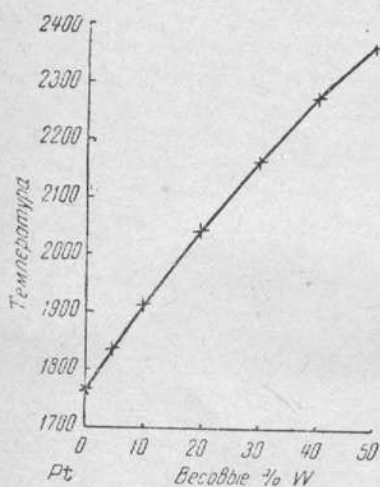


В. А. НЕМИЛОВ И А. А. РУДНИЦКИЙ

О СПЛАВАХ ПЛАТИНЫ С ВОЛЬФРАМОМ

Исследованию сплавов платины с вольфрамом до сего времени была посвящена только одна работа. Л. Мюллер, в 1930 г. [1], при помощи фотоэлектрического пирометра определял температуры начала кристаллизации ряда тугоплавких сплавов, в том числе и сплавов платины с вольфрамом.

На фиг. 1 представлена кривая температур начала кристаллизации, по данным Л. Мюллера, исследованная до содержания 50 вес. процентов вольфрама. Данных о других свойствах этих сплавов до сего времени опубликовано не было.



Фиг. 1. Кривая плавкости по Л. Мюллеру.

В настоящем исследовании изучению были подвергнуты сплавы с содержанием до 55 вес. % вольфрама, сплавы, более богатые вольфрамом, приготовить не удалось, вследствие очень высокой их температуры плавления.

Приготовление сплавов производилось в высокочастотной печи, в корундизовых тиглях. В качестве исходных материалов служили губчатая платина с содержанием примесей не больше 0.01% и вольфрам в прутках изготовления Электроставода, с содержанием вольфрама 99%. Вес каждого сплава составлял около 15—20 г. Наилучшим методом приготовления сплавов оказалось расплавление платины и добавка затем кусочков вольфрама; при этом угар вольфрама оказался наименьшим.

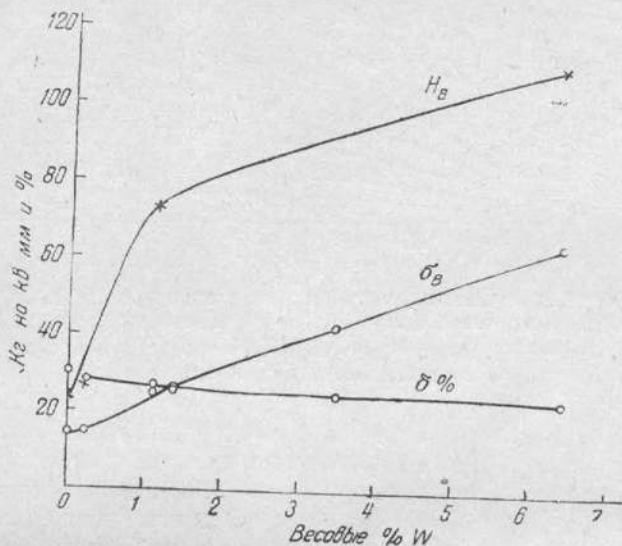
Все сплавы были подвергнуты химическому анализу, причем в сплавах с содержанием вольфрама меньше 10% определялся вольфрам, при большем его содержании определялась платина.

Вследствие отсутствия выработанных методов анализа, после испробования различных вариантов, приняты были следующие методы:

а) Для сплавов с малым (до 10%) содержанием вольфрама. Навеска в 0.5—1.0 г обливается соляной кислотой и кипятится при добавлении азотной кислоты. При этом платина растворяется в образовавшейся царской водке, а вольфрам выпадает в виде желтого осадка WO_3 , который, после разбавления содержимого чашки водой, отфильтровывается (осадок I). Фильтрат выпаривается для удаления окислов азота, при этом, после разбавления водой, выпадает небольшой осадок WO_3 (осадок II), который отфильтровывается. Осадки

I и II соединяются вместе, прокаливаются и взвешиваются. Вольфрам определяется в виде WO_3 .

б) Для сплавов с большим, чем 10%, содержанием вольфрама, труднорастворимых или нерастворимых в царской водке. Навеска в 0.5 — 1.0 г сплавляется с 20-кратным количеством электролитического железа в высокочастотной печи. Сплав растворяется в соляной кислоте, причем железо переходит в раствор, а порошок смеси платины и вольфрама остается в осадке. После отфильтровывания осадок растворяется в царской водке, платина переходит в раствор, вольфрам остается в осадке. После удаления азотной кислоты из фильтрата путем выпаривания, платина



Фиг. 2. Твердость по Бринеллю H_B , временное сопротивление разрыву σ_B , относительное удлинение δ %.

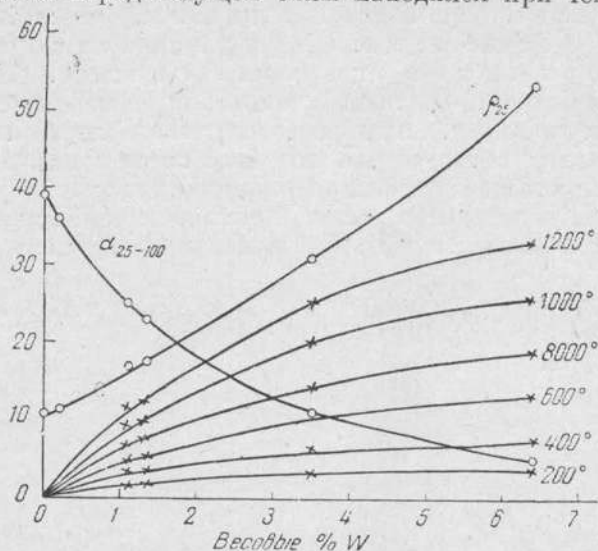
осаждается в виде хлороплатината аммония, который, для полного очищения от следов вольфрама и железа, растворяется в царской водке, и платина переосаждается вновь.

Все сплавы были исследованы методами твердости и микроструктуры. У сплавов с содержанием до 10% вольфрама, из которых удалось приготовить проволоки, кроме того, были определены сопротивление разрыву, относительное удлинение, электросопротивление, его температурный коэффициент и термоэлектродвижущая сила в паре с платиной до температуры 1200°.

Все сплавы были подвергнуты отжигу при 1250° в течение семи суток, после чего исследовалась их микроструктура. Так как в сплавах с содержанием больше 10% вольфрама после отжига при этой температуре не произошло выравнивания концентраций твердого раствора, то эти сплавы были дополнительно кратковременно отожжены при 1500—1600°, в результате чего была получена однородная полиэдрическая структура.

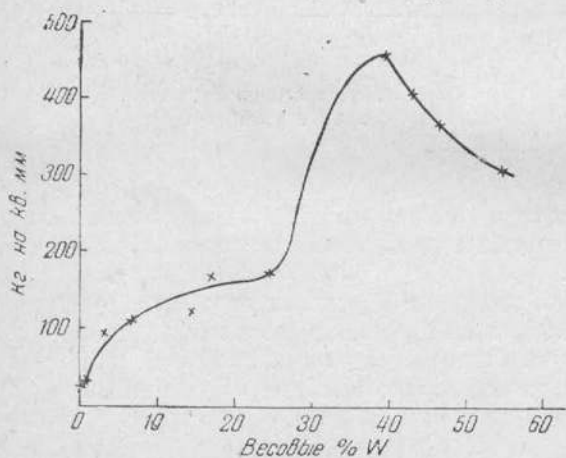
Твердость по Бринеллю определялась на отожженных сплавах при нагрузке 250 кг и диаметре шарика 10 мм, временное сопротивление разрыву и удлинение — на проволоках диаметром 1.0 мм при расчетной длине 50 мм. Разрыв образцов производился на разрывной машине Шопера. Электросопротивление и термоэлектродвижущая сила в паре с

платиной измерялись при помощи потенциометра. Холодный спай при измерении термоэлектродвижущей силы находился при температуре 0° .



Фиг. 3. Удельное электросопротивление при 25° ρ_{25} , в микроомах, температурный коэффициент электросопротивления $\alpha_{25-100} \times 10^4$. Термоэлектродвижущая сила в паре с платиной, в милливольтгах (xx).

Результаты измерений приведены в табл. 1 и на диаграммах фиг. 2—4. Состав сплавов на диаграммах приведен в весовых процентах, мало отличающихся от атомных. На диаграммах фиг. 2 представ-



Фиг. 4. Твердость по Бринеллю H_B (кг/мм²).

лены кривые изменения механических свойств для сплавов с малым содержанием вольфрама. Твердость по Бринеллю (H_B) уже при небольших добавках вольфрама к платине резко возрастает; так твердость сплава платины с 10% иридия (95 единиц по Бринеллю) [2] достигается уже при содержании 3.5% вольфрама. Временное сопротивление разрыву (σ_B) возрастает по почти прямой линии тоже довольно быстро. Сопротивление разрыву сплава платины с 10% иридия (32 кг на кв. мм) получается при содержании 2.5% вольфрама. Удлинение (δ) у всех исследованных сплавов изменяется очень незначительно, немного понижаясь при увеличении содержания вольфрама, но сохраняя даже у сплава с 6.5% вольфрама значительную величину, 23%.

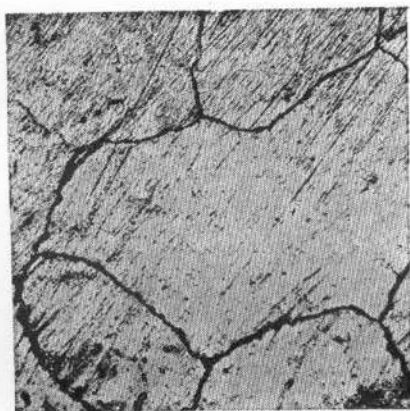
На фиг. 3 представлены кривые изменения электросопротивления, его температурного коэффициента и термоэлектродвижущей силы для тех же сплавов. Электросопротивление плавно возрастает, достигая при 6.5% вольфрама величины $54 \mu\Omega$, температурный коэффициент плавно



Фиг. 5. 1.09 вес. % W. Отожж.
Увел. 100.



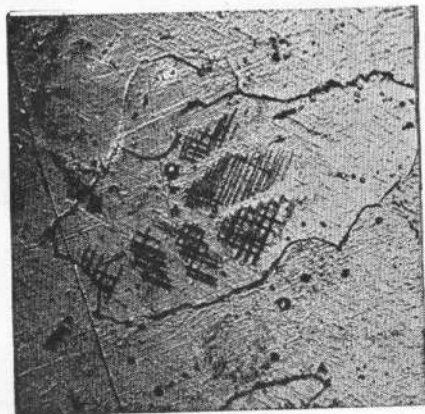
Фиг. 6. 3.48 вес. % W. Отожж.
Увел. 100.



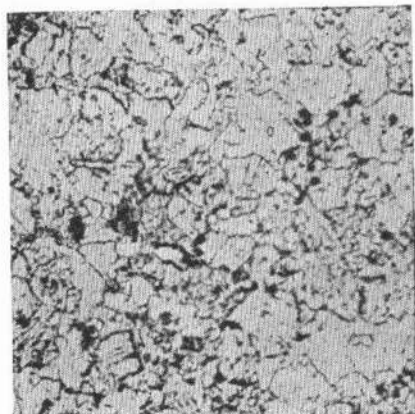
Фиг. 7. 6.39 вес. % W. Отожж.
Увел. 100.



Фиг. 8. 14.32 вес. % W. Отожж.
Увел. 200.



Фиг. 9. 24.48 вес. % W. Отожж.
Увел. 200.



Фиг. 10. 39.92 вес. % W. Отожж.
Увел. 500.

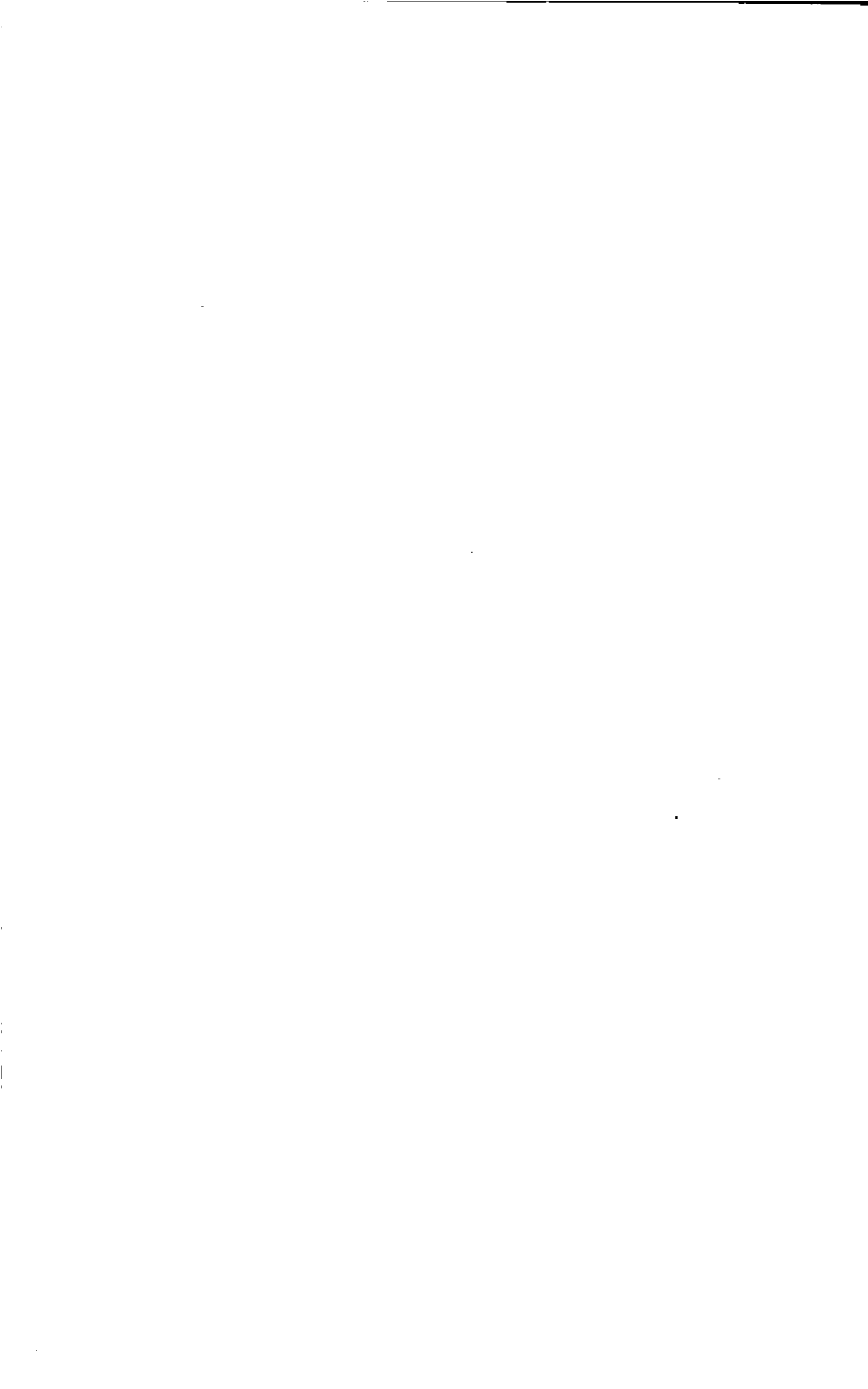


Таблица 1

Содержание вольфрама в сплавах		Твердость по Бриггеллю	Сопротивление разрыву, кг на кв. мм	Удлинение, в %	Удельное электро-сопротивление (в микромах) при температуре		Температурный коэффициент электро-сопротивл. $\alpha \cdot 10^4$	Термоэлектродвижущая сила (в mV) в паре с платиной при температуре горячего спая						
вес %	атомн. %				25°	100°		200°	400°	600°	800°	1000°	1200°	
0	0	24	14.55	30	10.882	13.797	39.2	—	—	—	—	—	—	—
0.19	0.20	27	14.51	28	11.34	14.15	36.03	0	0.04	0.06	0.07	0.11	0.17	—
1.09	1.15	73	25.02	27	16.76	19.72	25.01	1.56	3.20	4.84	6.81	9.20	11.62	—
1.35	1.43	—	25.10	27	17.67	20.57	23.16	1.65	3.25	5.12	7.21	9.64	12.27	—
3.48	3.68	92.2	42.78	24	30.90	33.54	11.35	3.18	6.52	10.47	14.29	20.08	25.47	—
6.39	6.75	110.5	64.36	23	53.74	55.82	5.25	3.67	7.81	13.60	19.11	25.94	32.99	—
14.32	15.06	123.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17.10	17.93	168	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24.48	25.58	172.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39.32	40.83	455	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42.35	43.86	408	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45.84	47.31	379	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54.51	55.99	312	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

понижается при увеличении содержания вольфрама, как это и должно быть в ряду твердых растворов. Термоэлектродвижущая сила в паре с платиной довольно значительна, составляя при 6.5% вольфрама, при 1200° горячего спая 33 mV; однако применение двойных платино-вольфрамовых сплавов для термодпар едва ли целесообразно, так как при длительном пребывании проволок при температуре 1200° наблюдается крупная кристаллизация, вызывающая хрупкость проволок. Возможность избежать образования крупных кристаллов путем добавки третьего компонента, а также длительность постоянства термоэлектродвижущей силы должны быть исследованы отдельно.

На фиг. 4 представлено изменение твердости сплавов до содержания вольфрама 55%. Твердость сплавов с увеличением количества вольфрама возрастает, образуя максимум при добавлении около 35—40% вольфрама, после чего понижается в сплавах, богатых вольфрамом. В области 25% вольфрама наблюдается плавный изгиб кривой, не являющийся явной сингулярной точкой, но вызывающий желательность исследования этой области диаграммы рентгеновским методом, с целью установления возможности наличия сверхструктуры у сплава с 25 ат. % (Pt₃W), тем более, что микроструктура сплава (фиг. 9) показывает наличие штриховатости, вызываемой образованием двойниковых кристаллов, часто возникающих при упорядочении расположения атомов в кристаллической решетке твердых растворов и образовании определенных химических соединений — дальтонинов. Сплавы этой области диаграммы не могут быть подвергнуты механической обработке — протяжке в проволоку, вследствие чего не могли быть исследованы кривые изменения других свойств, например, электросопротивления. Случаи таких нерезко выраженных сингулярных точек наблюдались и ранее. Так, например, в системах Au — Cu [3] и Pt — Cu [4] на кривых твердости сингулярные точки, соответствующие химическим соединениям Cu₃Au и Cu₃Pt, при образовании которых не происходит изменения кристалличе-

ской решетки, а лишь процесс упорядочения, выражены менее резко, чем для соединений CuAu и CuPt , в которых при упорядочении расположения атомов происходит изменение решетки.

Микроструктура других отожженных сплавов представлена на фиг. 5—8 и 10. Все эти сплавы обладают характерной для твердых растворов микроструктурой полигональных зерен.

Сплав с содержанием 39.32% вольфрама обладает очень мелкой структурой, вследствие высокой температуры рекристаллизации, связанной с высокой температурой плавления (около 2275° по данным Л. Мюллера [1]).

Методами твердости и микроструктуры установлено в исследованной части диаграммы (до 60%W) наличие непрерывного ряда твердых растворов и возможность образования в области около 25 ат% вольфрама определенного химического соединения — дальтонида $\overline{\text{Pt}_3\text{W}}$.

У сплавов с содержанием вольфрама до 10%, кроме твердости и микроструктуры, изучены также временное сопротивление разрыву, относительное удлинение, электросопротивление, его температурный коэффициент и термоэлектродвижущая сила в паре с платиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Müller L. Annalen d. Physik [5] 7, 399 (1930).
2. Немилев В. А. Изв. Инст. по изучению платины, 7, 13 (1929).
3. Курнаков Н. С., Жемчужный С. Ф. и Заседателев М. Изв. СПб Политехн. инст., 22, 485 (1914).
4. Курнаков Н. С. и Немилев В. А. Изв. Инст. по изучению платины, 8, 5 (1931).