

Приготовление платины и платино-родиевого сплава для термопар¹⁾.

Robert P. Newille (Bureau of Standards).

Доклад на 43 Собрании Американского Электрохимического Общества, состоявшемся в Нью-Йорк-Сити 3—5 мая 1923 года.

Бюро Штандартов приготовило в своих лабораториях платину и сплав из платины и родия для штандартных термопар. Чистая платина и сплав плавилась в индукционных печах высокой частоты Ajax Northrup, в тиглях из извести или окиси тория. Платина и платинородиевый сплав были высшего качества из лучшего материала, имеющегося в ведении Бюро.

I. Введение.

Одним из существенных свойств термопары является постоянство калибровки. Отсутствие этого качества происходит по нескольким причинам: одной из главных является неоднородность проволоки сплава и загрязнение чистого металла или сплава. Порча происходит или благодаря загрязнению при употреблении, или благодаря примесям в металле и сплаве, из которых сделана термопара. Непостоянство калибровки, получающееся благодаря загрязнению при употреблении, может быть предупреждено надлежащей предосторожностью, но решение вопроса о порче вследствие недостаточной чистоты в первоначальных металлах гораздо труднее.

Наряду с общим исследованием металлов платиновой группы Бюро Штандартов желало приготовить в своей собственной лаборатории штандартные термопары, чтобы определить, существует ли действительная нужда в подобных изделиях.

II. Техника плавки.

1. Плавка платины обычно производится на кислородо-водородном и кислородо-газовом пламени на шамоте или извести. Когда сплавляемый металл имеет высшую чистоту, должны прини-

¹⁾ Перевод сделан в Научно-испытательной лаборатории Государственного Аффинажного Завода.

маться во внимание не только огнеупорность тигля и высокая температура, достигаемая способом плавления, но и другие условия. Кроме необходимой огнеупорности материал, в котором плавится чистая платина, должен быть свободным от всех веществ, способных сплавляться с металлом или непосредственно, или вследствие восстановления. Также необходимо употребление материала, который не диссоциирует заметно при высокой температуре в вакууме.

Прежде всего должна достигаться температура, при которой плавится платина, но вместе с тем не должно происходить разложение огнеупорного материала. Окись кальция заметно восстанавливается в кислородо-водородном пламени, особенно при недостатке кислорода, благодаря чему в платине, сплавленной таким образом, обнаруживается кальций. Другие окислы ведут себя таким же образом. Поэтому прием плавки не должен вызывать восстановления огнеупорного материала.

2. *Печь.* Индукционная печь Ajax высокой частоты особенно хорошо приспособлена для плавки чистой платины и приготовления сплавов платиновых металлов. Описание печи и математическое обоснование плавки можно найти в статье Dr. Northrup¹⁾. Для настоящей работы была сделана небольшая индукторная катушка, специально приспособленная для плавки небольшого количества платины. От обыкновенных катушек она отличается только размерами: внутренний диаметр—3 см., длина 10 см., ток высокой частоты получается от конвертора 25 KVA.

3. *Огнеупорные материалы.* Плавильные тигли обычного размера, формы и состава оказались непригодными. Тигли из извести или окиси тория набивались в ручную из материалов, приготовленных для этой цели в Бюро Стандартов.

Из испытанных огнеупорных материалов окись кальция имеет преимущество по наименьшей стоимости и в то же время легко достигаемой очистке. Ее применение выгодно для небольших плавов, когда допустимо застывание на месте. Производство тиглей незатруднительно, полученные слитки легко очищаются соляной кислотой, и качество полученного металла высоко по сравнению с самыми лучшими. Специальное очищение употребляемых материалов, применявшееся в первое время работы, потом было найдено необязательным. Окись, полученная

¹⁾ Trans. Amer. Electrochem. Soc. 35, 69—158 (1919).

из химически-чистого углекислого кальция прокаливанием при температуре около 1000°C в электрической муфельной печи, оказалась удовлетворительной.

Употребляемая окись тория готовилась из химически-чистого продажного нитрата последовательным осаждением в виде $\text{Th}(\text{OH})_4$ и, наконец, в виде оксалата и накаливанием в электрической муфельной печи при 1000°C . Конечно, был бы желателен обжиг при более высоких температурах, но получение высоких температур без риска загрязнения было невозможно. Применение окиси тория необходимо в том случае, когда желательно получить большие количества чистейших металлов, или когда металл должен выливаться. Тигли из окиси тория имеют высокую плотность и необычайную для неспекшегося материала механическую прочность. Вследствие низкой теплопроводности они более пригодны, чем известь для больших плавок, когда теплоемкость гораздо значительнее. Слитки, сплавленные в окиси тория, трудно очищаются. Для растворения огнеупорного материала, еще оставшегося после всевозможных очисток механическими средствами, требуется несколько плавок с пиросульфатом калия.

Самый лучший образец платины, приготовленный по настоящее время, сплавлен в окиси тория. Он дал с образцом Бюро, известным под обозначением „К“, при 1200°C 10 отрицательных микровольт. Этот образец „К“, полученный плавкой в извести, имел при 1200°C — 45 микровольт, отрицательных по отношению к применявшемуся тогда образцу наилучшей проволоки Гереуса для термоэлементов. Эта последняя, сплавленная в окиси тория, заменила образец „К“.

Чистая окись циркония должна бы, вероятно, служить также хорошо, как окись тория. Было сделано несколько плавок в окиси циркония, приготовленной накаливанием азотнокислого циркония Кальбаума в электрической муфельной печи. Платина, сплавленная в тиглях из этой окиси, дала 30 микровольт положительных по отношению к образцу, употреблявшемуся тогда, или 40 микровольт положительных по отношению к современному образцу. Но число этих плавок было недостаточно, чтобы вывести определенное заключение о пригодности окиси циркония.

Для различных огнеупорных материалов применялся один и тот же общий метод выработки тиглей. Огнеупорный мате-

риал набивался в цилиндрический тигель из алюндума с очень тонкими стенками. Сухая окись тория в порошке достаточно пригодна при применении малого давления, без смачивания. Окись кальция связывается менее легко, поэтому этот материал смачивался бензином. Гигроскопичность окиси кальция требовала применения бензиеа, но он также употреблялся с окисью тория или циркония, когда было необходимо смачивание, благодаря быстрой испаряемости и, вследствие этого, быстрого высушивания тигля. После набивки штамп извлекался, и в случае окиси тория тигель был готов к употреблению. Известковые тигли высушивались и слегка обжигались.

4. *Плавка.* Было проделано много опытов для определения самого лучшего приема нагрева и выработки деталей плавки и производства тиглей. Плавка платины, предварительно сплавленной в индукционной печи была простым делом, поскольку была возможность получения необходимой температуры. При плавке губки обнаружились, однако, затруднения. Губку можно было быстро нагреть до 1500° — 1600° , но было очень трудно продолжить нагревание выше, до точки плавления платины. Если губка была спрессована, то она нагревалась также быстро, как твердая платина. Пробовали плавить небольшой кусочек спрессованной губки и затем прибавлять остаток рыхлой губки. Во время присадки рыхлой губки происходит чрезмерная усадка огнеупорного материала, и вследствие этого часто неудача плавки. Признано более удовлетворительным спрессовать всю губку в пульку.

Пресс, употребляемый для этой цели, представляет стальной цилиндр с хорошо отшлифованной и блестящей внутренней поверхностью, закрытой с одного конца плотно входящей пробкой. Пресс с установленной на месте пробкой наполняется губкой. Давлением двигается стержень, пока губка не сожмется в компактную массу, после этого пробка удаляется, а нажим продолжается до выталкивания пульки платины. Цилиндрические пульки, сделанные таким образом, имеют диаметр 1 см. и около 1,5—2 см. толщины.

Они имеют блестящую металлическую поверхность сплавленного металла и обладают достаточной механической прочностью, так что не надо особенной осторожности при обращении с ними.

Произведены опыты с изменением скорости нагревания температуры плавки, продолжительности времени, в течение которого материал держится расплавленным и действием повторной плавки. При этих опытах металл каждый раз оставался до затвердевания в том же тигле. Перегрев до некоторой степени был найден не только невыгодным, но и нежелательным, вследствие потерь плавки при усадке и растрескивании огнеупорного материала. Чрезмерное нагревание увеличивает возможность загрязнения. Метод, установленный для получения наилучших результатов, состоит в быстром нагревании почти до температуры плавления и последующем более медленном нагревании до плавления. После понижения температуры до частичного затвердевания применяется еще два или три раза повторное плавление с последовательным неполным отвердеванием, а затем металл медленно охлаждается ниже точки застывания. Если, до плавления держались именно медленной скорости нагревания, то температура при резкой перемене, когда металл плавится, не поднимается слишком высоко. Таким образом, больше вероятности, что металл не перегреется. Если температура поднималась слишком высоко, или металл держался расплавленным долгое время, происходила усадка огнеупорного материала (особенно окиси тория) и образовывались трещины, по которым металл вытекал, и слитки получались неправильной формы с неровной поверхностью. Принимая это в соображение, следовало бы производить обжиг огнеупорного материала при более высокой температуре, если бы это было возможно сделать без загрязнения. Метод обжига тиглей из окиси тория в вольфрамовой оболочке в вакууме описывается ниже.

5. *Отливка.* Приготовление платиновых сплавов сопровождается затруднением, которое не имеет места при плавке чистой платины, именно, неоднородностью состава, вследствие частичного отвердевания при застывании. Частичное отвердевание может быть предупреждено крайне медленным охлаждением с перемешиванием или таким внезапным переходом от жидкого состояния в твердое, что сегрегация не может произойти.

Отливаемый в охлажденную изложницу сплав представляет подвижную жидкость, и тигель должен быть достаточно механически прочен, чтобы можно было допустить литье. Эта механическая прочность необязательна в тиглях, употребляемых для плавки чистой платины, где отверждение происходит в тигле.

Это опять возбуждает вопрос об осуществимом способе обжига тиглей.

Приготовление прочно обожженных тиглей из сжатого (сдавленного) в порошок огнеупорного материала, без обжига тиглей перед их извлечением из гильзы, в которой они приготовлены, практически невозможно. Вольфрам — единственный практический материал, в котором обжиг совершается без вреда для тигля. Употребление графита вызывает образование карбида в огнеупорном материале. Предварительное испытание¹⁾ показало, что окись тория слабо восстанавливается вольфрамом при температурах ниже 2300°C , и его применение не вполне соответствует для настоящих целей. Тигли, набитые из окиси тория, предварительно обжигали при 1800°C в цилиндрах из листового вольфрама. Гильзы из вольфрама, покрытые окисью тория, обжигались в электрической вакуум-печи приблизительно до 1800°C . Прокаленные тигли были очень тверды и обладали большой механической прочностью, но из предосторожности они не употреблялись без предохранительного наружного тигля. Промежуток между тиглями из окиси тория и гильзой из алюминда тщательно заполняется окисью тория. В некоторых случаях отливки производились из необожженных тиглей, но хрупкость окиси тория вызывала потерю плавки. Процесс плавления для отливки производился как обычно, но вместо того, чтобы позволить расплавленному металлу затвердеть в печи, тигли извлекались из кольца и расплавленный металл выливался в изложницу, приготовленную высверливанием из целого куска Эчесоновского графита.

Расплавленный металл перед выливанием должен быть нагрет несколько более, чем это необходимо для отверждения в тигле, иначе отверждение произойдет раньше выливания, особенно, если плавка производилась в прокаленных тиглях, теплопроводность которых значительна. Температура выливания поддерживалась насколько возможно ближе к точке застывания, так как отливки при высоких температурах были причиной порчи слитков. Количество газа, растворенного расплавленным металлом, главным образом платино-родиевым сплавом, также заметно увеличивается с возрастанием температуры нагрева,

¹⁾ C. J. Smithells. Reduction of Thorium oxide by Metallic Tungsten. Journ. Chem. Soc. (London) 122, 2286 (1922).

что сказывается ситоватостью после застывания. Однако, если плавка производилась в течение короткого времени при возможно низкой температуре, допускающей выливание без преждевременного застывания, в изложнице выделялось лишь немного газа и шансы на хороший слиток были выше.

III. Механическая обработка.

1. *Прокатка.* Слитки прокатывались в 5 см. (2") стальных „алмазных“ вальцах. Ручьи были калиброваны квадратными от 19 мм. ($\frac{3}{4}$ ") до 2 мм. ($\frac{5}{64}$ "), у последнего слегка закруглые углы. Чтобы не допустить загрязнения во время механической обработки, нужно особенно тщательно содержать поверхность вальцов, в возможно лучших условиях. Спектрографический анализ не обнаружил следов железа в чистой платине после прокатки.

2. *Волочение.* Для вытягивания проволоки из $\frac{5}{64}$ дм. прута употреблялись сафировые глазки. Перед вытягиванием проволока очищалась фильтровальной бумагой, пропитанной спиртом для удаления жира и приставших пленок металла. Усадка вначале делалась по 0.0076 мм. (0.003 дм.) на каждую протяжку и немного меньше под конец. Конечный диаметр проволоки 0.63 мм. (0.0246 дм.).

Платина, настолько ковкая, что неровности слитка и многие другие дефекты могут закататься и скрыться. Возможно, подобные изъяны завариваются на холоду, так что поврежденные места становятся такими же крепкими, как другие части металла, однако, в виду некоторой неопределенности постоянно отбрасывались оба конца протянутой проволоки. Проволока очищалась таким же способом, как и после прокатки.

IV. Платина для термоэлементов.

Отделение металлов и очищение губки не представляет предмета этой статьи. Здесь предполагается, что проплавленные материалы во всяком случае имели наивысшие качества.

Плавка производилась в тигле из окиси тория, вставленном в наружный тигель из алюндума, как описывалось выше. Его внутренний диаметр был немного больше, чем диаметр брикета

спрессованной губки. Брикеты помещались в тигле один над другим, пока не заполнили весь тигель, затем все ставилось в кольцо печи, готовой для плавки. Графитовая форма ставилась на несколько дюймов от печи, а остальные брикеты для загрузки помещались удобно для быстрой подачи. Включенная печь поглощала 5 киловатт в начале и приблизительно 4 киловатта при плавлении, которое обычно продолжалось около минуты. После сплавления и осадки первой части загрузки добавлялись остальные брикеты. Когда вся масса становилась жидкой, она подстуживалась до образования поверхностной корки и снова плавилась. Две или три последовательных переплавки с последовательным поверхностным охлаждением были средством для предупреждения нечаянного перегрева. В то же самое время предполагалось, что промежуток времени, необходимый для сплавления вещества, достаточен для улетучивания некоторых оставшихся солей и других посторонних веществ, находящихся в губке. При последней плавке температура повышалась, для того, чтобы расплавленный металл остался жидким до выливания в форму. Действие печи прекращалось, тигель извлекался щипцами и расплавленный металл выливался насколько возможно быстро. Затверждение происходило мгновенно.

Средние размеры слитка были 1 см. в диам. и 6 см. в длину. Верхняя часть формы имела больший диаметр для того, чтобы был запас для головки, которая должна затвердеть последней и чтобы сосредоточить усадочную раковину вверх. Слиток, (весом 124 гр.) получался ровным, с гладкой поверхностью без признаков дефектов. Усадочная раковина при отвердении локализовалась в вершине головки, которая отрезалась до прокатки.

В виду того, что слиток отливался, очищение перед прокаткой было необязательно, как в случае отвердевания сплава в печи. Чистая платина очень ковкая, и прокатка и протяжка ее простое дело. Небольшие загрязнения очень чистой платины заметно увеличивают наклепку, получающуюся при холодной обработке во время протяжки. После прокатки и волочения до 0.63 мм. (0.0246 дм.) без какого-либо отжига в течение обработки, чистая платиновая проволока оставалась тем не менее мягкой. После очистки и отрезания концов, проволока была готова для испытания и деления на соответственные отрезки для термопар.

Спектрографическим анализом не обнаружено присутствие каких-либо примесей. Результаты термоэлектрических сравнений и значение опытов обсуждаются ниже.

V. Сплав для термоэлементов.

Та же самая платиновая губка, которая употреблялась для платинового элемента, применялась и при производстве сплава 90% платины и 10% родия. Родий, однако, добавлялся не в виде губки, а в *сплавленном состоянии*. Родиевая губка, приблизительно около 0,1 веса приготовленного сплава, сжималась в цилиндре и сплавлялась в вакууме. Эта предварительная плавка в вакууме удаляла некоторые газовые и летучие вещества из губки и облегчала прибавление определенного количества родия к сплавленному металлу.

Процесс плавки для родия мало отличается от плавки чистой платины. Тигель из порошкообразной окиси кальция вдавливался в оболочку из алюминда. Тигель с брикетом родиевой губки помещался в закрытой с одного конца тугоплавкой стеклянной трубке и устанавливался в кольце индукционной печи. Расплавленный родий поддерживался несколько минут жидким и охлаждался в тигле, в вакууме.

Вес загрузки точно вычислялся по весу очищенного родиевого слитка, платины в девять раз больше родия.

Процесс плавки сплава такой же, как для плавки платины. Слиток родия погружался в уже расплавленную платину и таким образом он быстро растворялся и не подвергался действию воздуха продолжительное время при высокой температуре. Прием выливания сплава отличается от выливания чистой платины только тем, что требуется большая осторожность, чтобы сплав не был слишком горячим при выливании. В противном случае получается испорченный слиток.

Сплав прокатывался и протягивался до 0,63 мм. (0,0246 дм.) таким же способом, как и чистая платина за исключением отжига, что не обязательно для последней. Твердость сплава изменялась более чем у платины, потому что он часто отжигался во время механической обработки. Законченная проволока была ровной и однородной, как проволока из чистой платины.

Испытание сплава на загрязнение спектрографическим способом дало отрицательные результаты. Не было затруднений

с опытами в приготовлении сплавов какого угодно состава прямым синтезом. Полная однородность, однако, была сомнительным пунктом, поэтому было сделано термоэлектрическое испытание для обнаружения какой-либо неоднородности в составе. Тщательные термоэлектрические сравнения, сделанные при частых интервалах вдоль всей длины проволоки, указали, что максимум разницы в соответствующих сплавах менее 1° при 1200°C . В смысле годности для термопар не было заметно разницы в электродвижущей силе между противоположными концами.

VI. Значение опыта.

Одна из термопар, полученная, как описывалось выше и обозначенная C_1 , подвергалась непрерывному нагреванию. После быстрого отжига, который состоял в нагревании холодной проволоки приблизительно до 1500°C мгновенным пропуском электрического тока, пара сравнивалась с штандартной парой. Затем она нагревалась приблизительно до 1600°C пропуском электрического тока в течение 25 часов через проволоку, подвешенную в воздухе, и снова сравнивалась с образцом.

Установлено, что платина и сплав должны дать при 1200°C соответственное изменение менее 5,5 и 14,5 микровольт, эквивалентное почти 1°C , приблизительно равное обычному падению, обнаруживаемому при предварительном отжиге для калибровки.

Результаты опытов, сделанных в Бюро с *термопарами рыночного производства*, показали, что обычное изменение в калибровке, получающееся за 18—24 часовое накаливание при 1500° и 1600°C последовательно с предварительным отжигом, равно 3° — 10°C .

При калибровке C_1 последовательно с вышеупомянутой обработкой, кривая калибровки оказалась одинаковой с *штандартной температурной кривой* электродвижущих сил для платино-родиевых термопар, которая дается геофизической лабораторией Института Карнеджи¹⁾.

¹⁾Adams, Bull. Am. J. M. Eng. 159, 2111 (1919).