

А. А. РУДНИЦКИЙ

О СВОЙСТВАХ СПЕКТРАЛЬНО ЧИСТОЙ ПЛАТИНЫ

Чистейшая платина применяется главным образом для термометрических целей в термометрах сопротивления и термонарах благодаря устойчивости электрических и термоэлектрических характеристик при высоких температурах и, как большинство чистых металлов, обладает значительным температурным коэффициентом электросопротивления.

Высокий температурный коэффициент платины является критерием чистоты металла. Наличие ничтожных следов примесей в платине, которые не обнаруживаются спектральным анализом, существенно отражается на величине температурного коэффициента электросопротивления.

С развитием техники аффинажа в настоящее время возможно получить платину весьма высокой чистоты. Платина, в которой спектральный анализ не обнаруживает примесей, может обладать различными электрическими свойствами, что указывает на присутствие аналитически неопределимых количеств примесей в различных образцах металла. Таким образом, некоторые физические методы исследования являются более чувствительными способами для определения малых количеств примесей в металле.

Максимальное известное значение температурного коэффициента электросопротивления, полученное для спектрально чистой платины, изготовленной в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР, приближается к величине

$$\frac{R_{100}}{R_0} = 1,3925. [1]$$

Первая попытка применить физические методы исследования для определения чистоты платины была сделана в 1916 г. С. Ф. Жемчужным [2], который изучал твердость, электросопротивление, температурный коэффициент электросопротивления и термоэлектродвижущую силу платины и ее сплавов с малыми количествами примесей палладия, иридия и родия.

Физические свойства чистой платины изучались многими авторами: А. Т. Григорьевым [3], Н. С. Курнаковым и И. Н. Подкопаевым [4], В. А. Немилловым и А. Т. Григорьевым [5]. По их данным, твердость по Бринеллю для чистейших образцов платины колеблется в пределах от 24 до 28 кг/мм². Удельное электросопротивление при 25° составляет около 10,88 мком·см, температурный коэффициент электросопротивления равен 0,00392.

Вайз и Вайнс [6] подробно изучили влияние отжига на механические свойства платины в зависимости от температуры и степени наклепа. Авторы показали, что при высокой степени наклепа возврат свойств начинается при 425° ; при малом наклепе температура возврата свойств возрастает до 765° . Менее чистая платина имеет более высокую температуру отжига. Предел прочности на разрыв изучали Вайз и Иш [7].

Абсолютная термоэлектродвижущая сила платины была изучена Борелиусом [8] и Ништромом [9].

Для настоящей работы автор располагал спектрально чистой платиной, полученной по способу, предложенному И. И. Черняевым и А. М. Рубинштейном [10]. Для исследования было взято несколько образцов платины:

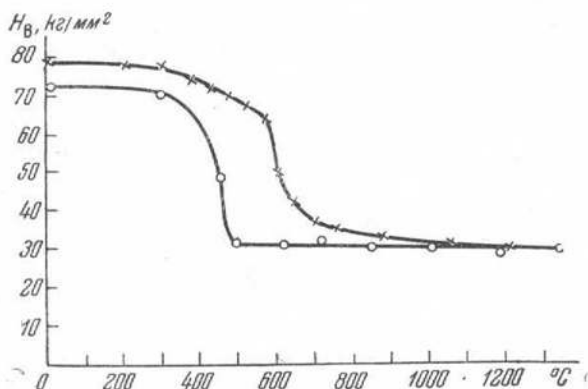
Pt-1, спектрально чистая платина, приготовленная Г. С. Муравейской, плавяная в тиглях из окиси тория;

Pt-2, спектрально чистая платина заводского изготовления, партии №51, плавяная в тиглях из окиси тория;

Pt-3, та же платина, плавяная в тиглях из окиси циркония;

Pt-4, спектрально чистая платина заводского изготовления, партии №50, плавяная в тиглях из окиси циркония;

Pt-5, платина высокой чистоты, полученная по способу, предложенному проф. Н. К. Пшеницыным;



Фиг. 1. Влияние температуры отжига на твердость платины

x - x - x - отжиг 30 мин; o - o - o - отжиг 1 час

Pt-6, платина технической чистоты.

Для всех образцов платины была определена твердость по Бринеллю, изучены электросопротивление и его температурный коэффициент. Предел прочности на разрыв, удлинение и термоэлектродвижущая сила были подробно изучены для образца платины Pt-2.

Для плавки платины применялись тигли из окиси тория и окиси циркония отечественного изготовления. Предварительно тигли обрабатывались горячей соляной кислотой для удаления железа, вносимого с прессформы, и для удаления избытка окиси магния, который обычно, вводится при изготовлении тиглей из окиси циркония. Тигли промывались дистиллированной водой, высушивались и прокаливались при 1000° . Перед плавкой платина не прессовалась во избежание загрязнения железом с прессформы. Плавка производилась в печи высокой частоты, и металл в виде губки добавлялся постепенно, по мере плавления. При затвердевании в спектрально чистой платине не наблюдается образования большого количества пузырей, как это бывает обычно при плавке чистой платины.

Кородок металла проковывался при $1000-1200^\circ$. После каждой операции проковки горячая болванка погружалась в крепкую соляную кислоту для удаления железа, вводимого с молотка и наковальни. Прокатка осуществлялась на ручном прокатном станке.

Образцы металла испытывались на твердость по Бринеллю при нагрузке 250 кг и шарике диаметром 10 мм. Образец платины Pt-2 испыты-

вался на твердость по Бринеллю после отжига при различной температуре в течение 30 мин. (см. табл. 1 и фиг. 1).

Около 350° наблюдается небольшое снижение твердости; при 600° твердость резко падает и от 700 до 1200° твердость медленно понижается.

Исследуемый образец был вновь наклепан и вновь подвергался отжигу при различных температурах в течение 1 часа. Как видно из табл. 1 и фиг. 1, в этом случае твердость резко изменяется в интервале от 300 до 500°, после чего стабилизируется и сохраняет свое значение вплоть до 1300°.

Таблица 1

Температура отжига (выдержка 30 мин.), °С	Твердость по Бринеллю H_B , кг/мм ²	Температура отжига (выдержка 1 час), °С	Твердость по Бринеллю H_B , кг/мм ²
Наклепанный	78,4	Наклепанный	72,1
200	77,6	300	70,0
295	78,0	450	48,9
375	73,9	500	31,2
425	71,2	615	31,0
475	70,0	720	32,0
520	67,7	860	31,0
570	64,3	1010	31,2
605	49,9	1180	29,5
650	42,0	1340	30,5
700	36,4		
760	35,7		
880	33,4		
1060	32,7		
1210	30,7		

Все остальные образцы платины испытывались на твердость в наклепанном состоянии, подвергались отжигу при 900° в течение 30 мин. и вновь испытывались на твердость. Результаты измерений приведены в табл. 2, из которой видно, что твердость спектрально чистой платины мало отличается от технической и составляет в среднем 31 кг/мм² для отожженного металла. Это значение несколько выше полученного предыдущими авторами, очевидно, потому, что для опытов применялся металл, хорошо прокованный и прокатанный, лишенный мельчайших пузырей, которые всегда присутствуют в литой платине.

Таблица 2

Металл	Твердость по Бринеллю H_B , кг/мм ²	
	наклепанный образец	отожженный образец
Pt-1	72,1	30,5
Pt-2	68,1	31,3
Pt-3	78,4	30,7
Pt-4	78,0	30,9
Pt-5	—	30,5
Pt-6	70,0	31,7

Для изучения прочности на разрыв платина прокатывалась на ручном станке в проволоку сечением $1,5 \times 1,5$ мм. В процессе прокатки, после каждого ручья, металл кипятился в крепкой соляной кислоте для удаления железа, вносимого с валков на поверхность металла. Проволока квадратного сечения протягивалась через победитовые фильеры до диаметра 1 мм. Образец платины Pt-2 был испытан на разрыв в наклепанном и отожженном при 900° состоянии. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

	Наклепанный образец	Отожженный образец
Предел прочности на разрыв σ , кг/мм ²	26,9	14,3
Относительное удлинение, %	2	31

Полученные данные близки к полученным Вайз и Иш [7].

Для изучения электрических свойств платина протягивалась в проволоку диаметром 0,5 мм. После протяжки проволока промывалась спиртом, кипятилась в соляной кислоте, промывалась дистиллированной водой и спиртом. Затем производился отжиг при 900° .

Для изучения электросопротивления к проволокам длиной 200 мм приваривались с обеих сторон по два конца из того же материала. Проволока навивалась на фарфоровую трубку, вновь промывалась в соляной кислоте, воде и спирте, отжигалась и к концам ее припаивались медные провода, после чего вновь промывалась спиртом.

Электросопротивление изучалось при 0° и температуре кипения воды с учетом атмосферного давления. Измерения производились на потенциометре ПШТН с точностью до 1 мкв при силе тока 30, 100, 300 ма. Электросопротивление сравнивалось с сопротивлением эталона 0,1 ома. Сопротивление исследуемой проволоки было также около 0,1 ома. Результаты измерений приведены в табл. 4.

Таблица 4

Металл	Удельное электросопротивление ρ , мком·см		Температурный коэффициент электросопротивления α
	0°	100°	
Pt-1	9,2	12,9	1,3924
Pt-2	9,6	13,4	1,3923
Pt-3	9,4	13,1	1,3922
Pt-4	9,3	12,9	1,3921
Pt-5	9,6	13,2	1,3865
Pt-6	10,2	14,0	1,3742

Температурный коэффициент определялся по формуле

$$\alpha = \frac{R_{100}}{R_0} = \frac{\left(\frac{R_t}{R_0} - 1\right)}{t} \cdot 100 + 1,$$

где t — температура кипения воды. Абсолютная погрешность при определении температурного коэффициента составляла в среднем около $\pm 0,0002$. При измерении удельного электросопротивления погрешность значительно выше и составляет $\pm 0,4$ мком·см вследствие малой точности измерения геометрических размеров образца.

Для изучения абсолютной термоэлектродвижущей силы спектрально чистой платины изготовлялась термопара Pt-2 в паре со спектрально чистой медью фирмы Хильгера, для которой достаточно точно известна абсолютная термоэлектродвижущая сила, выражаемая формулой

$$e = 1,722 + 0,00534 t$$

согласно данным Борелиуса [8] и Ништрома [9].

Термопара Pt-2 — Cu градуировалась по точкам плавления чистых металлов алюминия, сурьмы, цинка, свинца и олова, а также по температуре плавления нафталина. Холодный спай термопары поддерживался при 0° . Градуировка проводилась согласно международным нормам, опубликованным Розером и Венселом [11]. Результаты градуировки приведены в табл. 5.

Таблица 5

Материал	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Термоэлектродвижущая сила E мкВ
Нафталин . .	80,1	574
Олово	231,9	2194
Свинец	327,3	3496
Цинк	419,4	4962
Сурьма	630,5	8904
Алюминий . .	660,1	9509

На основании этих данных термоэлектродвижущую силу термопары Pt-2 — Cu можно выразить уравнением, справедливым от 0 до 300° :

$$E = 5,88 t + 0,01638 t^2 - 0,0000041 t^3$$

и выше 300° уравнением

$$E = -488 + 9,25 t + 0,00893 t^2.$$

Дифференцируя эти уравнения и учитывая электродвижущую силу меди, вычисляли абсолютную термоэлектродвижущую силу платины по уравнению

$$e_{\text{Pt}} = e_{\text{Cu}} - e_{\text{Cu-Pt}},$$

где $e_{\text{Cu-Pt}} = \frac{dE}{dt}$, e_{Cu} — абсолютная термоэлектродвижущая сила меди в мкВ/ $^\circ\text{C}$.

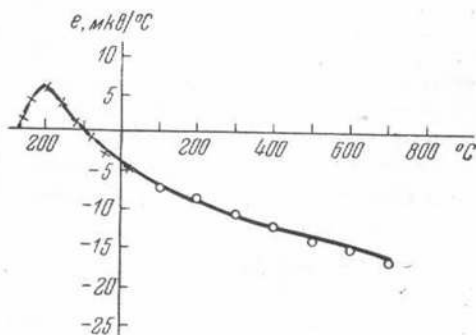
Для температур от 0 до 300° получаем уравнение

$$e = -4,16 - 0,0274 t + 0,0000123 t^2$$

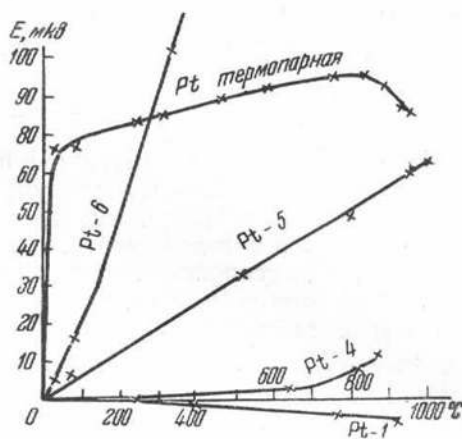
и выше 300°

$$e = -7,53 - 0,0125 t.$$

Значения абсолютной термоэлектродвижущей силы платины приведены в табл. 6 и на фиг. 2. Здесь же нанесены точки согласно данным Бореллиуса [8] и Ништрома [9].



Фиг. 2. Абсолютная термоэлектродвижущая сила платины
 × — × — данные Бореллиуса [8];
 ○ — ○ — данные Ништрома [9]



Фиг. 3. Термоэлектродвижущая сила различных образцов платины в паре с платиной Pt-2

Таблица 6

Температура, °С	Абсолютная термоэлектродвижущая сила e , мкВ/°С	Температура, °С	Абсолютная термоэлектродвижущая сила e , мкВ/°С
0	-4,16	400	-12,54
100	-6,78	500	-13,79
200	-9,15	600	-15,04
300	-11,28	700	-16,29

Все шесть образцов платины сравнивались между собой термоэлектрически, для чего составлялись термопары: Pt-2 — Pt-1, Pt-2 — Pt-3, Pt-2 — Pt-4, Pt-2 — Pt-5 и Pt-2 — Pt-6. Горячие концы термопар приваривались к градуированной термопаре и помещались в печь, холодные спаи термопар помещались в тающий лед.

Результаты измерений приведены на фиг. 3.

Pt-1 в паре с Pt-2 развивает отрицательную электродвижущую силу.

Pt-3 и Pt-2 равноценны между собой, и термоэлектродвижущая сила между ними равна нулю вплоть до 1000° .

Pt-4 термоэлектрически положительна относительно Pt-2.

Pt-5 и Pt-6 развивают значительную положительную термоэлектродвижущую силу в паре с Pt-2.

На фиг. 3 приведена также кривая термоэлектродвижущей силы платины экстра, применяющейся для термопар в паре с Pt-2. В этом случае наблюдается резкое возрастание термоэлектродвижущей силы в положи-

тельную сторону от 0 до 30°. Затем, до 800° электродвижущая сила постепенно повышается и начинает падать.

Образцы взятой для исследования спектрально чистой платины Pt-1, Pt-2, Pt-3 и Pt-4 весьма близки по своим свойствам. Отсутствие термоэлектродвижущей силы между образцами Pt-1 и Pt-2 показывает, что плавка платины в тиглях из окиси тория и окиси циркония равноценна. Очевидно, что выбранный метод плавки и обработки платины не вносит никаких примесей.

Изучение температурного коэффициента электросопротивления и термоэлектродвижущей силы показало, что наиболее чистой является платина Pt-1, так как этот образец имеет максимальный температурный коэффициент и развивает отрицательную термоэлектродвижущую силу в паре со всеми другими образцами. По таким механическим свойствам, как твердость по Бринеллю, предел прочности на разрыв и удлинение, а также электросопротивление, спектрально чистая платина мало отличается от технической из-за малой точности измерения.

Критерием чистоты платины могут служить температурный коэффициент электросопротивления и термоэлектродвижущая сила. При этом наиболее чистая платина будет иметь максимальный температурный коэффициент и будет наиболее термоэлектрически отрицательна. Большинство металлов, как, например, палладий, родий, иридий, рутений, медь и железо, дают сплав с платиной термоэлектрически положительный; золото и серебро, наоборот, — термоэлектрически отрицательный. Применение метода термоэлектродвижущей силы для определения чистоты платины дает весьма яркую картину загрязнения металла. Техника эксперимента чрезвычайно проста. Определение температурного коэффициента электросопротивления гораздо сложнее и требует большого навыка. При этом ошибка опыта не должна превышать 0,0001%. Ошибка опыта в 0,001% уже является недопустимой погрешностью. Для точного суждения о чистоте спектрально чистой платины необходимо применение обоих методов исследования.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность профессору Н. К. Пшеницыну и Г. С. Муравейской за предоставленные ими образцы платины.

Поступило в редакцию
20 сентября 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Бриллиантов, В. И. Линьков и П. Г. Стрелков. Труды Моск. Гос. ин-та мер и измерительных приборов, 1950, вып. 3, 3.
2. С. Ф. Жемчужный. Материалы для изучения естественных производительных сил России, 1916, вып. 13, 1.
3. А. Т. Григорьев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1928, вып. 6, 178.
4. Н. С. Курнаков и Н. И. Подкопаев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1929, вып. 7, 330.
5. В. А. Немцлов и А. Т. Григорьев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 113.
6. E. M. Wise a. R. F. Vines. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1940, 137, 464.
7. E. M. Wise a. J. T. Eash. Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., 1938, 117, 313.
8. Г. Борелиус. Энциклопедия металлофизики, т. I. Под ред. Г. Мазинга. ОНТИ, 1937, 349.
9. J. Nyström. Ark. Mat. Astr. Fysik, 1948, B. 34-A, № 27.
10. И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. ДАН СССР, 1945, 48, № 5, 353.
11. W. F. Roese a. H. F. Wensel. J. Res. Nat. Bur. Stand., 1935, 44, 247.