

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

Е. М. ВАЙЗ (E. M. WISE) и Дж. Т. ИШ (J. T. Ish)

СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ¹

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА СВОЙСТВА ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И НЕКОТОРЫХ ИХ СПЛАВОВ

(Перевод с английского С. К. Шабарина)

Платина и палладий являются в общем наиболее полезными, наиболее ковкими и наименее редкими металлами платиновой группы. В ряде важных случаев они применяются в чистом состоянии, но для некоторых целей бывает необходимо придать им большую твердость и изменить их свойства путем легирования с небольшими количествами других металлов платиновой группы. От этих сплавов часто требуется, чтобы они обладали сопротивляемостью различным, очень резким воздействиям и определенными механическими свойствами, необходимость которых вызывается предъявляемыми к ним специальными условиями. По этим причинам знание сопротивления на разрыв и характеристик отжига чистых платины и палладия, равно как и их наиболее обычных торговых сплавов, весьма важно как потребителю, так и производственнику. Настоящая работа и была предпринята для удовлетворения этой потребности. В процессе работы выполнено несколько коротких (5 мин.) отжигов для получения наиболее практически ценных данных. Все опыты проводились с проволокой диаметром 1.27 мм, первоначально обжатой на холоду до 50%.

ВЫВОДЫ

1. Чистая (термопарная) платина, обжатая до 50% холодной прокаткой, обнаруживает следующие свойства: временное сопротивление 2531 кг/см², предел упругости 1898 кг/см², удлинение 2.5%,² сжатие по перечному сечению 95%. Полностью отожженная при 1100° С, она обладает следующими свойствами: временное сопротивление 1455 кг/см², удлинение 30%, сжатие по перечному сечению 93%.

2. Добавка лигатуры в умеренных количествах заметно увеличивает прочность и температуру отжига, не влияя сколько-нибудь значительно на ковкость.

Поведение и свойства различно упрочненных платиновых сплавов освещаются более детально. Поведение платинового сплава с 20% иридия является типичным, и такого рода сплав, обжатый до 50% холодной прокаткой, обнаруживает следующие свойства: временное сопротивление 9843 кг/см², предел упругости 7100 кг/см², удлинение 2.5% и сжатие по перечному сечению 85%. После же смягчающего отжига при 1400° С развиваются следующие свойства: временное сопротивление 6573 кг/см², предел упругости 4155 кг/см², удлинение 20%, сжатие по перечному сечению 88%.

¹ Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 117 (1935).² Расчетная единица длины принята в 2 дм. (=50 мм).

3. Палладий торговый, обжатый до 50% холодной протяжкой, показывает временное сопротивление 3300 кг/см², предел упругости 2235 кг/см², удлинение 1.5%, сжатие поперечного сечения 91.5%. После полного смягчения путем отжига при 800° развиваются следующие свойства: сопротивление 2137 кг/см², удлинение 39%, сжатие поперечного сечения 91.5%.

4. Палладий, упрочненный добавкой 4% Ru и 1% Rh, обжатый до 50% холодной протяжкой, обнаруживает временное сопротивление в 5027 кг/см², предел упругости 3255 кг/см², удлинение 3% и сжатие поперечного сечения 84.5%. После отжига при 800° Сопротивление составляет 388 кг/см², предел упругости 1483 кг/см², удлинение 25.5%, сжатие поперечного сечения 84%.

5. Удлинение всех проволок возрастает до максимума и затем падает более или менее медленно с дальнейшим повышением температуры. В некоторых случаях это падение происходит вследствие заметного селективного роста зерен. Сжатие поперечного сечения во всех случаях большее, и только в результате отжига наблюдается незначительное его изменение.

6. Было определено влияние времени и атмосферы отжига на свойства чистого палладия.

7. Установлены оптимальные температуры для разных сплавов платины и палладия и свойства их до и после обработки.

ПРЕДЫДУЩИЕ РАБОТЫ

• В литературе разбросано значительное количество сведений относительно состава, твердости и электрических свойств сплавов платиновых металлов, однако нестабильность экспериментальных условий, а в некоторых случаях сомнительность чистоты сплавов и отсутствие систематических тензиметрических данных ограничивают ценность большого числа этих работ для металлурга-практика. Много полезных сведений, касающихся твердости, физических и химических свойств платиновых металлов и некоторых их сплавов, сообщил F. E. Carter,¹ и в более поздней статье² этого автора были кратко даны изменения твердости, вызванные отжигом. Сводку сведений, касающихся состава и свойств некоторого количества сплавов платиновых металлов с элементами неплатиновой группы, дали Wise и Crowell.³

ПОСТАНОВКА ОПЫТОВ

В настоящем исследовании применялись проволоки фирмы Бекер и К°, торговой марки; их можно считать фабрикатами высшего качества. Все образцы проволок отжигались при толщине в 1.8 мм и затем холодной протяжкой доводились до диаметра в 1.27 мм с конечным сжатием поперечного сечения в 50%.

• Типичный состав всех образцов приведен в табл. 1. Эти образцы были выбраны с тем, чтобы охватить чистые металлы, обычные ювелирные, электротехнические и зуботехнические разновидности иридистой платины, 10% платино-родиевый сплав, применяемый для окисления амиака и для обмотки электропечей, а также для термопар особо высокого качества. Сплав платины с 5% Ir был включен вследствие его важности в качестве материала для изготовления нитей к усилительным лампам продолжительного срока службы, применяемым в телефонии. Палладий № 1 широко используется в качестве материала для электрических контактов, а оба

¹ The platinum metals and their alloys. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 78, 759—782 (1928).

² Platinum and platinum metals. National Metals Handbook, pp. 1365—1374 (1933).

³ The role of the platinum metals in dental alloys. Trans. Amer. Inst. Min. Eng. 99, 365—382 (1932).

Таблица 1

Состав образцов

(* отмечены примеси — главным образом другие платиновые металлы)

Название металла или сплава	Процентное содержание					
	Pt	Pd	Ir	Rh	Ru	Ni
Платина х. ч.	99,9*	—	—	—	—	—
» № 1	99,9*	—	—	—	—	—
Платино-иридиевый сплав	95*	—	5 ± 0,1	—	—	—
	90*	—	10 ± 0,1	—	—	—
	80*	—	20 ± 0,1	—	—	—
Платино-родиевый сплав катализитический	90	—	—	10	—	—
Платино-палладиевый сплав	75*	20	—	5	—	—
Платино-никелевый сплав	95*	—	—	—	—	4,5—5
Палладий торговый № 1	—	99,9*	—	—	—	—
Родиево-рутениево-палладиевый средней твердости	—	95*	—	3	2	—
Родиево-рутениево-палладиевый твердый	—	95*	—	1	4	—

родиево-рутениево-палладиевые сплавы являются основными в ювелирном деле.

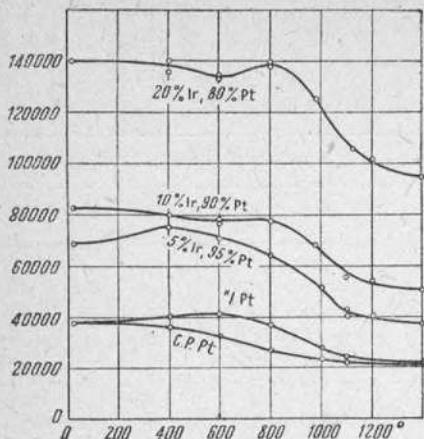
Термическая обработка проводилась в электрической печи в атмосфере воздуха, а обработка при температуре в 1100 и 1200° велась в газовой печи. Образцы проволоки вводились в печь вместе с небольшой термопарой; опыт длился 5 мин. при данной температуре, за исключением особо оговоренных случаев. Испытания на разрыв производились на малой машине Амслера, причем во всех случаях брались образцы длиною 50 мм. Для определения деформаций применялся экстензометр Андерсона. Уменьшение площади поперечного сечения определялось оптическими измерениями изломов образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

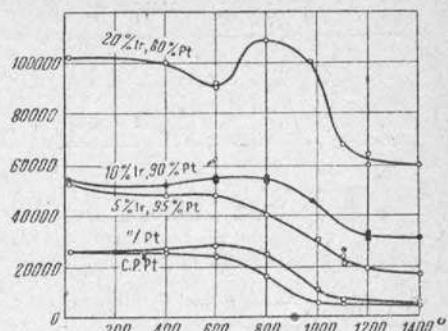
Влияние термической обработки на временное сопротивление чистой (термопарной) платины, платины № 1 и сплавов платины с 5, 10 и 20% иридием показано на фиг. 1. Влияние лигатуры на прочность и температуру отжига совершенно очевидно. Соответственные кривые, показывающие изменение предела упругости в зависимости от температуры отжига, изображены на фиг. 2. Предел упругости сплава платины с 20% Ir обнаруживает заметную аномалию в пределах от 400 до 800°, возникающую, возможно, благодаря небольшому влиянию распада твердого раствора.

Влияние термической обработки на удлинение представлено на фиг. 3. Удлинение чистой платины резко повышается до максимума, после чего следует постепенное уменьшение. Подобная же картина наблюдается, лишь при более высоких температурах, у сплавов платины. В случае платино-иридиевых сплавов были получены дополнительные точки при температурах за пределами диаграммы; это является указанием на то, что приведенные величины не превышены.

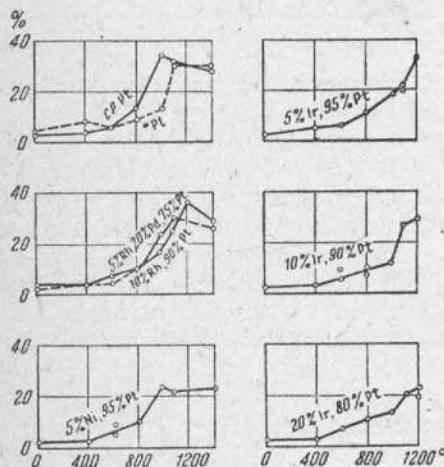
Отношение между температурой отжига и относительным сужением показано на фиг. 4. Значения — везде высокие, хотя встречаются небольшие изменения, за исключением случаев отжига при очень высоких температурах.



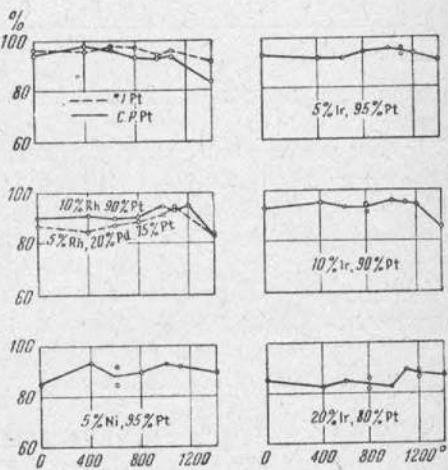
Фиг. 1. Временное сопротивление в зависимости от температуры отжига платины и платино-иридиевых сплавов.



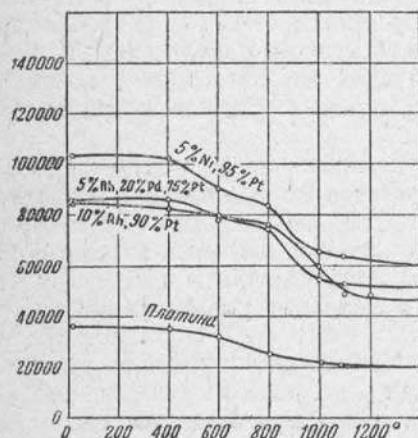
Фиг. 2. Предел упругости в зависимости от температуры отжига платины и платино-иридиевых сплавов.



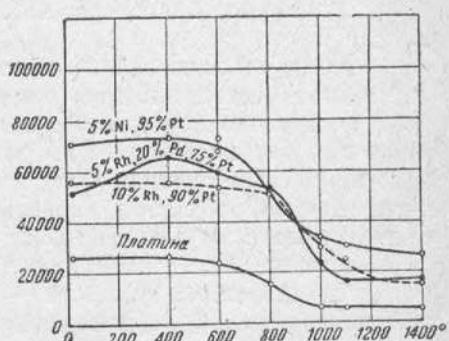
Фиг. 3. Удлинение в зависимости от температуры отжига платины и платино-иридиевых сплавов.



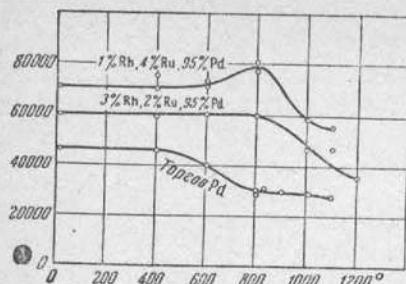
Фиг. 4. Сжатие поперечного сечения в зависимости от температуры отжига платины и платиновых сплавов.



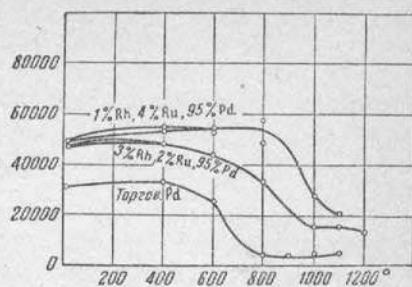
Фиг. 5. Временное сопротивление в зависимости от температуры отжига специальных платиновых сплавов.



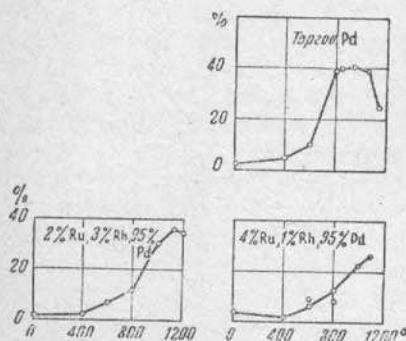
Фиг. 6. Предел упругости в зависимости от температуры отжига специальных платиновых сплавов.



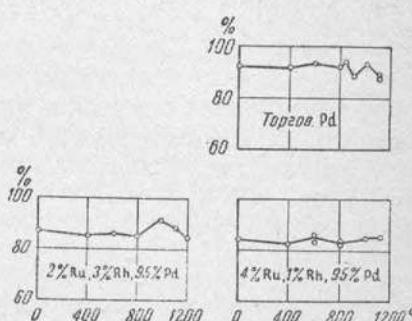
Фиг. 7. Временное сопротивление в зависимости от температуры отжига палладия и палладиевых сплавов.



Фиг. 8. Предел упругости в зависимости от температуры отжига палладия и палладиевых сплавов.



Фиг. 9. Удлинение в зависимости от температуры отжига палладия и палладиевых сплавов.



Фиг. 10. Сжатие поперечного сечения в зависимости от температуры отжига палладия и палладиевых сплавов.



Фиг. 11. Микроструктура торгового палладия № 1, отожженного при 1100° в течение 5 мин.

(Травление царской водкой. $\times 100$)



Фиг. 12. Микроструктура торгового палладия, отожженного при 830° в течение 5 мин.

(Травление царской водкой. $\times 100$)

Соответственные данные по сопротивлению на разрыв для сплавов платины с 5% Ni, 5% Rh и 20% Pd, с 10% Rh и для чистой платины представлены на фиг. 3, 4, 5 и 6; они не требуют особых объяснений, следует лишь отметить, что никель оказывается чрезвычайно эффективным упрочнителем.

Палладий и некоторые его сплавы

Влияние температуры отжига на сопротивление разрыву торгового палладия и его сплавов с 3% Rh и 2% Ru, а также с 1% Rh и 4% Ru показано на фиг. 7. Прочность палладия выше прочности платины, как твердотянутой, так и отожженной, причем она становится полностью отпущененной при более низкой температуре. Рутений, как можно видеть, совершенно определенно упрочняет палладий, одновременно повышая температуру отжига; в то же время, как можно видеть из дальнейшего, он не много, но определенно уменьшает сжатие поперечного сечения.

Температурная кривая сопротивления на разрыв сплава с 4% Ru и 1% Rh при температуре около 800° претерпевает изменение, аналогичное тому, которое проявляется у сплава с 20% Ir. Возможно, что это следует объяснить слабой реакцией упрочнения в результате распада твердого раствора. Значения предела упругости в зависимости от температур отжига представлены на фиг. 8 и не требуют пояснений.

Кривые удлинения в зависимости от температуры отжига представлены на фиг. 9. Следует отметить, что хорошо выраженный максимум имеется у палладия № 1, но отжиг при 1000° вызывает явное падение удлинения. Это происходит вследствие заметного селективного роста зерна, вызывающего очень неравномерную смесь зерен. Это видно на фиг. 11, представляющей образец палладия № 1, отожженного при 1100°. При менее высокой температуре размеры зерна очень однородны, как видно на фиг. 12. Причина такого поведения не была установлена, но несомненно, что это происходит благодаря присутствию следов вещества, препятствующего вырастанию зерен. Закаленные палладии не обнаруживают этого заметного уменьшения удлинения.

Кривые уменьшения поперечного сечения в зависимости от температуры отжига показаны на фиг. 10. Как и в случае платиновых сплавов, кривые показывают высокие значения и чрезвычайную нечувствительность к температуре отжига.

Влияние времени и атмосферы на отжиг палладия № 1

Было найдено, что увеличение времени отжига с 5 до 30 мин. при температуре отжига в 830° С на воздухе вызывает уменьшение временного сопротивления менее чем на 3% и незначительное сокращение (от 40—41% до 38% на 50 мм) удлинения. Равным образом свойства палладия, отожженного на воздухе, были в основном те же, что в образцах, отожженных в водороде. Впрочем, наблюдалось, что образцы, отожженные в водороде и быстро охлажденные в этом газе, были заметно тверже и несколько менее ковки, чем такие же образцы, отожженные на воздухе либо отожженные в водороде и охлажденные на воздухе. Сопротивление разрыву возросло с 2109 до 3375 кг/см², а удлинение уменьшилось с 38 до 28%. Образцы, отожженные в атмосфере азота при 830 и 900°, показали свойства, сходные с теми, которые получились при отжиге на воздухе. Все же при отжиге очень тонких образцов атмосфера азота может быть полезна, так как на воздухе возникает с поверхности легкая побежалость.

Кроме того, следует отметить, что при отжиге на воздухе палладиевая проволока № 1 оставляет светлый след на поверхности при испытании

на разрыв. Этого явления не наблюдалось в проволоках, отожженных в водороде, азоте либо в вакууме, и было очень слабо заметно в сплаве с 3% Rh и 2% Ru, отожженном на воздухе. Образцы палладия, отожженные под вакуумом при 1100° С, показали сопротивление на разрыв, в основном идентичное с образцами, которые отжигались в газовой печи.

Оптимальные температуры для отжига платины, палладия и некоторых из их сплавов

После изучения прочности на разрыв, удлинения и внешнего вида металлов и сплавов для некоторых из них изучались оптимальные температуры отжига. Внешний вид поверхности металлов служит показателем размера зерна: этому обстоятельству следует уделять особое внимание в тех случаях, когда внешность металла имеет существенное значение.

Свойства сплавов, обжатых на 50% холодной протяжкой, и после отжига при рекомендуемой температуре приводятся в табл. 2. Несомненно, эти данные будут весьма полезны при выборе и обработке наиболее употребительных платиновых сплавов. При применении длительного отжига можно, конечно, давать несколько более низкую температуру.

Таблица 2

Физические свойства платиновых металлов и сплавов холоднотянутых (50% обжатия) и после рекомендуемых отжигов

Металлы и сплавы	Рекоменд. 5-мин. отжиг при темпера- туре	Предел упругости кг/ см ²	Временное сопротив- ление кг/см ²	Удлинение в % на 50 мм	Сжатие поле- рочного сече- ния в %
Платина х. ч.	900—1000	{ 1898 703—372	2531 1687—1546	2.5 24—34	95 95
» № 1	1050—1100	{ 1898 597—456	2580 1757—1617	3.5 21—29	96 94—95
Сплав 95% Pt, 5% Ir . . .	1100—1200	{ 3761 1617—1265	4858 2917—2742	2.0 22—32	92 95—94
Сплав 90% Pt, 10% Ir . . .	1100—1200	{ 3796 2531—2109	5780 3866—3726	2.5 25—27	94 95—94
Сплав 80% Pt, 20% Ir . . .	1200—1400	{ 7093 4359—4148	9878 7170—6538	2.5 21—20	84.5 89—88
Сплав 90% Pt, 10% Rh . . .	1100—1200	{ 3908 1546—1195	5927 3445—3304	3.0 25—37	90 93—94
Сплав 75% Pt, 20% Pd, 5% Rh	1000—1100	{ 3650 1652—1195	5976 4007—3726	1.75 23—29	87 91—94
Сплав 95% Pt, 5% Ni	4000	{ 4921 2320	7247 4570	2.0 23.5	84 93
Палладий торговый, № 1 . .	800—900	{ 2235 351	3300 2409	1.5 39—41	91.5 92—89
Сплав 95% Pd, 3% Rh, 2% Ru	1000—1100	{ 3237 1125—1090	4288 3234—2882	2.0 30—36	88.5 92—88
Сплав 95% Pd, 1% Rh, 4% Ru	1000—1100	{ 3255 1968—1476	5026 4148—3866	3.0 23—26	84.5 84

ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ РАБОТЫ

Из приведенных данных ясно, что значительное количество свойств платиновых и палладиевых сплавов может быть обеспечено путем применения соответствующих упрочнителей и отжига, хотя следует иметь в виду, что часто при окончательном выборе сплава преимущественное значение имеют другие специальные требования.

Среди них — легкость переплавки, постоянство состава, не нарушающее переплавкой, требования производственной практики и требования пробирных законов. Определенные вспомогательные элементы, помимо их влияния на сопротивление разрыву, также обеспечивают определенные желательные свойства сплава. Например, родий весьма желателен в платине, применяемой для окисления аммиака, для тиглей, для обмотки высокотемпературных печей, а равным образом для электрических контактов и, конечно, для термопар. Иридий весьма желателен в ювелирных платиновых сплавах, благодаря прекрасным свойствам сплавов и установившейся производственной практике, и в электрических контактах, которые требуются для особо ответственных случаев. Иридий и родий являются одинаково обычными добавками к платине, применяемой для электрохимических операций, включая выделение галогенов. Палладий является также весьма существенной добавкой к платине при изготовлении электрических контактов. Следует, между прочим, отметить, что высокая твердость в электрических контактах вообще не требуется и полезное значение добавок в сплаве заключается в других факторах. В палладиевых сплавах родий является очень желательным компонентом для сохранения блестящей поверхности, в то время как рутений прежде всего применяется как элемент, придающий твердость. Необходимо отметить, что сплавы с наибольшим содержанием родия и с наименьшим содержанием рутения более всего пригодны для глубокой вытяжки, особенно в тех частях, которые высечены до вытяжки и где можно ожидать затруднений вследствие образования трещин на загибах.