

В. А. НЕМИЛОВ

О СПЛАВАХ ПЛАТИНЫ С КОБАЛЬТОМ

В последнее время, в связи с развитием металлографии, изучение сплавов платины с другими металлами привлекает все большее внимание. До сих пор однако, сплавы платины с кобальтом не были подвергнуты систематическому исследованию.

Многочисленно произведено металлографическое исследование системы платина-кобальт, методами термического анализа, твердости, микроструктуры и частично электросопротивления и температурного коэффициента его

Материалами для приготовления сплавов служили: аффинированная платина, с содержанием примесей до 0.03% и кобальт фирмы Кальбаум. Приборами для получения высокой температуры служили: криптольная электрическая печь и печь высокой частоты,¹ при чем, сплавы с содержанием платины до 60 ат. % (около 83 вес. %) приготавливались в криптольной печи, сплавы с большим содержанием платины в печи высокой частоты. Плавки производились в фарфоровых тиглях из специальной огнеупорной массы, изготовленных Государственным Керамическим институтом в Ленинграде и лишь для сплавов с наиболее высокой температурой плавления, с большим содержанием платины применялись высокоогнеупорные тигли из морганитовой массы изготовления фирмы Морган.

При изучении кривой плавкости применялись сплавы общим весом от 50 до 75 г, при изучении других свойств вес сплавов ограничивался 15—20 г. При изготовлении сплавов в криптольной печи, промежуток между внутренним тиглем и графитовым тиглем-футляром засыпался толченым магнезитом, во избежание науглероживания сплава.

Все сплавы были проанализированы, при чем определялось содержание платины.

1. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Приготовление сплавов для записи кривых охлаждения производилось в криптольной печи. Запись кривых охлаждения осуществлялась автоматически, при помощи регистрирующего пирометра Н. С. Курнакова²

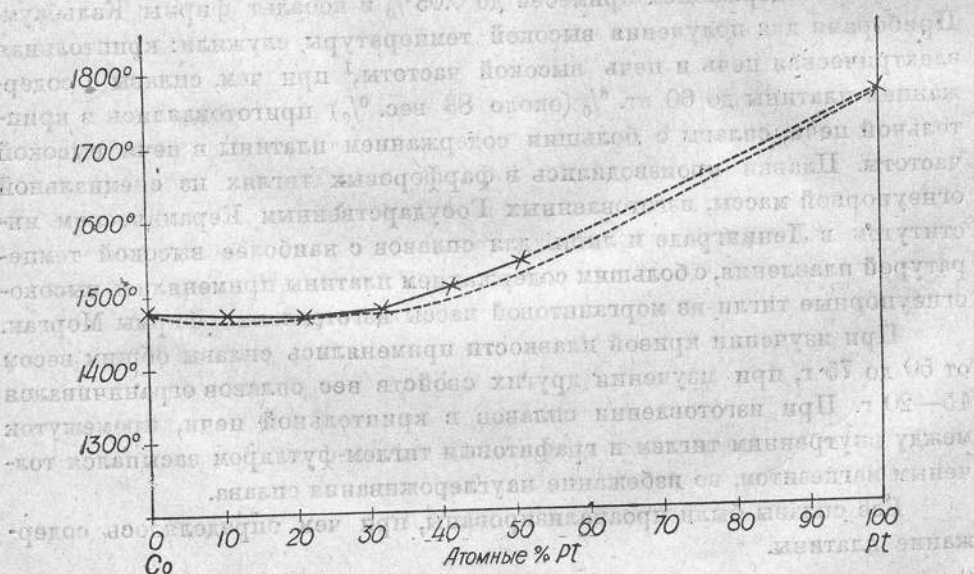
¹ Изготовления Центральной радиолaborатории греста Электросвязь в Ленинграде.

² Ж. Р. Х. О., 36, 1904, 841; Zeitschr. f. anorg. Chem., 42, 1904, 184.

и платино-платино-родиевой термопары. После разогревания печи, в тигель загружался кобальт, по расплавлению которого добавлялась платина. Результаты исследования приведены в табл. 1 и на диаграмме фиг. 1.

Таблица 1

Содержание платины		Температура начала кристаллизации
Атомные %	Весовые %	
0	0	1480°
10.97	29.08	1473
21.28	47.22	1468
32.13	61.04	1476
41.47	70.11	1508
51.08	77.56	1539



Фиг. 1.

Вследствие необходимости значительного перегрева сплавов, перед опусканием термопары, удалось записать кривые охлаждения лишь для сплавов с содержанием платины до 50 ат. % (77 вес. %).

Кривая плавки системы Pt-Co (фиг. 1) указывает на наличие в системе (по крайней мере в области до 50 ат. % Pt) непрерывного ряда

твердых растворов, при чем несмотря на довольно значительный вес сплавов, никаких указаний на превращения в твердом состоянии не было.

Температура плавления сплавов, по мере прибавления платины к кобальту понижается, достигая минимума около 25 ат. % Pt и затем вновь повышается к платине.

II. ТВЕРДОСТЬ

После надлежащей подготовки — выравнивания плоской поверхности и шлифования ее различными номерами наждачной бумаги, до № 6.0 включительно, производилось определение твердости шариковой пробой по



Фиг. 2.

Бринеллю. Прибором для производства испытаний служил пресс Бринелля фирмы: Gesellschaft für Feinmechanik. Твердость вычислялась по формуле:

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

где P — нагрузка в килограммах = 250 кг, S — поверхность отпечатка в кв. мм, D — диаметр шарика в мм = 10 мм, d — диаметр отпечатка в мм.

Для устранения влияния наклепа, неминуемо появляющегося на поверхности шлифа при ее обработке, в целях выравнивания концентраций твердых растворов, образующихся при застывании сплавов, а также возможности завершения превращений в твердом состоянии, если таковые имеют место, все сплавы были подвергнуты отжигу в вертикальной электрической печи сопротивления, типа Гереуса. Температура отжига составляла 900°, продолжительность отжига — около 3 суток. Во избежание могущего произойти при отжиге окисления, сплавы отжигались

в расплавленной буре. Твердость отожженных сплавов в функции состава в атомных процентах приведена в табл. 2 и на фиг. 2 (кривая *ABCDE*).

Таблица 2

Содержание платины		Твердость по Бринеллю в кг	
Атомные %	Весовые %	Отоженные при 900° сплавы	Закаленные при 1200° сплавы
0	0	96.81	83.78
5.15	15.24	138.39	111.92
11.61	30.80	149.44	113.93
20.55	46.12	105.40	119.48
27.45	55.60	113.04	123.56
32.25	61.17	117.37	127.83
40.92	69.63	165.87	148.74
50.65	77.26	195.04	—
63.20	85.04	153.03	—
80.01	92.98	114.66	—
84.21	94.64	97.46	—
92.29	97.54	69.65	—

По мере прибавления платины к кобальту, твердость быстро растет, достигая первого максимума при содержании платины около 12 ат. % (31 вес. %) платины (в точке *B*). При дальнейшем увеличении содержания платины твердость сплавов уменьшается и достигает при 20—25 ат. % (45—52 вес. %) платины (точка *C*), приблизительно твердости чистого кобальта, затем вновь увеличивается, достигая максимума при 50 ат. % (77 вес. %) платины (точка *D*) после чего непрерывно понижается к чистой платине. Если бы в системе платина-кобальт имело место непрерывного ряда твердых растворов, то кривая твердости отожженных сплавов должна была бы иметь вид непрерывной плавной кривой, с пологим максимумом.¹ Наличие изгибов в области *ABCD*, указывает на какие-то превращения в твердом состоянии, которые не были обнаружены термическим анализом, так как не сопровождаются заметным термическим эффектом. Рентгенографическое исследование чистого кобальта,² произведенное Masumoto (1926) указало на аллотропическое превращение кобальта при $t^{\circ} 450^{\circ}$, при чем ниже 450° имеется плотная, гексагональная, выше

¹ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный. Изв. СПб. политехн. инст., IX, 1908, 393.

² Schultze. Zeitschr. f. Metallkunde, 9, 1930, 308.

450° плоскоцентрированная кубическая пространственная решетка. При температуре магнитного превращения (по определению Таммана 1150°, Honda 1115°, Schultze 1128°), кристаллическая решетка сохраняется.

Это обстоятельство заставило предположить, что изменение кристаллической решетки кобальта при 450° сказывается на его твердости, и оказывает также влияние на твердость сплавов богатых кобальтом. Для выяснения этого вопроса, чистый кобальт и сплавы с содержанием платины до 40 ат. % (69 вес. %) были подвергнуты закалке при t° 500° несколько превышающей температуру структурного превращения кобальта. Закалка производилась путем нагревания сплава в печи типа Гереуса и последующей закалки в холодной воде, после чего определялась твердость закаленных сплавов. Против ожидания, однако, изменения твердости не произошло и все числа твердости уложились на кривую отожженных сплавов *ABCD*.

С целью выяснить, не является ли температура магнитного превращения кобальта, температурой превращения в твердом состоянии, была произведена закалка при t° 1200—1225°, после чего, вновь определялась твердость по Бринеллю. Закаленные при этой температуре сплавы, а также и чистый кобальт показали иные числа твердости. Результаты приведены в табл. 2 и на диаграмме 2 (кривая *Fg*). Вид кривой *Fg*, указывающий на постепенное увеличение твердости сплавов по мере прибавления платины к кобальту, свидетельствует о том, что выше температуры магнитного превращения кобальта имеется непрерывный ряд твердых растворов.

Несколько странным является то обстоятельство, что превращение, вызывающее изменение механических свойств кобальта и близких к нему сплавов при t° около 1115—1125° не сопровождается изменением кристаллической решетки, возможно, что более тщательное рентгенографическое исследование сможет установить наличие такового. Кривая твердости сплавов, содержащих больше 50 ат. % (77 вес. %) платины *DE*, является характерной для непрерывного ряда твердых растворов, при чем величина твердости по мере приближения к чистой платине плавно уменьшается. Это положение подтверждается и исследованием микроструктуры сплавов.

III. МИКРОСТРУКТУРА

Образцы сплавов, служившие для изучения твердости, были применены и для изучения микроструктуры. Изучению были подвергнуты сплавы в литом (неотожженном) состоянии, после отжига при 900°, после закалки при 500° и после закалки при 1200°.

Структура неотожженных сплавов мало отличается от структуры отожженных и поэтому микрофотографии литых сплавов не приводятся. Закалка отожженных сплавов при температуре 500° совершенно не изменила структуры отожженных сплавов (так же, как и их твердости); микрофо-

тографии закаленных при этой температуре сплавов также не приводятся. Наибольший интерес представляют те изменения, которые происходят в сплавах при их закалке при $t^{\circ} 1200^{\circ}$. Сплавы с содержанием платины до 25 ат. % (52 вес. %) в отожженном состоянии представляют собою крупные полиэдры, которые в свою очередь распались на сеть более мелких. Отожженные сплавы с содержанием платины около 30 ат. %, представляют собою однородные кристаллы твердого раствора, без следов распада. Сплавы с еще большим содержанием платины представляют собою характерные твердые растворы, с крупными однородными полигональными кристаллами.

При закалке сплавов с содержанием платины до 20—25 ат. % при $t^{\circ} 1200^{\circ}$, микроструктура сплавов изменяется — исчезает распадение крупных полиэдров на мелкие и микроструктура представляет собою крупные кристаллы однородного твердого раствора. Закалка сплавов с большим содержанием платины — структуры не изменяет.

На микрофот. 1, сплава с содержанием 11.61 ат. % Pt, видны крупные полигональные кристаллы твердого раствора; внутри их сеть более мелких, явившихся по видимому результатом распада крупных кристаллов, как бы растрескивания после их образования, т. е. в твердом состоянии.

Микрофот. 2 относится к тому же сплаву, но после закалки при 1200° . Видны только крупные полиэдры однородного твердого раствора, сеть мелких кристаллов, продукта распада, исчезла.

Аналогичную картину представляют и микрофот. 3 и 4, относящиеся к сплаву с содержанием 20.55 ат. % Pt в отожженном и закаленном при 1200° состоянии. На микрофот. 3, отожженного сплава, видны мелкие кристаллы внутри крупных; на микрофот. 4, закаленного сплава, имеются лишь крупные кристаллы твердого раствора. На микрофот. 5, сплава с содержанием 27.45 ат. % Pt, видны однородные кристаллы твердого раствора без следов распада; сравнительно небольшие размеры отдельных кристаллов объясняются довольно быстрым охлаждением сплава при его приготовлении, при чем не успели выкристаллизоваться более крупные кристаллы. Нагрев того же сплава до $t^{\circ} 1200^{\circ}$ перед закалкой вызвал лишь слияние мелких кристаллов в более крупные (микрофот. 6), при чем структурного изменения не произошло.

Микрофот. 7 относится к отожженному, а микрофот. 8 к закаленному сплаву с 40.92 ат. % Pt. Закалка никакого влияния не оказала, сплав и до, и после закалки представляет собою однородный твердый раствор.

Микрофот. 9, 10, 11 и 12 относятся к отожженным сплавам с содержанием 50.65, 63.20, 84.21 и 92.29 ат. % Pt. Все эти сплавы состоят из хорошо образованных крупных кристаллов твердого раствора.

IV. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

В целях наиболее полного исследования системы платина-кобальт весьма желательным являлось изучение электросопротивления сплавов. К сожалению однако приготовление проволок из большинства сплавов

представило непреодолимые затруднения, при прокатке сплавы растрескивались на куски. Удалось путем прокатки и протяжки через волоочильную доску приготовить проволоки лишь из сплавов богатых платиной, с содержанием кобальта до 20 ат. %.

Измерение электросопротивления производилось при помощи двойного моста Томсона с зеркальным гальванометром, при температурах 25 и 100°. Для получения постоянных температур образцов во время измерения, применялся масляный термостат с электрическим подогревом, наполненный вазелиновым маслом. Из чисел электросопротивления (ρ_{25} и ρ_{100}) вычислялся температурный коэффициент электросопротивления (α_{25-100}) по формуле:

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

Результаты измерений приведены в табл. 3 и на диаграмме фиг. 3.

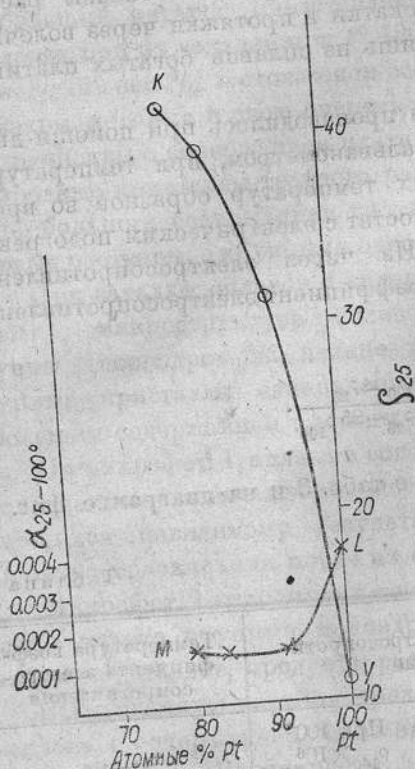
Таблица 3

Содержание платины		Удельное электросопротивление		Температура коэффициента электросопротивления
Атомные %	Весовые %	При 25° $\rho_{25} \times 10^6$	При 100° $\rho_{100} \times 10^6$	α_{25-100}
92.29	97.54	31.27	34.39	0.001375
84.21	94.64	39.08	42.81	0.001314
80.01	92.98	41.49	45.84	0.001449

Непрерывное плавное увеличение электросопротивления (кривая *IK*, фиг. 3) по мере прибавления кобальта к платине и одновременное уменьшение температурного коэффициента его (кривая *LM*), указывают на наличие в этой области системы непрерывного ряда твердых растворов.¹

Сопоставляя результаты всех примененных методов исследования, можно сделать заключение, что при высоких температурах (выше 1128°), система платина-кобальт представляет собою непрерывный ряд твердых растворов. Это обстоятельство подтверждается формой кривой плавления, а также кривой твердости и микроструктурой закаленных выше

¹ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный. Ж. Р. Х. О., 38, 1906, 1048; 39, 1907, 211; Zeitschr. f. anorg. Chem., 54, 1907, 149; В. Смирнов и Н. Курнаков. Ж. Р. Х. О., 43, 1911, 725; Н. И. Степанов. Электропроводность металлических сплавов. СПб., 1911; Zeitschr. f. anorg. Chem., 60, 1908, 209.



Фиг. 3.

1128° сплавов. При охлаждении сплавов богатых кобальтом (с содержанием платины до 25—30 ат. %), при температуре около температуры магнитного превращения кобальта (1115—1128°) происходит превращение одного твердого раствора в другой, что резко отражается на кривой твердости отожженных сплавов (кривая ABCD, фиг. 1), а также на микроструктуре сплавов (распадение крупных кристаллов на ряд мелких). Область сплавов более богатых платиной при всех температурах представляет собою непрерывный ряд твердых растворов, что подтверждается кривыми электросопротивления и температурного коэффициента, микроструктурой и кривой твердости.

Изучение твердости системы платина-кобальт, вновь подтвердило высказанное еще в 1913 г. Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным¹ положение, что изучение механических свойств, в частности твердости по

Бринеллю, является одним из самых чувствительных методов.

Диаграмма состояний системы платина-кобальт, как и следовало предполагать, сильно напоминает систему платина-никель;² обе системы представляют собою при высоких температурах непрерывный ряд твердых растворов; при понижении температуры, в области сплавов бедных платиной, происходит превращение одного твердого раствора в другой. Техническое применение сплавов платина-кобальт должно ограничиться лишь областью сплавов богатых платиной, так как механическая обработка остальных сплавов не представляется возможной.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить искреннюю признательность акад. Н. С. Курнакову, за его ценные указания и советы при выполнении настоящего исследования.

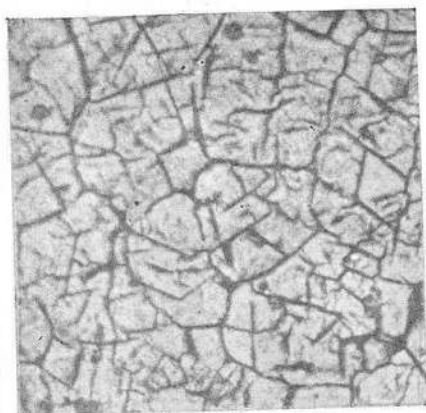
Институт по изучению платины и др. благородных металлов Академии Наук СССР.
Химическая лаборатория

Ленинградского горного института.

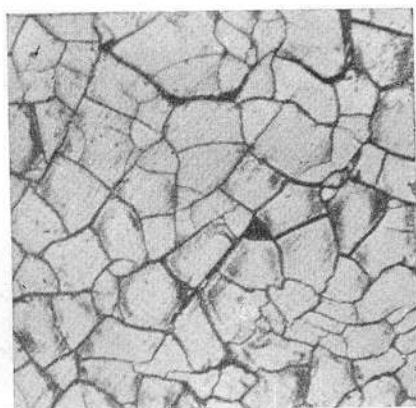
(Поступило в Редакцию 18 сентября 1931 г.)

¹ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный. Изв. СПб. политехн. инст., XIX, 1913, 323.

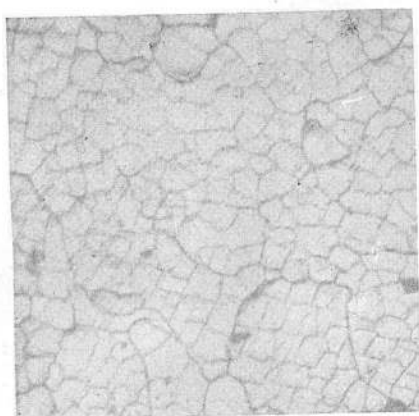
² Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет.,



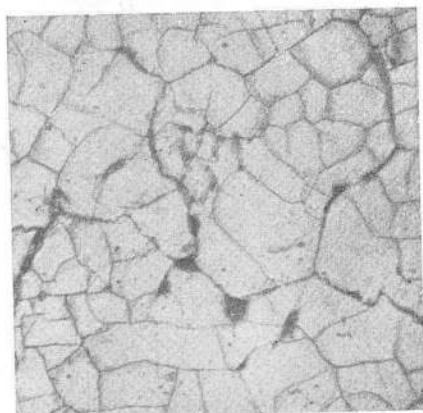
11.61%. Отожженный.



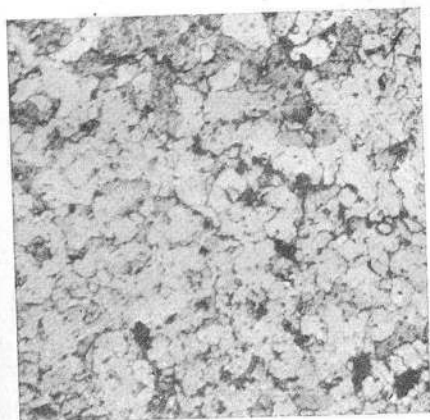
11.61%. Закаленный.



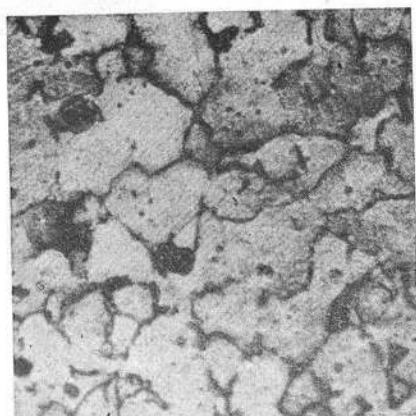
20.55%. Отожженный.



20.55%. Закаленный.



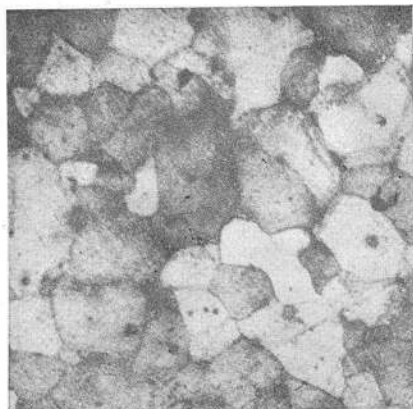
27.45%. Отожженный.



27.45%. Закаленный.

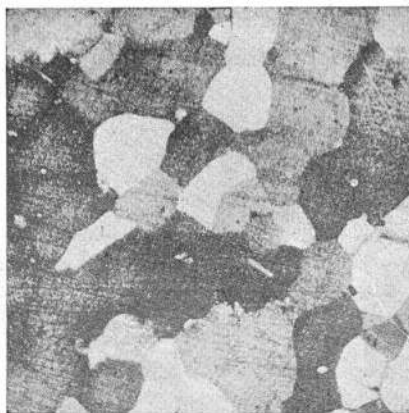
Атомные % Pt. Увеличение 124.

7



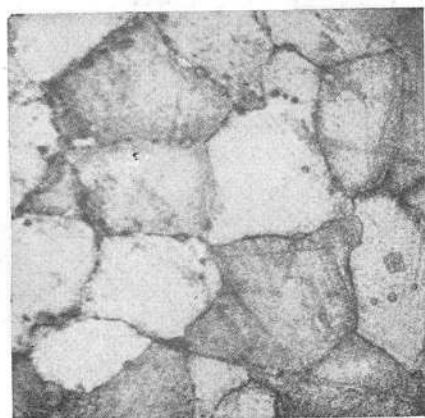
40.92%. Отожженный.

8



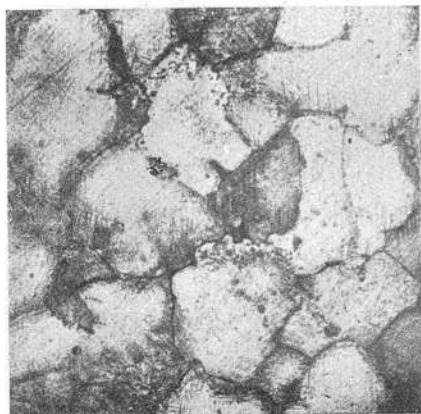
40.92%. Закаленный.

9



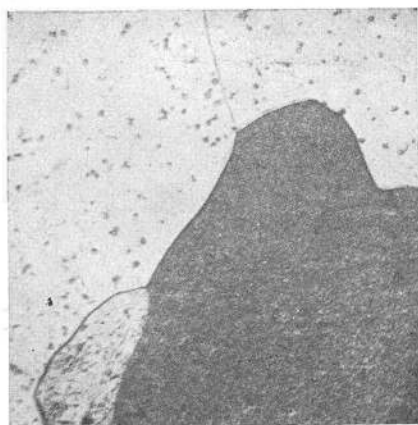
50.65%. Отожженный.

10



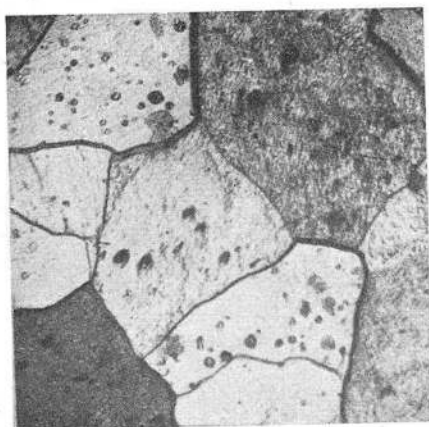
63.20%. Отожженный.

11



84.21%. Отожженный.

12



92.29%. Отожженный.

Атомные % Pt. Увеличение 77.