

В. А. НЕМИЛОВ

О СПЛАВАХ ПЛАТИНЫ С ХРОМОМ

Первые данные о сплавах платины с хромом относятся к 1888 г., когда С. Barus¹ исследовал электропроводность и температурный коэффициент электросопротивления сплавов с содержанием хрома до 8 атомн. %.

Barus установил плавное понижение электропроводности и уменьшение температурного коэффициента электросопротивления по мере прибавления хрома к платине.

В 1917 г. Guardiola² предложил сплав для изготовления тянутых нитей для электрических лампочек следующего состава: Cr 40%, Cu 15%, Ni 25%, Pt 20%, причем, однако, не приводит свойств этого сплава.

Более подробное исследование сплавов платины с хромом было произведено L. Müller³ в 1930 г. L. Müller исследовал температуры начала застывания сплавов платины с хромом в области от 0 до 60 атомн. % хрома, температурный коэффициент электросопротивления сплавов с содержанием хрома до 16 атомных %, а также приводит микрофотографии двух сплавов с содержанием хрома 10 вес. % (около 30 атомн. %) и 30 вес. % (около 60 атомн. %).

Кривая застывания сплавов, полученная L. Müller при помощи регистрирующего оптического пирометра, приведена на фиг. 1. Температурный коэффициент электросопротивления в исследованной области (до 16 атомн. % Cr), по мере прибавления хрома к платине, непрерывно и плавно уменьшается.

Микрофотография сплава с 10 вес. % (30 атомн. %) хрома представляет собой типичный твердый раствор. Что касается микроструктуры сплава с содержанием 30 вес. % (60 атомн. %) хрома, то в этом сплаве внутри кристаллов наблюдаются игольчатые включения, которые по предположению автора являются включениями нерастворившегося хрома. На основании полученных данных автор приходит к заключению, что

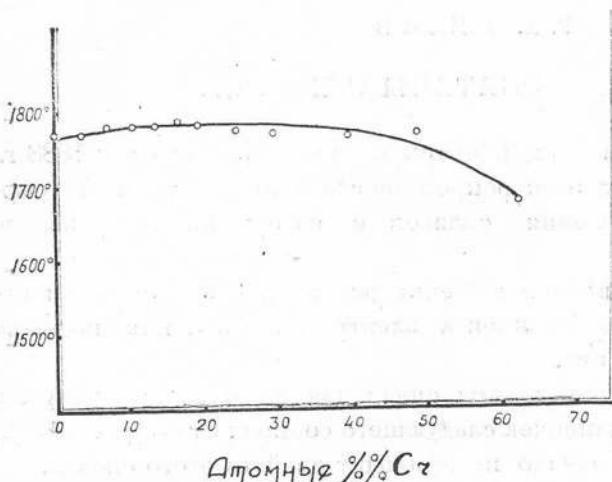
¹ Sill. Am. Journ. Sci, (3) 36, 1888, 434; Beiblätter, 13, 1889, 709.

² Journ. Soc. Chem. Ind., 36, 1917, 1041.

³ Ann. d. Physik., 1930, 5 Folge, Band 7, Heft 1, S. 9.

только сплавы с небольшим содержанием хрома являются твердыми растворами, что же касается области сплавов с большим содержанием хрома (около 30 вес. % или 60 атомн. %), то в этой области сплавы не представляют собой непрерывного ряда твердых растворов.

Мною произведено исследование системы сплавов платины с хромом методом изучения твердости и микроструктуры; для сплавов, богатых платиной, изучено также электросопротивление и температурный коэффициент его. Кроме того, для сплавов, богатых платиной, исследовано влияние кислот на сплавы, а также окисление сплавов при высокой температуре в атмосфере воздуха.



Фиг. 1.

Приготовление сплавов производилось в печи высокой частоты (изготовления Центральной радиолаборатории в Ленинграде), в огнеупорных тиглях из специальной массы (изготовления завода Лензос в Ленинграде).

Во избежание окисления сплавов во время плавки операция плавления производилась в вакууме; только сплавы с большим содержанием платины приготавливались на воздухе, но под слоем расплавленной буры в качестве шлака. Вес каждого сплава составлял обычно 15—20 г, меньшие навески представляли большие затруднения при плавке. Все сплавы были проанализированы, причем определялось содержание платины.

I. ТВЕРДОСТЬ

Надлежащим образом отшлифованные образцы подвергались исследованию шариковой пробой по Бринеллю. Прибором для определения твердости служил пресс Бринелля фирмы „Gesellschaft für Feinmechanik“. Вычисление твердости производилось 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, равная 250 кг, S — поверхность отпечатка в кв. мм, D — диаметр шарика в мм, равный 10 мм, d — диаметр отпечатка на образце в мм, непосредственно измеряемый при помощи микроскопа.

При сравнительно быстром охлаждении сплавов не успевает произойти выравнивание концентраций твердых растворов, а также не успевают произойти могущие иметь место превращения в твердом состоянии. Пришлифованием и полировкой сплавов происходит значительный механический наклек поверхности сплавов. Эти факторы, быстрое охлаждение и механическая обработка сильно искажают действительную твердость сплавов, поэтому кривая твердости отожженных сплавов не приводится.

Все сплавы были подвергнуты отжигу в электрической печи Геренса при температуре 1100° в течение 5 суток, после чего была определена твердость по Бринеллю и изучена микроструктура.

На основании изучения микроструктуры было установлено, что при отжиге при этой температуре выявляются в ряде сплавов чрезвычайно интересные превращения в твердом состоянии (см. гл. II, „Микроструктура“).

Для того, чтобы дать этим превращениям возможность завершиться наиболее полно, все сплавы были подвергнуты отжигу при 1450° , путем нагревания в криптолитовой печи сопротивления в течение 1—2 часов, после чего вновь была исследована твердость сплавов.

Этот вторичный отжиг мало изменил величины твердости, полученные после отжига при 1100° .

Результаты определения твердости отожженных сплавов приведены в табл. 1 и на диаграмме фиг. 2.

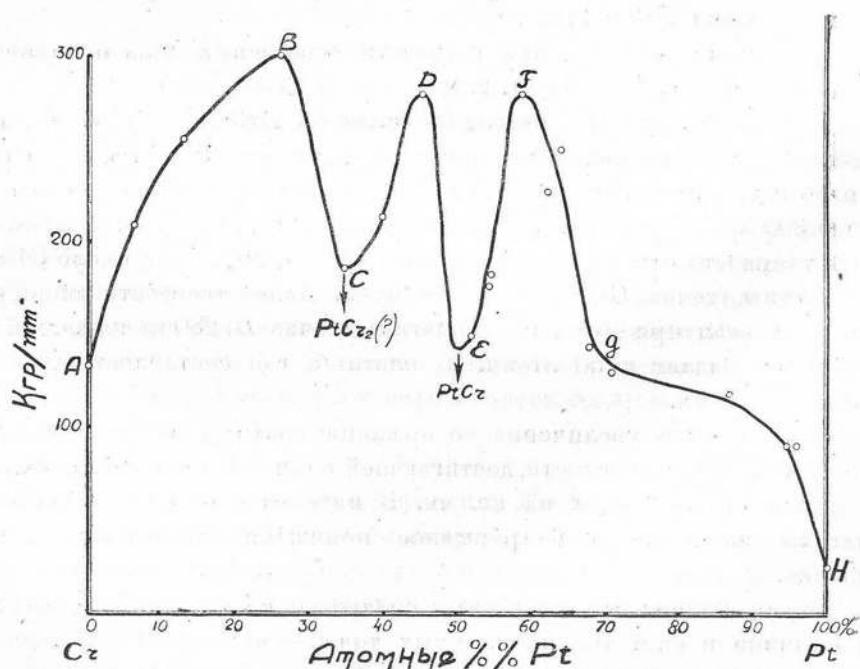
Кривая твердости отожженных сплавов $ABCDEFGH$ представляет довольно сложный вид. При прибавлении платины к хрому твердость быстро возрастает, достигая при 25 атомн. % платины (точка B) величины около 300 кг. на кв. мм. При дальнейшем увеличении содержания платины твердость быстро падает, достигая при содержании около 34 атомн. % платины (точка C) первого минимума. Далее твердость вновь возрастает, достигая при 45 атомн. % платины (точка D) 280 кг на кв. мм, после чего вновь падает к 50 атомн. % платины, где составляет всего лишь 150 кг на кв. мм.

Дальнейшее увеличение содержания платины вызывает новое быстрое увеличение твердости, достигающей в точке F (около 60 атомн. % Pt) величины около 280 кг на кв. мм. В интервале от 60 до 100 атомн. % платины наблюдается непрерывное понижение твердости к чистой платине.

Кривая твердости отожженных сплавов с несомненностью указывает на наличие в системе сингулярных точек — минимум (C и E), соответствующих содержанию платины около 34 атомн. % и 50 атомн. %. Таким образом, на основании кривой твердости отожженных сплавов можно

Таблица 1

Содержание платины		Твердость по Бринеллю
Атомные %	Весовые %	
0	0	184.53
6.12	19.65	209.97
12.83	35.59	255.46
25.71	56.50	301.43
34.87	66.77	186.14
39.45	70.98	213.06
45.39	75.73	280.20
51.74	80.10	151.86
54.45	81.78	177.63
54.45	81.78	182.10
58.85	84.04	281.69
62.28	86.11	229.66
63.96	86.95	250.24
67.98	88.85	143.90
70.43	89.94	131.31
86.90	96.14	110.67
94.82	98.42	93.18
95.78	98.84	93.95



Фиг. 2.

сделать предположение о наличии в системе в отожженом состоянии двух химических соединений $PtCr_2$ и $PtCr$. В целях выяснения вопроса о температурах превращений, вызывающих образование сингулярных точек на кривой твердости, сплавы были подвергнуты закалке при различных температурах, после чего определялась твердость по Бринеллю. Однако, закалка при температуре 1100° , а также закалка при 1450° , не показали существенного изменения твердости по сравнению с отожженными сплавами. Тогда были произведены попытки закалить сплавы при еще более высокой температуре и определить их твердость. Для этого сплавы нагревались в высокочастотной печи почти до температуры плавления и быстро закаливались в холодной воде. Попытка определить твердость по Бринеллю закаленных таким образом сплавов не увенчалась успехом, все сплавы сделались настолько хрупкими, что даже при нагрузке в 250 кг растрескивались на куски.

II. МИКРОСТРУКТУРА

Образцы сплавов, служившие для определения твердости, применялись и для изучения микроструктуры. В качестве протравителя служила царская водка различной концентрации. Микроструктура была изучена у сплавов в неотожженом (литом) состоянии после отжига при 1100° , для некоторых и после отжига при 1450° , а также после закалки при различных температурах. Литые сплавы, богатые хромом (до 25 атомн. % Pt), являются однородными, при малом содержании платины они испещрены раковинами, образованными вследствие выкрашивания кусков при шлифовании. Литые сплавы с большим содержанием платины (до 70 атомн. %) имеют большей частью неясный характер, видны следы каких-то превращений, природа которых, однако, становится ясной после надлежащего отжига, дающего возможность этим превращениям завершиться должным образом. Сплавы богатые платиной (70 атомн. % платины и больше) имеют форму крестообразных дендритов, характерных для твердых растворов. Отжиг при 1100° , а еще более отжиг при 1450° , дает возможность завершиться тем превращениям, которые имеют место при высоких температурах в твердом состоянии. У сплавов с малым содержанием платины (до 25 атомн. %), а также у наиболее богатых платиной (70 атомн. % и выше) отжиг вызывает только перекристаллизацию дендритов в полиэдры кристаллов твердого раствора. В средней части диаграммы картина является более сложной. У сплавов с содержанием платины около 34 атомн. % при отжиге появляется не совсем ясная игольчато-кристаллическая структура. У сплавов с содержанием платины от 45 до 67 атомн. % длительный отжиг вызывает образование ясно выраженной двойниковой структуры, принадлежащей, повидимому, химическому соединению $PtCr$.

Закалка сплавов при температурах 1100° и 1450° не вызывает никаких заметных изменений микроструктуры. Двойниковая структура

средней части диаграммы, появившаяся в результате отжига, остается после закалки при 1450° неизменной. Температура превращения лежит выше 1450° . С целью подтвердить предположение, что двойниковая игольчатая структура является результатом превращения в твердом состоянии, была произведена закалка сплавов при более высокой температуре. Сплавы нагревались в высокочастотной печи до температуры почти начала плавления, выдерживались при этой температуре в течение приблизительно получаса, после чего производилась закалка сплавов в холодной воде. Результатом такой закалки явилось резкое изменение структуры ряда сплавов. Неясно-игольчатая структура сплавов с содержанием платины около 34 атомн. % путем закалки при высокой температуре превратилась в однородную структуру зернистого твердого раствора. Еще разче изменение структуры сплавов в области 45—67 атомн. % платины. Игольчатая двойниковая структура отожженных сплавов путем закалки при высокой температуре превращается в однородную зернистую структуру твердого раствора.

На микрофот. 1 изображен отожженный при 1100° сплав с содержанием 12.83 атомн. % платины. Однородное поле твердого раствора испещрено темными пятнами — раковинами, образовавшимися в результате шлифования хрупкого сплава. Микрофот. 2 относится к сплаву с содержанием 34.87 атомн. % платины, структура неясная, расплывчатая, игольчатого характера. Тот же сплав после закалки при высокой температуре (микрофот. 3) представляет собой определенный твердый раствор.

Аналогичные структуры наблюдаются у сплава с содержанием 39.45 атомн. % платины, микрофот. 4 (отожженный) и 5 (закаленный).

Резко меняется при закалке микроструктура сплавов с содержанием платины больше 45 атомн. %. На микрофот. 6, относящейся к отожженному сплаву с 45.39 атомн. % платины, ясно видны полосчатые в различных направлениях кристаллы. Еще разче эта двойниковая полосчатость, являющаяся результатом распадения твердого раствора с образованием химического соединения PtCr, наблюдается у отожженного при 1450° сплава с содержанием 51.74 атомн. % платины (микрофот. 7). Тот же сплав, закаленный при высокой температуре (микрофот. 8) имеет определенно выраженную структуру зернистого твердого раствора. Примерно такие же структуры в отожженном и закаленном состоянии имеет сплав, содержащий 54.45 атомн. % платины (микрофот. 9 и 10).

Та же полосчато-двойниковая структура в отожженном состоянии наблюдается и у сплава с 58.38 атомн. % платины (микрофот. 11); закалка при высокой температуре переводит сплав в состояние твердого раствора (микрофот. 12).

Результат превращения в твердом состоянии в виде игольчато-двойниковой структуры наблюдается и у сплава с содержанием 62.28 атомн. % платины (микрофот. 13).

У сплавов с большим содержанием платины уже не наблюдается результата превращения в твердом состоянии. Сплав с 67.98 атомн. % платины в литом состоянии является картину типичного твердого раствора с дендритами (микрофот. 14). Отжиг при 1100° вызывает образование крупных зерен твердого раствора, в которых, однако, кое-где в отдельных зернах еще заметны следы влияния превращения в твердом состоянии в виде небольших иголочек (микрофот. 15). Сплавы с еще большим содержанием платины уже не показывают никаких следов распадения. Микрофот. 16 и 17, относящиеся к литому и отожженому сплаву с 70.43 атомн. % платины являются типичными для твердого раствора. Таким же твердым раствором является и сплав с содержанием 95.78 атомн. % платины (микрофот. 18).

III. ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Большинство сплавов платины с хромом являются настолько хрупкими, что приготовление из них путем прокатки образцов для определения электросопротивления вообще не представляется возможным. Применение насасывания образцов в трубочки также оказалось невозможным, вследствие высокой температуры плавления сплавов. Путем прокатки и протяжки выпиленных из сплавов брусков удалось приготовить проволоки лишь для сплавов с малым содержанием хрома. Для этих проволок и было определено электросопротивление и вычислен температурный коэффициент. Перед измерением, проволоки диаметром 1—1.5 мм были подвергнуты отжигу при температуре 1100°. Измерения производились при 25° и 100° при помощи двойного моста Томсона. Термостатом служил масляный термостат с электрическим подогревом. Температурный коэффициент вычислялся по формуле

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

где ρ_{25} и ρ_{100} — удельное электросопротивление при соответствующих температурах.

Результаты измерений приведены в табл. 2 и на диаграмме фиг. 3.

Таблица 2

Содержание платины		Удельное электросопротивление		Температурный коэффициент электросопротив.
Атомные %	Весовые %	при 25° $\rho_{25} \times 10^6$	при 100° $\rho_{100} \times 10^6$	α_{25-100}
100	100	10.882	13.797	0.003921
95.78	98.84	38.89	40.71	0.000635
94.32	98.42	42.98	44.55	0.000493
86.90	96.14	63.38	64.65	0.000269

¹ По А. Т. Григорьеву. О некоторых физических свойствах платины. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет., 6, 1928, 178.

По мере прибавления хрома к платине электросопротивление быстро растет (кривая IK), достигая при содержании 13.1 атомн. % хрома (3.86 вес. %) весьма значительной величины, 63 микроома на 1 куб. см. Такое резкое увеличение электросопротивления не наблюдаются у сплавов

платины с другими металлами: медью, никелем, кобальтом и др., где увеличение электросопротивления по мере прибавления этих металлов к платине имеет место, но идет значительно медленнее.

Температурный коэффициент сплавов, по мере прибавления хрома к платине, быстро уменьшается (кривая LM).

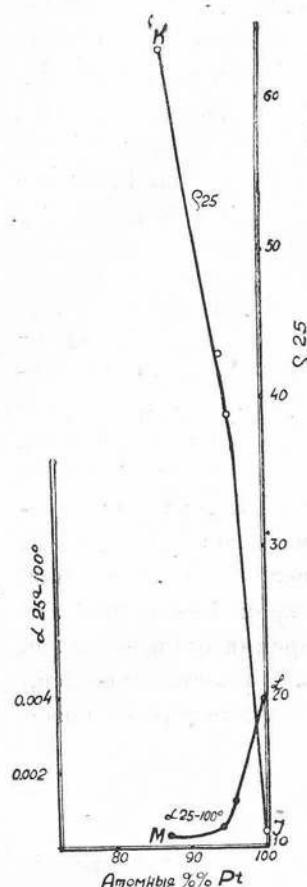
Форма кривых электросопротивления и температурного коэффициента его (кривая $IK LM$, фиг. 3) подтверждает наличие в области сплавов богатых платиной ряда твердых растворов.

С целью выяснения влияния различных реагентов на сплавы богатые платиной, могущие иметь практическое применение, было исследовано влияние этих реагентов на полированные поверхности этих сплавов, причем оказалось, что кислоты серная, соляная и азотная, как крепкие, так и разбавленные, даже при кипячении в течение 30 минут не оказывают никакого разъедающего действия на полированную поверхность сплавов с содержанием хрома до 14 атомн. %.

Для выяснения влияния высоких температур на окисление сплавов в атмосфере воздуха, были произведены следующие наблюдения.

Проволоки, приготовленные для измерения электропроводности, были прокатаны в ленты толщиной 0.15—0.20 мм. Эти ленты были помещены в трубчатую печь Геренуса, где они в течении 5 суток выдерживались при доступе воздуха при температуре 1100°. Такое продолжительное нагревание не изменило внешнего вида образцов; взвешивание их до и после нагревания показало, что вес ленты, приготовленной из сплава 13.1 атомн. % хрома (3.86 вес. %), совершенно не изменился. Вес лент с содержанием хрома 5.68 атомн. % (1.58 вес. %) и 4.22 атомн. % (1.16 вес. %) очень немного увеличился (привес около 0.90% по отношению к общему весу ленты); такое незначительное увеличение веса, не имея никакого практического значения, весьма вероятно носило случайный характер.

Сопоставление результатов всех примененных методов исследования дает возможность сделать следующие заключения.



Фиг. 3.

В отожженом состоянии мы имеем у сплавов с содержанием платины до 25 атомн. % непрерывный ряд твердых растворов. Это подтверждается как изучением микроструктуры, так и изучением твердости (кривая *AB*, фиг. 2), которая плавно увеличивается по мере прибавления платины к хрому. При увеличении содержания платины, при 34 атомн. % платины, в отожженом состоянии, весьма вероятно наличие химического соединения PtCr_2 (содержащее 33.3 атомн. % Pt), на его существование указывает наличие сингулярной точки *C* на кривой твердости (фиг. 2). Микроструктура этого сплава в отожженом и закаленном состоянии (микрофот. 2 и 3), к сожалению, не дает резких подтверждений этого предположения, хотя неясно-игольчатая структура отожженого сплава весьма отлична от структуры закаленного сплава, представляющего характерный твердый раствор.

Дальнейшее увеличение содержания платины приводит нас в область химического соединения PtCr (50 атомн. % платины). Сингулярная точка *E* на кривой твердости отожженых сплавов указывает на наличие этого химического соединения, образующего твердые растворы со сплавами более богатыми и более бедными платиной (кривые *EFG* и *EDC* на диаграмме твердости). Несомненность химического соединения PtCr подтверждается и микроструктурой сплавов этой области. Отожженные сплавы имеют двойниково-игольчатую структуру (микрофот. 7, 9, 11), указывающую на наличие химического соединения, образовавшегося при охлаждении сплава, в твердом состоянии. Закаленные сплавы имеют характерную структуру твердых растворов (микрофот. 8, 10, 12). Этот твердый раствор при медленном охлаждении распадается, образуя химическое соединение PtCr .

Более богатые платиной сплавы (65 и более атомн. % платины) являются твердыми растворами.

При высоких температурах в системе платина-хром мы имеем, по-видимому, наличие непрерывного ряда твердых растворов. К сожалению, хрупкость закаленных сплавов не дала возможности исследовать кривую твердости закаленных сплавов. Та же хрупкость и высокая температура плавления не дали возможности приготовить образцы для измерения электропроводности, однако, и имеющиеся данные дают картину природы платино-хромовых сплавов.

Практическое применение сплавов платины с хромом, вследствие невозможности механической обработки большинства сплавов, ограничивается, вероятно, только сплавами наиболее богатыми платиной.

Резкое увеличение электросопротивления при незначительной примеси хрома к платине заслуживает внимания при изготовлении печей сопротивления типа Гереуса, давая возможность при небольшой длине обмотки иметь значительное сопротивление. Как видно из диаграммы плавкости, исследованной L. Müller (фиг. 1), температура плавления сплава платины с 4–5 вес. % хрома даже несколько выше температуры

плавления чистой платины. Нечувствительность этих сплавов к действию кислот (за исключением царской водки) и неизменяемость при действии высокой температуры являются весьма ценными качествами для материалов, служащих для изготовления обмотки печей Гереуса.

В системе платина-хром мы имеем новый пример образования химического соединения в твердом состоянии из твердого раствора.

В настоящее время имеется уже ряд таких примеров, соединения $MgCd$,¹ Cu_3Au и $CuAu$,² $PtFe$,³ $PtCu$ ⁴ образуются в твердом состоянии, при распадении охлаждающихся твердых растворов.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность академику Н. С. Курнакову за его ценные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Февраль 1933 г.

¹ Г. Г. Уразов. Изв. СПб. политехн. инст., **14**, 1910, 675.

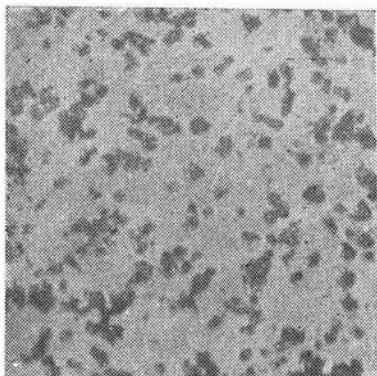
² Н. Курнаков, С. Жемчужный и М. Заседателев. Изв. СПб. политехн. инст., **22**, 1914; Journ. Inst. Metals, **15**, 1916, 305.

³ E. Isaak и G. Tammann. Zeitschr. f. anorg. Chem., **55**, 1907, 58. В. А. Немилов, Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет.; **7**, 1929, 1. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **204**, 1932, 49.

⁴ Н. С. Курнаков и В. А. Немилов. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет.

⁵ 1931, 5. Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem., **210**, 1933, 1.

1



12.83%. Отожженный 1100°.
Увел. 125.

2



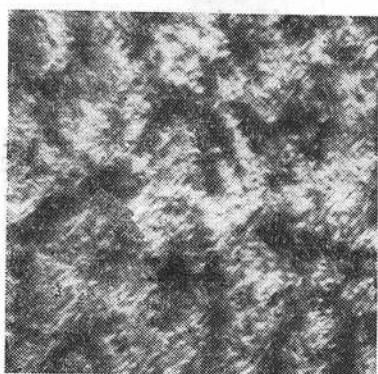
34.87%. Отожженный 1450°.
Увел. 320.

3



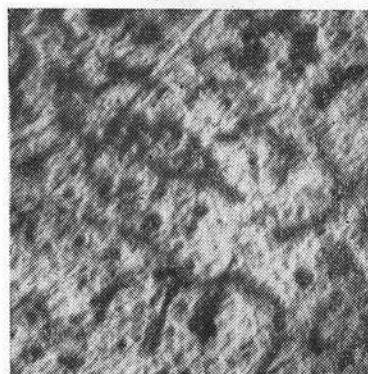
34.87%. Закаленный.
Увел. 320.

4



39.45%. Отожженный 1450°.
Увел. 303.

5



39.45%. Закаленный.
Увел. 303.

6



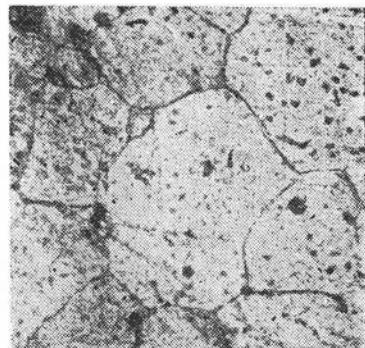
45.39%. Отожженный 1450°.
Увел. 125.

Атомные % платины.



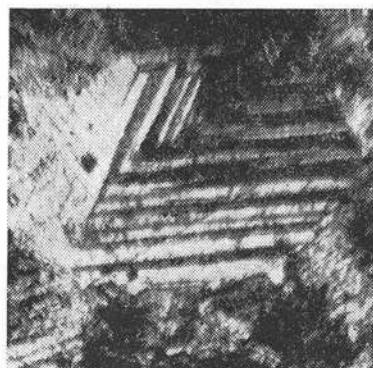
7

51.74%₀. Отожженный 1450°.
Увел. 125.



8

51.74%₀. Закаленный.
Увел. 125.



9

54.45%₀. Отожженный 1450°.
Увел. 192.



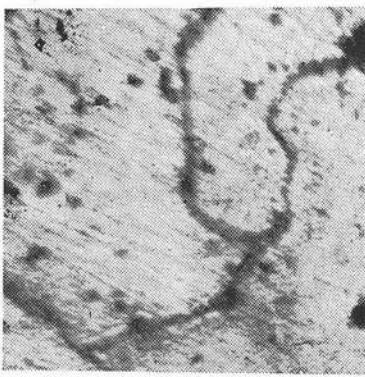
10

54.45%₀. Закаленный.
Увел. 192.



11

58.38%₀. Отожженный 1450°.
Увел. 125.



12

58.38%₀. Закаленный.
Увел. 192.

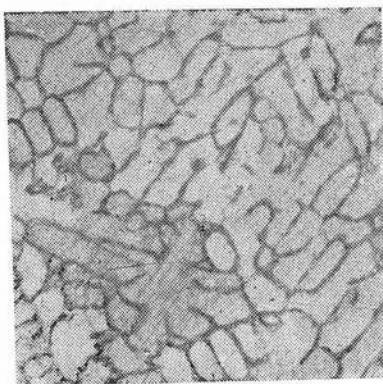
Атомные % платины.

13



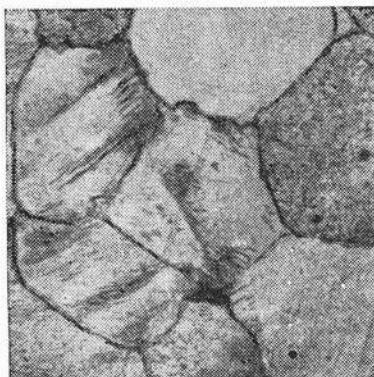
62.28%. Отожженный. 1450°.
Увел. 125.

14



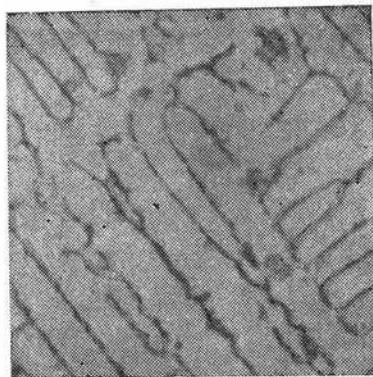
67.98%. Литой.
Увел. 125.

15



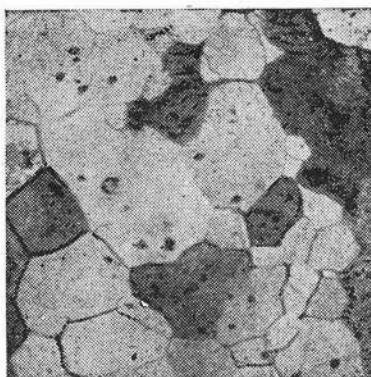
67.98%. Отожженный. 1100°.
Увел. 125.

16



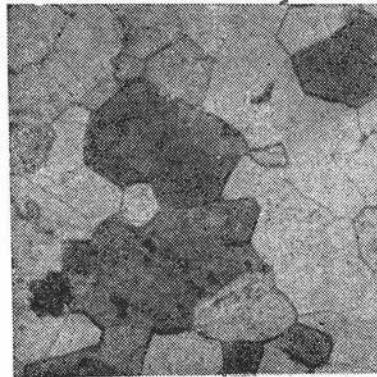
70.43%. Литой.
Увел. 125.

17



70.43%. Отожженный 1100°.
Увел. 125.

18



95.78%. Отожженный 1100°.
Увел. 125.

Атомные % платины.