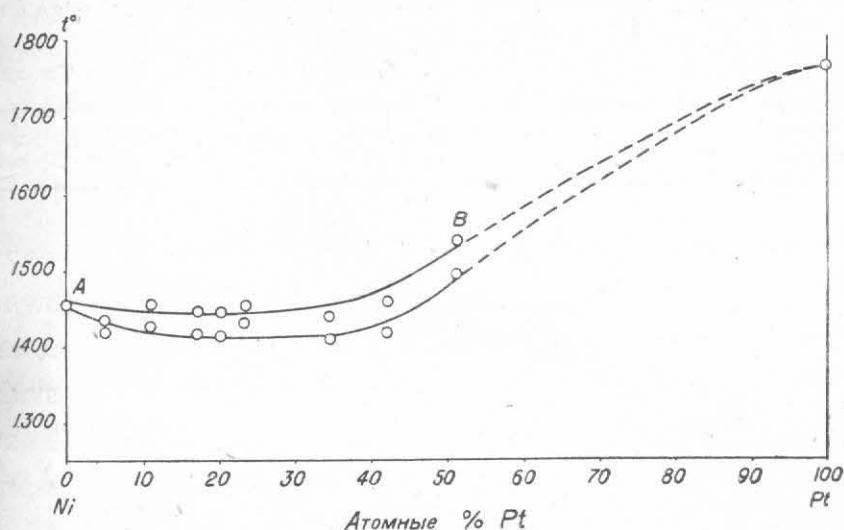
Таблица 1

С о с т а в		Начало застывания	Конец застывания
Атомные % Pt	Весовые % Pt		
4.98	14.70	1434°	1415°
10.22	27.46	1450	1421
16.80	40.18	1442	1414
20.18	45.68	1441	1405
23.44	50.45	1452	1446
34.42	63.58	1438	1407
41.69	70.40	1455	1414
50.90	77.52	1537	1492

Форма кривой плавкости *AB* дает возможность сделать заключение о наличии в исследованной области непрерывного ряда твердых раство-

¹ Ж. Р. Х. О., 36, 1904, 841.

ров. Температура плавления сплавов, по мере увеличения содержания платины, сначала несколько понижается, затем кривая идет вверх и при



Фиг. 1.

содержанию около 50 ат. % Pt достигает 1537°. Направление кривой заставляет предполагать дальнейшее повышение температур плавления к чистой платине.

II. ТВЕРДОСТЬ

После необходимой операции шлифования, сплавы были подвергнуты отжигу в трубчатой электрической печи Гереуса, при температуре 1100° в течение восьми суток, после чего было произведено медленное (в течение 24 часов) понижение температуры. Отжиг имел целью выравнивание концентраций твердых растворов, а также должен был облегчить превращения в твердом состоянии, если бы таковые имели место.

После отжига сплавы шлифованию не подвергались, так как даже простое полирование наждачной бумагой может вызвать в поверхностном слое явление наклепа и искажение чисел твердости.¹

Твердость сплавов определялась шариковой пробой по Бринеллю, на прессе системы А. Г. Гагарина. Числа твердости вычислялись по формуле:

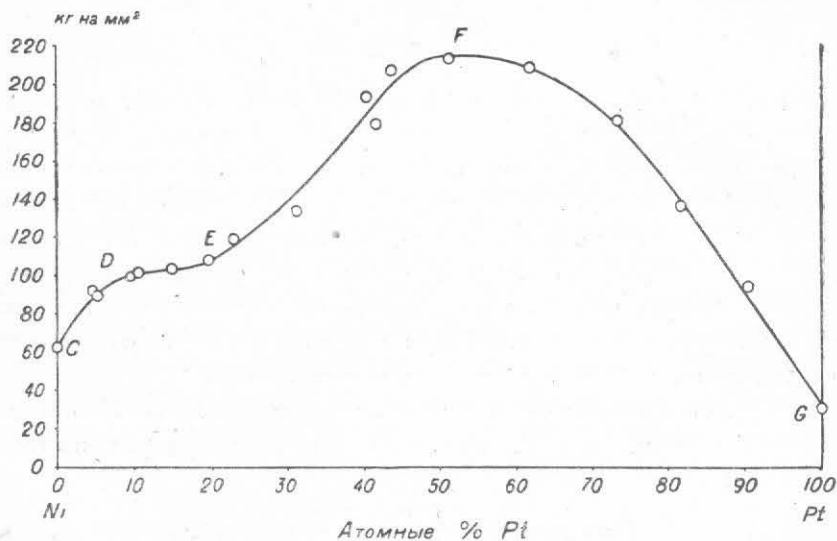
$$H = \frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{\pi D}{2}(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \text{ кг/кв. мм,}$$

¹ Н. Курнаков, С. Жемчужный и М. Заседателев. Изв. СПб. политехн. инст., 22, 1914, 506.

где P — нагрузка на шарик в килограммах $= 300$ кг, S — поверхность отпечатка в кв. мм, D — диаметр шарика $= 9.52$ мм, d — диаметр отпечатка в миллиметрах. Результаты испытаний приведены в табл. 2 и на фиг. 2.

Таблица 2

Атомные % Pt	Весовые % Pt	Твердость по Бринеллю	Атомные % Pt	Весовые % Pt	Твердость по Бринеллю
4.91	14.66	90.45	40.18	69.08	192.90
4.94	14.74	88.15	41.38	70.13	178.80
9.80	26.54	99.17	43.71	72.09	206.82
10.45	27.96	100.01	51.38	77.85	213.42
14.90	36.80	102.77	61.66	84.25	208.53
19.92	45.28	107.16	73.21	90.09	180.41
23.00	49.84	119.70	81.14	93.47	136.10
31.02	59.93	133.03	90.32	96.88	94.63



Фиг. 2.

Вид кривой твердости $CDEFG$ с пологим максимумом в точке F является характерным для ряда твердых растворов. В точке E , в области

сплавов с содержанием платины около 15—20 ат. % имеется перегиб кривой, вызванный разрывом сплошности ряда твердых растворов. Перегиб в точке *E* не является сингулярной точкой, и поэтому возможность наличия в этой точке химического соединения исключена.

III. МИКРОСТРУКТУРА

Те же сплавы, которые служили для изучения твердости, применялись и для изучения микроструктуры. Микроструктура изучалась у литых (неотожженных) сплавов и после отжига. В качестве протравителя полированной поверхности служила разбавленная царская водка.

Микроструктура отожженных сплавов представляет собою однородные твердые растворы, лишь у сплавов с содержанием платины около 20 ат. %, внутри больших кристаллов, наблюдается мелкая, полосчатая сетчатость.

На микрофот. 1, отожженного сплава с содержанием 14.90 ат. % Pt, видны однородные зерна твердого раствора. На микрофот. 2 отожженного сплава с содержанием 19.92 ат. % Pt ясно заметна тонкая сетка внутри больших кристаллов твердого раствора. Появление этой внутренней сетки не есть случайное явление, на это указывает микрофот. 3, литого сплава, содержащего 20.58 ат. % Pt, где эта сетчатость проявляется не менее резко. Микрофот. 4, 5 и 6, относящиеся к отожженным сплавам с содержанием 24.01, 41.38 и 45.66 ат. % Pt, указывают на наличие в этой области непрерывного ряда твердых растворов. Также структуру твердого раствора имеет и литой сплав с 46.98 ат. % Pt (микрофот. 7). Неоднородность того же сплава после отжига (микрофот. 8) объясняется некоторым перегревом образца при отжиге, структура его напоминает Видманшtedтову структуру перегретой стали. Остальные микрофотографии отожженных сплавов, содержащих 51.38, 61.66, 81.14 и 90.32 ат. % Pt (микрофот. 9, 10, 11 и 12), представляют собою характерные кристаллы твердого раствора различной крупности зерна.

Изучение микроструктуры сплавов платина-никкель дает возможность сделать заключение о наличии в системе твердых растворов, причем на сплавах области около 20 ат. % Pt наблюдается перекристаллизация в твердом состоянии.

IV. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ

Из сплавов, применявшихся для изучения твердости и микроструктуры, выпиливались брусочки, которые путем прокатки на ручном прокатном станке и протяжки через волочильную доску вытягивались в проволоку. Однако, проволоки удалось приготовить только из сплавов

с содержанием платины от 60 ат. % (84 вес. %) и больше. Сплавы никкелевой стороны при прокатке давали трещины, и попытки приготовить из них проволоки оказались неудачными. У сплавов, протянутых в проволоку, было определено удельное электросопротивление при 25 и 100° и вычислен температурный коэффициент. У остальных сплавов пришлось ограничиться лишь определением температурного коэффициента, для чего, как известно, могут служить образцы любой формы,¹ лишь бы была возможность зажать их в зажимы моста Томсона. Такие образцы, продолговатой формы, готовились следующим образом: в фарфоровую трубочку, с запаянным концом диаметром около 3 мм, помещались мелкие куски сплава, сплавление их производилось в печи высокой частоты, причем для получения плотного сплава во время плавления трубочка подвергалась встряхиванию.

Таким образом удалось получить образцы с не совсем ровной поверхностью, длиной в 30 и более миллиметров. Для проволок температурный коэффициент 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 соответствующей температуре; для вычисления температурного коэффициента сплавов неправильной формы применялась формула:

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

где R_{100} и R_{25} — омическое сопротивление образца при температурах 100 и 25°, при неизменном расстоянии между зажимами.

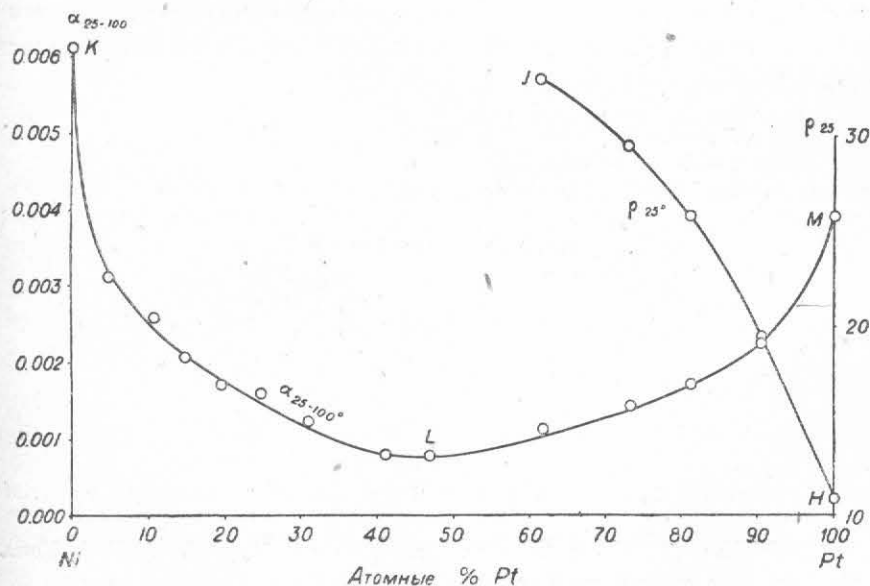
Перед производством измерений все образцы были подвергнуты отжигу в печи Гереуса при t° около 900°. Результаты измерений приведены в табл. 3 и на фиг. 3. Удельное электросопротивление указано в микроомах на 1 куб. см.

Непрерывно увеличивающееся, по мере прибавления никкеля к платине, электросопротивление (кривая *HI*) указывает на образование в этой области ряда твердых растворов. Кривая *KLM* температурных коэффициентов электросопротивления является характерной для непрерывного ряда твердых растворов. Разрыв непрерывности, в области около 20 ат. % Pt, ясно выраженный на кривой твердости (фиг. 2, точка *E*), наблюдающийся также на микроструктуре сплавов, не находит однако отражения на кривой температурных коэффициентов.

¹ В. А. Немилов. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 7, 1929, 1.

Таблица 8

С о с т а в		$\rho_{25} \times 10^6$	$\rho_{100} \times 10^6$	α_{25-100}
Атомные % Pt	Весовые % Pt			
4.94	14.74	—	—	0.00310
10.45	27.96	—	—	0.00258
14.90	36.80	—	—	0.00208
19.92	45.28	—	—	0.00170
24.01	51.24	—	—	0.00159
31.02	59.98	—	—	0.00121
41.88	70.13	—	—	0.000782
46.98	74.67	—	—	0.000755
61.66	84.25	32.977	35.696	0.00113
73.21	90.09	29.398	32.405	0.00142
81.14	93.47	25.770	28.902	0.00169
90.82	96.88	19.289	22.373	0.00225



Фиг. 3.

Сопоставляя результаты всех примененных методов исследования, следует признать, что сплавы платины с никкелем образуют ряд твердых растворов. Изгиб на кривой твердости в области около 20 ат. % Pt, заставляет предполагать в ряду отожженных сплавов наличие двух твердых растворов, одного в сплавах с содержанием платины до 20 ат. % и другого при содержании платины свыше 20 ат. %.

Сплавы с полосчатой сетчатостью внутри больших кристаллов твердого раствора при содержании платины около 20 ат. % (микрофот. 2 и 3) относятся к области границы обоих твердых растворов.

Можно предполагать, что это обстоятельство вызывается превращением никкеля, которое он испытывает при t° около 350° , переходя из немагнитной модификации в магнитную. Это превращение совершенно не сказалось на кривых охлаждения, вследствие весьма незначительного термического эффекта, а также и на кривой температурных коэффициентов электросопротивления.

Весьма вероятно, что рентгенографическое исследование сплавов в этой области окажет существенную помощь в выяснении этого вопроса, также и изучение термоэлектродвижущей силы, хотя последнее затруднительно вследствие трудности механической обработки сплавов богатых никкелем. На кривой термоэлектродвижущих сил сплавов меди с никкелем Sedström¹ получил изгиб кривой в области около 80 ат. % никкеля, не наблюдавшегося ни на кривых твердости ни на кривой электросопротивления. Повидимому, в системе никкель-медь также имеются превращения, вызванные превращениями никкеля. В отличие от систем платина-железо² и платина-медь,³ в которых установлены химические соединения — платиниды PtFe и PtCu, в системе платина-никкель никаких химических соединений не образуется.

Ленинград.

Платиновый институт.

Химическая лаборатория Горного института.

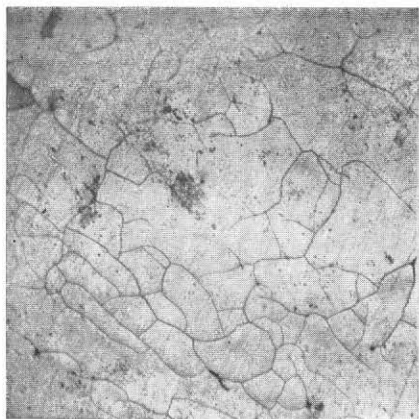
(Поступило в Редакцию 1 июня 1930 г.).

¹ E. Sedström. Einige physikalische Eigenschaften metallischer Mischkristalle. Stockholm, 1924.

² E. Isaac u. G. Tammann. Zeitschr. f. anorg. Chem., 55, 1907, 63; В. А. Немилов. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 7, 1929.

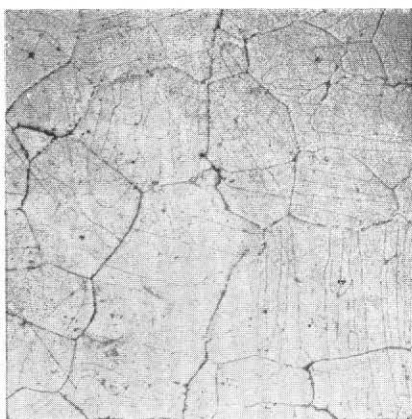
³ Н. С. Курнаков и В. А. Немилов (см. этот выпуск, стр. 5).

1



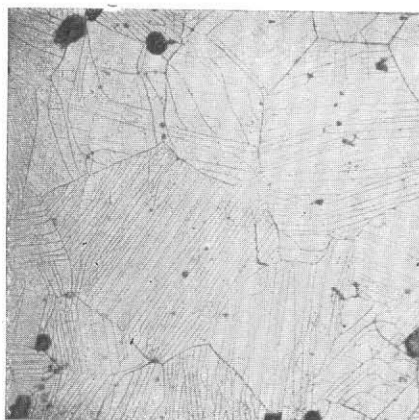
14.90% Pt. Отожженный.

2



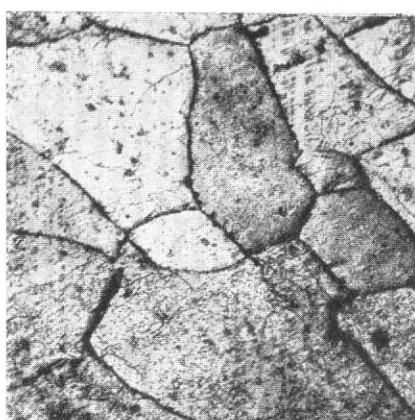
19.92% Pt. Отожженный.

3



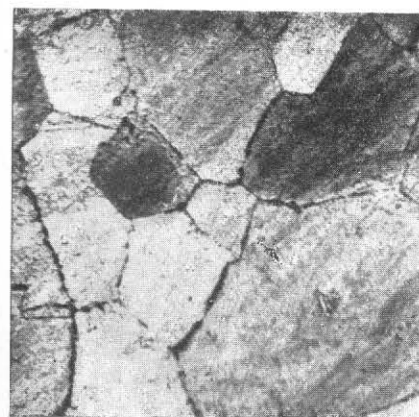
20.58% Pt. Литой.

4



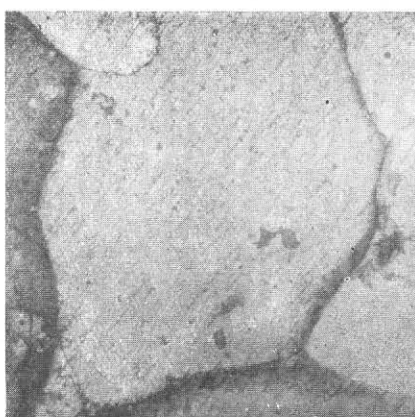
24.01% Pt. Отожженный.

5



41.38% Pt. Отожженный.

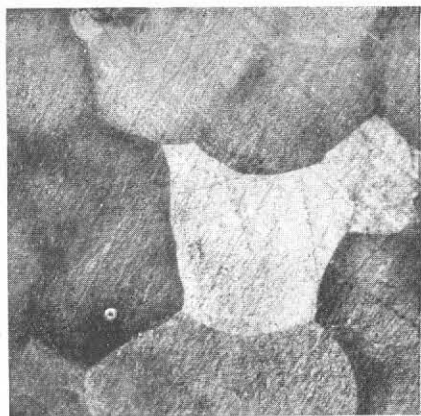
6



45.66% Pt. Отожженный.

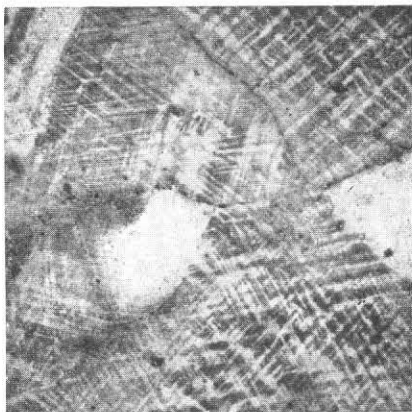
Атомные % Pt. Увелич. 75.

7



46.98% Pt. Литой.

8



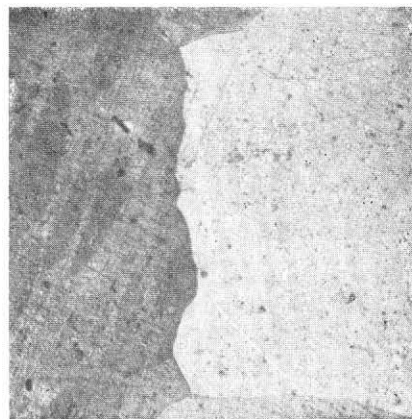
46.98% Pt. Отожженный.

9



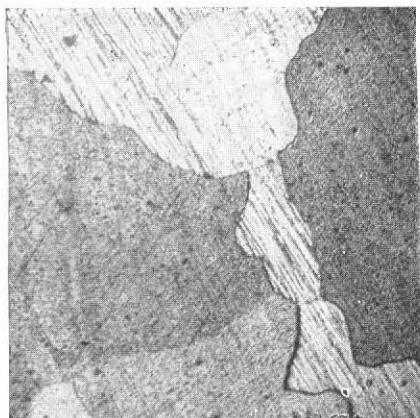
51.38% Pt. Отожженный.

10



61.66% Pt. Отожженный.

11



81.14% Pt. Отожженный.

12



90.32% Pt. Отожженный.

Атомные % Pt. Увелич. 75.